



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



# DISSERTATION

## Optimierung der sekundären pyrometallurgischen Kupferraffination unter besonderer Berücksichtigung der Schlackenbildner und Prozessführung



Ersteller:

Dipl.-Ing. Ladislav Končík

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Oktober 2014

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Optimierung der sekundären pyrometallurgischen Kupferraffination unter besonderer Berücksichtigung der Schlackenbildner und Prozessführung“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

---

Dipl.-Ing. Ladislav Končík

Leoben, Oktober 2014

## Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung und Motivation bedanken. Ich konnte mich in jeder Situation auf euch verlassen.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich an Frau Dr. Iris Filzwieser, Herrn Dr. Andreas Filzwieser und Herrn Dr. Stefan Konetschnik für die Ermöglichung meiner Dissertation, sowie für ihre fachliche und sprachliche Unterstützung während diese Zeit aussprechen. Sie haben mich auch wesentlich in meiner persönlichen Entwicklung geprägt. Gleichzeitig möchte ich auf die freundschaftliche und familiäre Atmosphäre bei METTOP hinweisen, die ein überaus produktives Arbeitsklima ermöglicht hat.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Stefan Ruhs und Kornelia Töplitzer, sowie bei allen anderen Kollegen der METTOP für ihre Unterstützung, ihr Engagement und das einzigartige Arbeitsklima bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, Professor des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, für die Betreuung meiner Dissertation und seine fachliche Hilfe im Rahmen meiner Arbeit.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die Zweitbegutachtung meiner Dissertation.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Dank an alle Kollegen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, im Speziellen an meinen studentischen Mitarbeiter Philipp Knoll, richten. Sie alle haben wesentlich zum Erfolg der Experimente und damit zu meiner Dissertation beigetragen.

Leoben, Oktober 2014

Dipl.-Ing. Ladislav Končík

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung einer neuen Prozessroute in der sekundären pyrometallurgischen Raffination des Kupfers, welche eine Verarbeitung von Kupferschrotten (> 95 % Cu) zu FRHC-Kupfer ermöglicht. Der größte Unterschied zur konventionellen Raffination beruht auf der Einführung einer zweistufigen Raffination mit Hilfe von unkonventionellen Schlackensystemen.

Es wurden sieben unterschiedliche Schlacken hinsichtlich ihre Raffinationseigenschaften für Nickel, Blei, Zinn, Arsen und Antimon untersucht und verglichen. Diese basierten auf den folgenden Systemen: Olivin-Schlacke ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ ), Sulphat-Schlacke ( $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ ), Karbonat-Schlacke ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ), Boroxid-Siliziumoxid-Schlacke ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ), Boroxid-Kalziumoxid-Schlacke ( $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ ), Natriumhexametaphosphat-Kalziumoxid-Schlacke ( $\text{NHMP-CaO}$ ) und Natriumhexametaphosphat-Boroxid-Schlacke ( $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$ ). Bei jedem Schlackensystem ist der Einfluss der Zusammensetzung und des Sauerstoffpotenzials auf die Entfernung der erwähnten Elemente relevant. Als Kriterien der Raffination wurde das Verhalten der Konzentration des jeweiligen Elements, der Verteilungskoeffizient und die relative Verteilung des Elementes herangezogen.

Die Zersetzung von Schlackenbestandteilen, Verdampfung einzelner Komponenten und die zu erwartenden Kupferverluste sind als wesentliche Anforderungen beim industriellen Einsatz evaluiert worden. Neben den Raffinationseigenschaften spielt der Angriff auf die Ausmauerung im praktischen Einsatz eine entscheidende Rolle. Entsprechende Untersuchungen sind im letzten Teil der Arbeit dargestellt.

The scientific work deals with the development of a new process route in the pyrometallurgical refining of secondary copper. The purpose of the refining is to process copper scrap with a purity higher than 95 % to the quality of FRHC-copper. The major difference compared to conventional refining is that the new process route is based on a two-stage refining process and using non-conventional type of slags.

Seven different slag systems were examined and compared with regard to their refining properties of nickel, lead, tin, arsenic and antimony. The slags were based on the following systems: Olivine-slag ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ ), Sulphate-slag ( $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ ), Carbonate-slag ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ), silicon-oxide-boric-oxide-slag ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ), calcium-oxide-boric-oxide-slag ( $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ ), sodium hexametaphosphate-calcium-oxide-slag (NHMP-CaO) and sodium hexametaphosphate-boric-oxide-slag NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. and the influence of slag composition and oxygen potential in the removal of mentioned impurities were evaluated. Subsequently the refining criteria, was the concentration of a certain impurity in metal, distribution coefficient and the relative distribution of the elements analysed.

Decomposition of the slag components or their evaporation and copper losses play an essential role for industrial use. In addition to the refining properties, the corrosion of the refractory plays a decisive part in practice. Corresponding investigations to this topic are proposed in the last part of the dissertation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>ANFORDERUNGEN AN DAS KUPFER ZUR DRAHTHERSTELLUNG.....</b>	<b>4</b>
2.1	Einfluss von Verunreinigungen auf die Rekristallisationstemperatur .....	4
2.2	Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers .....	6
2.3	Bedeutung des Sauerstoffs in Kupfer.....	7
2.4	Eigenschaften des FRHC-Kupfers .....	9
<b>3.</b>	<b>DIE PYROMETALLURGIE DER KUPFERHERSTELLUNG.....</b>	<b>11</b>
3.1	Primäre Kupferpyrometallurgie .....	11
3.2	Technologie .....	11
3.3	Sekundärkupfermetallurgie .....	13
<b>4.</b>	<b>EINSATZ VON THERMODYNAMISCHEN MODELEN IN DER PRAXIS .....</b>	<b>20</b>
<b>5.</b>	<b>AUSWAHL VON ALTERNATIVEN SCHLACKENSYSTEMEN IN DER SEKUNDÄRKUPFERMETALLURGIE .....</b>	<b>23</b>
5.1	Konventionelle Schlackenbildner .....	25
5.1.1	Eigenschaften der ferritischen Schlacke .....	25
5.1.2	Kalziumferrit-Schlacken .....	31
5.1.3	CFS-Schlacken.....	36
5.2	Salzschlacken.....	42
5.2.1	Salzschlacke basierend auf $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	43
5.2.2	Salzschlacke, basierend auf $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	47
5.2.3	Salzschlacken zu Entfernung von Pb und Sb.....	52
5.2.4	Möglichkeiten der Nickelentfernung .....	53
5.2.5	Selen- und Tellurentfernung mittels einer Salzschlacke .....	55
<b>6.</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>58</b>
6.1	Experimenteller Aufbau .....	61
6.2	Statistische Auswertung mit Modde 7 .....	63
6.3	Experimentelle Untersuchung der gewählten Schlackensysteme .....	66
6.3.1	Olivinschlacke ( $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$ ).....	66
6.3.2	Zusammenfassung des $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$ -Schlackensystemes .....	74
6.3.3	Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	76
6.3.4	Zusammenfassung des $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ -Schlackensystems.....	82
6.3.5	Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	84
6.3.6	Zusammenfassung des $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -Schlackensystems.....	87

---

6.3.7	Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO.....	89
6.3.8	Zusammenfassung des $B_2O_3$ -CaO-Schlackensystems .....	92
6.3.9	Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$ .....	94
6.3.10	Zusammenfassung des $SiO_2$ - $B_2O_3$ -Schlackensystems .....	97
6.3.11	Schlackensystem NHMP-CaO.....	99
6.3.12	Zusammenfassung des NHMP-CaO-Schlackensystems .....	102
6.3.13	Schlackensystem NHMP- $B_2O_3$ .....	104
6.3.14	Zusammenfassung des NHMP- $B_2O_3$ -Schlackensystems .....	107
6.4	Zusammenfassung der Tiegelversuche .....	109
<b>7.</b>	<b>TBRC-VERSUCHE.....</b>	<b>114</b>
7.1	Aufbau und Ablauf der Versuche .....	114
7.2	Versuchsauswertung .....	117
7.2.1	Zeitlicher Ablauf der Einzelversuche .....	117
7.2.2	Zeitlicher Verlauf der Begleitelement-Konzentrationen .....	118
7.2.3	Vergleich der Raffinationseffizienz der einzelnen Elemente.....	126
7.2.4	Vergleich der Gesamtraffination.....	134
7.2.5	Schlackenverhalte und -analytik .....	135
7.2.6	Verschleiß der Feuerfestausmauerung .....	137
7.3	Zusammenfassung und Ausblick der TBRC-Versuche .....	139
<b>8.</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>141</b>
<b>9.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>146</b>
<b>10.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>148</b>
<b>11.</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>154</b>
<b>12.</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>173</b>
<b>13.</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>182</b>
<b>14.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>184</b>
14.1	Tabellen und Bilder.....	i
14.2	Durchführung der Experimente .....	vi
14.3	Experimentelle Daten .....	xi
14.3.1	Schlackensystem CaO- $SiO_2$ - $FeO_x$ .....	xi
14.3.2	Modellableitungen im Schlackensystem CaO- $SiO_2$ - $FeO_x$ .....	xvii
14.3.3	Schlackensystem $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ -CaO .....	xxix
14.3.4	Modellableitungen im Schlackensystem $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ -CaO .....	xxxvi
14.3.5	Schlackensystem $Na_2CO_3$ - $B_2O_3$ -CaO .....	liv
14.3.6	Modellableitungen im Schlackensystem $Na_2CO_3$ - $B_2O_3$ -CaO .....	lvi
14.3.7	Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO.....	lxvii
14.3.8	Modellableitungen im Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO .....	lxix
14.3.9	Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$ .....	lxxix

---

14.3.10	Modellableitungen im Schlackensystem $B_2O_3-SiO_2$ .....	lxxxi
14.3.11	Schlackensystem NHMP-CaO.....	xc
14.3.12	Modellableitungen im Schlackensystem NHMP-CaO.....	xci
14.3.13	Schlackensystem NHMP- $B_2O_3$ .....	ci
14.3.14	Modellableitungen im Schlackensystem NHMP- $B_2O_3$ .....	cv
14.4	TBRC-Versuche .....	cxvi
14.4.1	Durchführung der TBRC-Versuche .....	cxvi
14.4.2	Auswertung des FF-Verschleiß.....	cxxx

# 1. Einleitung

Kupfer, Silber und Gold sind der Menschheit seit mehreren Jahrtausenden (schon 9000 v. Chr.) bekannt [1]. Ihr reines Vorkommen und die relativ leichte Verarbeitung dieser Metalle führten zu ihrer frühen Bekanntheit. Bis heute spielen diese Metalle für die moderne Gesellschaft eine wichtige Bedeutung. Kupfer kann als das Metall der Industrialisierung gesehen werden, und wegen der ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit findet es praktisch keinen Ersatz. Die Eigenschaft der Leitfähigkeit von Kupfer hängt vor allem von der Reinheit ab, wodurch eine hohe Anforderung an den Raffinationsprozess gegeben ist.

Die Herkunft und chemische Zusammensetzung des Rohstoffes bestimmt die Technologie der Kupfergewinnung. Im Grunde wird zwischen primären Erzen und sekundären Rohstoffen (Schrotten) unterschieden.

Von den 20 Mio. Tonnen pro Jahr produzierten Kupfers werden 83 % aus primären Rohstoff (Kupfererz) und 17 % aus sekundären Materialien (Altschrott) verhüttet. Die Herstellung von Kupfer aus primären Rohstoffen kann über die pyrometallurgische Raffination und der Raffinationselektrolyse oder die Solvent-Extraktion und die Gewinnungselektrolyse (SX-EW, hydrometallurgisches Verfahren) erfolgen (siehe Abbildung 1).

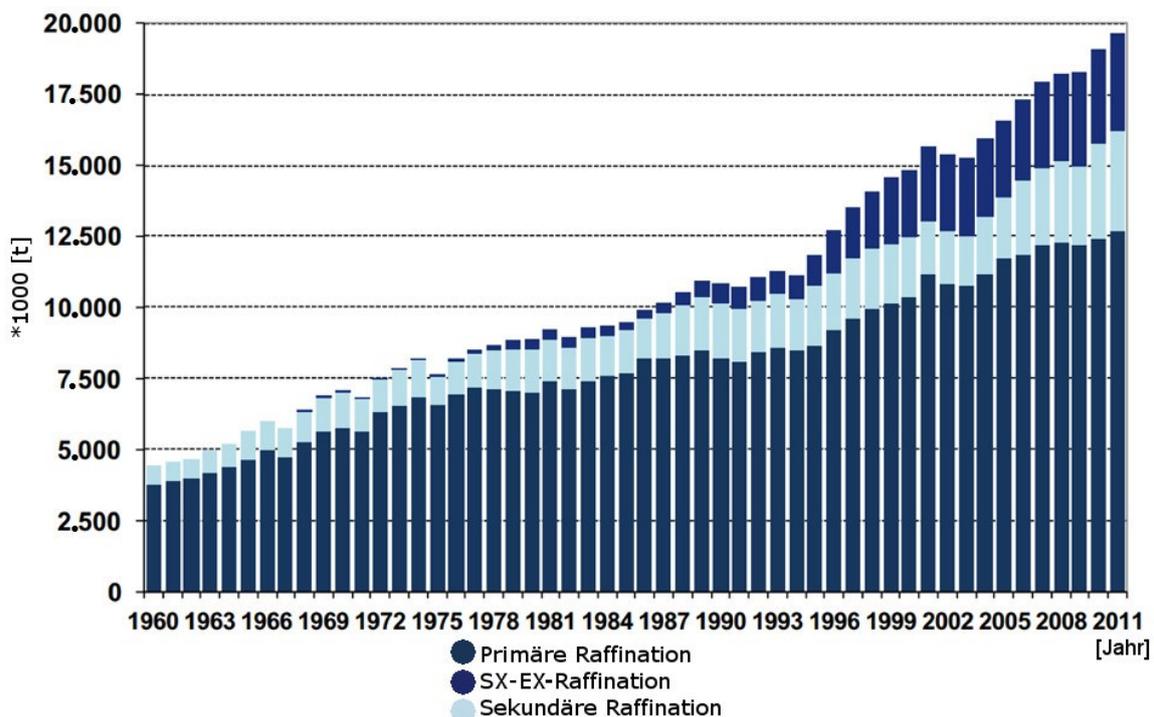


Abbildung 1: Entwicklung der Kupferproduktion bis zum Jahr 2011 [2]

Sulfidische Erze und sekundäre Rohstoffe werden zum größten Teil mittels pyrometallurgischen Verfahren und Raffinationselektrolyse verhüttet, während die oxidischen und schwach sulfidischen Erze die hydrometallurgische Verfahrensrouten Laugung, Solventextraktion und die Gewinnungselektrolyse nutzen.

Die primären Rohstoffe sind sowohl sulfidische (Kupferkies, Bornit, Cuprit) als auch oxidische Kupfererze (Cuprit, Tenorit). Primärkupfer wird zu 80 % aus sulfidischen Erzen gewonnen. Bei der Erzeugung von Kupfer aus Erzen liegt der Schwerpunkt in der Schwefel- und Eisenentfernung. Je nach Erzqualität beinhalten die Rohstoffe unzählige Verunreinigungen wie Blei (Pb), Arsen (As) und Antimon (Sb), die in der Raffination ins Abgas, in die Schlacke, in den Kupferstein und in das Kupfer gehen. Die Entfernung von Schwefel und Eisen findet stufenweise in mehreren Aggregaten statt, dabei handelt es sich um Oxidationsprozesse. Eine der bekanntesten Technologien der ersten Prozessstufe ist das Schwebeschmelzverfahren, welches von der Firma Outotec (vormals Outokumpu) entwickelt wurde. Daneben gibt es aber eine Vielzahl von unterschiedlichen Aggregaten, mit jedoch sehr ähnlichen Verfahrensschritten.

Unter sekundären Rohstoffen werden unterschiedliche Qualitäten des Altschrottes (Kupferdraht, Kupferkühler, usw.), die aus verschiedenen Industriezweigen stammen können, verstanden. Der Kupfergehalt und die Beschaffenheit dieses Einsatzmaterials schwankt stark, vor allem sind viele Verunreinigungen wie Zink (Zn), Nickel (Ni), Blei (Pb), Zinn (Sn), Arsen (As), Antimon (Sb), Wismut (Bi) und Eisen (Fe) beinhaltet. Dies stellt eine große Herausforderung an den Raffinationsprozess dar, weil die Entfernung der Verunreinigungen gewährleistet sein muss. Dabei wird ähnlich wie in der primären Metallurgie die Oxidation als Hauptprinzip der Raffination genutzt. Auch heute noch wird vereinzelt die Technologie des Schachtofens eingesetzt, während zu den moderneren Aggregaten der Isasmelt- oder der Ausmelt-Reaktor gehören. Diese Verfahren sind sogenannte "Top Submerged Lance (TSL)"-Technologien. Eine nähere Beschreibung zu diesen Prozessen erfolgt im Kapitel 3.1 und 3.3.

In beiden Fällen der Verarbeitung aus primären und sekundären Rohstoffen ist die letzte pyrometallurgische Raffinationsstufe sehr ähnlich und kann unter Umständen im gleichen Typ eines Ofens stattfinden. Normalerweise werden aber unterschiedliche Ofenbauarten in der Verarbeitung von flüssiger (primäre Metallurgie) oder fester Charge (sekundäre Metallurgie) verwendet. Das erhaltene Produkt ist in beiden Fällen ein Anodenkupfer mit einem Kupfergehalt größer als 99 %.

Die Anforderung an die Qualität des Kupfers ist durch die Verwendung als elektrischer Leiter gegeben. Daher ist in den meisten Fällen eine elektrolytische Raffination notwendig. In jüngster Zeit versucht man aber immer öfters sekundäre Rohstoffe nur mehr in einem pyrometallurgischen Raffinationsschritt zu einem sogenanntem FRHC (fire refined high conductivity)-Kupfer herzustellen, um sich dadurch den Produktionsschritt Raffinationselektrolyse zu ersparen.

Das wichtigste Merkmal von FRHC-Kupfer ist der vorgeschriebene Kupfergehalt von 99,9 % und der Grenzwert für die Summe der Verunreinigungen muss unter 400 ppm liegen.

Zusätzlich sind für bestimmte Elemente wie Wismut (Bi) und Blei (Pb) maximale Konzentrationen vorgeschrieben.

Ziel dieser Arbeit ist daher, die Verbesserung des pyrometallurgischen Raffinationsschrittes von sekundären Rohstoffen mithilfe neuer Schlackensysteme zu erreichen. Das Endprodukt soll ein FRHC-Kupfer sein. Dies soll unter Einsatz von speziellen Schlackenbildnern in einem zweistufigen Prozess erreicht werden. Die entwickelten Schlackensysteme könnten auch in der primären pyrometallurgischen Kupfergewinnung von Vorteil sein.

Obwohl das FRHC-Kupfer nicht dem höchsten Qualitätsstandard entspricht, kann es in fast allen Bereichen der Industrie eingesetzt werden. Das größte Anwendungsgebiet des Kupfers liegt im Elektronik und Telekommunikationsbereich (siehe Abbildung 2). Dieser Markt verarbeitet mehr als die Hälfte des gesamten Cu zu Draht [4]. Das FRHC-Kupfer kann in diesem Bereich bis zu 80 % des gesamten Bedarfs an Draht abdecken [5].

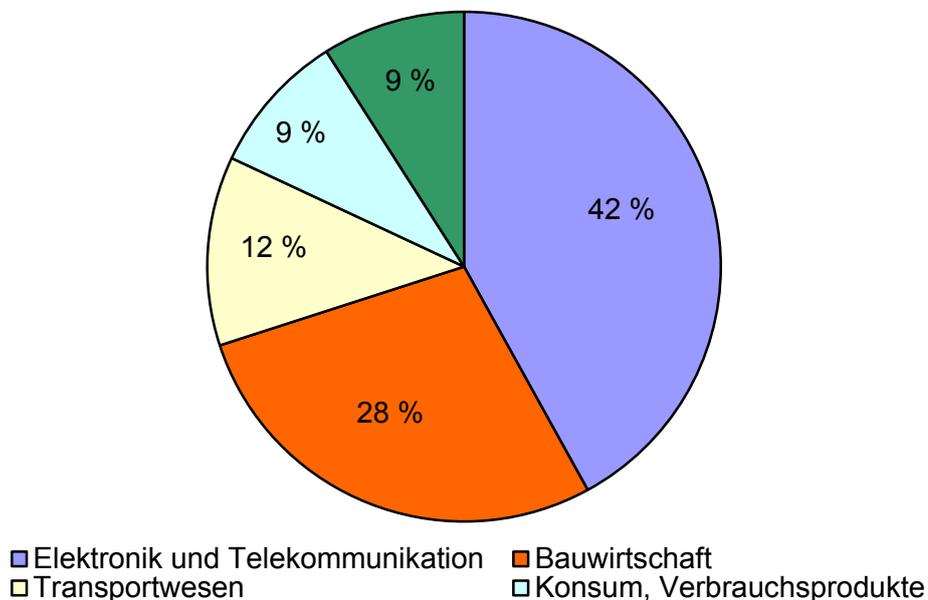


Abbildung 2: Anwendungsgebiete des Kupfers in Industriezweigen [6]

Im folgenden Kapitel wird näher auf die Eigenschaften, die wichtig für die Herstellung von Draht sind, eingegangen.

## 2. Anforderungen an das Kupfer zur Drahtherstellung

Kupfer zeichnet sich im Vergleich zu anderen Metallen durch einen hohen Umformungsgrad aus. Während des Walz- und Ziehprozesses ist durch die Entfestigung des Materials über der Rekristallisationstemperatur eine Querschnittsverminderung von mehr als 99 % möglich. Diese hohe Duktilität des Kupfers ist jedoch von den Verunreinigungen abhängig.

Neben der Verformbarkeit und der Rekristallisationstemperatur, gehören die elektrische Leitfähigkeit zu den wichtigsten Eigenschaften von Kupfer. Nahezu alle vorhandenen Begleitelemente führen zu einer Verschlechterung der Eigenschaften.

Zu den häufigsten Verunreinigungen des Kupfers gehört Ni, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se, Te und Fe. Diese genannten Elemente interagieren mit Kupfer auf unterschiedlichste Art und Weise. Zum Beispiel ist das Pb und das Bi bei Raumtemperatur im Kupfer unlöslich, während Ni mit Kupfer eine feste Lösung bildet. Auch können intermetallische Verbindungen auftreten, wie  $\text{Cu}_2\text{Se}$  oder  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Zusätzlich haben diese Verbindungen die Tendenz, sich an den Korngrenzen auszuschcheiden und beeinflussen so signifikant die mechanischen Eigenschaften. Vor allem dann, wenn die Ausscheidungen brüchig sind (wie: Bi,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [7].

Der Einfluss der Begleitelemente auf die wichtigsten Eigenschaften des Kupfers für die Drahtherstellung wird nachfolgend beschrieben.

### 2.1 Einfluss von Verunreinigungen auf die Rekristallisationstemperatur

Unter Rekristallisationstemperatur (RT) wird der Temperaturbereich verstanden, bei dem sich die Kaltverfestigung nach mittleren Verformungsgrad innerhalb einer Stunde abbaut. Dabei erreicht die Festigkeit ursprüngliche Werte von nicht deformiertem Kupfer [8].

Die RT von reinem Kupfer liegt bei 140 °C. Der Einfluss von Verunreinigungen wird als Temperaturdifferenz ( $\Delta T$ ) ausgedrückt. Die RT hat folgenden Einfluss:

- hohe RT verursacht grobkörnige Mikrostruktur (negativ für die Verformung)
- hohe RT bewirkt die Ausbildung einer Textur im Kupfer (Strukturanisotropie)
- die RT ist mit dem zeitlichen Abbau der Verfestigung verbunden (siehe Gleichung 1)

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \rightarrow \log t = -\frac{Q}{RT} + C$$

Gleichung 1

$$\frac{dx}{dt} - \text{zeitliche Entfernung der Festigkeit}$$

$Q$  – Richtungsfaktor

$T$  – Glühtemperatur

$C, R$  – Konstanten

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der RT und dem Unterschied im Atomradius von Kupfer sowie den restlichen Verunreinigung bzw. der Valenz der Fremdelemente zum Kupferatom (siehe Abbildung 3). Je höher die Differenz ist, desto größer ist die RT. Es steigt die Rekristallisationstemperatur um 100 °C, wenn im Kupfer 0,001 at.% Bi gelöst ist, dies entspricht zirka einem Gehalt von 30 ppm Bi im Kupfer.

Bei Kupfer mit Verunreinigungen befindet sich die RT deutlich höher als beim reinen Kupfer. Zum Beispiel, liegt sie für ETP-Kupfer (ETP – Elektrolytic Tough Pitch) in Bereich von 200 – 250 °C und für Kupfer mit höheren Verunreinigungsgehalten wie FRHC-Kupfer zwischen 250 – 300 °C.

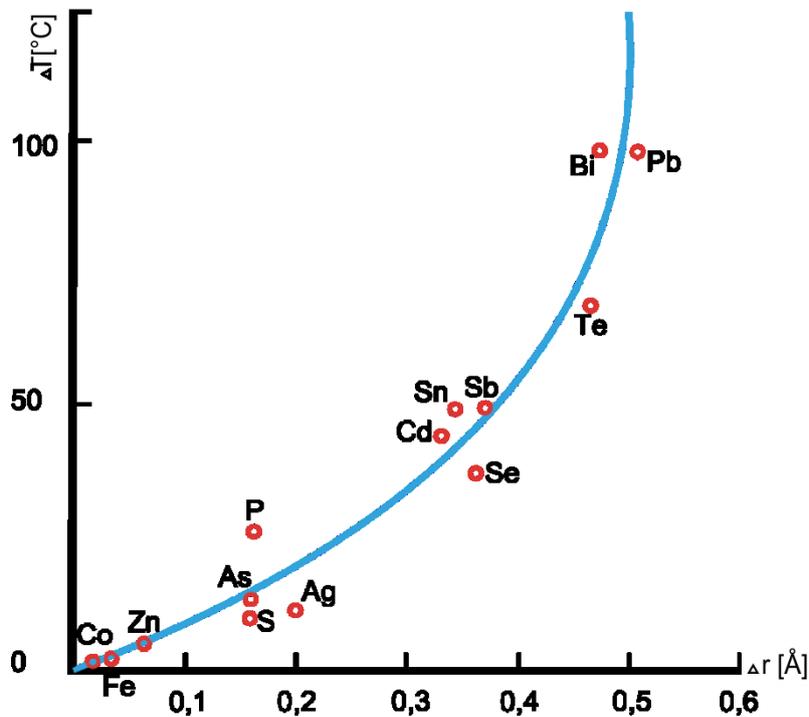


Abbildung 3: Änderung der Rekristallisationstemperatur in Abhängigkeit vom Unterschied der Atomradien zum Kupfer (0,001 at.% des jeweiligen Elementes) [9]

Bei der Anwendung von Kupfer aufgrund seiner Eigenschaften der guten Leitfähigkeit, muss auf die Summe und die Art der Verunreinigungen geachtet werden. Begleitelemente die feste Lösungen bilden, beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit negativ. Die nicht legierten Kupfersorten ETP, FRHC und sauerstofffreies (oxygen free, OF) Kupfer müssen den International Annealed Copper Standard (IACS) für die elektrische Leitfähigkeit erfüllen.

$$\% \text{ IACS} = \frac{\text{elektrische Leitfähigkeit (m}/\Omega\text{mm}^2)}{58 \text{ (m}/\Omega\text{mm}^2)} \cdot 100 \%$$

Gleichung 2

Dieser schreibt eine Mindestleitfähigkeit von  $58 \text{ m}/\Omega\cdot\text{mm}^2$  vor. Damit Kupfer diesen Anforderungen entspricht, dürfen die vorgeschriebenen Konzentrationen an Verunreinigungen nicht überschritten werden. Im nächsten Kapitel wird der Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit genauer betrachtet.

## 2.2 Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers

Der Einfluss von unterschiedlichen Elementen auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers wird in Abbildung 4 dargestellt. Die löslichen Bestandteile zeigen schon bei geringer Konzentration große Auswirkung (siehe Phosphor, Arsen und Eisen).

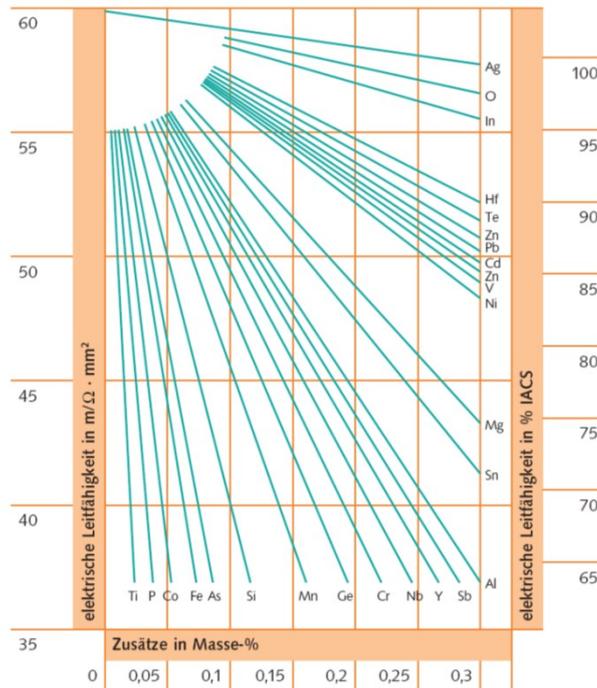


Abbildung 4: Einfluss der Verunreinigungen auf die elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers [10]

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und Dehnbarkeit unter Einfluss der unterschiedlichen Begleitelemente ist in der Studie [11] zusammengefasst. Darin wurde die Wirkung von Bi, Se, Te, As, Sb, Pb, S, Sn, Ni, Ag, Fe und gelösten Sauerstoff im Kupfer auf die elektrische Leitfähigkeit und die Dehnbarkeit des Kathodenkupfers untersucht. Aus den abgeleiteten Gleichungen können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- Bi, Se und Te haben von den untersuchten Elementen die größte Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit und Dehnbarkeit.
- Danach folgten die Elemente Sb, As und Pb (in Hinsicht auf die Leitfähigkeit).

- Ni hat nach Bi, Se und Te den größten Einfluss auf die Dehnbarkeit des Kupfers, gefolgt von Sb, As und Pb.
- Die geringste Auswirkung auf beide Eigenschaften haben die Elemente Ag, Fe und gelöster Sauerstoff, wobei der Sauerstoff in einem bestimmten Konzentrationsbereich einen positiven Effekt auf beide Eigenschaften (siehe Abbildung 5) zeigt.

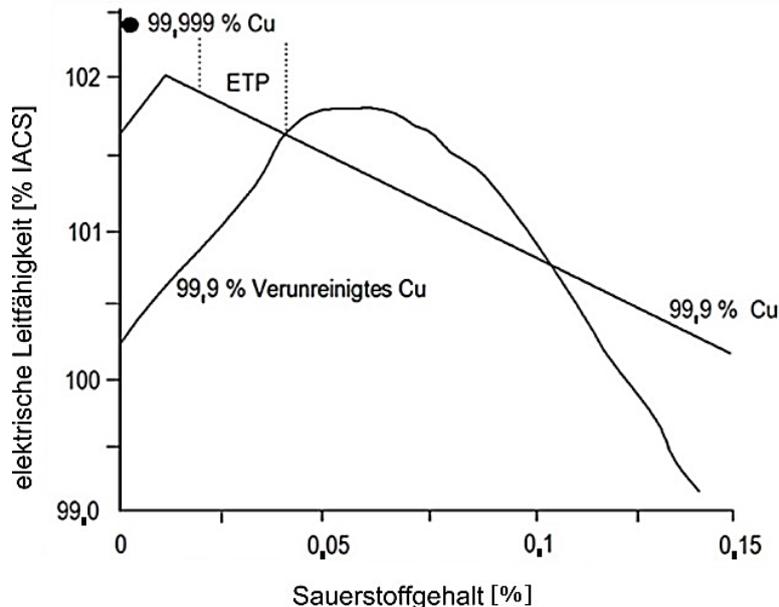


Abbildung 5: Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers [7]

Der Einfluss von gelöstem Sauerstoff im Kupfer spielt eine wichtige Rolle, deshalb wird seine Bedeutung im folgenden Abschnitt näher erläutert.

## 2.3 Bedeutung des Sauerstoffs in Kupfer

Der gelöste Sauerstoff im Kupfer ist ein wichtiger Parameter, der die Eigenschaften des ETP- bzw. FRHC-Kupfers wesentlich beeinflusst. Die Sauerstoffkonzentration im Kupfer liegt im Bereich von 200 bis 400 ppm. Der gelöste Anteil dient zur Entfernung von gelöstem Wasserstoff und für die Oxidation der Verunreinigungen, die als Oxide einen kleineren negativen Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers haben, als wenn sie in fester Lösung im Kupfer vorliegen. Der Wasserstoff kann aus der Verbrennung des Erdgases bzw. anderen Brennstoffen kommen. Durch den Sauerstoff tritt der Wasserstoff aus der Schmelze in Form von Wasserdampf aus. Eine unzureichende Entfernung des Wasserstoffs im sauerstoffhaltigen Kupfer (ETP, FRHC) kann zu Wasserstoffsprödigkeit führen. Abbildung 6 zeigt ein Cu-Schliffbild mit Poren aufgrund von Wasserdampfbildung.

Diese Wasserstoffsprödigkeit tritt auch während der Wärmebehandlung bzw. des Schweißens auf. Dabei reichen Temperaturen über 400 °C aus, um eine Diffusion des Wasserstoffs an die Oberfläche des Kupfers zu ermöglichen. Hierbei reagiert der Wasserstoff mit dem Kupferoxid zum Wasserdampf unter hohem Druck (bis zu 5.120 atm, [12]), welcher die Korngrenzen

sprengen kann. Deshalb ist es nicht möglich, sauerstoffhaltiges Kupfer in Bereichen einzusetzen, wo Diffusion von Wasserstoff möglich ist. Auf diesen Gebieten wird sauerstofffreies Kupfer verwendet.



Abbildung 6: Wasserstoffsprödigkeit bei ETP-Kupfer [12]

Weiter sorgt der Sauerstoff für die Oxidation der Verunreinigungen und diese Oxide lagern sich an den Korngrenzen ab (siehe Abbildung 7). Der Einfluss dieser Elemente auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften (Dehnbarkeit, Festigkeit) ist geringer, als würden die Elemente im Kupfer als feste Lösungen existieren.

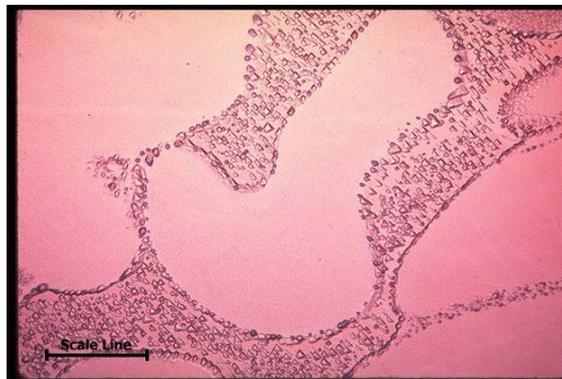


Abbildung 7: ETP-Kupfer mit 99,90 % Cu [13]

Üblicherweise liegt der Sauerstoffgehalt bei ETP-Kupfer zwischen 175 und 300 ppm und bei FRHC-Kupfer im Bereich von 400 ppm. Bei zu niedrigen Werten an Sauerstoff neigt Kupfer zu Warmbrüchigkeit, andererseits verschlechtern zu hohe Anteile die Verformbarkeit. Deshalb ist der richtige Sauerstoffgehalt immer ein Kompromiss zwischen guten Wärmebehandlungseigenschaften (Glühen) und Ziehvermögen des Kupferdrahtes [7].

Ein weiterer wichtiger Aspekt während des Walz- bzw. Ziehverfahrens für kleinere Durchmesser ist die Kontrolle der Oxidschicht an der Oberfläche des Drahtes. Dieser wird

mittels mechanischen (spezielle Matrizen) oder chemischen Verfahren (Beizen mit Säuren, Alkohol, Reduktion mittels CO) entfernt [13].

Um die Anforderungen an direkt raffiniertes Kupfer zu kennen, werden die Eigenschaften des FRHC-Kupfers nachfolgend betrachtet.

## 2.4 Eigenschaften des FRHC-Kupfers

In der Tabelle 1 sind mehrere Kupferdrahtqualitäten für die Drahtherstellung aufgelistet. Beim ETP, FRHC 1 und FRHC 2 handelt es sich um reines Kupfer mit einer bestimmten Menge an gelöstem Sauerstoff. Diese Qualitäten werden vor allem dort eingesetzt, wo hohe elektrische Leitfähigkeit verlangt wird.

Der größte Unterschied zwischen FRHC-Kupfer und anderen sauerstoffhaltigen Qualitäten liegt in der Summe der Verunreinigungen, welche sich negativ auf die Rekristallisationstemperatur und in der Ziehfähigkeit des Drahtes auswirken. Diese Elemente hemmen die Erneuerung der Mikrostruktur während des Walz- und Ziehprozesses und zusätzlich schwächen sie die Korngrenzen, was zur Warmsprödigkeit während des Prozesses führt [7].

Um diese negativen Eigenschaften zu vermeiden, ist die Einhaltung der chemischen Zusammensetzung des Drahtes (siehe Tabelle 2) eine Voraussetzung.

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von ETP-, FRHC- und OF-Kupfer [4]

Eigenschaften	Einheit	ETP-Kupfer	FRHC 1	FRHC 2	OF-Kupfer
<b>Reinheit des Cu</b>	% Cu + Ag	> 99,95	> 99,93	> 99,90	99,99
<b>Verunreinigungen</b>	ppm	150	400	700	50
<b>Sauerstoff</b>	ppm	150 – 300	150 – 250	150 – 300	< 5
<b>Dehnbarkeit</b>	% A <sub>100</sub>	45 – 50	45 – 51	40 – 45	45 – 50
<b>Dehnungsfestigkeit</b>	kg/mm <sup>2</sup>	22 – 24	22,8 – 23,5	23 – 24	22 – 24
<b>Leitfähigkeit</b>	% ICAS	100,8 – 101,7	100,5 – 101,3	100 – 100,8	101 – 102
<b>Drehtest</b>	N°	45 – 55	43 – 50	40 – 45	45 – 55
<b>Ziehfähigkeit</b>	mm	0,2	0,2	0,3	0,05
<b>Rek.-Temperatur</b>	°C	200 – 250	250 – 310	300 – 325	200 – 250

In der Tabelle 2 sind aus unterschiedlichen Normen die Anforderungen für das FRHC-Kupfer zusammengefasst, wobei sich diese nur geringfügig voneinander unterscheiden. Allerdings sind eine minimale Kupferkonzentration von 99,90 % Cu und die maximalen Mengen an Verunreinigungen, ausgenommen Ag und O, von 400 ppm vorgeschrieben. In manchen Normen ist die Bi- und Pb-Konzentration zusätzlich begrenzt.

Tabelle 2: Definition des FRHC-Kupfers nach unterschiedlichen Normen [15]

<b>Normbezeichnung</b>	<b>Cu+Ag %, min.</b>	<b>Bi ppm, max</b>	<b>[O] ppm, max.</b>	<b>Pb ppm, max.</b>	<b>∑ Verunreinigungen</b>
<b>BS 2870:1980 et alia</b>	99,90	25	-	50	400
<b>UNI 5649-1 : 1988</b>	99,90	20	400	50	-
<b>BS 6017 : 1981</b>	99,90	25		50	400
<b>NP 3633 : 1989</b>	99,90	-	-	-	-
<b>NP 3633 / NP 3647: 1989</b>	99,90	-	-	-	-
<b>SFS 2908 : 1974</b>	99,90	-	200 – 600	-	-
<b>NS 16 010</b>	99,90	-	200 – 600	-	-
<b>UNE 37-137</b>	99,90	-	-	-	-
<b>NEN-ISO 1337 : 1980</b>	99,90	-	-	-	-
<b>ISO 1337 : 1980</b>	99,90	-	-	-	-
<b>EN 1976 : 1998 et alia</b>	99,90	-	400	-	400

Nachfolgend wird auf die verschiedenen Herstellungswege vom Kupfer eingegangen und die daraus resultierenden Unterschiede in den Eigenschaften des produzierten Kupfers.

### **3. Die Pyrometallurgie der Kupferherstellung**

Die pyrometallurgische Prozessroute ist von den Einsatzstoffen abhängig. Dabei wird zwischen der Verarbeitung von primären und sekundären Rohstoffen unterschieden. Die primären Materialien, Kupfererze in Form von Konzentraten, basieren auf Schwefel-Eisen-Kupfer-Verbindungen. Das Hauptaugenmerk liegt in der Entfernung von Eisen und Schwefel und ist daher prozessbestimmend, während die sekundären Rohstoffe auf unterschiedlichen Kupferschrottmischungen basieren, die nichtmetallische und metallische Verunreinigungen beinhalten. In beiden Fällen wird die Oxidation der Verunreinigungen als Hauptprinzip der Raffination genutzt. In den folgenden Kapiteln werden beide Prozessrouten kurz ausgeführt.

#### **3.1 Primäre Kupferpyrometallurgie**

Die natürlichen Vorkommen des Kupfers sind vor allem in sulfidischer Form vorhanden. Diese werden als angereicherte Konzentrate (zirka 30 % Cu) in der Kupferhütte angeliefert, wo die Röstung und das Schmelzen zum Kupferstein mittels sauerstoff-angereicherter Luft in einem Prozessschritt durchgeführt werden (moderne Schmelzverfahren). Die Produkte dieser Stufe sind der Kupferstein (zirka 60 % Cu, S, Fe), die Schlacke und das Abgas.

Im nächsten Schritt wird der Kupferstein in einem weiteren Aggregat (meistens ein Peirce-Smith-Konverter) mittels Oxidation zum Blisterkupfer (zirka 96 % Cu, Fe, S) verblasen.

Nach der Konvertierung zum Blisterkupfer folgt die Raffination zum Anodenkupfer, wo in der ersten Raffinationsstufe wieder eine Oxidation stattfindet. Dabei wird ein bestimmter definierter Schwefel- (20 – 40 ppm) und Sauerstoffgehalt (5000 – 10.000 ppm) angestrebt. Nach der Abtrennung der Schlacke folgt eine Reduktion des gelösten Sauerstoffs.

Ein zu hoher O<sub>2</sub>-Wert verschlechtert die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Bruchfestigkeit usw.) stark. Dabei kann der Sauerstoffgehalt bis zu 300 ppm reduziert werden, wenn das Einsatzgebiet des Kupfers nicht höhere Reinheit verlangt. Wenn aber das Kupfer zu Anoden (zirka 99,6 % Cu) vergossen wird, muss ein Sauerstoffanteil von etwa 2.000 ppm eingestellt werden, um eine ebene Oberfläche der Anode zu gewährleisten.

Diese werden in dem letzten Raffinationsschritt der elektrolytischen Raffination zu hoch reinen Kathodenkupfer (99,99 % Cu) weiter raffiniert.

#### **3.2 Technologie**

Ein wichtiger Aspekt, der die Prozessführung beeinflusst, ist die angewandte Technologie. In der Abbildung 8 sind die vier wichtigsten Prozesse in der primären Pyrometallurgie in drei unterschiedliche Routen, abhängig von der angewandten Technologie, aufgeteilt.

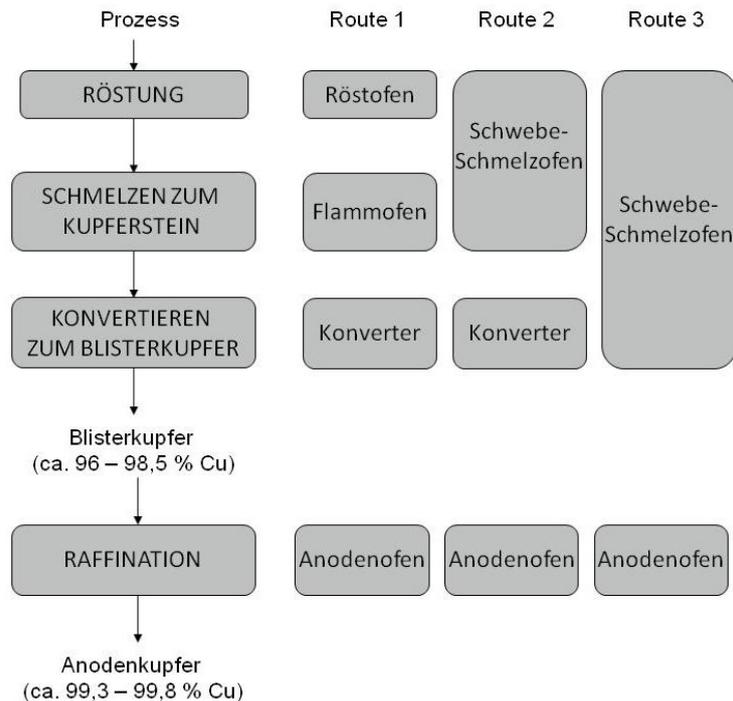


Abbildung 8: Zusammenfassung von unterschiedlichen Prozesswegen in der Kupfermetallurgie

Die erste Route gehört zu der alten Prozessführung und wird aus wirtschaftlichen Gründen immer seltener. Zu den typischen Vertretern gehört der Wirbelschichtofen (Röstung), für das Schmelzen von Kupferstein der Flammenofen oder der Elektroofen, für die Konvertierung zum Kupferstein der Peirce-Smith-Konverter und für die Raffination ist es ein zylindrischer Anodenofen.

Der heutzutage am häufigsten angewandte Verfahrensweg ist die Route 2. Dabei finden die Röstung und das Schmelzen zum Kupferstein in einem Aggregat statt. Die bekannteste eingesetzte Technologie ist das Schwebeschmelzverfahren von Outotec. Von dem weltweit produzierten Kupfer wird zwischen 35 – 50 % mit dieser Technik produziert [16]. Zu den weiteren Prozessen gehört das TSL-Verfahren, repräsentiert durch den Isasmelt- bzw. Ausmelt-Reaktor. Weitere Aggregate, die beide Prozesse vereinen, sind der Noranda-, Teniente-, Vanyukov- und Inco-Schmelzofen sowie das Mitsubishi- und Kivcet-Verfahren.

Die Route 3 existiert an zwei Orten weltweit (in Polen – KGHM Polska Miedź S.A. und in Australien – The Olympic Dam Operation). Das Schmelzaggregat ist der Outotec-Schwebeschmelzofen. Der größte Vorteil dieser Technologie ist die Aufkonzentrierung der  $\text{SO}_2$ -Quelle auf ein Aggregat, Minimierung des Energiebedarfs und der Betriebskosten. Ein signifikanter Nachteil ist im Vergleich zu Route 2, dass bei einer gleichen Menge an Schlacke (aus Schmelzen und Konvertierung) eine viel größerer Anteil an Kupfer in der Schlacke gelöst (14 – 24 % statt 2 – 6 %) wird [17]. Deshalb können nur Kupfererze mit niedrigem Eisengehalt mittels dieser Prozessroute verarbeitet werden.

### 3.3 Sekundärkupfermetallurgie

Die Sekundärmetallurgie des Kupfers befasst sich mit der Aufbereitung von sekundären Rohstoffen, die mit einem Kupfergehalt von wenigen Prozenten ( $> 3\%$ , z.B.: Stäube) bis zum Reinkupfer betragen. Diese Streuung des Kupfergehaltes ergibt sich aus den Rohstoffen von verschiedenen Industriezweigen. Zusätzlich ist auch die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Rohstoffe stark unterschiedlich (siehe Tabelle 30 in 14.1). Üblicherweise erfolgt eine Klassifizierung dieser Rohstoffe.

In der Abbildung 9 ist eine allgemeine Einstufung der Reststoffe im Produktlebenszyklus ersichtlich. Die erste Gruppe (Eigenschrott: 1) fällt sowohl in der primären als auch in der sekundären Industrie an. Diese Schrotte werden im Kreislauf der eigenen Produktion geführt. Es handelt sich beispielsweise um fehlerhaften Kupferdraht, der wieder eingeschmolzen wird, oder auch Schlacken mit hohem Kupfergehalt werden im Kreislauf geführt [17].

Die zweite Gruppe (Neuschrott: 2, 2a) entsteht bei der Herstellung von fertigen Produkten. Der Hauptunterschied zum Eigenschrott ist, dass diese Materialien unterschiedlich stark verunreinigt sind (z.B. Isolierung, Legierungselemente, etc.). Abhängig vom Grad der Verunreinigung sind diese in der eigenen Produktion oder in der Sekundärindustrie zu verarbeiten. Aufgrund der besseren Wertschöpfung wird Route 2a, also die Verwendung im eigenen Betrieb bevorzugt [17].

Am Ende jedes Produktlebenszyklus wird aus dem Produkt ein sog. Altschrott, der eine Menge an Verunreinigungen beinhaltet, wodurch die Aufbereitung sehr komplex wird und ein Großteil des Altschrottes auf Deponien landet [17].

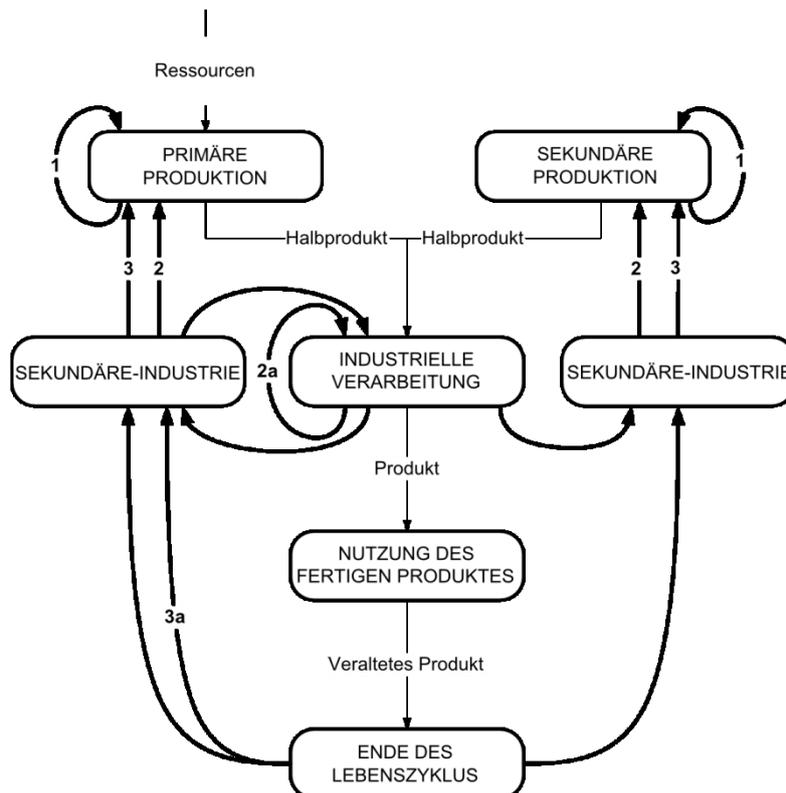


Abbildung 9: Produktlebenszyklus bei Kupfer [17]

In der Tabelle 29 im Anhang 14.1 ist die Auflistung von anfallenden kupferhaltigen Sekundärrohstoffen nach ISRI (Institute of Scrap Recycling Industries) angeführt.

Entscheidend ist primär der Kupfergehalt, dann die Menge an Verunreinigungen, gefolgt von der Beschaffenheit des jeweiligen Materials. Außer diesen kategorisierten Rohstoffen existieren viele weitere Materialien, die nicht in dieser Tabelle angeführt sind und ihr Wertmetallgehalt ist starken Schwankungen ausgesetzt. Zu denen gehören unterschiedliche Stäube, Katalysatoren (Quelle von Metallen der Pt-Gruppe) mit niedrigem Kupferanteil (> 3 % Cu) oder auch elektronischer Schrott, der außer Kupfer und Edelmetallen auch andere Elemente beinhaltet (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Hauptbestandteile des Elektronikschrottes [18]

Basismetalle	Edelmetalle	Umweltgefährdende Metalle	Halogene	Andere Bestandteile
Fe, Cu, Al, Ni, Zn, Co, In, Ga, Se	Ag, Au, PGMs	Hg, Be, Cd, As, Sb,	Br, F, Cl,	Glas, Keramik, Kunststoff

Die meisten Kupferschrotte werden umgeschmolzen, es entsteht ein sogenanntes Halbzeug, welches weiterverarbeitet wird.

Ein Großteil der Schrotte beinhaltet unterschiedliche Verunreinigungen und erfordert eine Raffination. In der Abbildung 10 sind die wichtigsten Prozesse mit ihren Edukten und Produkten zusammengefasst. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, besteht die Verarbeitung

von sekundären Rohstoffen aus drei wesentlichen Schritten: Schmelzen zum Schwarzkupfer, die Konvertierung und die Raffination. Dabei werden die Einsatzmaterialien nach Reinheitsgraden eingeteilt, die in den erwähnten Prozessstufen Einsatz finden. Zum Beispiel erfolgt die Chargierung der Materialien mit dem niedrigsten Kupfergehalt in der ersten Prozessstufe, während die hochwertigsten Kupferschrotte mit einem Cu-Anteil größer als 90 % im dritten Prozessschritt (die Raffination) chargiert werden. Bei jedem Verarbeitungsschritt entstehen zusätzliche Nebenprodukte, wie Schlacke und Feinstaub. Die Konverter- und die Raffinationsschlacke können im bestehenden Kreislauf geführt, oder separat in einem weiteren Aggregat (Reduktionsofen) verarbeitet werden. Die Schlacke aus dem Schmelzprozess ist ebenfalls als Sandstrahlmittel oder im Straßenbau einsetzbar. Staub aus der ersten Stufe wird zur Herstellung von Zinksulfat verwendet und die Stäube aus der Konvertierung können mit Zinn angereichert und ausschließlich zu Zink und Zinn weiterverarbeitet werden.

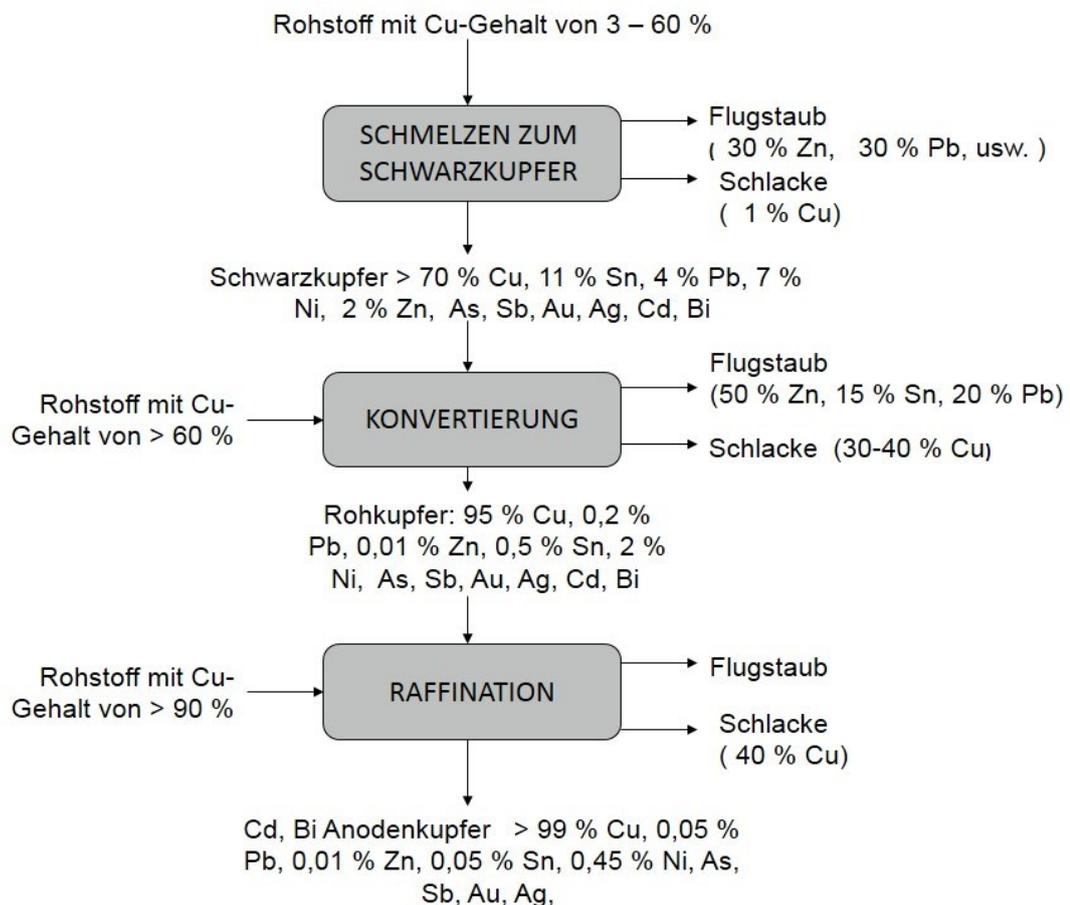


Abbildung 10: Prozessschritte in der Sekundärkupfermetallurgie [18]

In Abbildung 11 ist eine beispielhafte Zusammensetzung einer Charge in einer Kupfersekundärhütte dargestellt.

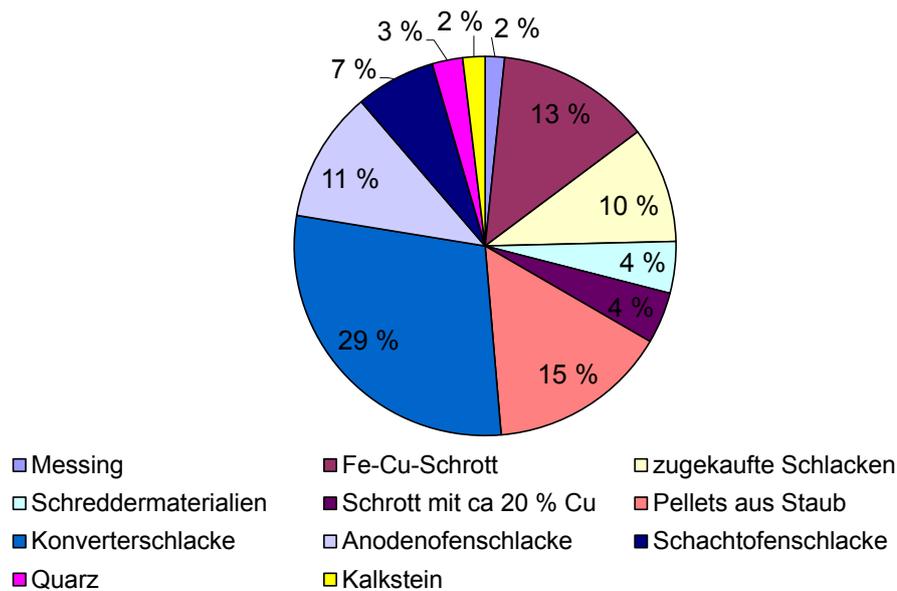
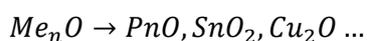


Abbildung 11: Chargenzusammensetzung einer typischen sekundären Kupferhütte [19]

Das eigentliche Schmelzen zum Schwarzkupfer findet unter stark reduzierenden Bedingungen statt, was in einem Schachtofen durchgeführt werden kann. Die verallgemeinerten chemischen Abläufe sind in der Gleichung 3 bis Gleichung 7 angeführt. Die vorhandenen Wertmetalle (vor allem Cu) in oxidischer und metallischer Form werden geschmolzen und gleichzeitig durch das gasförmige Kohlenmonoxid zu Metall und Schlacke reduziert. Beide Phasen sammeln sich im Herd des Ofens und werden periodisch abgestochen und in den Absetzherd geleitet. Dort trennen sich die beiden Phasen voneinander [18].

Ein wichtiges Merkmal des Schachtofens in der Sekundärmetallurgie ist, dass der Ofen mit einer heißen Gicht betrieben wird. Dies ist notwendig, um die Oxidation der Metaldämpfe (Zn, Pb) und die Nachverbrennung von schädlichen und organischen Stoffen zu ermöglichen. [20]



Neue Betriebe nutzen Aggregate, die auch in der primären Kupfermetallurgie eingesetzt werden. Dazu gehören das TSL-Verfahren oder der TBRC-Reaktor. Diese Anlagen bieten höheren Durchsatz und bessere Möglichkeiten der Abgasaufbereitung, als der Schachtofen. Zusätzlich ist es möglich, sowohl eine kontinuierliche als auch eine diskontinuierliche Arbeitsweise durchzuführen (siehe Abbildung 12), wobei zwei Prozesse in einem Reaktor

stattfinden. Damit wird ein zusätzlicher Reaktor eingespart (im Gegensatz zum kontinuierlichen Betrieb) und gleichzeitig ist nur eine Abgasquelle zu bedienen. Der dadurch entstehende betriebliche Aufwand ist niedriger, jedoch ist der Durchsatz wesentlich kleiner und die Ofenausmauerung verschleißt schneller, als bei einem kontinuierlichen Betrieb (durch die ständig wechselnder Ofenatmosphäre).

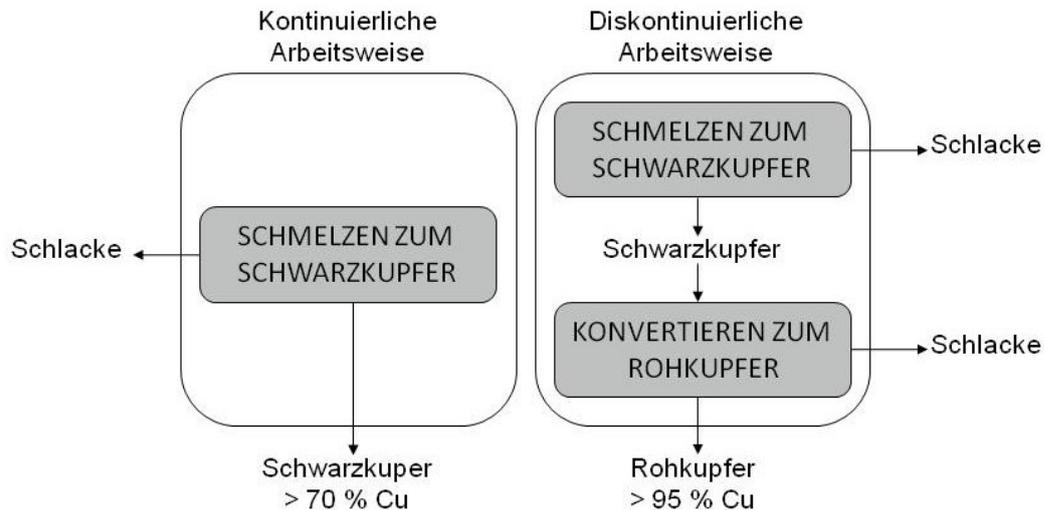


Abbildung 12: Vergleich der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Arbeitsweise bei der Schmelzung von Kupfer

Unter den in Europa kupferverarbeitende Betrieben betreiben die Aurubis AG in Lünen, die Metallo-Chimique N.V. in Beerse, die Montanwerke Brixlegg AG in Tirol mit der Tochterfirma in der Slowakei Kovohuty Krompachy, der Umicore S.A. in Hoboken und die Boliden Rönnskär in Schweden das Kupferrecycling [21].

Die Umicore S.A. verwendet als Hauptaggregat den TSL-Reaktor im kontinuierlichen Betrieb. Dabei werden eine Kupferlegierung und eine hoch bleihaltige Schlacke produziert, welche die meisten Verunreinigungen aufnimmt. In der Kupferlegierung sammeln sich die Edelmetalle, welche auf hydrometallurgischem Weg weiterverarbeitet werden.

Neben den Technologien, die eine Schmelz- und Konvertierungsstufe im selben Aggregat bieten, kann die Konvertierungsstufe in einem separaten Ofen durchgeführt werden, ein Peirce-Smith-Konverter oder auch ein TBRC-Reaktor steht dafür zur Verfügung. Dabei ist die Hauptaufgabe dieser Stufe nicht die Schwefelentfernung, wie in der primären Metallurgie, sondern die Entfernung der Verunreinigungen wie Ni, Pb, Sn, Zn, usw. entsprechend ihrer Affinität zum Sauerstoff.

Die exotherm ablaufenden Prozesse liefern die notwendige Energie für die Konvertierung. Die Elemente reagieren mit dem Luftsauerstoff bzw. mit Sauerstoff angereicherter Luft nach der allgemeinen Gleichung 8. Die Schlackenbildner Eisen, Quarz und Kalk unterstützen das Auflösen der entstehenden Oxide und somit das Überführen dieser in entstehenden Oxide.

Die Verunreinigungen lassen sich, abhängig vom Verhalten im Prozess, in drei Gruppen unterteilen: [57]

- Fe, Zn, Si und Al zeichnen sich durch eine hohe Affinität zum Sauerstoff aus, dadurch ist die Gleichgewichtskonstante hoch und auch die Aktivitätskoeffizienten der Oxide erreichen niedrigere Werte, die zu hohen Konzentrationen in der Schlacke führen.
- Se, Te, Au und Ag besitzen eine kleine Gleichgewichtskonstante und auch einen hohen Aktivitätskoeffizienten der Oxide. Deshalb oxidieren die Elemente praktisch nicht und bleiben in der Schmelze gelöst.
- Bi, Pb, Ni, Sb, As, Co und Sn verteilen sich zwischen Metall, Schlacke und Abgas. Die Gleichgewichtskonstante und auch die Aktivitätskoeffizienten erreichen Werte zwischen jenen der edleren und unedleren Elemente.



Die Produkte des Konvertierungsprozesses sind das Rohkupfer, die Schlacke und der Staub (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Beispiel einer Zusammensetzung von Rohkupfer, Schlacke und Staub beim Konverterprozess [22]

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Sb</b>	<b>Sn</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
<b>Kupfer</b>	97,5	0,4 – 0,8	0,15 – 0,7	0,1 – 0,2	0,01 – 0,05	0,02 – 0,05	0,2 – 0,6
<b>Schlacke</b>	25 – 35	1 – 2	0,5 – 1	10 – 12	8 – 15	10 – 15	8 – 12
<b>Staub</b>	0,4 – 1,5	-	0,1 – 0,2	2 – 20	0,2 – 0,6	45 – 67	4 – 30

Die Schlacke wird zum Schachtofen zurückgeführt oder separat verarbeitet, der Konverterstaub mit hohem Zinn- und Zink-Gehalt wird verkauft.

Der nächste Prozessschritt ist die pyrometallurgische Raffination. Als Einsatzstoffe werden hauptsächlich Rohkupfer aus der Konvertierungsstufe und Materialien mit einem Kupfergehalt höher als 90 % eingesetzt (siehe Abbildung 13). Das wesentliche Ziel ist die Entfernung der Begleitelemente. Dies erfolgt mit Hilfe der Oxidation und schlackenbildenden Stoffen (CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe). Nach Erreichen eines bestimmten Sauerstoffgehaltes (8000 – 10.000 ppm) und einer Kupferqualität (siehe Tabelle 5) wird abgeschlackt und die Reduktion beginnt, bis die Kupferschmelze einen Sauerstoffgehalt von zirka 0,2 % erreicht.

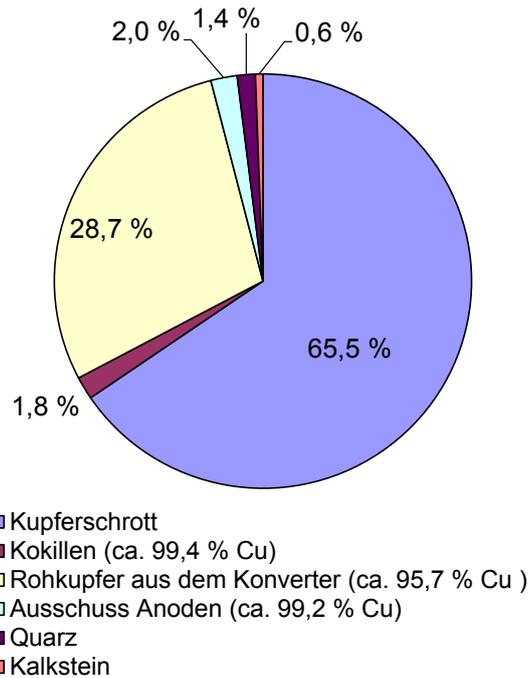


Abbildung 13: Beispiel eines durchschnittlichen Einsatzes im Anodenofen [19]

Nach der pyrometallurgischen Raffination entsteht das Anodenkupfer mit definierter Zusammensetzung und eine Schlacke mit hohem Kupfergehalt (45 % Cu) die in den ersten Prozessschritt zurückgeführt wird.

Tabelle 5: Durchschnittliche Zusammensetzung von Anodenkupfer [19]

Vorgeschriebene Grenzkonzentration %										
Cu	Ni	Sb	Sn	As	Bi	Fe	S	Zn	Pb	Ag
> 99	< 0,6	< 0,07	< 0,07	-	< 0,005	-	-	< 0,02	< 0,4	< 0,15
Typische Zusammensetzung %										
99,53	0,45	0,034	0,04	0,013	0,006	0,003	0,001	0,015	0,052	0,024

## 4. Einsatz von thermodynamischen Modellen in der Praxis

In der vorliegenden Arbeit zur thermodynamischen Betrachtung des Prozesses wird die Software FactSage 6.3 verwendet. Dieses Programm ermöglicht thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zwischen Komponenten und Phasen, aus denen das System besteht. Bei Vorliegen von allen notwendigen Daten, können sogar nicht ideale Mischungen berechnet werden. Die Berechnungen basieren auf der Minimalisierung der gesamten Gibbsenergie im System (siehe Gleichung 9 und Gleichung 10) [78].

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i = \text{Minimum} \quad \text{Gleichung 9}$$

$\mu_i$  – chemisches Potenzial der Komponente  $i$

$n_i$  – Stoffmenge der Komponente  $i$

$$G = \sum (\sum n_i^\varphi) \cdot G_m^\varphi = \text{Minimum} \quad \text{Gleichung 10}$$

$G_m^\varphi$  – molare Gibbsenergie für Phase  $\varphi$

$n_i^\varphi$  – Stoffmenge der Komponente  $i$  in der Phase  $\varphi$

Die

Gleichung 10 berücksichtigt im Vergleich zu Gleichung 9 neben den Komponenten auch die Phasenbildung im System. Zusätzlich muss das Massengesetz eingehalten werden (siehe Gleichung 11) [78].

$$\sum n_i \cdot a_{(i,j)} = b_j \quad j \text{ von } 1 \text{ bis } m \quad \text{Gleichung 11}$$

$a_{(i,j)}$  – stöchiometrischer Koeffizient von  $n$  Mol Element  $i$

$n_i$  – Stoffmenge des Elementes  $i$  in Mol

Mit der Einführung des Lagrangian Multiplikators ergibt sich das Gleichgewicht nach Gleichung 12 [78].

$$G = \sum b_j \cdot M_j = \text{Minimum} \quad \text{Gleichung 12}$$

$b_j$  – Mohlzahl der Systemkomponenten  $j$

$M_j$  – chemisches Potential von Systemkomponenten im Gleichgewicht

Das chemische Potenzial einer Komponente  $i$  im Gleichgewicht kann aus Gleichung 13 berechnet werden [78].

$$\mu_i = \sum a_{(i,j)} \cdot M_j = \text{Minimum} \quad \text{Gleichung 13}$$

$\mu_i$  – chemisches Potenzial der Komponente  $i$

$n_i$  – Stoffmenge der Komponente  $i$

Aus der

Gleichung 10 ist ersichtlich, dass für jede Phase im System eine Funktion der molaren Gibbsenergie ( $G_m^\varphi$ ) notwendig ist. Dabei kann entweder die Phase als reine stöchiometrische Komponente auftreten, oder aber als Lösung mit einer variablen Anzahl an Komponenten. Für den ersten Fall ist die Abhängigkeit der molaren Gibbsenergie von Temperatur und Druck zu kennen ( $G_m^\varphi(T, P)$ ), für den zweiten Fall muss die Abhängigkeit der Stoffmenge von der Phasenkomponente ( $G_m^\varphi(T, P, n_i)$ ) bekannt sein. Bei der thermodynamischen Modellierung von Lösungen muss die Abhängigkeit der Gibbsenergie über diese Terme definiert werden (siehe Gleichung 14) [78].

$$G_m^\varphi(T, P, n_i) = G^{\text{ref}}(T, P, n_i) + G^{\text{id}}(T, n_i) + G^{\text{ex}}(T, P, n_i) \quad \text{Gleichung 14}$$

Der erste Term beschreibt den Beitrag von reinen Komponenten, der zweite den Einfluss von der idealen Mischung der Komponenten und der dritte den Einfluss der nicht idealen Mischung (excess).

Vor allem die notwendigen Daten, welche den dritten Term definieren, sind für die Beschreibung von komplexen Schlackensystemen wichtig. Mittels dieser Werte können komplexe thermodynamische Zusammenhänge studiert und beschrieben werden.

Folgende Themenbereiche werden in der Arbeit mittels FactSage behandelt:

- Berechnung der Liquidustemperatur bzw. des Liquidusbereiches (bei konstanter Temperatur) von Schlacken abhängig von Sauerstoffpotenzial und Zusammensetzung
- Phasenstabilitäts- und Phasendiagramme für drei und vier Komponenten im System
- Bestimmen von Dampfdruck und Zersetzungstemperatur der Komponenten (z. B.:  $\text{As}_2\text{O}_6$ )
- Einfluss von Kupfer auf den flüssigen Bereich der Schlacke und Bestimmung der thermodynamischen Kupferverluste in die Schlacke
- Bestimmung der Löslichkeit von Bestandteilen der Ofenausmauerung in die Schlacke, um den korrosiven Einfluss der Schlacke abzuschätzen.

Die Untersuchung der Liquidustemperatur und des Liquidusbereiches einer Schlacke ist ein wichtiger Aspekt, weil sie in der Praxis im Bereich von 1180 und 1250 °C eingeschränkt sind. In diesem Gebiet sollte die Schlacke möglichst im flüssigen Zustand sein, um das Abschlacken zu ermöglichen. Die thermodynamischen Modelle helfen in der Berechnung der Liquidustemperatur und des Liquidusbereiches einer Schlacke und damit unterstützen sie in

der Bestimmung einer praxistauglichen Schlackenzusammensetzung und reduzieren den experimentellen Aufwand.

Phasenstabilitätsdiagramme unterstützen in der Ermittlung der stabilen Phasen in System bei spezifischen Bedingungen (Temperatur, Sauerstoffpotenzial) und damit tragen sie zu Bestimmung des Verschlackungs-Mechanismus bei.

Die Berechnung des Dampfdruckes und der Zersetzungstemperatur der Schlackenkomponenten dienen zur Beschreibung der Abgasproblematik und damit zu Einsetzbarkeit eines Schlackenbildners.

Die verwendeten Schlacken liegen im Gleichgewicht mit flüssigem Kupfer, deshalb spielt die hohe Aktivität des Kupfers eine große Rolle, welche bei hohem Sauerstoffpotenzial ( $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$  atm) zu hoher Kupferlöslichkeit in die Schlacke führt und damit die Eigenschaften der Schlacke (Liquidustemperatur, Viskosität usw.) und die Kupferverluste signifikant beeinflusst sind. Deshalb findet der Einfluss von Kupfer beim thermodynamischen Modellieren besondere Berücksichtigung.

Beim den Berechnungen wird zusätzlich den Hauptbestandteile der Schlacke und Kupfer (bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Rechnung getragen.

Allerdings wird der Einfluss von Komponenten, die in geringen Mengen vorhanden sind ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PbO}$  usw.), vernachlässigt, um einerseits den Berechnungsaufwand zu verringern und andererseits existieren nicht alle notwendigen Daten, um die Komplexität einer realen Schlacke abzubilden.

Eine weitere Vereinfachung der thermodynamischen Modelle ist, dass sie die Prozesskinetik nicht berücksichtigen, was in der Praxis zu zusätzlichen Abweichungen führt.

Deshalb müssen die berechneten Schlackenzusammensetzungen experimentell verifiziert werden, um die Einsatzfähigkeit einer neuen Schlacke zu bestimmen.

## 5. Auswahl von alternativen Schlackensystemen in der Sekundärkupfermetallurgie

Die Hauptaufgabe der sekundären Metallurgie des Kupfers ist die Verschlackung und Verdampfung von Verunreinigungen wie Ni, Fe, Al, Sb, As, Pb, Sn und Zn. Weil diese Elemente unedler als Kupfer sind, verschlacken sie bevorzugt als Oxide. Die selektive Verbindung des jeweiligen Elementes mit Sauerstoff wird mittels der freien Enthalpie des jeweiligen Oxides ausgedrückt.

Allerdings existiert im realen System eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten, die sich stark auf das eingestellte Gleichgewicht auswirkt. Zusätzlich laufen die Prozesse in den meisten Fällen in einem offenen System ab, dadurch ist es schwierig, das tatsächliche Gleichgewicht zu berechnen.

Diese Wechselwirkung wird mittels des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  beschrieben (siehe Gleichung 15). Dieser drückt eine Abweichung von dem idealen Lösungsverhalten ( $\gamma_i = 1$ ) der jeweiligen Komponente in einem Lösungsmittel aus. Wenn die Konzentration eines Elements in einer Lösung stark verdünnt ist, kann sein Aktivitätskoeffizient als konstant gesehen werden und nimmt Werte größer oder kleiner 1 an, was dem Henryschen Gesetz entspricht (siehe Gleichung 15). Wenn der Aktivitätskoeffizient  $> 1$  ist, spricht man von einer sogenannten positiven Abweichung von der idealen Löslichkeit, was auf geringeres Lösungsverhalten des Stoffes hindeutet und führt zu einer Phasenentmischung. Bei Werten  $< 1$  liegt eine gute Löslichkeit der Komponente in einem Lösungsmittel vor [79].

Die allgemeine Oxidationsreaktion wird durch Gleichung 16 beschrieben. Durch weiteres Ableiten dieses Zusammenhanges, erhält man die Gleichung 17 erhalten. Hierbei wird der Verteilungskoeffizient (später nur als VK abgekürzt) beschrieben, der durch die Division der Konzentration des Elementes (z.B.: Ni, As, Sb, Sn aber auch Cu) in der Schlacke durch jene in Metall beschrieben wird. Der VK drückt die Fähigkeit einer Schlacke die aus, Elemente bzw. ihre Oxide in sich aufzunehmen. Je größer dieser ist, desto mehr wird von dem Element bzw. von seinem Oxide aufgelöst.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, je größer der Aktivitätskoeffizient des Elements im Metall [ $\gamma_M$ ] und je kleiner jener des Elementoxides in der Schlacke ( $\gamma_{M_xO_y}$ ) ist, desto größer kann die Raffinationswirkung erwartet werden.

Der größte Beitrag in der Verschlackung der Verunreinigungen ist durch den Sauerstoffpotenzial (später nur als  $p_{O_2}$  bezeichnet) und der Gleichgewichtskonstante ( $K_T$  – resultiert aus der freien Enthalpie bei konstanter Temperatur) definiert. Je größer die  $K_T$  und der  $p_{O_2}$ , desto mehr wird von jeweiligem Element verschlackt.  $K_T$  ist abhängig von der Temperatur und steigt mit sinkenden Werten bei exothermen Reaktionen, was das Gleichgewicht der chemischen Reaktionen auf die Seite der Oxide begünstigt [80].

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad X_i \rightarrow 0 \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{Gleichung 15}$$

$$X[M] + \frac{Y}{2} \{O_2\} \rightarrow (M_x O_y) \quad K_T = \frac{a_{M_x O_y}}{a_M^x \cdot a_{O_2}^{\frac{Y}{2}}} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$D \frac{\text{Schlacke}}{\text{Metall}} = \frac{(w_M)}{[w_M]} = \frac{[\gamma_M]}{(\gamma_{M_x O_y})} \cdot \frac{M_{\text{Metall}}}{M_{\text{Schlacke}}} \cdot p_{O_2}^{\frac{Y}{2}} \cdot K_T \quad \text{Gleichung 17}$$

$a_i$  – Aktivität vom Element  $i$

$\gamma_i$  – Aktivitätskoeffizient vom Element  $i$

$X_i$  – Molenbruch vom Element  $i$

$D \frac{\text{Schlacke}}{\text{Metall}}$  – Verteilungskoeffizient

$(w_M)$  – Massenbruch des jeweiligen Elementes in der Schlacke

$[w_M]$  – Massenbruch des jeweiligen Elementes im Metall

$[\gamma_M]$  – Aktivitätskoeffizient des Elements  $i$  im Metall

$(\gamma_{M_x O_y})$  – Aktivitätskoeffizient vom Oxid in der Schlacke

$M_{\text{Metall}}$  – Äquivalentmasse des Metalls

$M_{\text{Schlacke}}$  – Äquivalentmasse der Schlacke

$p_{O_2}$  – Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffs (Pa, atm)

$K_T$  – Gleichgewichtskonstante

Manche Elemente könnten theoretisch durch einen anderen Mechanismus verschlackt werden (siehe Gleichung 18). Als Beispiel sind hier Te und Se anzuführen, die mit Natriumionen stabile Selenite oder Tellurite nach der allgemeinen Gleichung 18 bilden. Die Gleichung 19 zeigt die entgegengesetzte Wirkung des  $p_{O_2}$  im Vergleich zur Gleichung 17. Das bedeutet, dass die Raffinationswirkung bei Reduktionsbedingungen gegeben ist. Darüber hinaus steigt die  $K_T$  mit steigender Temperatur, was die Verschlackung der Elemente zusätzlich antreibt [24].



$$D \frac{\text{Schlacke}}{\text{Metall}} = \frac{(w_M)}{[w_M]} = (\gamma_{Na_2O} \cdot X_{Na_2O})^{m/2} \cdot \frac{[\gamma_M]}{(\gamma_{Na_m M})} \cdot \frac{M_{\text{Metall}}}{M_{\text{Schlacke}}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{\frac{m}{4}}} \cdot K_T \quad \text{Gleichung 19}$$

Wie am vorherigen Beispiel gezeigt wurde, können unterschiedliche Herangehensweisen zur Raffination einer Kupferschmelze führen. Dabei ist wichtig, dass die entstehenden Phasen in die Schlacke aufgenommen werden.

In der Kupfermetallurgie ist es möglich, die Zuschlagstoffe für die Schlackenbildung in zwei große Gruppen zu unterteilen:

- konventionelle Schlacken basierend auf  $FeO_x$ -CaO-SiO<sub>2</sub>.
- Salzschlacken, die je nach Bedarf aus unterschiedlichen Salzen bzw. Verbindungen bestehen können.

In dem folgenden Kapitel werden die Eigenschaften von konventionellen und Salzschlackensystemen hinsichtlich ihre Einsatzmöglichkeiten im Anodenofen untersucht.

## 5.1 Konventionelle Schlackenbildner

Konventionell eingesetzte Schlackentypen in der Stahl-, Nickel- oder Kupfermetallurgie basieren auf den Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$  und  $\text{MgO}$ . Die verwendeten Schlackensysteme in der Kupfermetallurgie weisen hauptsächlich  $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$  auf und können in drei Gruppen unterteilt werden:

- I.  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$  – Fayalit-Schlacken (FS-Schlacken)
- II.  $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$  – Olivin-Schlacken (FCS-Schlacke)
- III.  $\text{FeO}_x\text{-CaO}$  – Kalziumferrit-Schlacken (CF-Schlacken)

Anhand von thermodynamischen Berechnungen erfolgte die Untersuchung der konventionellen Schlacken auf ihre Einsatzfähigkeit im Anodenofen. Die folgenden Parameter werden bei den Berechnungen berücksichtigt:

- Temperatur
- Ofenatmosphäre (charakterisiert durch den Sauerstoffpotenzial)
- Zusammensetzung der Schlacke (ausgedrückt durch  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x + \text{Cu}_2\text{O}$ )

In der Praxis bestehen die Schlackensysteme aus weiteren gelösten Oxiden, die entweder Bestandteil der Ofenausmauerung, oder als oxidierte Verunreinigungen in die Schlacke übergegangen sind ( $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  usw.), was die genaue Beschreibung einer Schlacke komplex macht. Trotzdem sind diese Oxide in viel geringen Mengen in Vergleich zu den Hauptkomponenten vorhanden, weshalb sie bei den Berechnungen vernachlässigt werden.

Zusätzlich liegen die Schlacken im Gleichgewicht mit flüssigem Kupfer vor, (hohe Kupferaktivität). Dies kann zu signifikanten Mengen an  $\text{Cu}$  in der Schlacke führen (vor allem unter stark oxidierende Bedingungen), weshalb das Kupfer in den Berechnungen berücksichtigt wird. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, beeinflusst der Kupfergehalt (in Form von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) einer Schlacke ihre mögliche Zusammensetzung und Einsatzmöglichkeiten im Anodenofen entscheidend.

### 5.1.1 Eigenschaften der ferritischen Schlacke

In Abbildung 14 ist die Liquidusoberfläche des Dreistoffsystems  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  gezeigt. Die wichtigsten Phasen und ihre Schmelztemperatur (siehe Tabelle 6), die das Dreistoffsystem charakterisieren, sind Wüstit ( $\text{FeO}$ ), Fayalith ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), Magnetit ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und die Modifikationen des Quarzes (Tridymit und Cristobalit). Zusätzlich sind

Isothermen eingetragen, welche die Ausscheidungstemperatur der ersten festen Phase aus der Schmelze definieren. Es ist ersichtlich, dass die niedrigsten Schmelztemperaturen in dem fayalitischen Bereich erreicht werden, dieses Gebiet ist aber nur unter stark reduzierenden Bedingungen stabil, was für einen Anodenofen nicht zu verwirklichen ist.

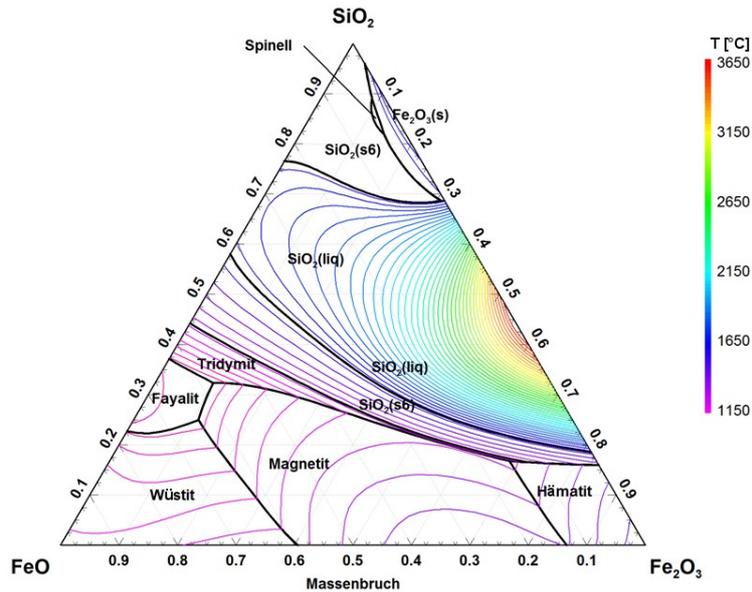


Abbildung 14: Phasendiagramm im System FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Tabelle 6: Schmelztemperaturen von reinen Phasen im System FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [26]

Phase	Wüstit	Fayalit	Magnetit	Hämatit	Cristobalit
Chemische Formel	FeO	2FeO·SiO <sub>2</sub>	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Schmelztemperatur °C	1.377	1.217	1.550	1.565	1.723

Die wichtigste Voraussetzung beim Einsatz einer Schlacke ist, dass sie unter bestimmten Bedingungen im flüssigen Zustand vorliegt, der von den erwähnten Parametern (Temperatur, Sauerstoffpotenzial und Zusammensetzung) abhängt. Diese Verfahren sind jedoch in einem realen System eingeschränkt.

Vor allem ist die maximale Temperatur (Temperatur des Metalls, Schlacke) in einem Anodenofen bei 1.300 °C limitiert. Im optimalen Fall sollte sich der Wert bei etwa 1.200 °C bewegen, um möglichst wirtschaftlich die Anlage zu betreiben.

Das Sauerstoffpotenzial, charakterisiert durch den Partialdruck von O<sub>2</sub> in der Atmosphäre im Gleichgewicht, entspricht bestimmten Sauerstoffkonzentration im Metall (siehe Tabelle 7). In einem Anodenofen liegt der O<sup>2-</sup> im Kupfer am Ende der Oxidationsstufe bei etwa 1 %, was einem Potenzial von 5·10<sup>-5</sup> atm entspricht.

Tabelle 7: Sauerstoffkonzentration im Kupfer abhängig von Sauerstoffpotenzial in der Atmosphäre

Sauerstoffpotenzial atm	8·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
Sauerstoffkonzentration im Cu %	0,3	0,6	1,0

In der Abbildung 15 ist die Interaktion zwischen den beschriebenen Parametern zusammengefasst. Hierbei sind sog. Liquiduskurven dargestellt, welche die Grenze zwischen einer flüssigen Schlacke und einer Ausscheidung erster fester Phase markieren. Mit anderen Worten, es handelt sich um ein Phasengrenzgebiet zwischen flüssigen und flüssig-festen Phasen.

Als erstes kann aus den Kurven die Liquidustemperaturen, abhängig von der Zusammensetzung der Schlacke, bestimmt werden. Zweitens ist der Einfluss des Sauerstoffpotenzials auf die Liquidustemperatur ersichtlich und drittens die Abhängigkeit von Kupfer für zwei Beispiele berücksichtigt worden.

Besonders die starke Beeinflussung des Sauerstoffpotenzials ist nicht nur auf der Verschiebung der Kurve sichtbar, sondern auch an der Phasenausscheidung. Unter stark reduzierenden Bedingungen ( $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-10}$  atm) ist ein fayalitisches Gebiet stabil, während unter oxidierenden der Spinell (als Magnetit) und Tridymit beständig sind. Eine unkontrollierte Magnetit-Ausscheidung führt zu Viskositäts-Erhöhung der Schlacke und dadurch zu stärkeren Metallverlusten sowie zu einer Verringerung des Ofenvolumens aufgrund von Ansatzbildungen. Auf der anderen Seite ist es möglich, eine kontrollierte Magnetit-Ausscheidung zum Schutz der feuerfesten Ausmauerung einzusetzen (angewendet in der Kupfersteinherstellung). Allerdings liegt das Sauerstoffpotenzial im Anodenofen ( $1 \cdot 10^{-5}$  und  $1 \cdot 10^{-4}$  atm) deutlich höher als in der Kupfersteinherstellung, was die Kontrollierbarkeit der Magnetit-Ausscheidung erschwert.

Das bedeutet, dass die Liquidustemperatur bei Anodenofen-Bedingungen über  $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt und bei  $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$  würde sich die Schlacke immer im Gleichgewicht mit einer bestimmten Menge an Magnetit bzw.  $\text{SiO}_2$  (abhängig von dem eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ - Verhältnis) befinden. Allerdings berücksichtigen diese Kurven nicht den gelösten Kupfergehalt in der Schlacke, der anhand von zwei Beispielen (Kurven mit zusätzlicher Bezeichnung:  $a_{Cu}=1$  und  $\text{Cu}/\text{Fe}=0,9$ ) erklärt wird.

Die erste Annahme zeigt, dass Kupfer bei einer Aktivität von 1, bei welcher die Schlacke eine maximale Löslichkeit des Kupfers bzw. Kupferoxids erreicht im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer liegt.

Der zweite Fall gilt den Kupfereinfluss bei konstanten  $\text{Cu}/\text{Fe}$ -Verhältnis von 0,9 wieder, was einem Kupfergehalt im System  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Cu}_y\text{O}$  von zirka 30 % entspricht (abhängig von  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ ).

Im ersten Fall existieren zwei Gebiete, wo es je nach Zusammensetzung und Temperatur zu einer festen Phasenausscheidung ( $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Fe} < 0,47$  und  $1.090 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kommen kann, oder zur Entmischung einer zweiten flüssigen Schlacke ( $\text{SiO}_2/\text{Fe} > 0,75$  bei  $1.175 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die zweite Annahme zeigt ein abgeschlossenes Gebiet, welches im flüssigen Zustand bei 1.250 °C und  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  von 0,4 bis 0,75 und einem Sauerstoffpotenzial von  $1 \cdot 10^{-5}$  atm existiert. Wenn die Temperatur der Schlacke im Intervall von 0,4 bis 0,55 des  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ -Verhältnisses sinken würde, kann es zu einer Magnetit-Ausscheidung kommen, während es im Intervall von 0,55 bis 0,75 eine Tridymit-Phasenausscheidung auftritt. Im Falle einer Überhitzung (blaue, gestrichelte Linie) kann es zu einer Kupferauscheidung in der Schlacke. Zusätzlich sind in der Abbildung die typischen Schlackenzusammensetzungen eingezeichnet, die in Peirce-Smith-Konverter und Outotec-Flash-Smelter eingesetzt werden.

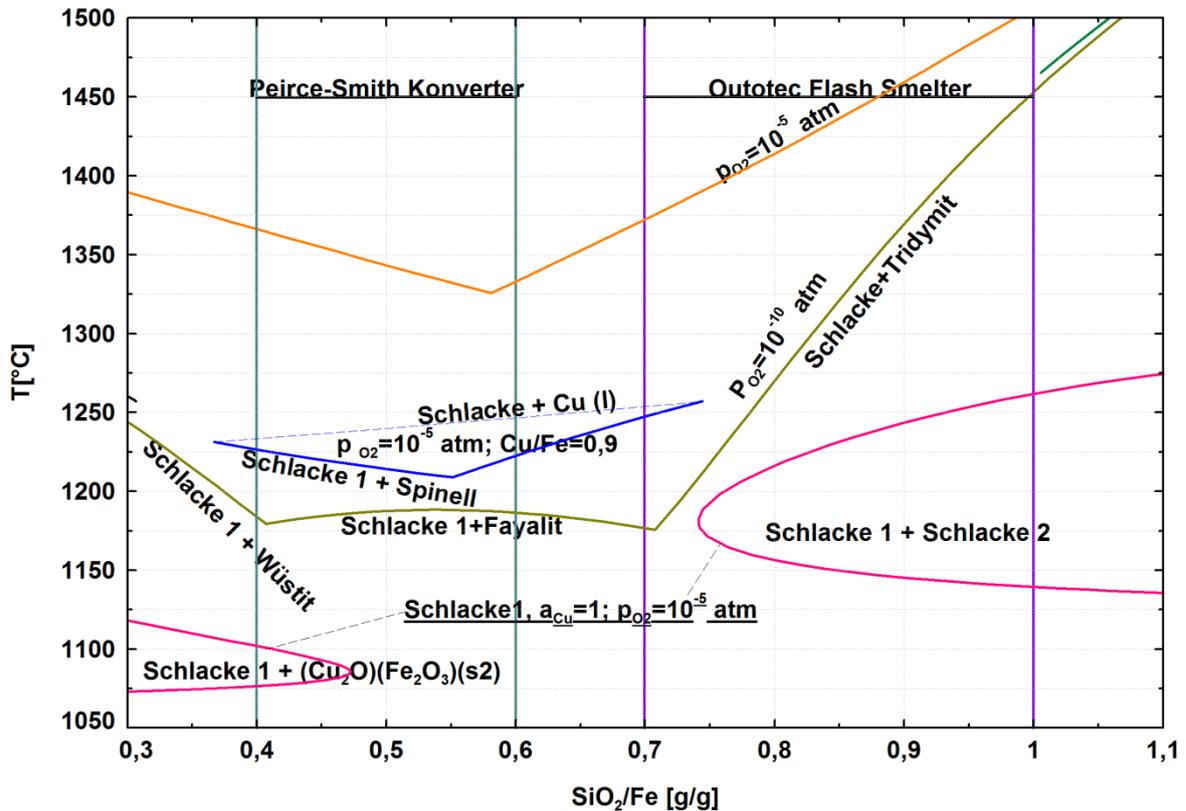


Abbildung 15: Liquidusoberflächen abhängig von dem Sauerstoffpotenzial und der Zusammensetzung der fayalitischen Schlacke.

Die thermodynamischen Kupferverluste können auch nachgerechnet und mit anderen Schlackensystemen verglichen werden (siehe Abbildung 16 und Abbildung 17). In der Abbildung 16 sind geschlossene Kurven angeführt, die einen flüssigen Schlackenbereich bei drei unterschiedlichen Sauerstoffpotenzialen eingrenzen. Die Y-Achse stellt den Kupfergehalt (%) in der Schlacke dar und die X-Achse das Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  in der Schlacke. Die unterschiedliche Linienfarbe markiert die Ausscheidung einer zweiten Phase. Zum Beispiel zeigt die blaue Linie die Sättigung der Schlacke mit Kupfer bzw. Kupferoxid. Das bedeutet, wenn die Linie überschritten wird (z.B.: durch Zugabe von Kupfer), existiert im Gleichgewicht eine flüssige Schlacke und metallisches Kupfer mit einem Sauerstoffgehalt von etwa 1 %. Ähnliche Aussagen können auch zu den anderen Linien gemacht werden.

Es ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung der Schlacke erst bei höherem Sauerstoffpotenzial einen deutlichen Einfluss auf die Kupferverluste zeigt (vergleiche blaue Linie aus der Abbildung 16 bei  $1 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-5}$  atm). Trotzdem bleiben die wichtigsten Einflüsse das  $O_2$ -Potenzial und die Temperatur (siehe Abbildung 16). Beim hohen Sauerstoffpotenzial (z. B.: bei  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  atm) liegt die Kupferkonzentration zwischen 45 bis 60 %, abhängig von dem  $SiO_2/Fe$ -Verhältnis.

Zusätzlich erweitert das Kupfer unter hohem Sauerstoffpotenzial die mögliche Einstellung der Schlackenzusammensetzung, definiert durch das  $SiO_2/Fe$ -Verhältnis.

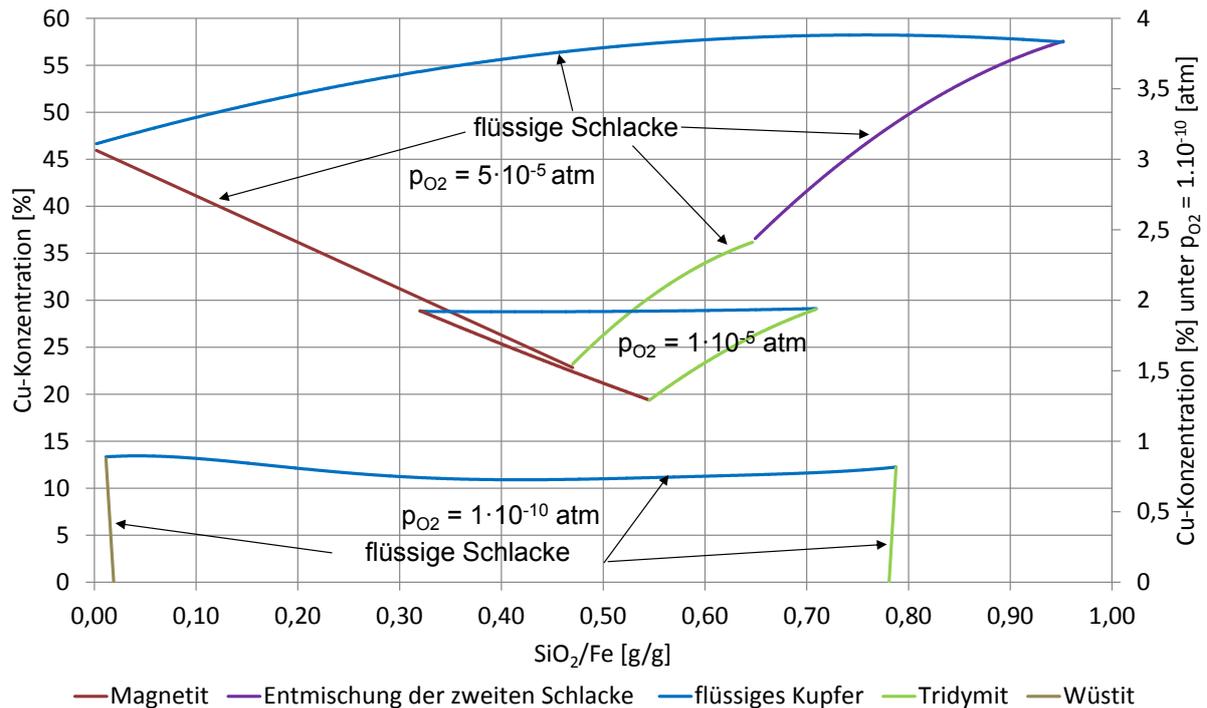


Abbildung 16: Kupferlöslichkeit in einer fayalitischen Schlacke als Funktion der Zusammensetzung und des Sauerstoffpotenzials bei 1.250 °C,  $Cu_{Konzentration} = Cu / (FeO_x + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100\%$

Der Temperatureinfluss ist für die Raffinationswirkung entscheidend, weil die thermodynamische Löslichkeit von Kupfer mit steigender Temperatur in der Schlacke sinkt. Dieses Verhalten wird in der Abbildung 17 dargestellt. Außerdem beeinflusst die Temperatur auch die Viskosität der Schlacke, was zum schnelleren Absetzen des Metalls führt. Auf der anderen Seite muss in der Praxis immer ein Kompromiss zwischen den Betriebskosten und ausreichender Wirkung berücksichtigt werden. Zusätzlich zeigt die Abbildung eine deutliche Vergrößerung des Phasengrenzgebietes, wo sich  $SiO_2$  (als Tridymit) mit steigender Temperatur ausscheidet, während mit der absinkenden Temperatur die Wahrscheinlichkeit einer Entmischung von zwei Schlacken bei hohen  $SiO_2$ -Gehalten deutlich steigt. Die Größe des Gebiets, in dem sich Magnetit ausscheidet, bleibt mit den Temperatureinfluss ungefähr gleich groß, obwohl eine geringe Verschiebung des Gebietes in der  $SiO_2/Fe$ -Achse sichtbar wird.

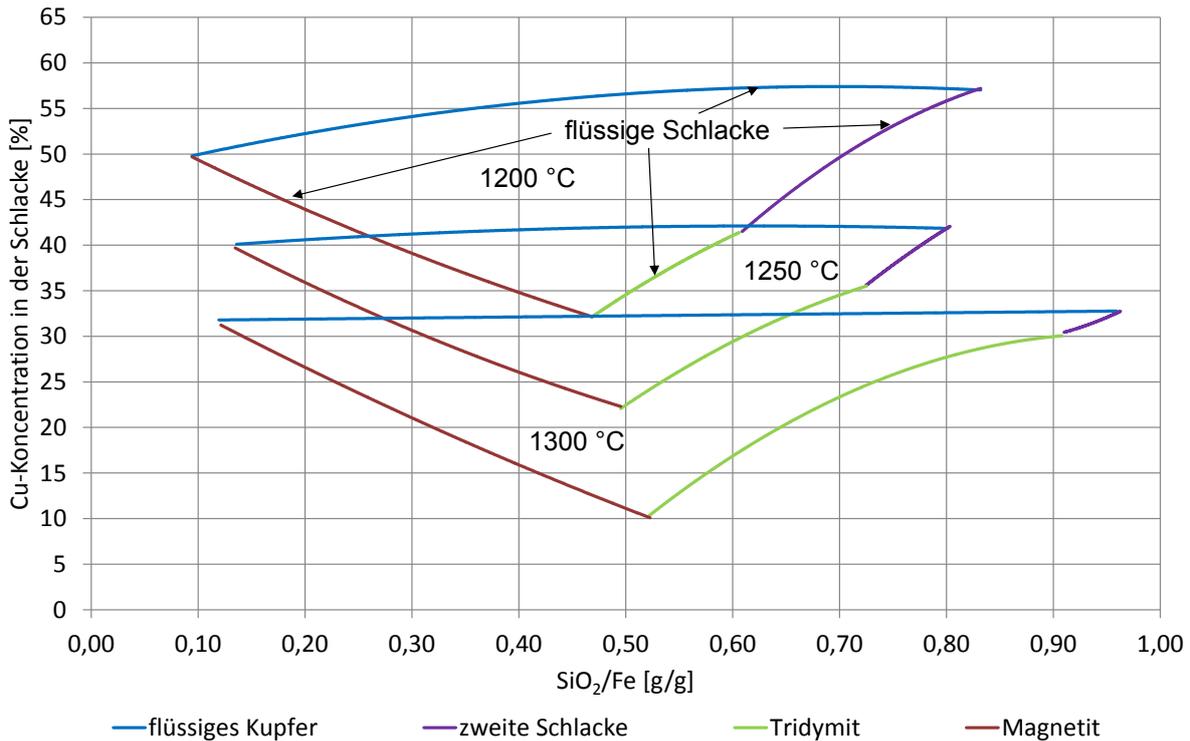


Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Kupferlöslichkeit in der Schlacke bei konstantem  $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  atm,  $Cu_{\text{Konzentration}} = Cu / (FeO_x + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100$  %

Die fayalitische Schlacke hat durch die Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> stark sauren Charakter. Dadurch weist sie hohe Entfernbarkeit von basischen Oxiden (z.B.: PbO, FeO- nutzt primäre Kupfermetallurgie) auf und schlechte Löslichkeit für Elemente, die saure Oxide bilden (z.B.: Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die Anwendung dieser Schlackentypen ist bei reduzierenden Bedingungen ( $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-10}$  atm, Schachtofen) unproblematisch, während bei höheren Sauerstoffpotenzial es zu Magnetit- bzw. einer Quarzausscheidung kommen kann, wenn die entsprechende Kupferkonzentration bzw. Kupferaktivität in der Schlacke nicht erreicht ist. Nicht nur dass die thermodynamische Kupferlöslichkeit (> 20 wt. %) die höchste von allen konventionellen Schlackensystemen ist, sondern auch die zusätzlich hohe Schlackenviskosität zu höheren metallischen Kupferverlusten beiträgt [27].

Zu den wesentlichen Nachteilen der FS-Schlacke unter Bedingungen im Anodenofen (Sekundärmetallurgie) gehört vor allem die mögliche Magnetit-Ausscheidung, die den ganzen Prozess stören kann (unter hohen Sauerstoffpotenzial und Fe-Aktivität).

Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass die Magnetit-Ausscheidung nicht auftreten muss, wenn die Schlacke genügend Kupfer auflöst und eine kontrollierte Fe-Aktivität vorhanden ist.

Darüber hinaus wurde in der Praxis nachgewiesen, dass die Magnetit-Ausscheidung unter hohem Sauerstoffpotenzial ein Problem darstellt. Beispielhaft könnte der Outotec-Flash-

Konverter aus der Primärmetallurgie erwähnt werden, welcher die große Fe-Aktivität und dem hohen Sauerstoffpotenzial eine Magnetitausscheidung nicht verhindert kann.

In dem folgenden Kapitel werden die Eigenschaften der CF-Schlacke auf ähnliche Art und Weise wie bei der FS-Schlacke untersucht.

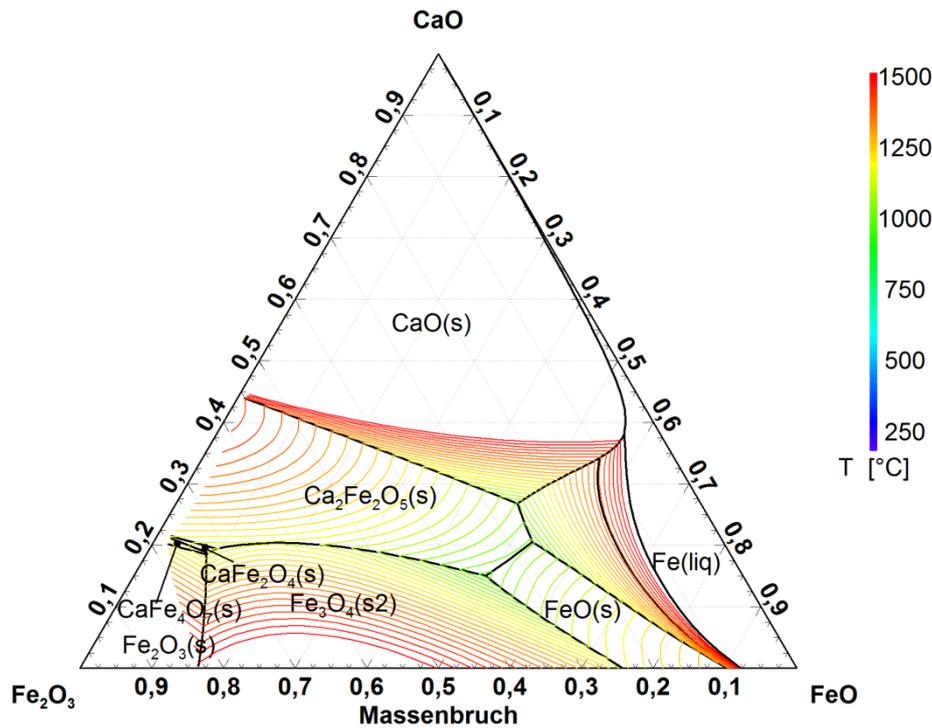
### **5.1.2 Kalziumferrit-Schlacken**

Die Kalziumferrit-Schlacken (CF-Schlacken) basieren auf der Kombination zwischen  $\text{FeO}_x$ -und  $\text{CaO}$ . Dadurch ergeben sich stark basische Eigenschaften, die sich auf die Lösung von Oxiden mit saurem Charakter wie  $\text{As}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  positiv auswirken. Die charakteristisch ausgeschiedenen Primärphasen sind in der Tabelle 8 mit ihren Schmelztemperaturen zusammengefasst. Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, existieren mehrere niedrig schmelzende Phasen, die viel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufnehmen können.

Dieser Schlackentyp zeichnet sich durch niedrige Viskosität aus, die zur guten Trennung von Metall und Schlacke führt und eine effektive Abschlackung ermöglicht. Negativ wirkt sich diese Eigenschaft auf den Verschleiß des Feuerfestmaterials aus.

In Abbildung 18 ist das Dreistoffsystem  $\text{FeO-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  abgebildet. Auch bei hohem Sauerstoffpotenzial von 0,2 atm kann eine niedrige Liquidustemperatur von 1.220 °C und eine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit von 60 % (Bereich des  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ) erreicht werden.

Beim sinkenden Sauerstoffpotenzial steigt der Anteil an  $\text{FeO}$  in der Schlacke, womit sich die Schlackenzusammensetzung in die Mitte des Dreistoffsystems versetzt. In diesem Bereich existiert ein viel größerer Zusammensetzungsbereich, der unter 1.220 °C eine flüssige Schlacke ermöglicht. In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften von diesem Schlackensystem näher untersucht.

Abbildung 18: Dreistoffsystem FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaOTabelle 8: Charakteristische Phasen im System FeO<sub>x</sub>-CaO [26]

Name	Wüstit	Hämatit	Magnetit	Kalk	Kalziumdiferrit	Kalziumferrit	Dikalziumferrit
Formel	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO <sub>(s)</sub>	CaFe <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
T <sub>Sch.</sub> °C	1.377	1.565	1.550	2.899	1.224	1.218	1.445

In der Abbildung 19 ist der Einfluss des Sauerstoffpotenzials, CaO/Fe-Verhältnisses und Kupfers auf die Liquidus-Temperatur des Schlackensystems angegeben.

In der Darstellung existiert ein Eutektikum (bei CaO/Fe von 0,34) mit zirka 1.110 °C bei einem Sauerstoffpotenzial von  $1 \cdot 10^{-10}$  atm. Es verschiebt sich mit steigendem O<sub>2</sub>-Potenzial bis es einen maximal 1.220 °C bei einem CaO/Fe-Verhältnis von 0,36 erreicht. In diesem Punkt ist fast das ganze FeO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert und deshalb hat ein weiter steigendes Sauerstoffpotenzial nur geringfügige Auswirkung auf die eutektische Temperatur.

Deutlich variable Schlackenzusammensetzungen bietet dieses Schlackensystem unter stark reduzierenden Bedingungen (blaue Linie, von 0,2 bis 0,5 CaO/Fe liegt die Liquidustemperatur unter 1.200 °C), während bei stark oxidierenden Verhältnissen nur ein kleiner Bereich eine Liquidustemperatur unter 1.200 °C (0,35 – 0,38 des CaO/Fe-Verhältnisses) erreicht.

Ähnlich wie bei der fayalitischen Schlacke zeigt sich der Einfluss von gelöstem Kupfer. Im ersten Beispiel wird eine Aktivität vom Kupfer gleich 1 angenommen, während im zweiten Beispiel ein konstantes Cu/Fe-Verhältnis von 0,5 (entspricht 16 – 26 % Kupfer im Bereich von 0 bis 1 CaO/Fe-Verhältnis) gewählt wird. Beide Angaben wurden für ein Sauerstoffpotenzial von  $1 \cdot 10^{-5}$  atm berechnet.

Im „Extremfall“ ( $a_{\text{Cu}} = 1$ ) existieren zwei Gebiete, wo sich entweder ein Spinell oder ein Dikalziumferrit aus der Schlacke ausscheidet. Zwischen beiden Bereichen existiert eine

flüssige Schlacke mit flüssigem Kupfer im Gleichgewicht (zwischen 0,2 – 0,65 CaO/Fe bei 1.200 °C).

Im zweiten Beispiel liegt die Liquiduskurve im Vergleich zu der Kurve mit gleichem Sauerstoffpotenzial aber ohne Kupfereinfluss viel niedriger. Der eutektische Punkt befindet sich bei 1.100 °C anstatt bei 1.200 °C. Zusätzlich liegt der flüssige Bereich (unter 1.200 °C) zwischen 0,25 – 0,5 CaO/Fe anstatt 0,35 – 0,38.

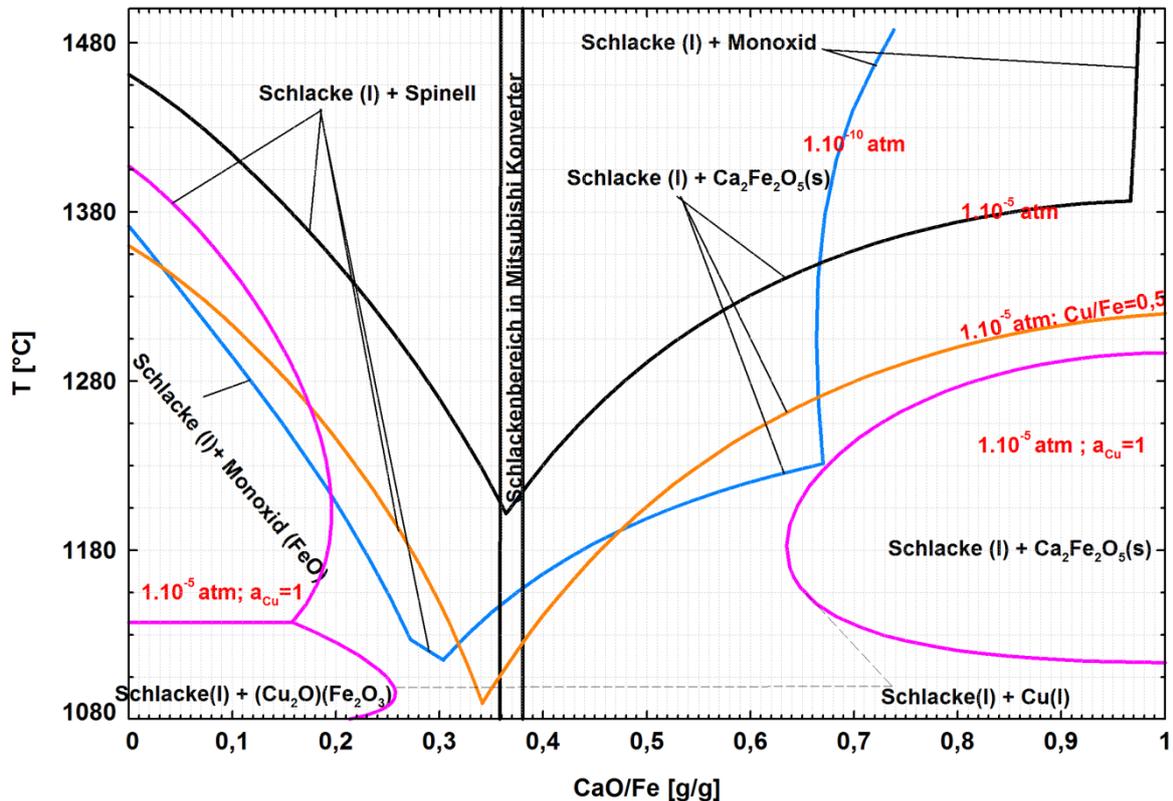


Abbildung 19: Liquidusoberflächen im System  $\text{FeO}_x\text{-CaO}$  bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck und Kupfereinfluss;  $\text{Cu}_{\text{Konzentration}} = \text{Cu}/(\text{FeO}_x + \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}) \cdot 100 \%$

Das thermodynamische Verhalten von Kupfer in einer CaO-Fe-Schlacke hängt hauptsächlich von der Temperatur und dem Sauerstoffpotenzial ab (siehe Abbildung 20, Abbildung 21). Die Zusammensetzung der Schlacke beginnt erst bei sehr hohem  $\text{O}_2$ -Potenzial eine Rolle zu spielen. Aus den Modell ist zu erkennen, dass die Löslichkeit des Kupfers bei einem Sauerstoffpotenzial von  $5 \cdot 10^{-5}$  atm mit sich erhöhendem CaO/Fe-Verhältnis eine steigende Tendenz hat. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass der Flüssigbereich der Schlacke unter Einfluss von Kupfer stark vergrößert wird, was einen größeren Spielraum der Zusammensetzung (CaO/Fe) ermöglicht. Ähnlich wie bei der fayalitischen Schlacke sinkt die Kupferlöslichkeit mit steigender Temperatur. Dieses thermodynamische Verhalten ist wichtig, da nicht nur die thermodynamischen Kupferverluste bei hoher Temperatur kleiner sind, sondern auch die Viskosität der Schlacke und damit auch die metallischen Kupferverluste niedriger liegen.

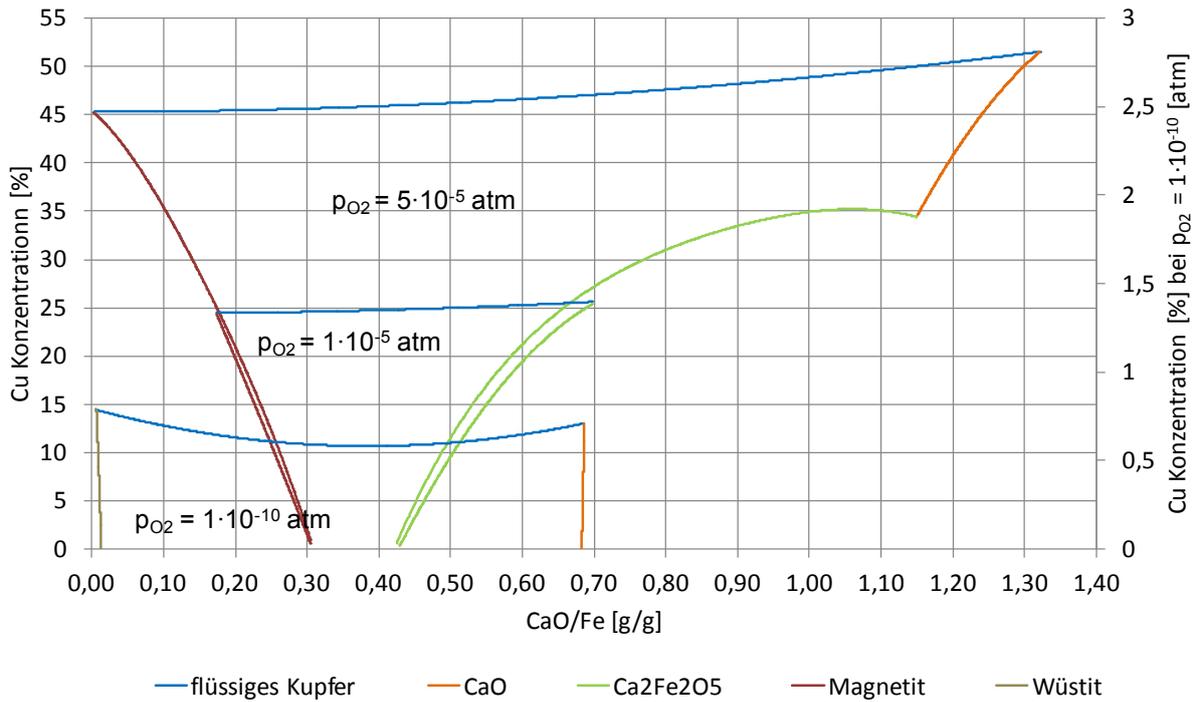


Abbildung 20: Kupferlöslichkeit in einer CF-Schlacke als Funktion von der Zusammensetzung und dem Sauerstoffpotenzial atm bei 1.250 °C,  $Cu_{Konzentration} = Cu / (FeO_x + CaO + Cu_2O) \cdot 100\%$

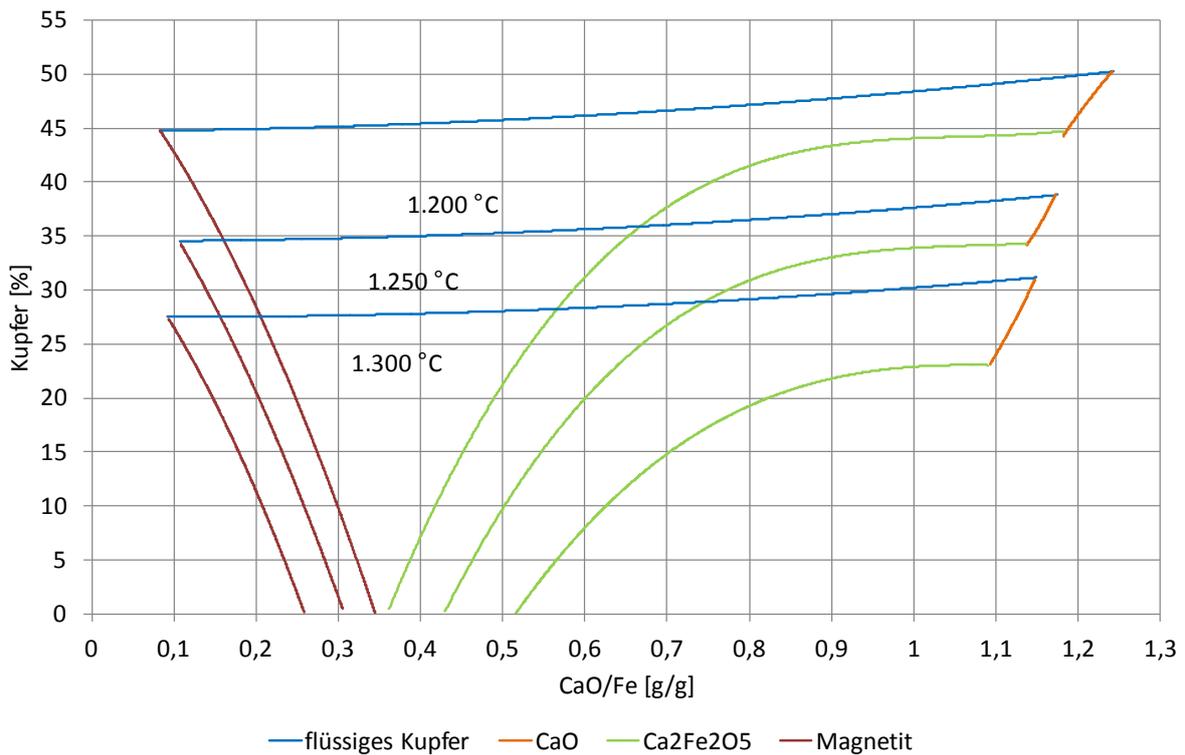


Abbildung 21: Einfluss der Temperatur auf die Kupferlöslichkeit in der CF-Schlacke beim konstanten  $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  atm,  $Cu_{Konzentration} = Cu / (FeO_x + CaO + Cu_2O) \cdot 100 \%$

Zu den negativen Eigenschaften dieses Schlackensystems gehört der Einfluss von  $SiO_2$ . Schon kleine Menge bewirken eine Bildung von Dikalziumsilikat ( $Ca_2SiO_4$ ) und damit die Ausscheidung einer festen Phase (siehe Abbildung 22). Das Eutektikum verschiebt sich bei

5 % SiO<sub>2</sub> von 1.200 °C auf 1.300 °C. Allerdings kann auch die Anwesenheit von Kupfer (definiert durch die  $a_{Cu} = 0,631$ ) den negativen Einfluss von 5 % SiO<sub>2</sub> in dem Intervall von 0,34 bis 0,38 ausgleichen und eine flüssige Schlacke unter 1.200 °C ist möglich. Allerdings bleibt dieses Intervall sehr schmal, was hohe Reinheit und Mischungsgenauigkeit des Schlackenbildners erfordert.

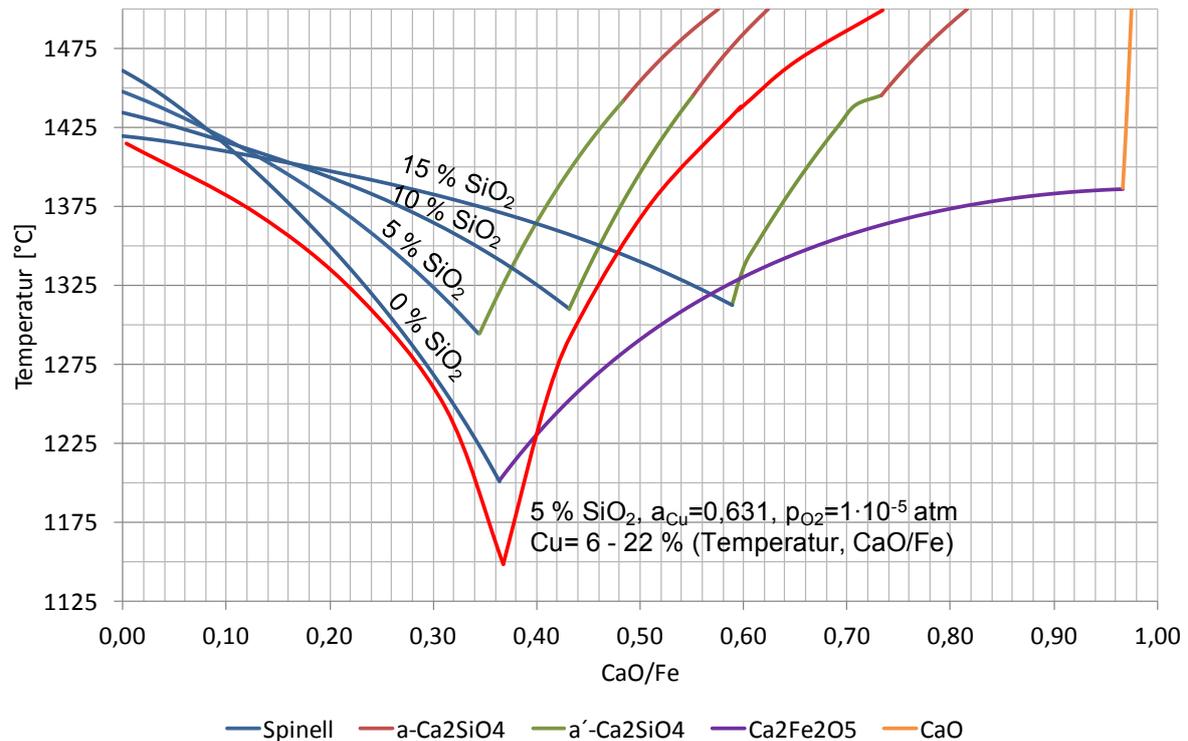


Abbildung 22: Einfluss von SiO<sub>2</sub> ( $SiO_{2,Konzentration} = SiO_2 / (SiO_2 + CaO + Fe) \cdot 100$  %) auf den Liquidusbereich der CF-Schlacken bei  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  atm

Durch die hohe Basizität hat diese Schlacke eine sehr gute Löslichkeit für saure Oxide, während jene für basische (z.B.: PbO) klein ist. Zusätzlich hat dieses Schlackensystem eine geringfügig kleinere Löslichkeit von Cu<sub>2</sub>O (ca. 12 – 16 % Cu) als die fayalitische Schlacke (gemessene Gehalte aus der Praxis). Der 12- bis 16-prozentige Kupferanteil besteht aus ca. 60 % gelösten Kupferoxid und als metallisches Kupfer [17]. Die Viskosität ist im Vergleich zur fayalitischen Schlacken viel geringer, dies verursacht eine Infiltration und damit auch einen erhöhten Feuerfestverschleiß [27].

Diese Art von Schlacken verhindert bei stark oxidierenden Bedingungen (Mitsubishi-Convertिंग) eine Magnetit-Bildung direkt im Düsenbereich und zusätzlich durch die niedrige Viskosität hat sie geringere Tendenz zum Aufschäumen [17].

Das folgende Schlackensystem basiert auf der Kombination von allen drei Oxiden FeO<sub>x</sub>, CaO und SiO<sub>2</sub>. Dieses Schlackensystem kombiniert in gewisser Weise die Eigenschaften der bis jetzt beschriebenen.

### 5.1.3 CFS-Schlacken

In Abbildung 23 ist die Liquidusoberfläche bei einem Sauerstoffpotenzial ( $5 \cdot 10^{-5}$  atm), sowie im Raffinationsschritt zu erwarten ist, dargestellt. Die entsprechenden Phasen mit ihren Schmelzpunkten sind in der Tabelle 9 zusammengefasst. Die Isothermen zeigen Bereiche, in denen die Liquidustemperatur am geringsten ist und damit die möglichen Bereiche der Schlackenzusammensetzung eingrenzen. Auf der Achse CaO-Fe ist auch das Gebiet der CF-Schlacken gut erkennbar, während die niedrigen Schmelztemperaturen im fayalitischen Bereich (Fe-SiO<sub>2</sub> Achse) nicht sichtbar sind, weil die Berechnung bei hohem Sauerstoffpotenzial durchgeführt wurde, somit scheidet sich als erste Phase der Magnetit aus.

Tabelle 9: Schmelztemperaturen von Primärphasen im System CaO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> [26]

Phase	Bezeichnung	Schmelztemperatur °C
SiO <sub>2</sub> (S4)	Tridymit	1.723
(Fe,Mg,Ca)SiO <sub>3</sub>	Kalziumsilikat (Wolastonite)	1.190
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s2),(s3)	Dikalziumsilikat	-
2(Fe, Ca) SiO <sub>2</sub>	Dikalziumsilikat (Olivin)	2.017
Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	Trikalziumsilikat (Rankinit)	1.463
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s2)	Magnetit (Spinell)	1.550
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	Dikalziumferrit	1.477
CaO(s)	Kalk	2.899

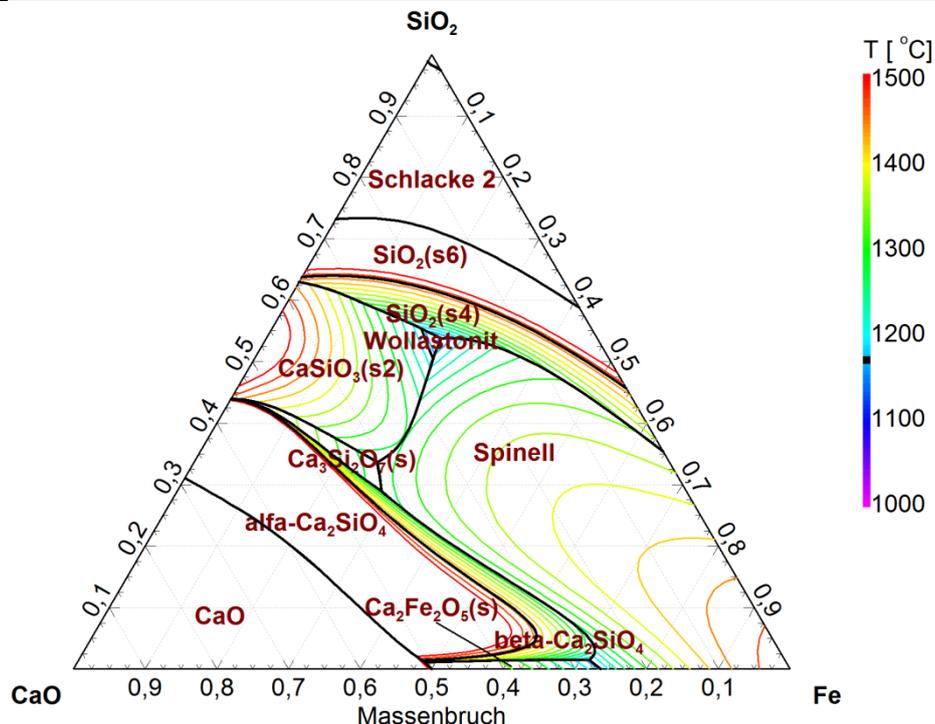


Abbildung 23: Dreistoffsystem System FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> bei einem  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  atm

In Abbildung 24 ist der Einfluss des Sauerstoffpotenzials auf die Liquidustemperatur dargestellt. Ähnlich wie bei der FS-Schlacke, verringern steigende Potenzial den Flüssigbereich der Schlacke. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass das Liquidusgebiet der

Schlacke bei höherer Temperatur (1.250 °C) liegt und nur einen kleinen Bereich umfasst. Bei diesen Berechnungen wurde noch kein Einfluss von Kupferoxid berücksichtigt. Die rote Linie in der Abbildung 24 stellt die Abhängigkeit von 30 % Cu in der Schlacke dar. Erst dadurch wird ein großes Flüssigkeitsgebiet gebildet, das den möglichen Einsatz der Schlacke stark vergrößert. Mit dieser Untersuchung ist auch der erste Schritt der möglichen Zusammensetzungen der Schlacke eingegrenzt.

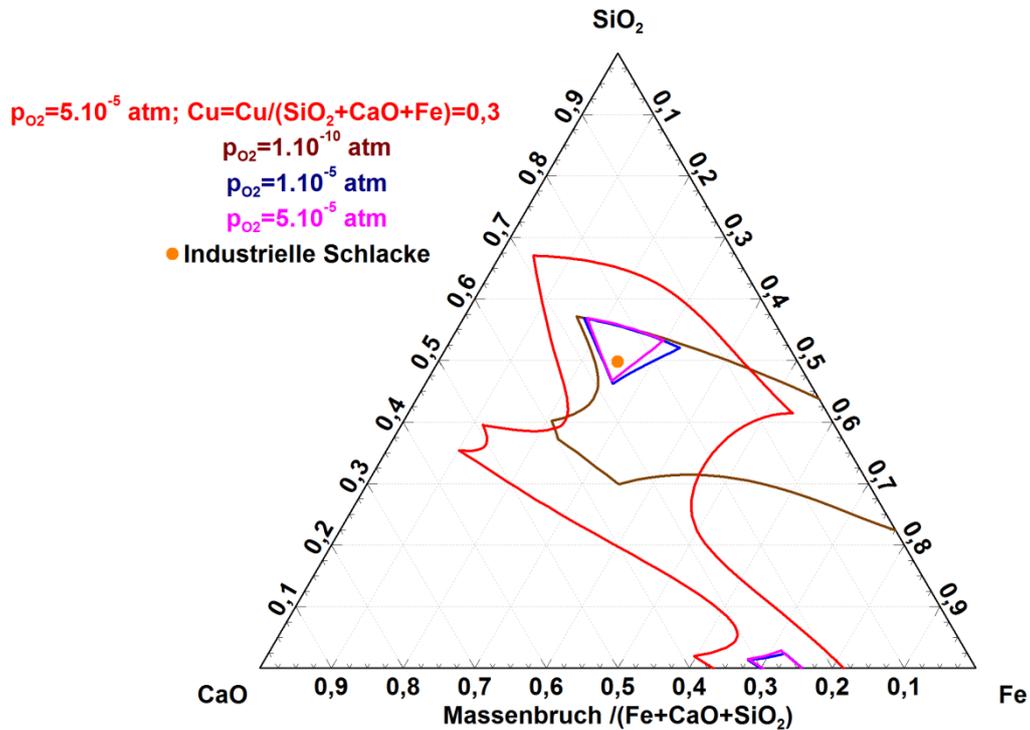


Abbildung 24: Flüssigkeitsbereich der Schlacke bei 1.250 °C und unterschiedlichen Sauerstoffpotenzialen

In der Abbildung 25 ist der Einfluss der Temperatur unter konstantem Sauerstoffpotenzial dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur um bereits 100 °C von 1.200 auf 1.300 °C vergrößert den Schmelzbereich der Schlacke deutlich. Wenn auch die 30 % Kupfer bei 1.300 °C berücksichtigt werden, entsteht eine große geschlossene Fläche, welche mögliche Schlackenzusammensetzung zusätzlich erweitert.

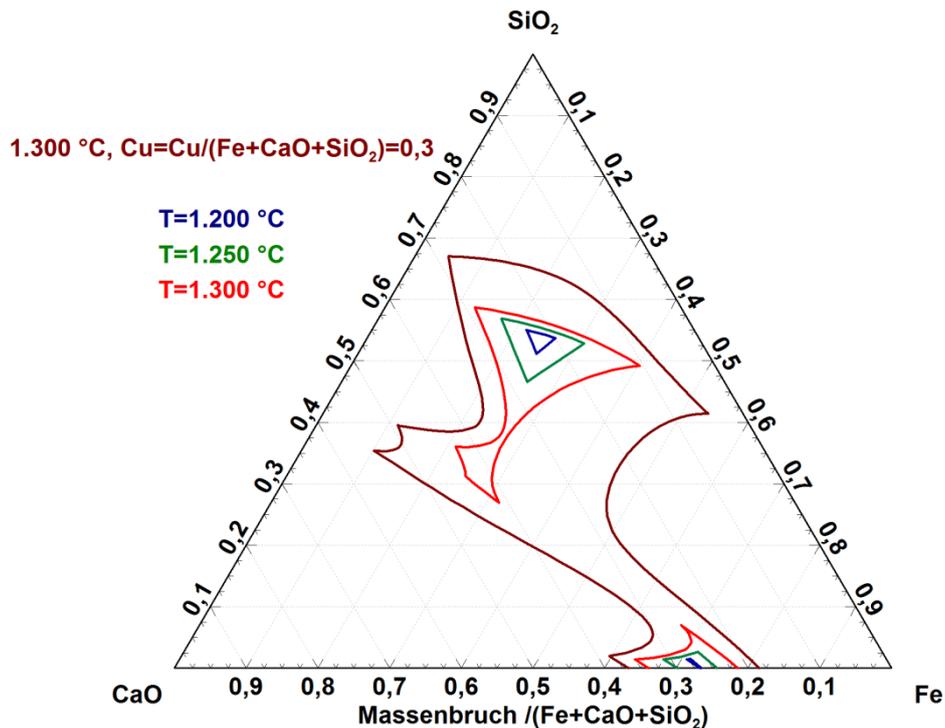


Abbildung 25: Flüssigkeitsbereich der Schlacke beim konstanten Sauerstoffpotenzial  $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  atm und unterschiedlichen Temperaturen

In der Abbildung 26 und Abbildung 27 ist der Einfluss des Sauerstoffpotenzials, der Temperatur und des  $CaO/SiO_2$ -Verhältnisses auf die Kupferverluste ausgewertet. Dabei wurde der Eisengehalt als konstant bei 27 % definiert. Bei diesem Gehalt wird das Gebiet mit der niedrigsten Schmelztemperaturen erreicht und gleichzeitig ist die notwendige Menge an zugesetztem Eisen minimiert, um auch die wirtschaftliche Seite der eingesetzten Schlackenbildner zu berücksichtigen. Aus diesen Gründen sind die 27 % Eisen als optimal anzusehen.

In der Abbildung 26 ist den Einfluss vom Sauerstoffpotenzial auf die Kupferverluste zu erkennen (blaue Linie). Mit steigendem Kupfergehalt in der Schlacke vergrößert sich der Schlackenbereich signifikant. Dieser Zusammenhang kann bei der Einstellung der Schlacken-Basizität genutzt werden. Zum Beispiel wird bei hohem  $CaO/SiO_2$ -Verhältnis von 1,6 mehr Arsen und Antimon verschlackt (saure Oxide) und weniger Blei (basischer Oxid), während beim niedrigen Werten von 0,4 das Blei besser aufgenommen wird als As oder Sb.

Wenn aber die Schlacke zu Schlackereinigung (Reduktion der Schlacke im Elektrofen) geschickt wird, muss das  $CaO/SiO_2$ -Verhältnis in Bereich von 0,6 bis 0,7 liegen, um eine Ausscheidung fester Phasen ( $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3SiO_4$ ,  $SiO_2$ ) durch den immer geringeren Kupfergehalt und damit kleineren flüssigen Schlackenbereich zu vermeiden.

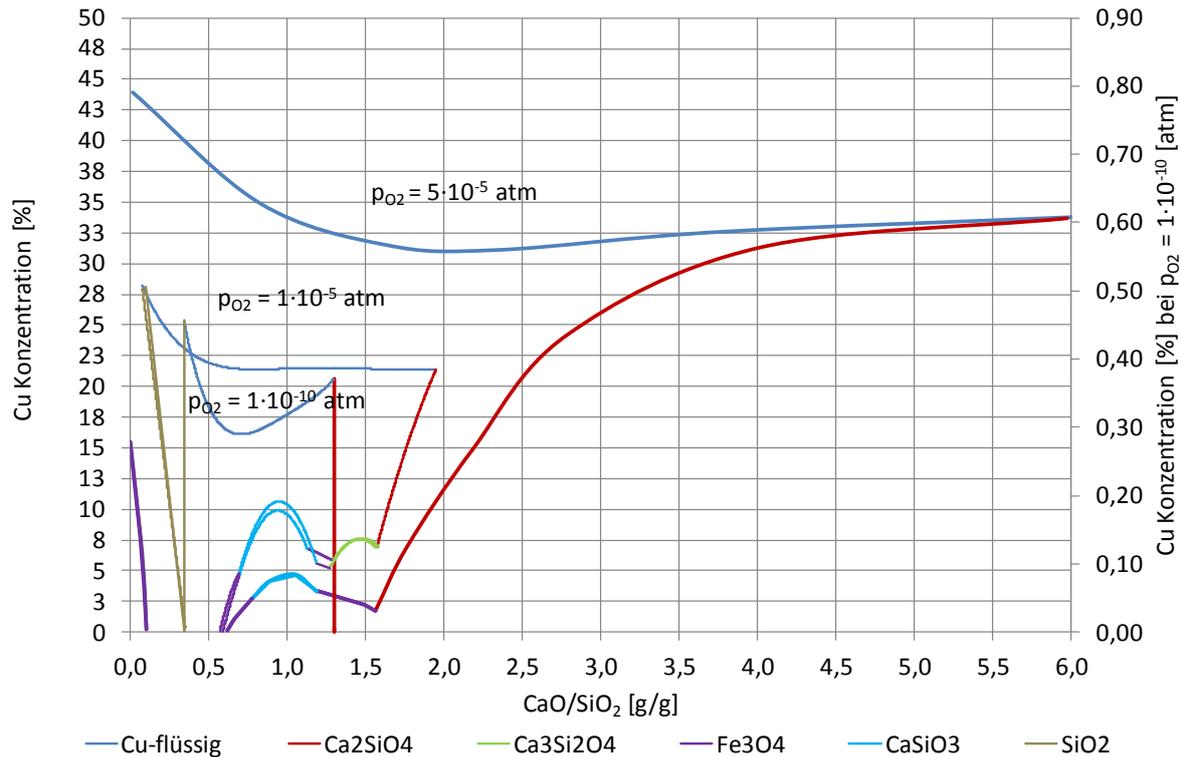


Abbildung 26: Liquidusbereich unter Einfluss vom Kupfer bei konstanter Temperatur von 1.250 °C und konstantem Fe-Gehalt von 27 %,  $Cu = Cu / (FeO_x + CaO + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100$ ,  $Fe = Fe / (CaO + SiO_2 + Fe) \cdot 100$  %

Die Abbildung 27 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die thermodynamische Kupferlöslichkeit. Mit steigenden Werten sinkt die Löslichkeit des Kupfers. Dieses Verhalten kann an folgendem Beispiel erklärt werden:

Schlacke mit einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 2 bei  $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  atm und einer Temperatur von 1.300 °C, die in Gleichgewicht mit Kupfer steht, löst zirka 25 % Kupfer auf. Sinkt die Temperatur, steigt die Kupferlöslichkeit. Dadurch hat die Schlacke die Tendenz, mehr Kupfer bzw. Kupferoxid (wenn es vorhanden ist) in sich aufzunehmen, und bleibt in flüssigen Zustand. Wenn aber die Schlacke von der Metallschmelze entfernt wird und um 100 °C abgekühlt, so kommt es zu Ausscheidungen von Dikalziumsilikat (vergleiche die Flächenverschiebung bei 1.300 und 1.200 °C).

Es muss bemerkt werden, dass es hier bei diesen Interpretationen um eine idealisierte Vorstellung handelt, die nur auf thermodynamischen Zusammenhängen beruhen und nicht die kinetischen Aspekte berücksichtigen. Deshalb könnten die Vorgänge im realen System durch unterschiedliche Einflüsse anders ausfallen.

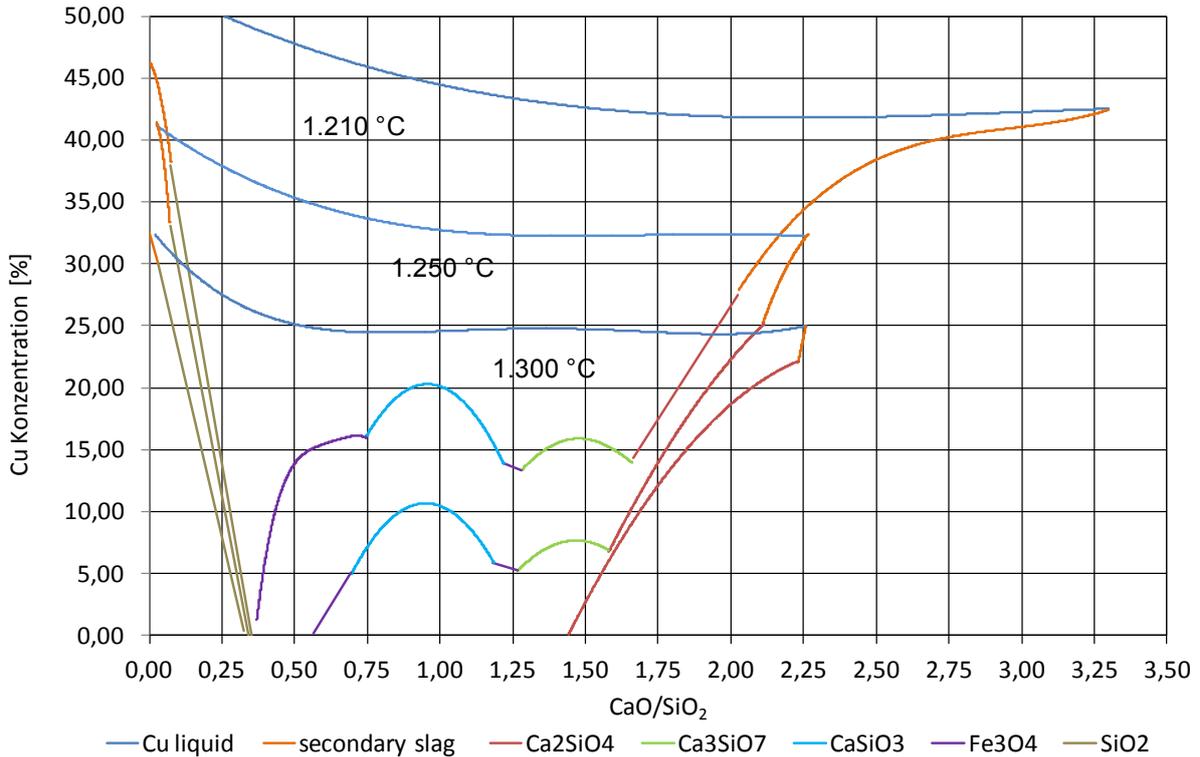


Abbildung 27: Liquidusbereich unter Einfluss von Kupfer bei konstantem  $p_{O_2}=2,5 \cdot 10^{-5}$  atm und konstantem Fe-Gehalt von 27 %,  $Cu = Cu / (FeO_x + CaO + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100$ ,  $Fe = Fe / (CaO + SiO_2 + Fe) \cdot 100$

Die nachberechneten Kupferverluste zeigen im Vergleich zu den realen Messungen (siehe Abbildung 28) vergleichbare Ergebnisse. Der MgO-Gehalt wurde nicht bei den Berechnungen berücksichtigt. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass der größte Einfluss auf die Kupferkonzentration in der Schlacke, das Sauerstoffpotenzial und die Temperatur haben.

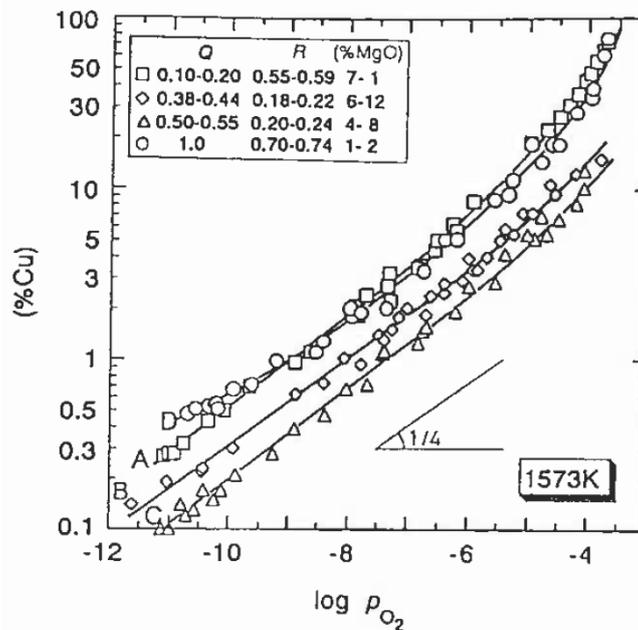


Abbildung 28: Kupferlöslichkeit in einer Schlacke als Funktion der Schlacken-Zusammensetzung ( $Q = CaO / (CaO + SiO_2)$ ,  $R = FeO_n / (FeO_n + CaO + SiO_2)$ ) [28]

Anhand der durchgeführten Berechnungen, konnten die wichtigsten Eigenschaften wie Schmelzbereich, Kupferlöslichkeit und die Abscheidung der primären Phase für konventionelle Schlacken untersucht werden und die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur, Zusammensetzung und dem Sauerstoffpotenzial dargestellt werden.

Die sauren fayalitischen Schlacken zeigen gute Eigenschaften unter reduzierenden Bedingungen, wo Fayalit als stabile Phase auftritt. Diese Verbindung zeichnet sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt aus, was einen wichtigen Punkt in der Einsetzbarkeit einer Schlacke darstellt. Allerdings erhöht sich die Liquidustemperatur mit steigenden Sauerstoffpotenzial signifikant und abhängig von dem  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ -Verhältnis kann es zu Magnetit- oder Tridymit-Ausscheidung kommen. Diese ist zusätzlich von dem Kupfergehalt in der Schlacke abhängig.

Die CF-Schlacken zeichnen sich durch eine hohe Löslichkeit von Magnetit aus und bilden auch bei hohem Sauerstoffpotenzial ( $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ ) und  $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$  eine flüssige Phase. Allerdings, ist dieses Gebiet sehr stark vom  $\text{CaO}/\text{Fe}$ -Verhältnis abhängig und wird auch durch Verunreinigung wie  $\text{SiO}_2$  beeinflusst. Das bedeutet, es kann zu einer festen Phasenausscheidung von Magnetit (links von Eutektikum), Dikalziumferit (rechts von Eutektikum) bzw. Dikalziumsilikat (wenn  $\text{SiO}_2$  anwesend ist) kommen. Wenn aber die Schlacke im Gleichgewicht mit einer Kupferschmelze liegt, beeinflusst das gelöste Kupferoxid das Arbeitsgebiet der Schlacke.

Das CFS-Schlackensystem kombiniert in gewisser Hinsicht die Eigenschaften von beiden Systemen (fayalitischen Schlacken und CF-Schlacken). Dabei werden die ausgeprägten negativen Eigenschaften wie hohe Korrosionsfähigkeit von den CF-Schlacken, Ausscheidung von Magnetit unter hohem Sauerstoffpotenzial bei den fayalitischen Schlacken, selektive Raffinationseigenschaften der beiden Schlackensysteme beeinträchtigen.

Aus den modellierten Kupferverlusten der drei Schlackensysteme kann festgestellt werden (siehe Abbildung 53), dass mit steigenden  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ - und sinkenden  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis beim konstanten Sauerstoffpotenzial und Temperatur die Kupferkonzentration in der Schlacke steigen werden. Dieser Trend wurde auch in Labor-Messungen beobachtet (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52 im Kapitel 6.3.1.1). Eine ähnliche Abhängigkeit wird in der Studie [29] beschrieben, allerdings konnten auch gewisse Diskrepanzen im Vergleich zu Literatur [30] festgestellt werden, die ähnliche bis geringere Kupferverluste in einer CFS-Schlacke im Vergleich zu CF-Schlacke vorhergesagt hat.

In dem folgendem Kapitel werden die möglichen salzbasierenden Schlacken in einem Anodenofen diskutiert.

## 5.2 Salzschlacken

Der Einsatz von Salzschlacken kommt ursprünglich aus der Blei-Industrie bzw. aus dem Recycling von Aluminiumreststoffen. Salzschlacken auf Basis von  $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaOH}$  werden z.B. in der Entfernung von As, Sb und Sn aus dem Werksblei verwendet (Harris-Verfahren). Andere Aufgabe haben die Salzschlacken in der Raffination von Aluminiumreststoffen. Beispielsweise entstehen Krätze durch die Oxidation von Aluminium und schließt große Mengen an metallischem Aluminium in einer Aluminiumoxidschicht ein. Diese Schicht wird mittels der Salzschlacke ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ) aufgelöst und das metallische Aluminium sammelt sich im Herd des Ofens [57].

In der Kupfermetallurgie ist der Einsatz von Salzschlacken durch die viel höhere Temperatur erschwert, weil sie zum Teil verdampfen können und das feuerfeste Material viel stärker als die konventionellen Schlackenbildner angreifen.

Zu den bekannten Salzen, welche im Kupferbereich untersucht wurden, gehörten z.B.:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCl-Cu}_2\text{O}$  oder Borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) [37]. Sie wurden zur Entfernung von Pb, As, Sb und Sn aus der Kupferschmelze eingesetzt. Die Salzschlacken zeichnen sich im Vergleich zu konventionellen durch weitere spezifische Eigenschaften aus [36]:

- Niedriger Schmelzpunkt.
- Durch die relativ höhere Prozesstemperatur in der Kupfermetallurgie, im Vergleich zu Pb- bzw. Al-Metallurgie, weisen sie entsprechend niedrigere Viskosität auf.
- Hohe Löslichkeit für unterschiedliche Oxide, nicht nur von begleitenden Elementen, sondern auch von Oxiden, die ein Bestandteil der feuerfesten Ausmauerung sind.
- Die Deponierung von Salzschlacken ist in vielen Ländern verboten, auf Grund der möglichen Umweltschäden, die durch die wasserlöslichen Bestandteile der Schlacke entstehen können.

Die beschriebenen Unterschiede tragen dazu bei, dass bei den Salzschlacken ein höherer Verschleiß des feuerfesten Materials erwartet werden kann. Darüber hinaus muss die Aufbereitung restlos gewährleistet sein, um sie überhaupt einsetzen zu können. Deshalb sind vor dem Einführen neuer Schlacken in die Praxis, folgende Punkte zu untersuchen [16]:

- Verschlackungsmechanismus der Schlacke
- Raffinationswirkung (quantitativ, qualitativ)
- Schmelzbereich der Hauptschlackenkomponenten
- Verdampfung oder Zersetzung der Schlackenbildner
- Kupferverluste
- Interaktion zwischen Feuerfest und der Schlacke
- Aufbereitung oder Verwendung der anfallenden Schlacken

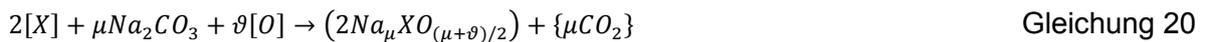
Der Verschlackungsmechanismus sollte die Interaktion zwischen der zu verschlackenden Komponente (z.B: Arsenoxid) und der Schlacke ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) klarstellen, um die besten Bedingungen zur Verschlackung zu gewährleisten, nämlich die Schlacken-Zusammensetzung, Temperatur und Sauerstoffpotenzial [31].

Wie effektiv die Schlacke gewisse Oxide in sich aufnimmt, ist durch den Verteilungskoeffizienten der Schlacke bestimmt. Je höher er ist, desto besser wird ein Element in die Schlacke aufgenommen [16].

Im nächsten Kapitel wird auf einige Schlackensysteme näher eingegangen.

### 5.2.1 Salzschlacke basierend auf $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Der Einsatz von Natriumkarbonat bzw. natriumhaltigen Schlackenbildnern ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) kommt ursprünglich aus der Bleiindustrie, wo die Raffination von Werksblei (Harris-Prozess) mit diesen Salzschnmelzen durchgeführt wird. Dabei wird Arsen, Antimon und Zinn nach folgender Reaktion verschlackt (siehe Gleichung 20) [31].



In der Studie [31] wurde festgestellt, dass das Arsen als  $\text{As}^{5+}$  unter niedrigem und hohem Sauerstoffgehalt im Kupfer ( $[\text{O}]\text{Cu}$ ), während Antimon als  $\text{Sb}^{3+}$  bei geringem und als  $\text{Sb}^{5+}$  bei hohem  $[\text{O}]\text{Cu}$  existiert. Dies wird durch Literaturstelle bestätigt [32].

Nach [32] beginnt die Verschlackung des Antimons bei einer Konzentration von 0,05 %  $[\text{O}]\text{Cu}$ , die intensivste Verschlackung findet oberhalb 0,1 % und höher statt. Eine Konzentration von 10 ppm Sb ist bei 0,6 bis 0,8 %  $[\text{O}]\text{Cu}$  zu erreichen [32].

Zum Vergleich beginnt die Oxidation des Arsens schon bei 0,01%  $[\text{O}]\text{Cu}$  und eine Konzentration von 10 ppm unter 0,05 %  $[\text{O}]\text{Cu}$  kann erreicht werden (siehe Abbildung 29) Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Antimonverschlackung erst beginnt, wenn der Arsengehalt in der Schmelze niedrige Konzentrationen erreicht [31].

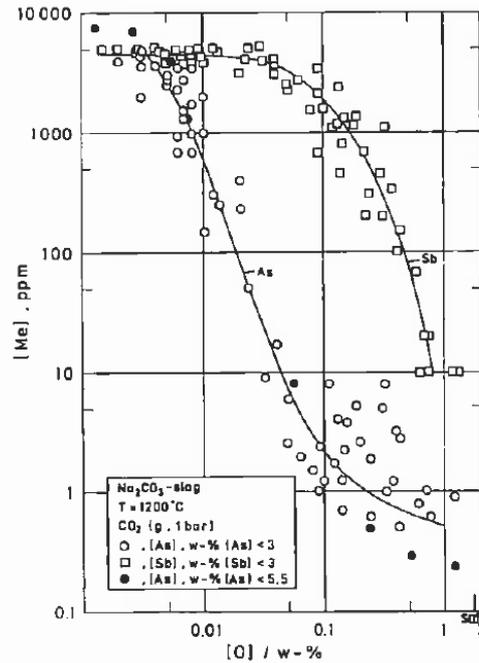


Abbildung 29: Gleichgewichtskonzentration von As und Sb im Kupfer unter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schlacke und  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre 1 bar [32]

Ab einem Wert von 0,4 %  $[\text{O}]\text{Cu}$  ist die Geschwindigkeit der Verschlackung von Sb und As am intensivsten. Der geschwindigkeitbestimmende Schritt ist der Transport des Elements und des Sauerstoffs zu der Phasengrenze zwischen Metall und Schlacke. Dabei ist der Abbau des Arsens immer schneller und vollständiger im Vergleich zum Antimon. Diese Aussagen betätigen die Literaturangaben [33] und [32].

In [32] wurden die Experimente unter reiner  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre extrem niedrige Kupferverluste erzielt (siehe Abbildung 30). Weitere Untersuchungen [34] haben unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ähnlich niedrige Kupferverluste erreicht, allerdings wurden in den industriellen Versuchen Kupfergehalte in der Schlacke von über 20 % gemessen.

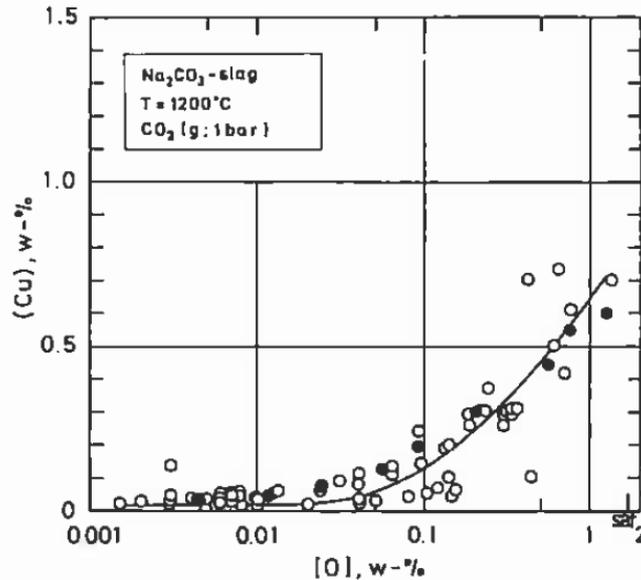


Abbildung 30: Löslichkeit von Cu in der reinen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schlacke, mit und ohne As und Sb in der Schlacke unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre [32]

Um diese Diskrepanzen zu klären, erfolgte die Berechnung des Phasendiagrammes zwischen Cu-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> bei 1.200 °C. Eine Mischung aus 10 % Na<sub>2</sub>O und 90 % Cu wurde angenommen. Zusätzlich erfolgte die Eintragung des Kupfergehaltes in der Schlacke für sechs unterschiedliche Partialdrücke von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 31). In der Abbildung sind fünf voneinander getrennten Gebiete dargestellt, die je nach CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Potenzial unersichtliche Phasengebiete repräsentieren.

Wie zu erkennen ist, sind die berechneten Kupferverluste stark vom Sauerstoff- und CO<sub>2</sub>-Potenzial abhängig. Sie nehmen mit steigendem Sauerstoffpotenzial zu und sinken mit zunehmenden CO<sub>2</sub>-Potenzial. Ab einem bestimmten CO<sub>2</sub>-Potenzial (zirka  $1 \cdot 10^{-4}$  atm) wird das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und metallisches Kupfer als stabile Phasen erkannt, was theoretisch zu keinen Kupferverlusten führen sollte. Unterhalb von diesem CO<sub>2</sub>-Potenzial ist eine Schlacke basierend auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O und Cu<sub>2</sub>O stabil. Gerade dieses Cu<sub>2</sub>O stellt die Kupferverluste dar. Das bedeutet, je stabiler der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist, desto geringere Kupferverluste können erwartet werden.

In der Realität kommt es zu einer gewissen Zersetzung des Natriumcarbonats und damit steigen auch die Kupferverluste. Das entspricht dem Gebiet, wo eine Schlacke (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + Cu<sub>2</sub>O) und metallisches Kupfer stabil sind.

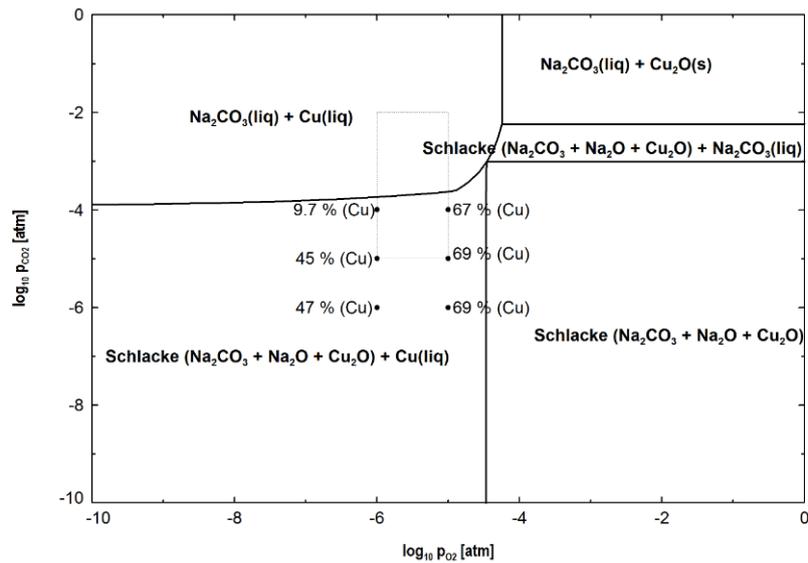
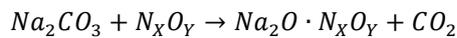


Abbildung 31: Stabilitätsdiagramm von O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Cu-Na<sub>2</sub>O bei 1.200 °C

Wichtiger Aspekt der Zersetzung von Karbonatschlacken ist die Anwesenheit von sauren Oxiden, wie z.B.: SiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diese reagieren mit Karbonat nach der allgemeinen Gleichung 21.



Gleichung 21

Takeda [35] hat gezeigt, dass im System Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O eine zweifache Entmischungslücke existiert (siehe Abbildung 32). Aus der unteren Linie ((Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O)-Cu<sub>2</sub>O) folgt, dass im Gleichgewicht zwei Schlacken mit unterschiedlichen Kupfergehalt vorliegen. Eine Schlacke mit zirka 1 % Cu<sub>2</sub>O und eine hoch kupferoxidhaltige Schlacke (80 % Cu<sub>2</sub>O) und 20 % Na<sub>2</sub>X. Zusätzlich hat er die Kupferverluste abhängig vom Sauerstoffpotenzial und Soda Verhältnis (nNa<sub>2</sub>X/nNa<sub>2</sub>X+nSiO<sub>2</sub>) abgeleitet (siehe Anhang, Abbildung 203).

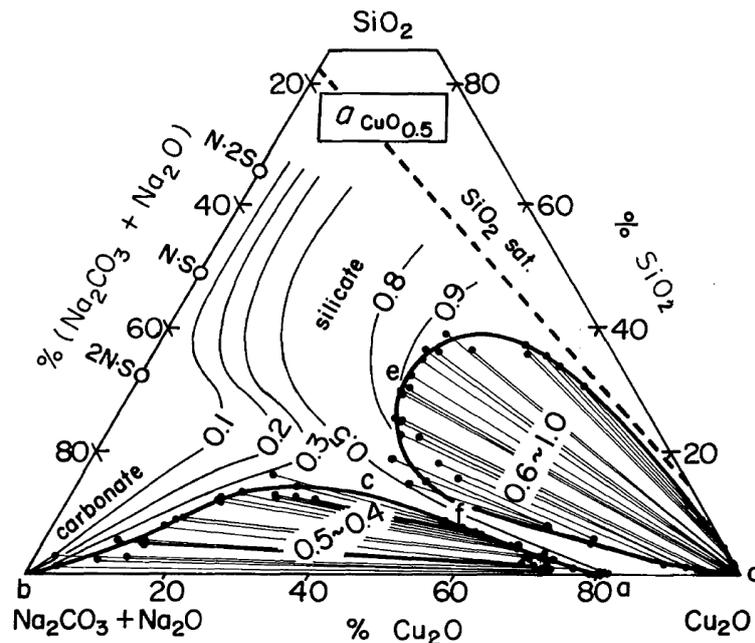


Abbildung 32: Zweifache Entmischungslücke und Aktivität von  $\text{CuO}_{0.5}$  für das System  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$   $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}$  im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer bei 1.523 K [35]

Bekannter Weise sind die Karbonatschlacken äußerst korrosiv gegenüber der feuerfesten Ausmauerung, weil sie niedrigschmelzenden Phasen mit Oxiden der Auskleidung bilden. Zusätzlich zeigen sich in der Praxis relativ hohe Kupferverluste, was mit der Zersetzung des Natriumkarbonats und dem Sauerstoffpotenzial zusammenhängen.

Auf der anderen Seite haben diese Schlacken hohe Raffinationswirkung für As, Sb und Sn. Allerdings besitzen sie fast keine Fähigkeit, Nickel (bzw. Nickeloxid) oder Blei (bzw. Bleioxid) in sich zu lösen. Die Schmelzbereiche dieser Schlackensysteme liegen deutlich unter der Arbeitstemperatur des Anodenofens, was eine gut flüssige Schlacke garantiert. Außer reiner  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schlacke wurden weitere Zusammensetzungen basierend auf Natriumkarbonat,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_3$  mit  $\text{CaO}$ -Zuschlägen untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass der entscheidende Faktor für die As- bzw. Sb-Verschlackung der gelöste Sauerstoff im Kupfer war. Dieser sollte mindestens 0,4 % betragen.

### 5.2.2 Salzschlacke, basierend auf $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Die Salzschlacke, basierend auf  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  mit Zuschlägen an  $\text{CaO}$ , wurde erfolgreich in der Entfernung von As und Sb eingesetzt [33]. Zusätzlich haben die experimentellen Untersuchungen eine hohe Raffinationswirkung auf die Sn-Entfernung nachgewiesen (siehe Kapitel 6.3.3).

Thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass sich die Schlacke teilweise zersetzen kann, wenn der  $\text{SO}_2$ -Partialdruck im Anodenofen zu niedrig ist. Bei einem Verhältnis von

$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4$  von 1:1 und  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  ist immer eine flüssige Schlacke und freies  $\text{CaO}$  im Gleichgewicht. Schlacke 1 ist als ideale Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$  und  $\text{CaO}$  angenommen.

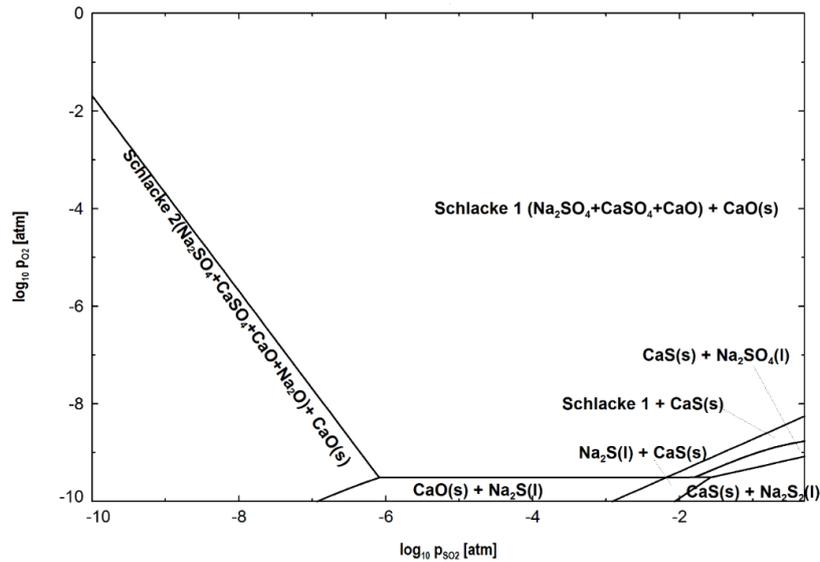


Abbildung 33: Stabilitätsdiagramm des Systems  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2\text{-O}_2$  bei  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{CaSO}_4 = 1:1$

In der Abbildung 34 wurde eine Mischung zwischen  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 1 % As, 1 % Sb und 2 % Sn definiert. Dabei konnte unter stark oxidierenden Bedingungen und einem breiten  $\text{SO}_2$ -Potenzial eine stabile Salzschlacke und die Verbindung zwischen Ca-Na-As-O und Na-Ca-Sb-O nachgewiesen werden.

Sogar Phasen wie  $\text{CaNaAsO}_4$  wurden festgestellt (siehe Literatur [36]). Thermodynamische Daten für die Verbindungen zwischen Sn-Ca-O existieren zwar, sind jedoch nur für niedrigere Temperaturen gültig. Deshalb tritt Sn in der Abbildung 34 lediglich als Zinnoxid auf, was den hohen Einfluss von  $\text{CaO}$  auf die Zinnverschlackung nicht erklärt. Deshalb wird angenommen, dass das Sn stabile Verbindungen zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{SnO}_x$  bei hohen Temperaturen und Sauerstoffpotenzial bilden kann.

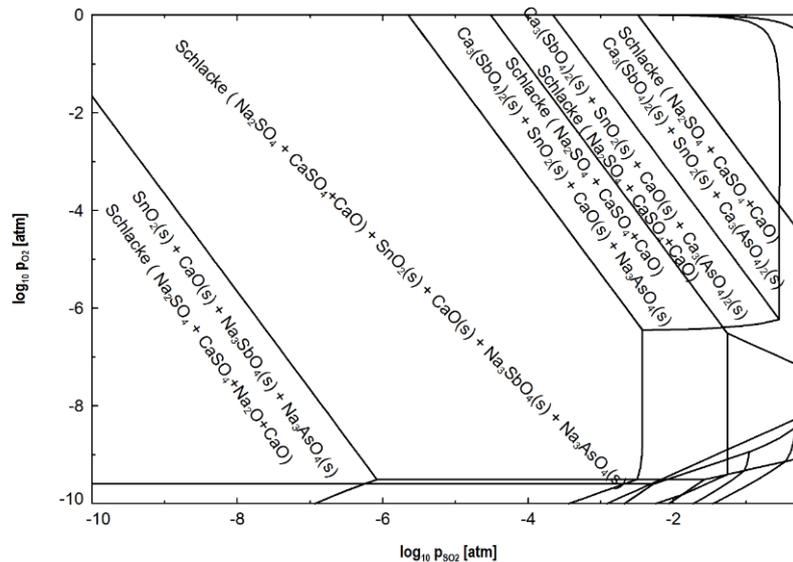


Abbildung 34: Stabilitätsdiagramm As-Sb-Sn-Ca(SO<sub>4</sub>)-Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, 1.200 °C, As/Z (g/g) = 0,01, Sb/Z (g/g) = 0,01, Sn/Z (g/g) = 0,02, Ca(SO<sub>4</sub>)/Z (g/g) = 0,48, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Z (g/g) = 0,48, Z = (As + Sb + Ca(SO<sub>4</sub>) + Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) + Sn)

Der Schmelzbereich der Schlacke hat P. Coursol [36] mit Hilfe eines thermodynamischen Modells berechnet (siehe Abbildung 35). Zum Vergleich wurde eine Berechnung mittels FactSage 6.3 durchgeführt (siehe Abbildung 36). In der Berechnung wurde die Datenbank FT salt-LSUL (liq-Ca, Mg, Na/SO<sub>4</sub>) und eine ideale Löslichkeit des CaO angenommen. Folgende Unterschiede können in beiden Modellen festgestellt werden:

- Der Verlauf der Phasengrenze zwischen festem CaSO<sub>4</sub> und CaO ist in der FactSage-Berechnung stark nach unten verschoben, was eine wesentlich geringe CaO-Löslichkeit bedeutet.
- Die zwei eutektischen Punkte sind stark verschoben, wobei sie in der FactSage-Berechnung näher am Phasendiagramm CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (siehe Abbildung 37) liegen.
- Die Orientierung der Isothermen in CaO-Bereich ist komplett unterschiedlich, was zu einer umgekehrten Aussage der CaO-Löslichkeit in diesem Bereich führt.

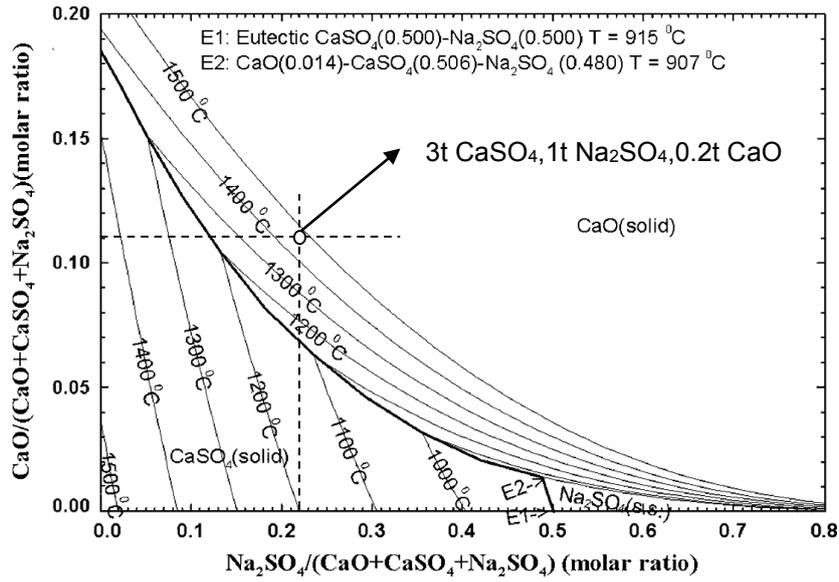


Abbildung 35: Projektion der Liquidus-Oberfläche im System CaO-CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [36]

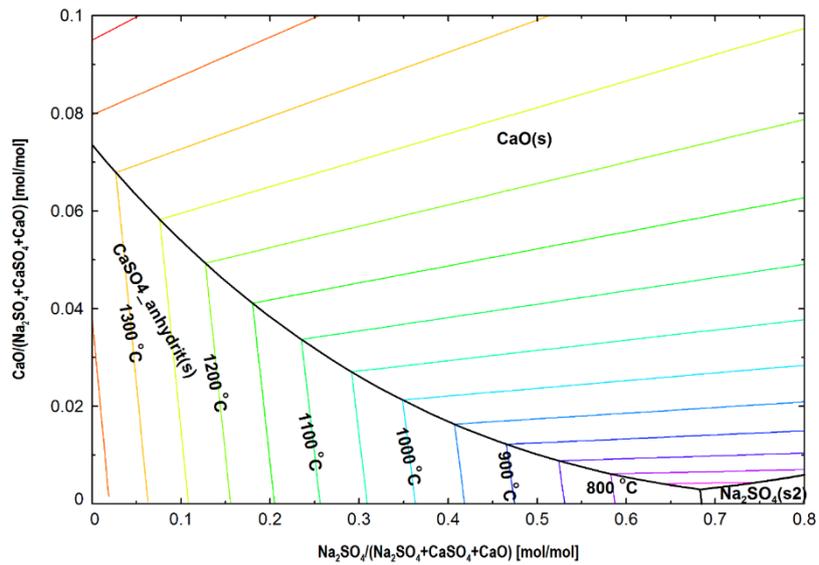
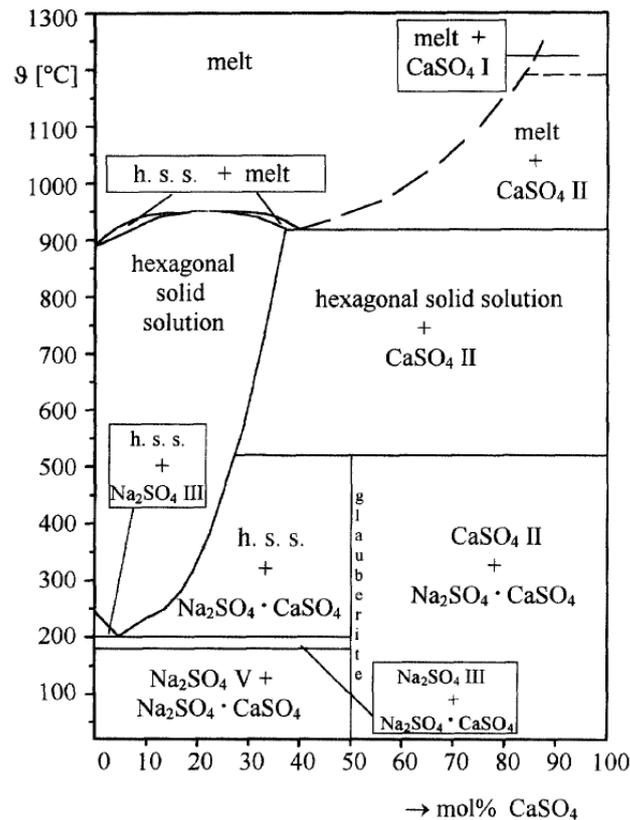


Abbildung 36: Projektion der Liquidus-Oberfläche im System CaO-CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgerechnet mit FactSage

Abbildung 37: Phasendiagramm CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [37]

Zwischen der Abbildung 35 und Abbildung 36 konnten große Unterschiede beobachtet werden. Zusätzlich schreibt P. Coursol [38], dass in der Industrie eine Mischung aus 3 t CaSO<sub>4</sub>, 1 t Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaO von 0,2 – 1,5 t ausprobiert wurde. Jene mit 0,2 t CaO ist in der Abbildung 35 eingezeichnet. Es ist ersichtlich, dass der Schmelzpunkt dieser Schlacke viel höher liegt als die vorhandenen Temperaturen in einem Konverter oder Anodenofen.

Die starke Erhöhung der Viskosität wird durch die Ausscheidung von einer festen Verbindung auf der Basis von Ca<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> begründet. Allerdings deuten alle Berechnungen darauf hin, dass bei solchen Mischungen große Mengen an festem CaO in der Schmelze und Verbindungen auf der Basis von Ca-As-O und Ca-Sb-O im Gleichgewicht sind.

Die Mischung 3 t CaSO<sub>4</sub>, 1 t Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,2 t CaO beinhaltet bei 1.200 °C zirka 2,5 % festes CaO, bei einer Zugabe von 1,5 t CaO bildet sich etwa 25 % als fester Phase aus. Diese Schlacke verursacht schon erhebliche Probleme beim Abschlacken.

Die CaO-Löslichkeit erhöht sich mit steigendem CaSO<sub>4</sub>-Gehalt bis zum Sättigungspunkt. Zusätzlich steigt auch die Verschlackung von Arsen und Antimon mit zunehmendem CaSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verhältnis (siehe Abbildung 38) und Zugabe von CaO (siehe Abbildung 39). Aus der Abbildung 39 ist eine wesentlich geringere Antimonlöslichkeit als beim Arsen ersichtlich. Dies kann durch CaO-Zugabe stark gesteigert werden.

Allerdings muss immer die optimale Menge an zugegebenen CaO nach dem  $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  Verhältnis eingestellt werden, um große Mengen an freien CaO zu vermeiden.

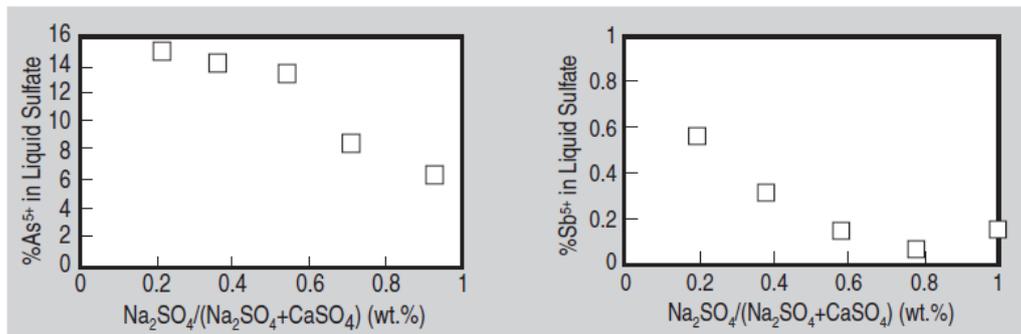


Abbildung 38: Löslichkeit von As (links) und Sb (rechts) in  $\text{CaSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Schlacke bei CaO-Sättigung und 1.200 °C [38]

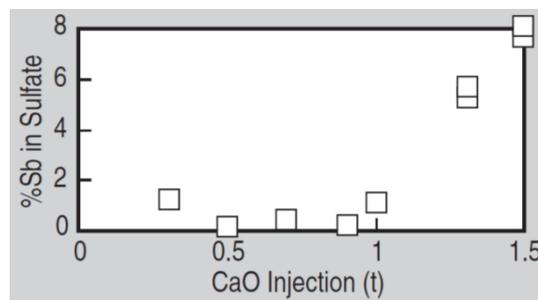


Abbildung 39: Einfluss des CaO auf die Antimonentfernung in die Sulfatschlacke [38]

Die industriellen Versuche zeigten eine Bildung von zwei Schlacken. Eine war reich an Kupferoxid und die zweite bestand hauptsächlich aus den Salzen. Diese Schlacken weisen unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für die Elemente auf [38]. Zum Beispiel nahm die Salzschlacke vor allem das Arsen und Antimon auf, während die oxidischen das Blei löste. Zusätzlich ist in der Salzschlacke fast kein Kupfer vorhanden.

Hinsichtlich der gasförmigen Emissionen wurde eine signifikante Reduktion von  $\text{SO}_2$  im Abgas gemessen, wenn in die Salzschlacke zusätzlich Natriumkarbonat eingeblasen wurde.

Dieses Verhalten wurde durch die Bildung von Natriumsulfat begründet. Der Arsengehalt im Abgas wurde deutlich aufgrund der steigenden Menge an  $\text{CaSO}_4$  und CaO in der Schlacke reduziert.

### 5.2.3 Salzschlacken zu Entfernung von Pb und Sb

Für die Entfernung von Pb und Sb wurden Schlackensysteme auf der Basis von  $\text{CuCl}$ -CaO und  $\text{CuCl}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untersucht (siehe [36], [37]). Der Einsatz dieser Salze erfolgte in der Aluminium- bzw. der Blei-Industrie. Dort wird der hohe Dampfdruck von gebildeten Chloriden (z.B.:  $\text{PbCl}$ ) genutzt, um eine Raffinationswirkung zu erzielen. Die Abbildung 40 zeigt die Verflüchtigung von Blei aus Kupfer mittels  $\text{CuCl}$ . Die Bleiverflüchtigung ist wesentlich größer

als jene von Antimon. Durch die Zugabe von CaO zu CuCl-Schmelze steigt auch die Sb-Entfernung stark (siehe Abbildung 41).

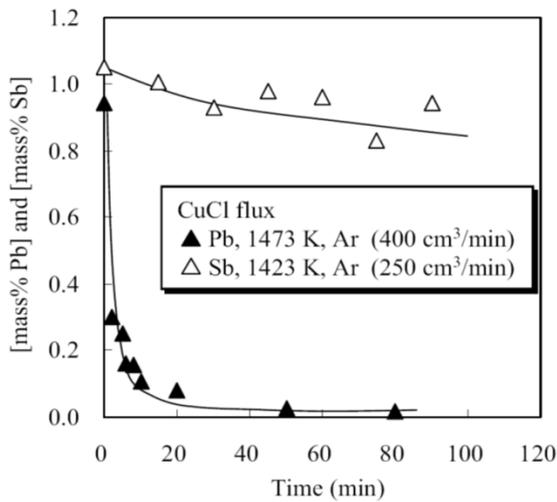


Abbildung 40: Zeitliche Abbau der Pb- und Sb-Konzentration in einer Kupferschmelze unter Einfluss von NaCl [39]

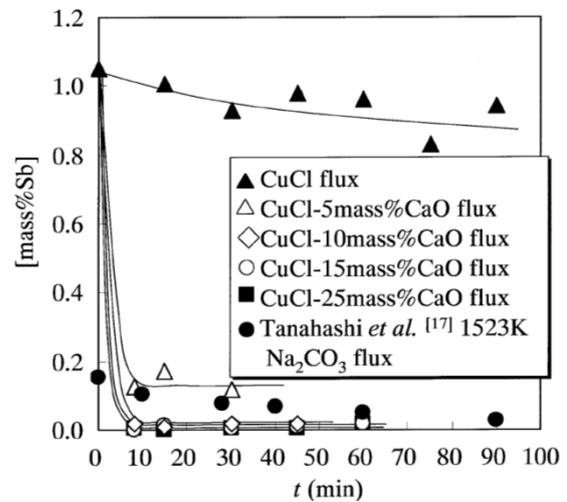


Abbildung 41: Zeitliche Abbau der Sb-Konzentration in einer Kupferschmelze unter Einfluss von drei unterschiedlichen Schlacken-Systemen [40]

## 5.2.4 Möglichkeiten der Nickelentfernung

Nickel gehört zu den Elementen die schwierig aus dem Kupfer zu entfernen sind. Das ist durch die hervorragende Löslichkeit des Nickels (siehe Abbildung 126 im Anhang 14.1) im Kupfer und den ähnlichen Eigenschaft wie Cu bedingt (siehe Abbildung 128 im Anhang 14.1).

Außerdem gehört das Nickeloxid zu den neutralen Oxiden, wodurch der Einfluss der Zusammensetzung von konventioneller Schlacke ( $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ ) nur gering ist [41].

Nichtsdestotrotz ist die Entfernung von Nickel in einer sauren fayalitischen Schlacke geringfügig effektiver als in einer CFS-Schlacke bzw. CF-Schlacke.

Die Studie [42] befasste sich mit der Entfernung von Ni mittels einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung. Kupfer verunreinigt mit Ni (0,1 % Ni) wurde mit diesem Material ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Dabei teilte sich das Eisen, Nickel und Kupfer zwischen den beiden Phasen auf (siehe Abbildung 42).

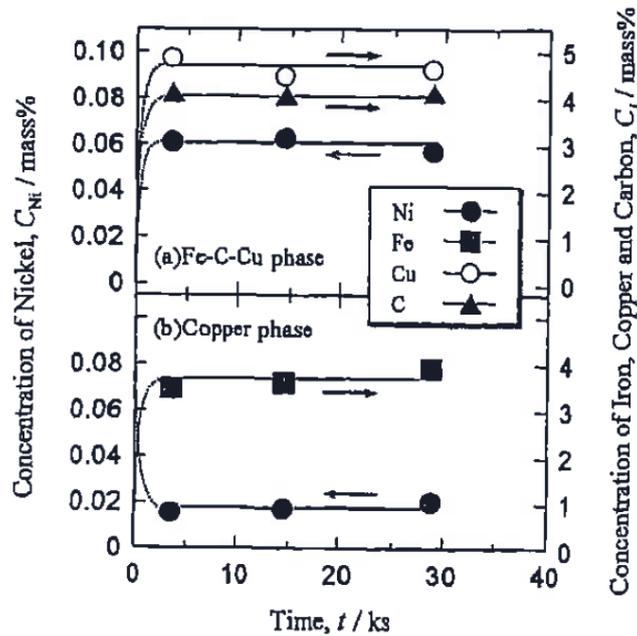


Abbildung 42: Zeitliche Abhängigkeit der Elementverteilung bei 1.473 K zwischen den beiden Phasen [42]

Diese Art der Nickelentfernung ist aus ökonomischen Sicht sehr umstritten, da das Verhältnis zwischen den beiden Phasen (Eisen-Kohlenstoff/Kupfernickel-Legierung) bei 2 liegen muss, um 100 ppm Ni im Kupfer zu erreichen. Das erfordert einen sehr großen energetischen Aufwand und es entstehen große Mengen an Eisen-Kohlenstoff-Kupfer-Legierungen, die weiter verarbeitet werden müssen (siehe rechten Achse in der Abbildung 43).

Außerdem muss eine zusätzliche Entfernung vom gelösten Eisen im Kupfer erfolgen, dies erfordert eine weitere Oxidation, die eine zusätzliche Schlacke generiert und damit auch Kupferverluste verursacht.

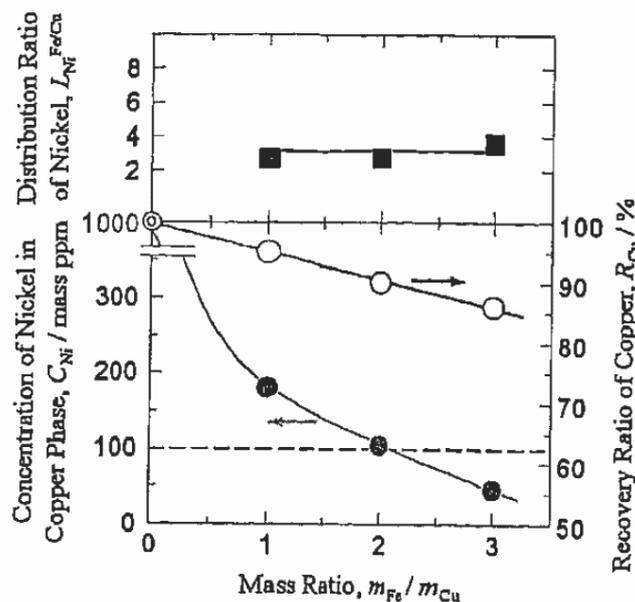


Abbildung 43: Abhängigkeit der Ni-Konzentration im Kupfer mit steigendem Fe/Cu-Verhältnis [42]

Einen besseren Ansatz aus der Bleientfernung der durchaus einen Effekt auf die Nickelentfernung zeigen könnte, bietet ein US-Patent aus dem Jahr 1982 [43]. Es handelt sich um eine fayalitische Schlacke, die mit  $B_2O_3$  (< 10 %) und  $P_2O_5$  (< 30 %) versetzt ist. Bei einem bestimmten Verhältnis von  $Fe_2O_3/SiO_2$  (0,4 – 0,8) liegt ein hoher Verteilungskoeffizient von Blei vor. Zum Beispiel wird ohne  $P_2O_5$  ein Verteilungskoeffizient von Blei zwischen 100 – 150 erreicht, während dieser bei der Zugabe von 10 – 12 %  $P_2O_5$  bis zu 400 steigt. Weil das Verhalten von Blei und Nickel in bestimmten Schlackensysteme sehr ähnlich ist, könnte dieser Ansatz auch im Falle des Nickels eine effektive Verschlackung erreichen.

Boroxid reagiert mit vielen unterschiedlichen Oxiden zu Boraten. So bildet auch das Nickeloxid ein stabiles Nickelborat ( $3NiO \cdot B_2O_3$ ). Dies wurde in einer Mischung aus  $B_2O_3$  und  $Cu_2O$ , die unter Lufteinfluss in einem Tiegel aus Nickel bei 1.100 °C reagierte, nachgewiesen [44].

Auch in dieser Studie konnte der Einfluss von  $B_2O_3$  auf die Entfernung von Nickel gemessen werden.

### 5.2.5 Selen- und Tellurentfernung mittels einer Salzschlacke

Selen und Tellur gehören auch zu Elementen, die aus der Kupferschmelze nur geringfügig entfernt werden können. Deshalb ist es wichtig, die Raffinationsmöglichkeiten dieser Elemente zu erforschen. Tandon [24] untersuchte zur Entfernung von Se und Te Schlackensysteme, welche auf  $Na_2O-B_2O_3$ ,  $Na_2O-B_2O_3-CaO$  und  $Na_2O-B_2O_3-CaO-CaF_2$  basieren.

Das Reaktionsverhalten des Selen und Tellurs wird mit der allgemeinen Gleichung 19 beschrieben. Die Verschlackung sollte bei reduzierenden Bedingungen und hoher Aktivität des  $Na_2O$  steigen, was auch die Experimente aus [24] bestätigen. Der Verteilungskoeffizient des Selen nimmt laut [24] von 0,4 auf 2,9 zu, beim Erhöhen der Basizität ( $Na_2O/B_2O_3$ ) von 0,527 auf 0,864 und einer Kupferlegierung mit 0,446 % Selen. Das ist aber noch nicht ausreichend, um eine wirtschaftliche Entfernung im großen Maßstab zu gewährleisten. Eine Beimischung von 50 %  $CaO$  verdoppelte den Verteilungskoeffizienten (siehe Abbildung 44).

Einen maximalen Verteilungskoeffizienten von 10,6 ergibt sich bei einer Mischung von 37,1 %  $B_2O_3$ , 18,5 %  $Na_2CO_3$ , 27,8 %  $CaO$  und 16,6 %  $CaF_2$ . Bei dieser Zusammensetzung erfolgte die Se-Raffination von 0,21 % auf 2 ppm. Dabei fand die Zugabe von zirka 0,11 Tonnen des Schlackenbildners auf 1 Tonne Kupferlegierung statt [24].

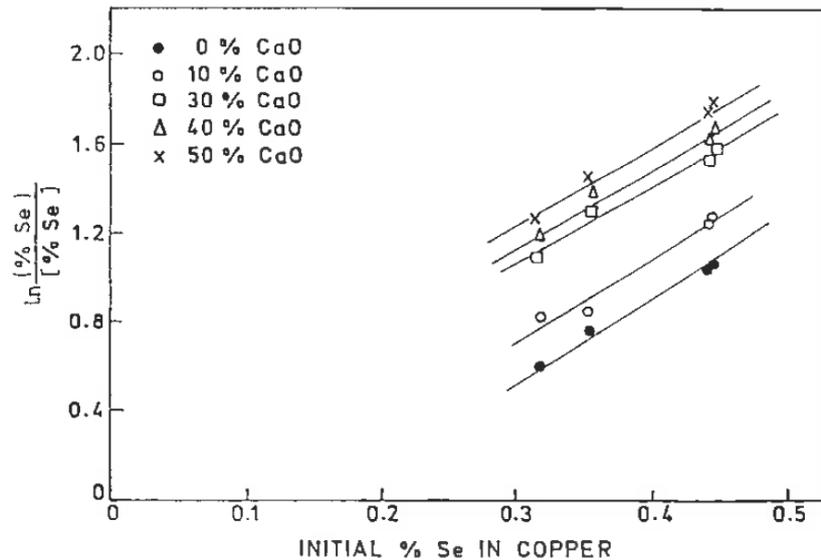


Abbildung 44: Verteilungskoeffizienten des Se als Funktion der Anfangskonzentration des Se im Cu unter CaO-Beimischung [24]

Ähnliche Versuche zur Tellurentfernung unter reduzierenden Bedingungen zeigt Abbildung 45. Hier konnten gleiche Zusammenhänge wie bei der Selenentfernung beobachtet (positiver Einfluss des CaO) werden.

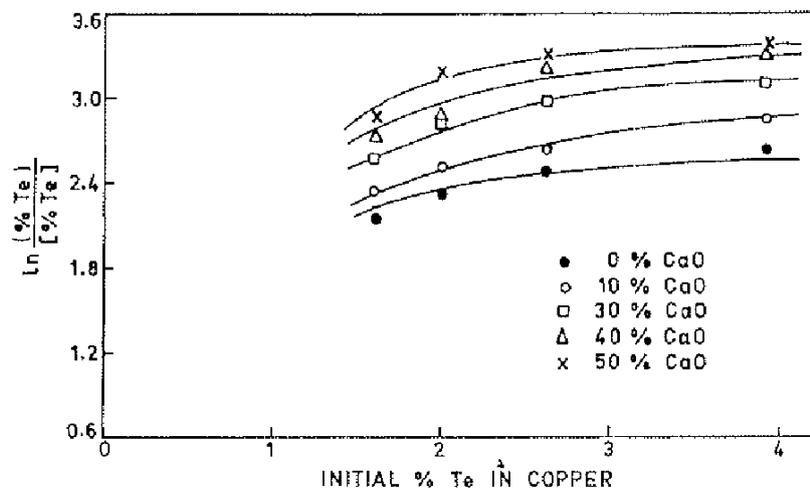


Abbildung 45: Verteilungskoeffizienten des Tellurs als Funktion der Anfangskonzentration des Te im Kupfer und CaO-Beimischung [45]

Zu den bekanntesten und auch am besten untersuchten Schlackensystemen gehören die Karbonatschlacken. Diese werden zum Teil erfolgreich in der Kupferraffination eingesetzt, allerdings bewirken sie hohen Feuerfestverschleiß.

Die sulfatischen Schlacken gehören zu den neueren Systemen und deshalb gibt es wenige Information darüber, auf der anderen Seite besitzen sie Eigenschaften, die sie interessant für eine Kupferraffination machen.

Schlackensysteme, die Chloride beinhalten, sind im industriellen Maßstab wegen stark korrosive Wirkung der flüchtigen Chloride im Abgastrakt und im Ofenraum nur schwierig

einsetzbar. Generell existieren nur wenige Ansätze in der Literatur, die eine industrielle Bedeutung erreichen könnten.

Anhand der Literatur und eigenen Überlegungen werden in folgenden experimentellen Untersuchungen sechs salzbasierende Schlackensysteme und eine konventionelle Schlacke auf ihre Raffinationseigenschaften untersucht. Dabei wird das Verhalten von Ni, Pb, Sn, As und Sb bestimmt und die Kupferverluste ermittelt. Anhand von diesen Versuchen werden Rückschlüsse für einen industriellen Einsatz gezogen und die erfolgversprechendsten Schlackensysteme in einer halb-industriellen Anlage getestet. Dabei werden nicht nur die Raffinationseigenschaften verifiziert, sondern auch das geeignetste feuerfeste Material für einen industriellen Betrieb bestimmt.

## 6. Experimentelle Untersuchungen

In den nachfolgenden experimentellen Untersuchungen und Berechnungen sollen Erkenntnisse für den Einsatz neuer Schlackensysteme in der Kupfersekundärmetallurgie gewonnen werden.

Dabei wurden anhand der durchgeführten Literaturrecherche und der thermodynamischen Berechnungen sieben unterschiedliche Schlackensysteme (sechs Salzsacken und eine konventionelle Olivinschlacke) hinsichtlich ihrer Raffinationswirkung untersucht. Die Olivinschlacke diente als Vergleichssystem zu den Salzsacken. Folgende Schlackensysteme kamen zur Anwendung:

1. Olivinschlacke ( $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$ )
2. Sulfatschlacke ( $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ )
3. Karbonatschlacke ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ )
4. Kalziumboratschlacke ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ )
5. Siliziumboratschlacke ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )
6. Natrium-Hexametaphosphat-Kalziumoxid-Schlacke (NHMP-CaO)
7. Natrium-Hexametaphosphat-Boroxid-Schlacke (NHMP- $\text{B}_2\text{O}_3$ )

Die eingesetzten Chemikalien ( $\text{SiO}_2$ , CaO, Fe,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , NHMP, Cu) entsprechen den geforderten Reinheitsgrad (p.a., pro analysis), das zu raffinierende Anodenkupfer wurde von der Montanwerke Brixlegg AG zur Verfügung gestellt. Dieses wurde mittels Bandsäge zu  $10 \times 10 \times 20$  mm Kupferwürfeln geschnitten, danach folgte die zufällige Auswahl von zehn Proben, welche jeweils auf zwei Stellen mittels Funkenspektrometer analysiert wurden. Die durchschnittlichen Ergebnisse der 20 Messungen sind in der Tabelle 10 dargestellt. Wie daraus zu erkennen ist, sind Ni, Pb, Sn, As und Sb in signifikanten Mengen vorhanden. Nicht nur, dass diese Elemente am häufigsten die sekundären Rohstoffe des Kupfers verunreinigen, sondern sie gehören auch zu den schwierig entfernbaren Begleitelementen.

Tabelle 10: Zusammensetzung des Anodenkupfers

Element	Konzentration %	Standardabweichung	Relative Standardabweichung %
<b>Cu</b>	99,0555	-	-
<b>Ni</b>	0,4422	0,0102	2,3
<b>Pb</b>	0,1753	0,0133	7,6
<b>As</b>	0,0166	0,0011	6,7
<b>Sb</b>	0,0256	0,0020	7,9
<b>Sn</b>	0,0462	0,0038	8,2
<b>Ag</b>	0,0494	0,0020	4,0
<b>Fe</b>	0,0019	0,0001	4,0
<b>Bi</b>	0,0021	0,0003	14,4
<b>Zn</b>	0,0038	0,0001	3,7
<b>S</b>	0,0011	0,0002	21,0
<b>Te</b>	0,0002	0,0001	26,7
<b>Se</b>	0,0016	0,0001	7,0
<b>Au</b>	0,0003	0,0000	11,3
<b>Co</b>	0,0002	0,0001	21,8
<b>O-Leco</b>	0,1780	0,0250	14,0

In den nachfolgenden Untersuchungen wurden folgende Parameter (Zielgrößen) ausgewertet:

- **Gewichtsverluste:**

$$\Delta M = M_{\text{Input}} - M_{\text{Output}} \text{ [g]} \quad \text{Gleichung 22}$$

$M_{\text{Input}}$  – Gesamtgewicht vor dem Experiment [g]

$M_{\text{Output}}$  – Gesamtgewicht nach dem Experiment [g]

- **Relative Kupferverluste:**

$$RK = \frac{Cu_{\text{Input}} + Cu_{Cu_2O} - Cu_{\text{Regulus}}}{Cu_{\text{Input}} + Cu_{Cu_2O}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad \text{Gleichung 23}$$

$Cu_{\text{Input}}$  – Gesamtmenge an Kupfer am Input

$Cu_{Cu_2O}$  – Gesamtmenge an Kupfer aus dem Oxidationsmittel  $Cu_2O$

$Cu_{\text{Regulus}}$  – Metallmenge am Ende des Experiments

- **Verteilungskoeffizienten der Elemente:**

$$VK = \frac{(\% \text{ Element})}{[\% \text{ Element}]} \quad \text{Gleichung 24}$$

(% Element) – Konzentration des Elements in der Schlacke

[% Element] – Konzentration des Elements im Metall

- **Relative Verteilung der Elemente:**

$$RV_{\text{Element}} = 100 - \frac{\text{Element}_{\text{CuInput}} - \text{Element}_{\text{CuOutput}}}{\text{Element}_{\text{CuInput}}} \cdot 100 [\%] \quad \text{Gleichung 25}$$

*Element<sub>CuInput</sub>* – Gesamtmenge des Elements im Kupfer Input

*Element<sub>CuOutput</sub>* – Gesamtmenge des Elements im Kupfer Output

- **Verhalten der Konzentration von Elementen im Kupfer (K[EI.]**

In einem ersten Schritt der experimentellen Vorbereitung wurden die zu untersuchenden Schlackensysteme anhand von thermodynamischen Modellen und Literaturrecherche in der Zusammensetzung eingeschränkt und die verbliebenen Bereiche mittels einer statistischen Modellierung untersucht. Die nachfolgende Auswertung erfolgte mit der Software MODDE 7. Für die Berechnung der Modelle wurde die Methode der multiplen linearen Regression eingesetzt und die folgenden Qualitätsparameter ausgewertet:

- $R^2$  – Bestimmtheits-Maß
- $Q^2$  – Press-Maß
- Val – Modellgültigkeit
- Rep – Reproduzierbarkeit
- Signifikanz der Effekte
- N-Plot (Bestimmung der Ausreißer)

Der genaue Vorgang und das Ziel der statistischen Auswertung wird im folgenden Kapitel 6.2 anhand eines Beispiels gezeigt. Für die vorliegende Arbeit wurden aus zeitlichen und wirtschaftlichen Gründen nur für vier unterschiedliche Schlackensysteme ( $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ ,  $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ ) Wiederholungsversuche eingeplant, um die Modellgültigkeit und die Reproduzierbarkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse dazu können bei den einzelnen Schlackensystemen nachgelesen werden. Für die weiteren Versuche erfolgte keine weitere Kontrolle.

Um eine vollständige Modellbeschreibung zu gewährleisten, wurden die unabhängigen, die abhängigen und die konstanten Faktoren vordefiniert. Als Beispiel sei hier die Modellierung des Schlackensystems  $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$  angeführt.

Die Verhältnisse  $\text{CaO/SiO}_2$  und das  $\text{Fe/SiO}_2$  sowie die Sauerstoffkonzentration im Metall werden als sog. Einflussgrößen bzw. unabhängige Faktoren definiert. Das bedeutet, dass dafür drei unterschiedliche Werte fix vorgegeben wurden.

Die konstanten Faktoren welche für alle Experimente die gleiche Einstellung eingestellt hatten, waren die definierte Aufheizkurve, die Metall- sowie die Stickstoffmenge und der Abkühlvorgang nach den Versuchen.

Danach wurden die abhängigen Faktoren definiert (Gleichung 22 bis Gleichung 25). Dazu zählten die Konzentration der einzelnen Elemente, deren Verteilungskoeffizient und die relative Verteilung des jeweiligen Elementes. Diese abhängigen Faktoren konnten dann über das Modell errechnet werden.

## 6.1 Experimenteller Aufbau

Alle Untersuchungen wurden in einem Kammerofen (Nabertherm LT15/13) durchgeführt, wobei jeweils sechs Experimente gleichzeitig stattfanden. Als Reaktionstiegel kam ein Aluminiumsinter-Tiegel mit 120 ml und Deckel zum Einsatz (siehe Abbildung 127 im Anhang 14.1). Zur konstanten Menge an Anodenkupfer von 250 g wurden jeweils 5 – 15 % des Metallgewichtes an Schlackenbildner zugegeben (5 % entspricht 12,5 g). Alle Stoffe waren vorgetrocknet (24 h bei 120 °C) und mit einer Genauigkeit von 0,001 g nach folgender Reihenfolge eingewogen:

- Tiegel
- Tiegeldeckel
- Tiegel mit Deckel
- Kupferstücke und Späne
- Kupferoxid (Oxidationsmittel)
- Schlackenbildner
- Gesamtgewicht des Tiegels mit Deckel und allen Zusatzstoffen

Um möglichst geringe Verluste des pulverförmigen Schlackenbildners zu erreichen, wurden die Zusatzstoffe direkt in den Tiegel eingewogen und danach intensiv vermischt (rühren). Anschließend wurden die Kupferstücke und die Späne auf den Schlackenbildner gelegt, der Tiegel abgedeckt und in einem Exsikator aufbewahrt.

Es erfolgte immer die Vorbereitung von sechs Versuchen, wobei Ofenraum gleichmäßig aufgestellt und dann startete eine vordefinierte Aufheizkurve (siehe Abbildung 130 im Anhang 14.2).

Die wichtigste Phase des Aufheizvorganges war die Haltetemperatur bei 1.270 °C, um eine gleichmäßige Temperatur und eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

Zusätzlich wurden die Temperaturen in den einzelnen Tiegeln und im Ofenraum gemessen, um mögliche Temperaturunterschiede zu bestimmen. Dabei konnte festgestellt werden, dass

eine Temperaturdifferenz von max. 5 °C vorlag. Diese befindet sich im Bereich der Genauigkeit des Thermoelementes Typ K (0,4 %).

Um den Einfluss der Umgebungsluft so weit wie möglich zu minimieren, wurde der Ofenraum zusätzlich mit 500 l/h Stickstoff gespült (siehe Abbildung 131). In Abbildung 131 ist gezeigt, dass sich nach zirka 50 min Spülen mit Stickstoff eine konstante Menge von (3 %) Sauerstoff einstellt. Diese Versuchsbedingungen wurden für die gesamte Durchführung der Experimente fix gehalten.

Nach Ablauf von drei Stunden bei 1.270 °C erfolgte das Öffnen des Ofens, um die sechs Tiegel so schnell wie möglich (innerhalb 30 Sekunden) an die Umgebungsluft herausgezogen. Danach kühlten die Versuchstiegel 30 Minuten lang bis auf Raumtemperatur ab. Dieser Vorgang wurde auch für alle anderen Versuche gleich durchgeführt.

Für die Oxidation der Schmelze kam Kupferoxid zur Anwendung. Die notwendige Menge an Kupferoxid wurde zuvor mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung zwischen der eingesetzten Legierung und dem zugesetztem Kupferoxid berechnet. In dieser Berechnung fand eine Vernachlässigung des Einflusses des zugesetzten Schlackenbildners in allen Versuchsreihen statt.

Nach mehreren Berechnungen konnte in der Abbildung 46 die Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffs und des eingestellten Sauerstoffpotenzials von der Menge an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Zugabe ermittelt werden.

Aus dieser Abbildung lassen sich die Gleichung 26 bis Gleichung 28 ableiten.

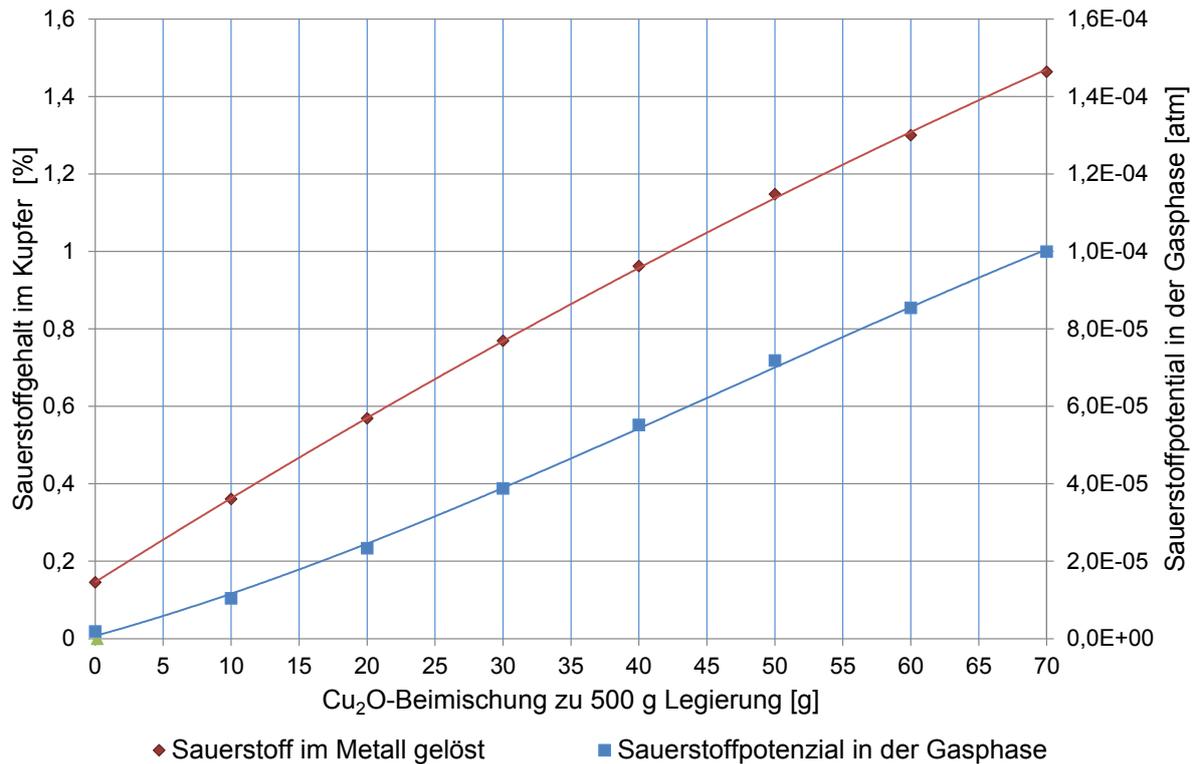


Abbildung 46: Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffs und des eingestellten Sauerstoffpotenzials von der Cu<sub>2</sub>O-Zugabe

$$p_{O_2} = -1 \cdot 10^{-9} - 11 \cdot Cu_2O^3 + 1 \cdot 10^{-8} \cdot Cu_2O^2 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot Cu_2O + 7 \cdot 10^{-7} [atm] \quad \text{Gleichung 26}$$

$$[O]Cu = 5 \cdot 10^{-5} \cdot Cu_2O^2 + 0,0221 \cdot Cu_2O + 0,1461 \quad [%] \quad \text{Gleichung 27}$$

$$Cu_2O = 8,3325 \cdot p_{O_2}^2 + 39,383 \cdot p_{O_2} - 5,5077 \quad [g] \quad \text{Gleichung 28}$$

Mit Hilfe der Gleichung 29 wurde dann die notwendige Cu<sub>2</sub>O-Menge für die drei gewählten Bereiche errechnet:

Bereich 1: 0,3 – 0,4 % Sauerstoffgehalt (5 g Cu<sub>2</sub>O auf 250 g Metall)

Bereich 2: 0,9 – 1,0 % Sauerstoffgehalt (20 g Cu<sub>2</sub>O auf 250 g Metall)

Bereich 3: 1,4 – 1,5 % Sauerstoffgehalt (35 g Cu<sub>2</sub>O auf 250 g Metall)

## 6.2 Statistische Auswertung mit Modde 7

Wie im Kapitel 6 beschrieben, wurden für die Modellauswertung das Bestimmtheits-Maß ( $R^2$ ), das Press-Maß ( $Q^2$ ), die Modellgültigkeit (Val), die Reproduzierbarkeit (Rep) und vor allem die Signifikanz der Effekte und der N-Plot ausgewertet. Im Rahmen dessen fand insbesondere die Signifikanz der Effekte und auf die Identifikation von Abweichungen bzw. Messungen, die einen großen Fehler im Modell verursachen würden, Anwendung. Beachtung auf der anderen Seite wurde versucht, möglichst viel von den Untersuchungen in der Modellauswertung zu verwenden. Bei Versuchen mit einem niedrigeren  $R^2$ - bzw.  $Q^2$ -Parameter ( $R < 0,8$ ,  $Q < 0,6$ ) ist

nicht das Modell falsch, sondern diese Werte deuteten darauf hin, dass die Messergebnisse stark gestreut haben und eventuell zum Overfitting neigen können.

Hier wurde die Genauigkeit des Modells eine untergeordnete Rolle zugeteilt, denn die Identifikation der Wirkungsweise (Signifikanz) der Faktoren und ihrer Interaktionen auf die Ausgangsgrößen konnten trotzdem gezeigt werden.

Gleichzeitig sollten mehrere Modellabbildungen (Konzentration, Verteilungskoeffizient, relative Verteilung) in sich konsistent sein und zusätzlich mit den literaturbezogenen Ergebnissen übereinstimmen. Die Konsistenz kann wie folgt erklärt werden: Wenn die Konzentration des Nickels im Metall mit steigendem Sauerstoffgehalt im Metall abnimmt, sollte auch der Verteilungskoeffizient steigen (wenn keine Verdampfung zu erwartet ist) und umso weniger sollte von dem Nickel im Metall mit verbleiben (ausgedrückt durch die relative Verteilung).

Aus der Literatur [46] wird für eine gute Modellbeschreibung ein  $R^2 > 0,8$  und  $Q^2 > 0,5$  empfohlen, was in den nachfolgenden Auswertungen nicht immer erfüllt wurde. Allerdings wird die richtungsweisende Wirkung der Einflussfaktoren in den Versuchen durch die Konsistenz der Modelle, thermodynamische Grundgesetze und der Literaturlauswertung unterstützt. Darüber hinaus konnten mehrheitlich die statistischen Qualitätsparameter von den Modellen erfüllt werden.

Im Zuge der Auswertung fand die Ableitung der Modelle statt, die zwar mathematisch perfekt passten, allerdings war es beim Vergleich der Konturplots der Konzentrationen, der Verteilungskoeffizienten und der relativen Verteilung des jeweiligen Elementes nicht möglich, eine Konsistenz zu finden, und teilweise widersprachen sich die Ergebnisse auch. Deshalb wurden mehrere Quellen gegenseitig genutzt und nicht einzelne Parameter ( $R^2$ ,  $Q^2$ ). So konnte ein realistisches Abbild erzeugt werden.

Durch die fehlende Auswertung von Versuchen, die weit streuten, kann ein genaueres Modell erhalten werden. An Hand der Bleikonzentration (siehe Abbildung 47) im Metall für eine Olivinschlacke wird die Methode der Auswertung praktisch erklärt. Die Konzentration des Bleis wurde als eine Funktion der Schlackenzusammensetzung (ausgedrückt durch  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) und Sauerstoffgehalt im Kupfer abgeleitet.

In der Abbildung 47 sind fünf Auswertungsfenster zusammengefasst (Tabelle mit allen Experimenten, N-Plot, Effekte mit 95 % Konfidenzintervall, Zusammenfassung und Kontur-Plot).

Im diesen Fall zeigt der N-Plot, dass sich das Experiment 17 stark von den anderen Versuchen entfernt und liegt nicht auf der gemeinsamen Gerade (sog. Ausreißer). Das verursacht eine starke Streuwirkung im Modell, was keine verlässliche Aussage von dem Einfluss des  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -und ( $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ )-Faktors gemacht werden kann (siehe Konfidenzbereich im Fenster: Effekte mit 95 % Konfidenzintervall).

Wenn das Experiment 17 aus der Auswertung entfernt wird (siehe Abbildung 48), verbessern sich der N-Plot signifikant und auch die Parameter in der Zusammenfassung. Zusätzlich wird der Einfluss des  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Faktors in seiner Wirkungsrichtung signifikant.

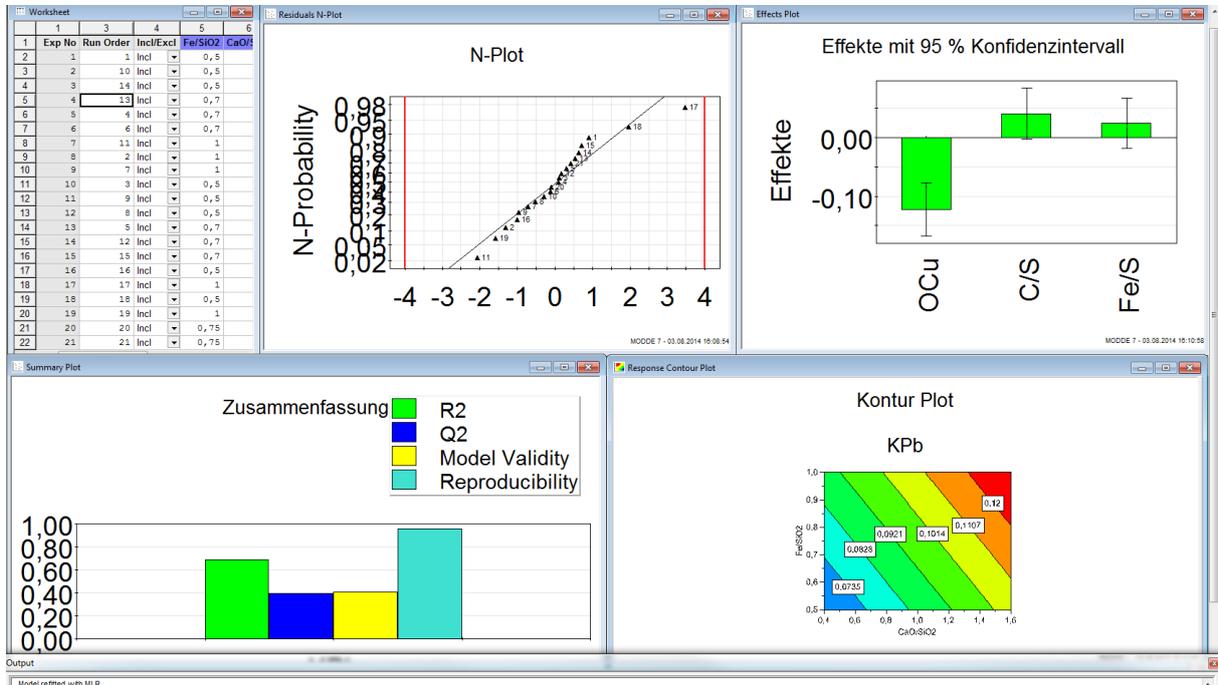


Abbildung 47: Qualitätsparameter des Modells beim Entfernen von Versuch 17

Eine weitere Verfeinerung des Modells kann durch das Entfernen von Versuch 11, 16 und 2 gemacht werden, weil sie die nächste größte Streuung verursachen (siehe N-Plot in Abbildung 48). Das würde zur weiteren Verbesserung des Modells führen und auch zur Signifikanz des Parameters Fe/S. Weiteres Ausscheiden von Experimenten wurde im diesen Fall zu keinen signifikanten Optimierung führen.

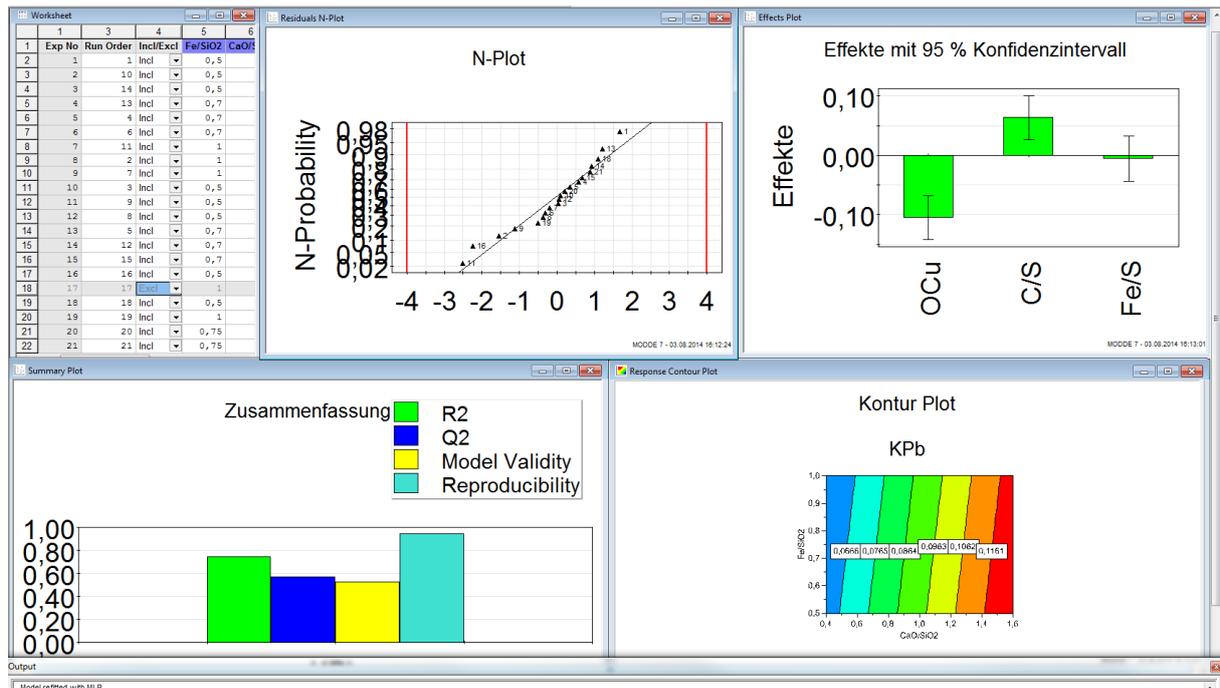


Abbildung 48: Qualitätsparameter des Modells beim Entfernen der Versuche (2,11, 16 und 17)

Anhand dieser gezeigten Modelle kann erklärt werden, wie problematisch die Qualitätsparameter sind. Die Auswertung der Versuche wurde nicht primär in der Maximierung der R<sup>2</sup>- und Q<sup>2</sup>-Faktoren gesehen, sondern es erfolgte auch eine Optimierung der Gesamtheit der Parameter. Generell wurden möglichst viele Messungen in den Auswertungen berücksichtigt, auch wenn dadurch ein kleinere R<sup>2</sup>- und Q<sup>2</sup>- Faktor als empfohlen erhalten wurde. Bei Modellen, die gänzlich schlechte Ergebnisse erzielten, erfolgte die Erklärung von möglichen Ursachen und Beschreibung der Einflussfaktoren.

## 6.3 Experimentelle Untersuchung der gewählten Schlackensysteme

Nachfolgend werden die Experimente der ausgewählten Schlackensysteme näher betrachtet.

### 6.3.1 Olivinschlacke (SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>-CaO)

Das SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>-CaO-Schlackensystem ist in der Kupfermetallurgie gut bekannt. Um Sekundärkupfer raffinieren zu können, sind zwei Schritte notwendig. Dabei wird in der ersten Raffinationsstufe diese Olivinschlacke eingesetzt, um alle Begleitelemente (wie z.B.: Fe, Pb, Sn usw.) zum Teil zu verschlacken. Mit einer genau definierten Zusammensetzung der Schlacke sind diese Verunreinigungen gezielt entfernbar. So werden basische Oxide (z.B.: PbO) mit einer sauren Schlacke (hoher SiO<sub>2</sub>-Anteil) und die sauren Oxide (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einer basischen Schlacke (hoher CaO-Anteil) vollständiger entfernt. Die Kombination der beiden

Systeme von  $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x$  und  $\text{FeO}_x\text{-CaO}$  soll unter den bereits beschriebenen Versuchsbedingungen mittels Versuchen verifiziert werden.

Die Schlackenzusammensetzung wurde nach folgenden Kriterien gewählt:

- Die Schlacke soll entsprechend den thermodynamischen Berechnungen ausgewählt werden.
- Fixieren eines konstanten und möglichst geringen Eisengehalts in der Schlacke.
- Definieren dreier Mengenverhältnisse der Schlackenbildnern ( $\text{CaO/SiO}_2$  und  $\text{Fe/SiO}_2$ ), um die selektive Verschlackung der Begleitelemente zu untersuchen.

In der Abbildung 49 ist das dazugehörige mit FactSage berechnete Schlackenphasendiagramm abgebildet. Erst durch die Anwesenheit des gelösten Kupfers kann die Schmelztemperatur der Schlacke gesenkt werden und der zu verwendende Zusammensetzungsbereich wird wesentlich erweitert.

Der Eisengehalt in der Schlackenmischung wurde bei 27 % fixiert und in drei Stufen das  $\text{CaO/SiO}_2$ - und  $\text{Fe/SiO}_2$ -Verhältnis variiert (Zusammensetzung A, B, C). Bei der Zusammensetzung A ist der Schmelzpunkt sehr tief und kann als sog. saure Olivinschlacke bezeichnet werden. Die Zusammensetzung C (neutrale Olivinschlacke) wurde im Randbereich der noch flüssigen Schlacke gewählt. Eine mittlere Analyse B fand ebenfalls noch Anwendung.

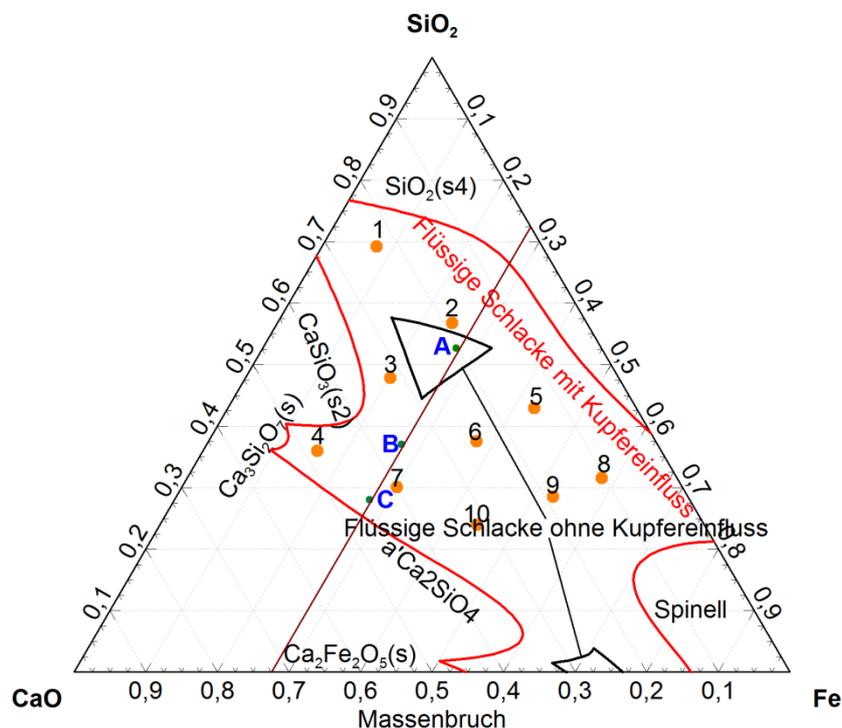


Abbildung 49: Flüssigkeitsbereich der Olivinschlacke bei  $p_{\text{O}_2}=5 \cdot 10^{-5}$  atm,  $a_{\text{Cu}}=0,631$  und  $T = 1.270$  °C, unter Einfluss des Kupfers

In Abbildung 49 ist der Flüssigkeitsbereich der Schlacke ohne Anwesenheit vom gelösten Kupfer schwarz umrandet und bei Vorhandensein des Kupfers ist dieser Bereich rot gekennzeichnet.

Für die experimentelle Durchführung wurden 21 Versuche festgelegt. Folgende Zusammensetzungen der Schlackenbildner und Menge an zugegebenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  stellen die Versuchsparameter dar.

Tabelle 11: Experimentelle Versuchsparameter

Versuch Nr.	Zuordnung	CaO/SiO <sub>2</sub>	Fe/SiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O in g
1	A1290212	0,4	0,5	5
2	A2290212	0,4	0,5	20
3	A3290212	0,4	0,5	35
4	B1290212	1	0,7	5
5	B2290212	1	0,7	20
6	B3290212	1	0,7	35
7	C1290212	1,6	1	5
8	C2290212	1,6	1	20
9	C3290212	1,6	1	35
10	A1290212WH	0,4	0,5	5
11	A2290212WH	0,4	0,5	20
12	A3290212WH	0,4	0,5	35
13	B1290212WH	1	0,7	5
14	B2290212WH	1	0,7	20
15	B3290212WH	1	0,7	35
16	N2290212Z	1,6	0,5	5
17	N3290212Z	0,4	1	5
18	N6290212Z	1,6	0,5	35
19	N7290212Z	0,4	1	35
20	N10290212Z	1	0,75	20
21	N11290212Z	1	0,75	20

Die Versuche 1 bis 9 entsprechen den ersten sogenannten Hauptexperimenten, während die Untersuchungen 10 bis 15 zur Bestimmung der Modellgültigkeit und der Reproduzierbarkeit der vorherigen Tests durchgeführt werden. Nach diesen Versuchen wurde erkannt, dass weitere neue Kombinationen der Schlackenzusammensetzungen zu untersuchen sind, um die Signifikanz des Einflusses des CaO/SiO<sub>2</sub>- und Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses statistisch nachzuweisen. Erst mit diesen Experimenten konnte das Modell spezifiziert werden.

Bei allen Versuchen waren das Gewicht des Anodenkupfers 250 g und das Gesamtgewicht der Schlackenbildner betrug 12,5 g.

Nach erfolgten Schmelzuntersuchungen wurden die Proben abgekühlt, dann verwogen und danach aufgebrochen. Es fand die Trennung von Schlacke und Kupfer statt, dann erfolgten die Probenahme der Schlacke und der verbliebene Kupferrohling. Danach kam es zur Herstellung von Spänen für die Sauerstoffbestimmung (LECO-Analyse). Der Kupferregulus wurde halbiert und die Schnittfläche nachträglich für die funkenspektrometrische Analyse gefräst.

Die erste Auswertung bezog sich auf Gewichts- (siehe Gleichung 22) und Kupferverluste (Gleichung 23) in Abhängigkeit von der Schlackenzusammensetzung.

### 6.3.1.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

Bei der Ermittlung der Gewichtsunterschiede wurde der Einfluss des zugegebenen Kupferoxids bzw. des Sauerstoffgehaltes im Kupfer nach der Versuchsdurchführung, Interaktion zwischen den beiden Verhältnissen ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ) und dem  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis, als signifikant erachtet. Die abgeleiteten Konturplots sind in der Abbildung 50 dargestellt.

Die ermittelten Gleichungskoeffizienten aus der Tabelle 42 im Anhang 14.3.2 können für eine bessere Lesbarkeit wie folgend dargestellt werden:

$$-1,972 + 1,281 \cdot \frac{\text{Fe}}{\text{SiO}_2} + 1,429 \cdot \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} + 0,591 \cdot O[\text{Cu}] - 1,610 \cdot \frac{\text{Fe}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad \text{Gleichung 29}$$

Der Gewichtsunterschied reicht von negativen Werten (Abbildung 50, links), die auf eine Gewichtszunahme deuten, bis zu positiven, welche auf einen Verlust hinweisen (Abbildung 50, rechts). Der Anstieg des Gewichts war durch die zusätzliche Sauerstoffaufnahme aus der Ofenatmosphäre verursacht. Dieser wurde vor allem für die Oxidation des Eisens in der Schlacke verbraucht. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Gewichtszunahme mit steigendem Sauerstoffgehalt immer kleiner wird, bis sie positive Werte erreicht. Deshalb wird angenommen, dass immer mehr Eisen durch die Zugabe von Kupferoxidmenge oxidiert und dadurch weniger zusätzlicher Luftsauerstoff aus der Luft aufgenommen werden konnte.

Gewichtsverluste wurden bei hohem Sauerstoffpotenzial,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis und kleinem  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis festgestellt. In diesem Bereich fand eine fast komplette Oxidation des Eisens statt und die Verdampfungsverluste, die Restfeuchte und die Verdampfung von flüchtigen Elementen waren dadurch sichtbar.

Über das  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis kann keine verlässliche Angabe getroffen werden, weil dieses in einem nicht signifikanten Bereich liegt.

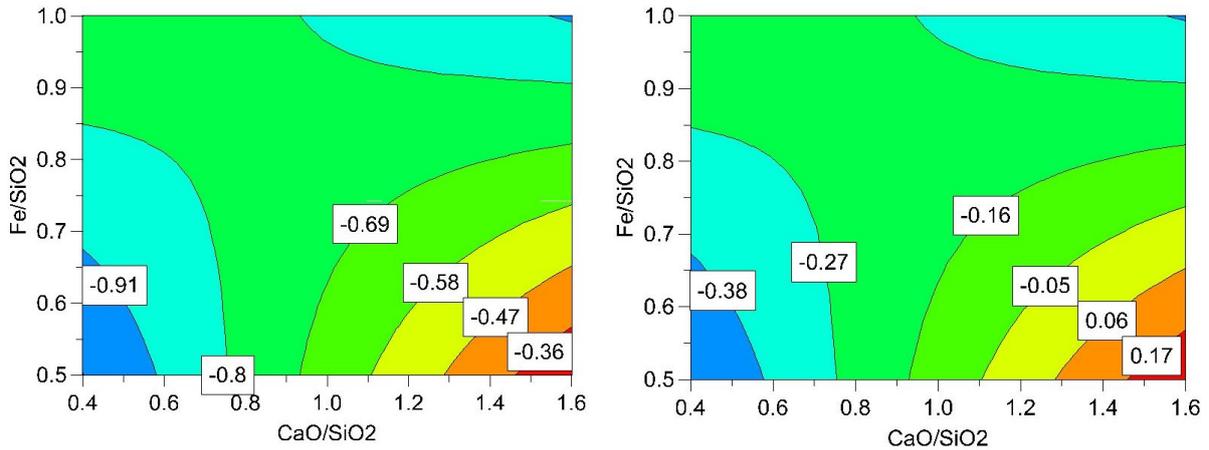


Abbildung 50: Gewichtszunahmen bzw. Gewichtsverluste im System  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}_x$  bei 0,1 % Sauerstoff (linke Abbildung) und 1 % Sauerstoff im Kupferregulus (rechte Abbildung)

In einem weiteren Modell wurden die Kupferverluste bestimmt. In der Abbildung 51 und Abbildung 52 sind die relativen Kupferverluste in Abhängigkeit von Schlackenkomponenten und dem Sauerstoffpotenzial dargestellt. Aus der Auswertung der Effekte und ihrer Konfidenzintervalle (siehe Tabelle 43 im Anhang 14.3.2) geht hervor, dass das Sauerstoffpotenzial und das  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis die Kupferverluste signifikant beeinflussen. Das steigende Sauerstoffpotenzial erhöht die Kupferverluste, während das  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis erniedrigt sie. Auf der anderen Seite hat das  $\text{Fe/SiO}_2$ -Verhältnis keinen signifikanten Einfluss im untersuchten Bereich gezeigt.

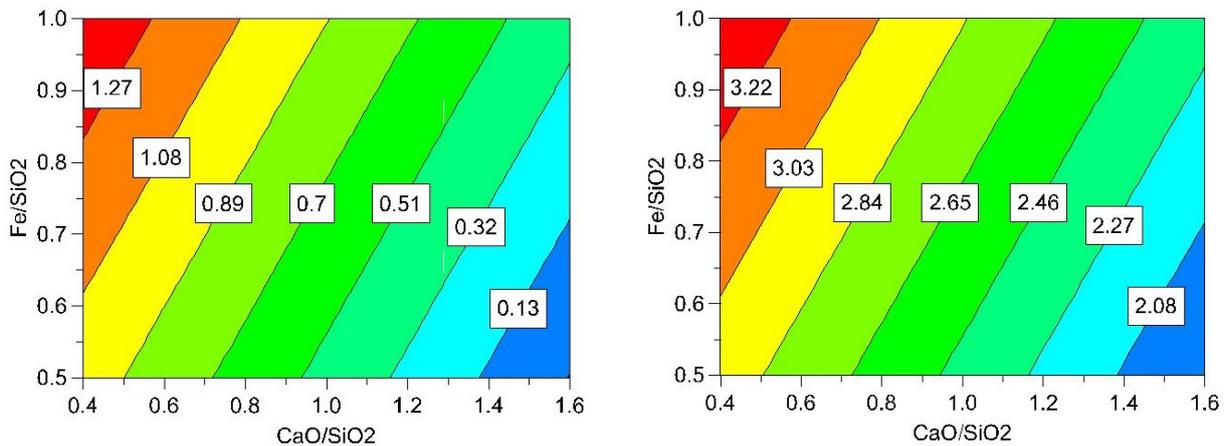


Abbildung 51: Relative Kupferverluste in Abhängigkeit vom eingestellten  $\text{CaO/SiO}_2$ - und  $\text{Fe/SiO}_2$  Verhältnis bei einem  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 0,1 % (linke Abbildung)

Abbildung 52: Relative Kupferverluste in Abhängigkeit vom eingestellten  $\text{CaO/SiO}_2$ - und  $\text{Fe/SiO}_2$  Verhältnis bei einem  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 1,0 % (rechte Abbildung)

Um den Einfluss von dem  $\text{CaO/SiO}_2$ - und  $\text{Fe/SiO}_2$ -Verhältnis genauer zu untersuchen, wurden zehn thermodynamischen Berechnungen (Punkte 1 bis 10 in der Abbildung 49) mit Hilfe von Softwarepaket FactSage 6.3 durchgeführt. Daraus war es möglich, ein statistisches Modell abzuleiten. Weiteres wurden die gleichen Konstanten für das Sauerstoffpotenzial, die

Kupferaktivität und die Temperatur wie in der Abbildung 49 angenommen. Die Berechnung bestätigt die Annahme, dass das Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis die Kupferverluste erhöht (siehe Abbildung 53 und Tabelle 44 im Anhang 14.3.2)

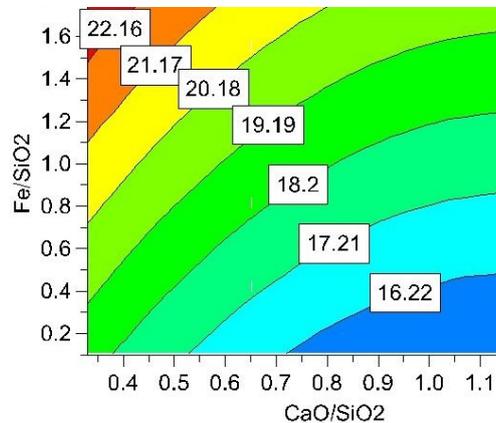


Abbildung 53: Statistisch abgeleitetes Modell vom relativen Kupfergehalt in der SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO<sub>x</sub> Schlacke anhand von thermodynamischen Berechnungen unter 1.270 °C, p<sub>O2</sub>=5·10<sup>-5</sup> atm und a<sub>Cu</sub>=0,631

In den weiteren Kapiteln wird das Verhalten der Begleitelemente anhand von statischen Auswertungen bewertet und interpretiert. Dabei werden die eingestellte Konzentration des Elementes, der Verteilungskoeffizient und die relative Verteilung von Ni, Pb, Sn, As und Sb untersucht.

### 6.3.1.2 Verhalten von Nickel

Nickel löst sich im Kupfer sehr gut auf, hat aber gleichzeitig eine hohe Affinität zum Sauerstoff, ähnlich wie Kupfer. Das erschwert eine pyrometallurgische Entfernung aus der Kupferschmelze. Somit ist die Zusammensetzung der Schlacke wichtig, um möglichst viel vom Nickel bzw. Nickeloxid zu entfernen. In Abbildung 140 und Abbildung 144 im Anhang 14.3.2 ist ersichtlich, dass Nickel sich unter bestimmten Bedingungen in Metall aufkonzentrieren kann.

In Abbildung 140 bis Abbildung 145 im Anhang 14.3.2 liegt der optimale Bereich im fayalitischen Gebiet der Schlackenzusammensetzung. Zusätzlich muss das Sauerstoffpotenzial hoch eingestellt werden. Dadurch ergibt sich aber ein höherer Kupferverlust und eine Magnetitausscheidung, wenn nicht genügend Cu<sub>2</sub>O in der Schlacke gelöst wird. Dieses Verhalten ist auch in der Literatur [41] beschrieben.

Die Auswertung des Verteilungskoeffizienten ergab eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffpotenzial und der Schlackenzusammensetzung (CaO/SiO<sub>2</sub>; Fe/SiO<sub>2</sub>). Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 45 im Anhang 14.3.2 zu erkennen. Unter niedrigem Sauerstoffgehalt im Metall (0,1 %) liegt der optimale Verteilungskoeffizient (VK) des Nickels in

kalziumsilikatischen Bereich, während unter hohem Sauerstoffgehalt von 1 % dieser im fayalitischen Gebiet liegt (siehe Abbildung 142, Abbildung 143 in Anhang 14.3.2).

Der maximal zu entfernende Nickelanteil betrug zirka 50 % und stellte somit eine Halbierung der Ausgangskonzentration dar. Diese Raffinationswirkung wurde bei hohem Fe/SiO<sub>2</sub>(1)-Verhältnis, niedrigem CaO/SiO<sub>2</sub>(0,4)-Verhältnis und hohem Sauerstoffpotenzial (1 % [O]Cu) erreicht.

### **6.3.1.3 Verhalten von Blei**

Blei bildet mit Sauerstoff ein stark basisches Oxid (PbO), das mit den stark sauren Oxiden (z.B.: SiO<sub>2</sub>) unter Bildung von stabilen Silikaten reagiert. Dieses Verhalten hat sich auch in den Untersuchungen bestätigt. In diesem Bereich erwies sich das Sauerstoffpotenzial und das CaO/SiO<sub>2</sub> Verhältnis als signifikant, während der Einfluss des Fe/SiO<sub>2</sub> Verhältnisses gering war. (siehe Tabelle 46 im Anhang 14.3.2).

Allerdings wurde eine starke Wechselwirkung zwischen dem Fe/SiO<sub>2</sub>- und dem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis in der Auswertung des VK ermittelt. Diese Wechselwirkung verursacht einen hohen VK im Bereich, wo die Schlacke reich an SiO<sub>2</sub> ist. Obwohl in stark basischen Gebieten ein sehr kleiner VK ermittelt wurde, ist es zu signifikanten Entfernungen des Bleis laut der relativen Verteilung in diesem Gebiet gekommen. Auch aus der Massenbilanz kann festgestellt werden, dass es zu einer gewissen Verdampfung des PbO kommen musste.

Bis zu 90 % des gesamten Bleis konnte unter hohem Sauerstoffpotenzial (1 % [O]Cu) und kleinem Fe/SiO<sub>2</sub>(0,5)- und CaO/SiO<sub>2</sub>(0,4)-Verhältnis aus der Schmelze in die Schlacke und das Abgas übergeführt werden.

### **6.3.1.4 Verhalten von Zinn**

Aus der statistischen Auswertung ist ersichtlich (siehe Abbildung 152 bis Abbildung 157 im Anhang 14.3.2), dass die Effekte von Fe/SiO<sub>2</sub>- und CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis nur gering sind und zusätzlich im nicht signifikanten Bereich liegen. Deshalb ist aus den Daten keine verlässliche Aussage möglich, was den Einfluss des Schlackenbildners auf die Sn-Entfernung betrifft. Ein signifikanter Faktor war das Sauerstoffpotenzial, wie aus der Abbildung 152 bis Abbildung 157 im Anhang 14.3.2 zu erkennen ist. Mehr als 95 % des gesamten Sn konnte aus der Schmelze bei hohem Sauerstoffpotenzial und hoher Basizität der Schlacke entfernt werden. Im schlechtesten Ergebnis waren es zirka 77 %. Auch Verluste durchs Verdampfen sind unter niedrigem Sauerstoffpotenzial zu erkennen (vergleiche Abbildung 154 und Abbildung 156 im Anhang 14.3.2). Die Verdampfungsverluste könnten auf die Bildung von flüchtigem SnO zurückgeführt werden. Dennoch ist die Entfernung des Zinns im Bereich der CaO-FeO<sub>x</sub>-Schlacken vollständiger als in Bereich der fayalitischen Schlacken.

Y. Takeda [46] hat in seiner Studie das Verhalten von Sn unter stark reduzierenden Bedingungen im Schlackensystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$  und einer Sn-Fe-Schmelze studiert. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass das Sn bzw.  $\text{SnO(l)}$  unter hohem Eisengehalt und niedrigem CaO-Gehalt in die Schlacke übergeht. Die beiden Schlackensysteme  $\text{CaO-FeO}_x$  und  $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x$  weisen gleichwertigen Aktivitätskoeffizienten (zwischen 1 – 2) des  $\text{SnO}$ -Oxides in der Schlacke auf und erreichen dadurch eine höhere Zinnkonzentration für beide Schlackensysteme als in jenem von  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$  (siehe Abbildung 129 im Anhang 14.1) Ähnliche Untersuchungen führte Rankin [47] durch, der zu vergleichbaren Ergebnissen wie Takeda gekommen ist.

Alle diese Studien wurden unter stark reduzierenden Bedingungen und anderer Zusammensetzung der Metallschmelze ermittelt als die aktuellen Untersuchungen, was im Endeffekt zu diesem abweichenden Verhalten des  $\text{CaO/SiO}_2$  geführt haben könnte. Zusätzlich findet sich das Sn unter den vorherrschenden Bedingungen vor allem als  $\text{Sn}^{4+}$  wieder, was einen großen Unterschied zu den vorherigen Studien darstellt. Die Literatur [30] unterstützt die Aussagen, dass das Zinn als  $\text{Sn}^{4+}$  in einer CF-Schlacke ( $\text{VK} = 5,31$ ) besser verschlackt als in einer FS-Schlacke ( $\text{VK} = 0,75$ ).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der einzig nachgewiesene Faktor das Sauerstoffpotenzial ist und das Schlackensystem keinen eindeutigen Einfluss auf die Sn-Entfernung zeigte, obwohl die basische Olivinschlacke tendenziell bessere Ergebnisse lieferte.

### 6.3.1.5 Verhalten von Arsen

Arsen gehört zu den Elementen, die sowohl unter niedrigen (0,1 %) als auch bei hohen Sauerstoffgehalten im Kupfer (1 %) als fünfwertiges Oxid existiert. Durch den sauren Charakter bildet es stabile Verbindungen mit basischen Oxiden (siehe Gleichung 30).



$M - Ca$

$X - As, Sb$

Diesen Zusammenhang bestätigt auch die Auswertung der Messungen (siehe Abbildung 158 bis Abbildung 163 im Anhang 14.3.2). Vor allem der  $[O]_{Cu}$  zeigte eine eindeutige Signifikanz, während die Faktoren des  $\text{CaO/SiO}_2$ - und  $\text{Fe/SiO}_2$ -Verhältnisses zum Teil nicht signifikant waren (siehe Tabelle 48 im Anhang 14.3.2). Deshalb ist auch die Konsistenz der drei Abbildungen nicht ganz gegeben, was mit der möglichen Verdampfung des Arsens zusammenhängen kann.

Mit Sicherheit ist aus den Daten zu erkennen, dass der Einfluss der Basizität und des  $[O]_{Cu}$  positiv ist. Tendenziell zeigt der VK höhere Werte bei niedrigen  $\text{Fe/SiO}_2$ - und hohem

CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis (kalzium-silikatischer Bereich), obwohl die niedrigste Arsenkonzentration im Metall bei hohem Fe/SiO<sub>2</sub>- und CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis erreicht wurden.

### 6.3.1.6 Verhalten von Antimon

Das Antimon zeigt ein viel eindeutigeres Verhalten als Arsen. Seine Entfernung im kalziumsilikatischen Bereich (hoher CaO/SiO<sub>2</sub> und niedriger Fe/SiO<sub>2</sub>) war gut erkennbar und ist in Abbildung 164 bis Abbildung 169 im Anhang 14.3.2 mit ihrer Konsistenz und Signifikanz der Faktoren bestätigt (siehe Tabelle 49 im Anhang 14.3.2).

## 6.3.2 Zusammenfassung des SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>-CaO-Schlackensystemes

Abbildung 54 bis Abbildung 56 geben die besten Bereiche der Schlackenzusammensetzung wieder, in welchen die Elemente Ni, Pb, Sn, As und Sb am effektivsten entfernt werden. Aus den Darstellungen ist ein Muster zu erkennen, welches erlaubt, die fünf Elemente in zwei Klassen zu unterteilen. In die erste Gruppe gehört Nickel und Blei, weil sie am besten im fayalitischen (vor allem Ni) bzw. sauren Gebiet (Pb), während As, Sb und Sn im basischen Bereich effektiv verschlacken. Anhand von diesem Zusammenhang wird empfohlen, die Chargenzusammensetzung so zu wählen, dass sie hauptsächlich mit Blei bzw. Nickel belastet ist, oder mit Sn, As und Sb, um eine gezielte Raffination auf diese gruppierten Elemente durchzuführen.

Wenn es aus praktischen Gründen nicht machbar ist, sollte eine Schlacke mit mittlerer Zusammensetzung gewählt werden, um eine einseitige Konzentrierung von den beschriebenen Elementen zu vermeiden.

Auch eine mögliche Rückreduktion von Elementen ist in einer zweistufigen Raffination zu vermeiden, wenn zwei Schlackensysteme mit demselben Basizitätscharakter zum Einsatz kommen.

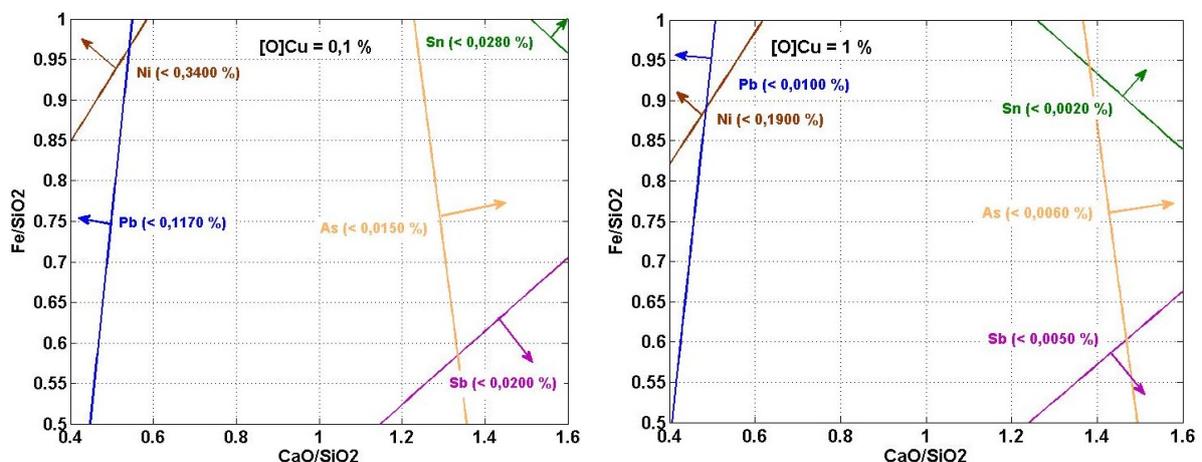


Abbildung 54: Bereiche der minimalen Konzentration von Ni, Pb, Sn, As, und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.

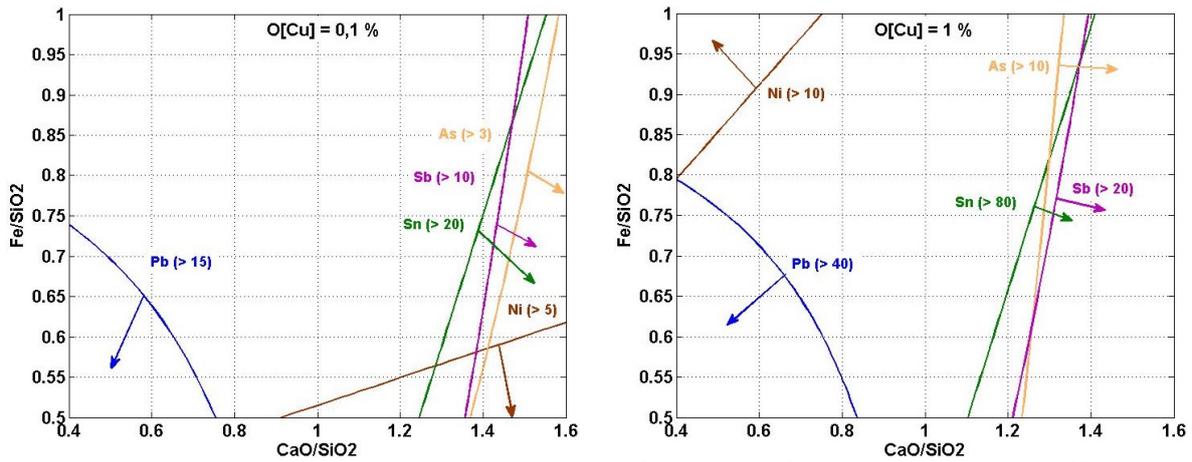


Abbildung 55: Bereiche der höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As, und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.

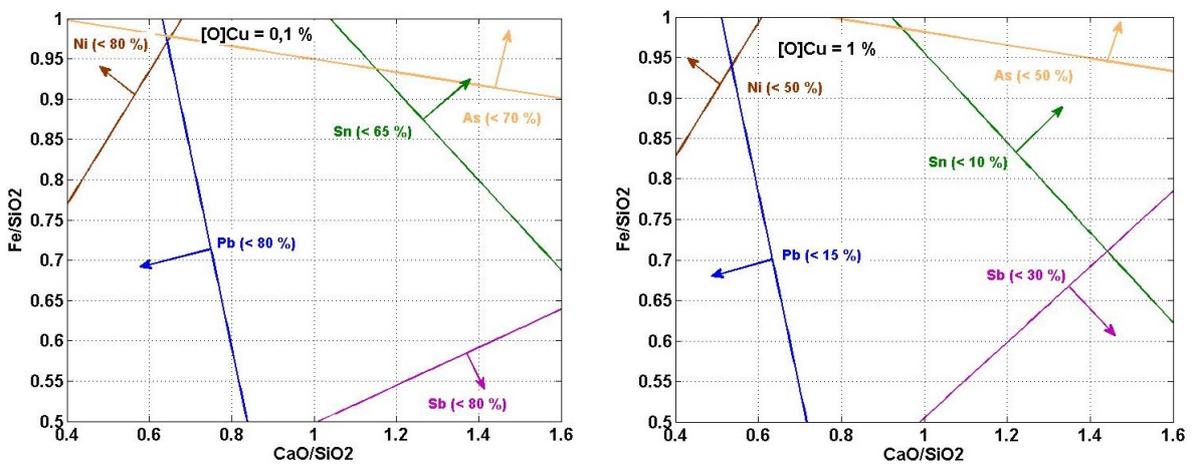


Abbildung 56: Bereiche der niedrigsten relativen Verteilung von Ni, Pb, Sn, As und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.

In der Tabelle 12 sind die optimalen Bedingungen auf die Raffinationswirkung für Ni, Pb, Sn, As und Sb zusammengefasst und in der Tabelle 13 die maximalen Kupferverluste und Gewichtsschwankungen dargestellt.

Tabelle 12: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
Ni	0,4422	0,1686	11	45	↑Fe/SiO <sub>2</sub> , ↓CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu
Pb	0,1753	0,0043	58	7	↑Fe/SiO <sub>2</sub> , ↓CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu
Sn	0,0462	0,0006	92	3	↑Fe/SiO <sub>2</sub> , ↑CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu
As	0,0166	0,0033	13	39	↑Fe/SiO <sub>2</sub> , ↑CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu
Sb	0,0256	0,0032	30	36	↓Fe/SiO <sub>2</sub> , ↑CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elements im Inputkupfer, K – Konzentration nach Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 13: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsschwankung

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
34	3,4	↑Fe/SiO <sub>2</sub> , ↓CaO/SiO <sub>2</sub> , ↑[O]Cu	von -0,4 bis 0,2

### 6.3.3 Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Das Schlackensystem, basierend auf  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ , gehört zu den neuesten Entwicklungen, die bis jetzt nur in der primären Kupfermetallurgie Anwendung fanden, mit dem Ziel, einer Raffination und gezielter Steuerung des Arsen- und Antimongehaltes im Anodenkupfer [33]. Allerdings wurden sie noch nicht in der sekundären Metallurgie des Kupfers eingesetzt und bis auf Arsen und Antimon ist die Raffinationswirkung auf die weiteren, begleitenden Elemente wie Sn, Pb und Ni noch unbekannt. Zusätzlich ist auch der Einfluss auf die feuerfeste Ausmauerung nicht geklärt.

Aus den thermodynamischen Berechnungen (siehe Kapitel 5.2.2) wurde die Stabilität von  $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{SbO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$  in einem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ -System bestätigt. Zusätzlich weist dieses System geringe Kupferoxidlöslichkeit auf, allerdings wurde eine Entmischung von zwei Schlackensystemen beobachtet, wo eine salzbasierende Schlacke mit wenig Kupfer im Gleichgewicht mit einer kupferoxidbasierenden liegt [33]. Dieses Verhalten wird vor allem unter hohem Sauerstoffpotenzial zu erwarten sein.

Die Untersuchung dieses Schlackensystems wurde aus nachfolgenden Gründen durchgeführt.

- Die Eigenschaften hinsichtlich der Raffinationswirkung, sowie das Zersetzungspotenzial sollten bestimmt werden
- Vielversprechendes Verhalten in der Kupferraffination wegen niedriger Kupferlöslichkeit, sehr gute Aufnahme von As und Sb
- Unbekannter Einfluss auf das Verhalten von anderen begleitenden Elementen (Ni, Sn und Pb).
- Erwartende Restgehalte an Schwefel in Metall und die Einflussfaktoren, die den Schwefel minimieren können

Die untersuchte Schlackenzusammensetzung basierte auf der vorher durchgeführten Literaturrecherche, den zugänglichen Phasendiagrammen und den thermodynamischen Berechnungen. Wie auch im Kapitel 5.2.2 beschrieben, existieren noch Diskrepanzen in der Darstellung des Phasendiagramms  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ . Zusätzlich waren die untersuchten Zusammensetzungen der Schlacken im industriellen Einsatz laut Phasendiagramm im Gebiet mit hohen Liquidustemperatur zu erwarten (siehe Abbildung 57). Allerdings wurde auch berichtet, dass erst beim hohen CaO-Gehalt (eingezeichnet in der Abbildung 57) erste Probleme mit der Viskosität der Schlacke auftreten [33].

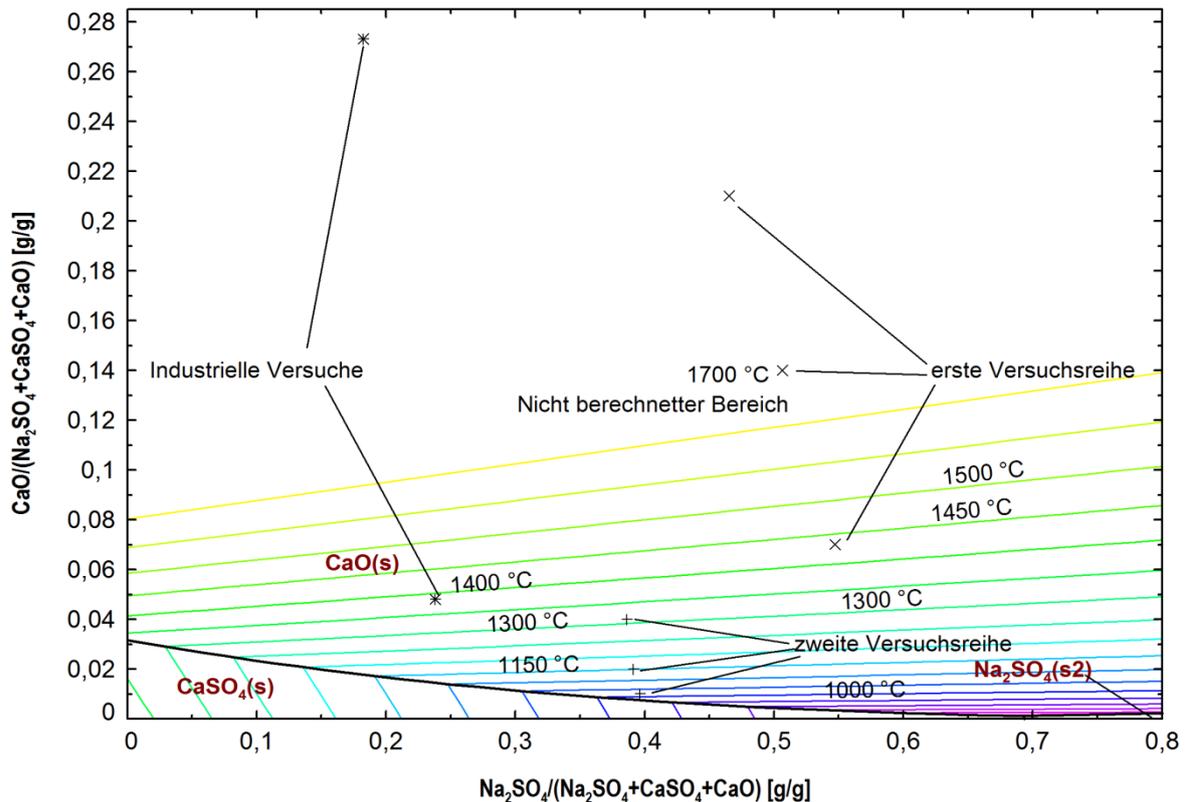


Abbildung 57: Phasendiagramm  $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaO}$ , berechnet mit FactSage 6.4

Für die Ermittlung dieses Phasendiagramms wurde das Verhältnis zwischen  $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf 0,7 eingestellt und zusätzlich das CaO in drei Schritten (7,14 und 21 %) variiert (siehe Abbildung 57, erste Versuchsreihe). Dieses Verhältnis ( $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bietet bei 1.200 °C eine optimale Löslichkeit von  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  [36].

In den Modellen (siehe Abbildung 173 bis Abbildung 202 im Anhang 14.3.4) ist der gesamte Wert von  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  als Einflussfaktor ausgewertet. Die genauen Versuchsreihen sind in der Tabelle 50 im Anhang 14.3.3 zusammengefasst.

Nach der Durchführung der ersten experimentellen Untersuchungen wurden im Metall feste Schlackeneinschlüsse beobachtet (überschüssiges nicht aufgelöstes CaO). Deshalb erfolgt die Einstellung der Zusammensetzung für die zweite Versuchsreihe genau wie im berechneten Phasendiagramm, um sicher zu gehen, dass die Schlacken im flüssigen Bereich liegen.

Bei diesen Versuchen wurde das Verhältnis  $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 erhöht, das CaO von 1 bis 3,5 % variiert und das Verhältnis zwischen Schlackebildner zu Metallmenge (S/M) von 5 bis 15 % verändert (siehe Abbildung 57, zweite Versuchsreihe). Dabei erfolgte auch die Auswertung der Verhältnisse  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  als Einflussparameter. Die zugehörigen Experimente sind in der Tabelle 59 im Anhang 14.3.3 gezeigt.

Ähnlich wie im Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}_x$  werden zuerst die Gewichts- und Kupferverluste untersucht, gefolgt vom Verhalten des Schwefels im Prozess und der Raffinationswirkung auf Ni, Pb, Sn, As und Sb.

### 6.3.3.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

In Abbildung 58 und Abbildung 59 sind die Hauptfaktoren und ihrer Einflüsse auf die Gewichtsverluste ausgewertet. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 63 im Anhang 14.3.4 dargestellt. Der relative Gewichtsanteil von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Schlacke und der Sauerstoffgehalt in Kupfer hatte einen signifikanten Einfluss auf die Gewichtsverluste. Dabei steigen diese mit dem Anteil an  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Schlacke und sinken mit steigendem Sauerstoffpotenzial sowie dem Anteil an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Der Einfluss des  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist durch die Abspaltung vom chemisch gebundenem Wasser zu erklären, bzw. kann es auch zu thermischer Zersetzung kommen, wie die thermodynamischen Berechnungen bestätigen. Dabei ist das  $\text{CaSO}_4$  weniger stabil als das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (siehe Anhang 14.2 die Abbildung 135). Allerdings kann die  $\text{SO}_2$ -Entwicklung mit einem  $\text{CaO}$ -Zuschlag gestoppt werden.

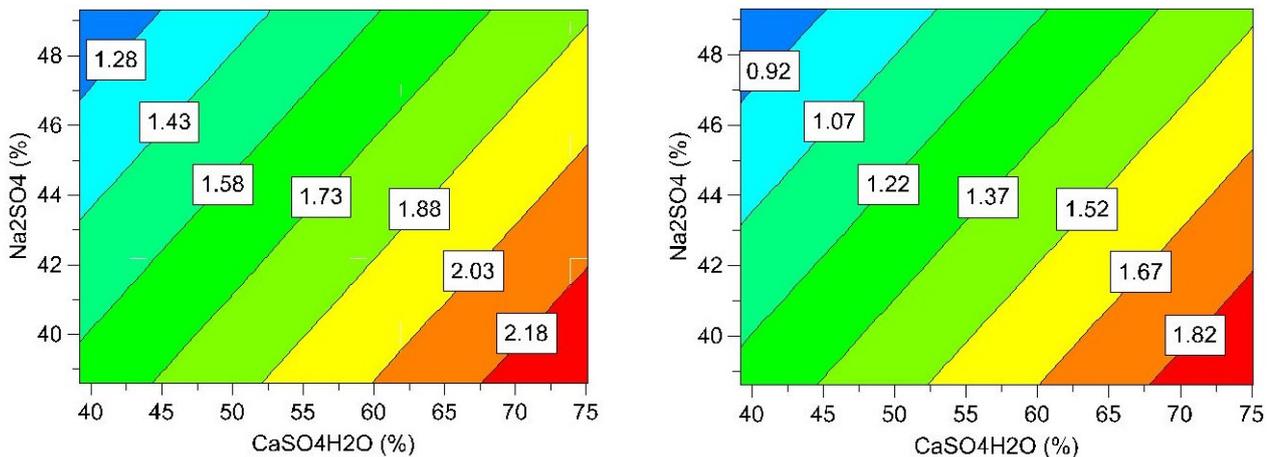


Abbildung 58: Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in g, bei  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 0,4%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaSO}_4 / (\text{NaSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaO}) \cdot 100\%$  (linke Abbildung)

Abbildung 59: Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in g, bei  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 1,3%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaSO}_4 / (\text{NaSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaO}) \cdot 100\%$  (rechte Abbildung)

Die Praxis verlangt, dass die Schlackenbildner stabil sind und nicht verdampfen bzw. sich zersetzen. Weil das Schlackensystem gebundenen Schwefel hat, kann es aus thermodynamischer Sicht zu einer  $\text{SO}_2$ -Bildung kommen.

Aus diesem Grund wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem das Material (C3070312, Tabelle 50 im Anhang 14.3.3) auf 1.270 °C erhitzt und dabei eine  $\text{SO}_2$ -Messung durchgeführt wurde (siehe Abbildung 170 im Anhang 14.3.3). Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass kein Schwefeldioxid feststellbar war.

Allerdings konnte bei Versuchen im größeren Maßstab in einem TBRC-Reaktor der  $\text{SO}_2$ -Gehalt gemessen werden (siehe Abbildung 171 im Anhang 14.3.3). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wurde nach dem Chargieren des zweiten Schlackenbildners (schwarze vertikale Linie) und einer gewissen Verweilzeit ein Peak mit über 10 %  $\text{SO}_2$  gemessen. Daraus folgend

hat diese Zersetzung einen Schwefelgehalt von 100 ppm im Metall verursacht. Dieser Gehalt ist jedoch für ein FRHC-Kupfer unzulässig. Dabei muss erwähnt werden, dass der zugesetzte CaO zum  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -System im TBRC-Reaktor 10 % betragen hat, statt 21 % wie im Versuch C3070312. Dieser Unterschied hat sich als entscheidend für die Schwefelbindung gezeigt und damit auch für den Schwefelgehalt im Metall.

In einem anderen Versuch, wo dieses Schlackensystem eingesetzt wurde, konnte kein  $\text{SO}_2$  im Abgas gemessen werden und der eingestellte Schwefelanteil im Kupfer betrug 16 ppm (siehe Abbildung 172 im Anhang 14.3.3). Der einzige Unterschied war der zusätzliche CaO-Gehalt, der zu dem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -System zugesetzt wurde. Statt 10 % fanden im zweiten Versuch 21 % Anwendung (wie im Versuch C3070312).

Zusätzlich wurde das Verhalten des Schwefels im Kupfer aus den Kleinversuchen abgeleitet, um die genauen Bedingungen, unter denen es zur Auflösung des Schwefels im Kupfer kommt, herauszufinden. Dabei kam es zur Ermittlung folgende Modelle (siehe Abbildung 60, Abbildung 61). Aus der Abbildung 60 und Abbildung 61 folgt, dass ein niedriger Schwefelgehalt im Kupfer unter hohem Sauerstoffpotenzial und hohem  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ - und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ -Verhältnis erreicht werden kann. In dem niedrigsten Bereich liegen 20 ppm vor, dies wurde auch bei den TBRC-Versuchen erzielt. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 64 im Anhang 14.3.4 zu betrachten.

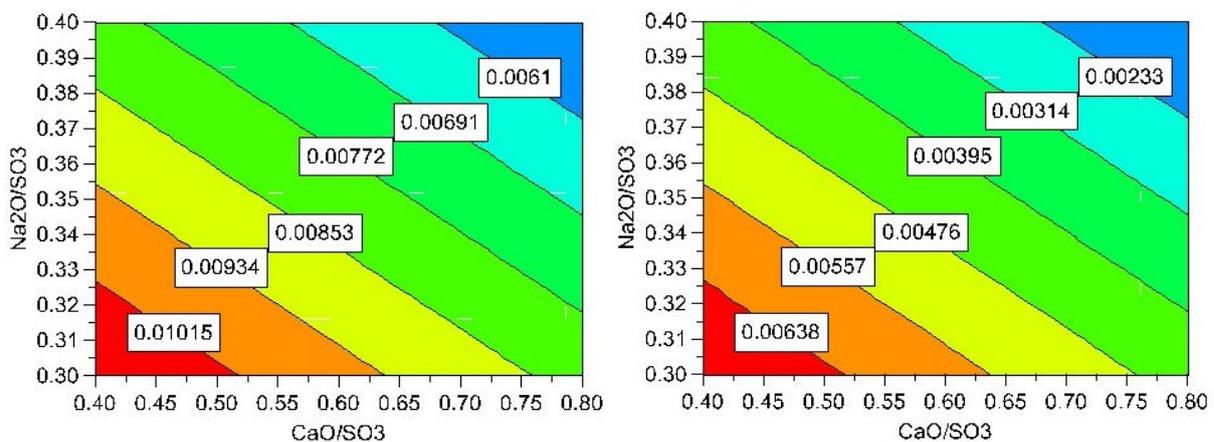


Abbildung 60: Schwefelgehalt im Kupfer (%) bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer in Abhängigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (linke Abbildung)

Abbildung 61: Schwefelgehalt im Kupfer (%) bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer in Abhängigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (rechte Abbildung)

Zu den weiteren positiven Eigenschaften dieses Schlackensystems gehören die relativ niedrigen ersichtlichen Kupferverluste. In der Abbildung 62 sowie Abbildung 63 und in Tabelle 65 im Anhang 14.3.4 sind die Einflussfaktoren auf die Kupferkonzentration in der Schlacke dargestellt.

Das Sauerstoffpotenzial und das  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältnis beeinflussen die Kupferkonzentration signifikant in positive Richtung, während das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ -Wert nur geringe Effekte aufweist. Es

wird angenommen, dass vor allem die entmischte Schlacke die größten Kupferverluste verursacht, während die Salzschlacke nur wenig Kupfer in sich aufnimmt (zirka 1-2 %). In den ausgewerteten Versuchsdaten wurde nicht zwischen den beiden Schlacken unterschieden, die Kupferkonzentration entspricht der Summe von beiden Schlacken.

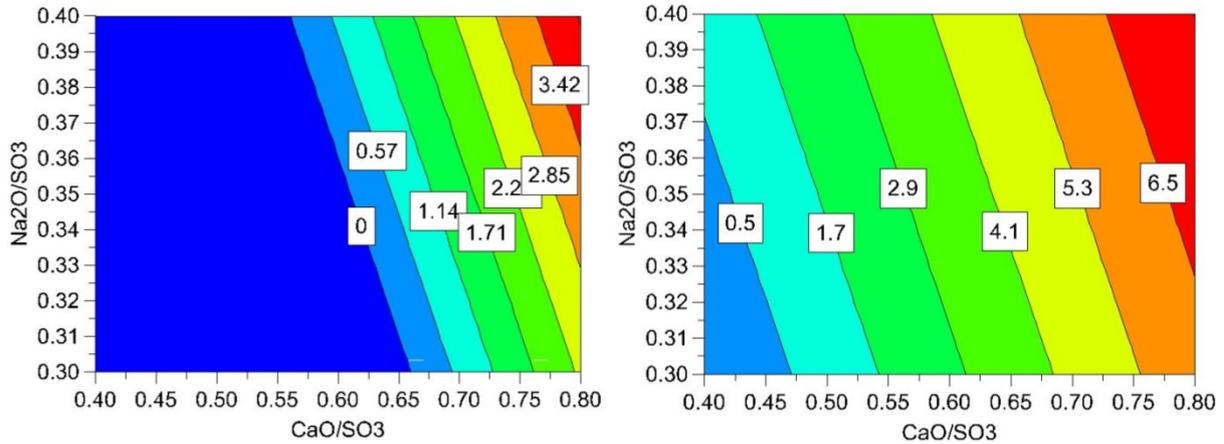


Abbildung 62: Kupfergehalt in der Schlacke bei einer Sauerstoffkonzentration im Metall von 0,5 % in Abhängigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (linke Abbildung)

Abbildung 63: Kupfergehalt in der Schlacke bei einer Sauerstoffkonzentration im Metall von 1,0 % in Abhängigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (rechte Abbildung)

In den weiteren Kapiteln wird das Verhalten der Elemente Ni, Pb, Sn, As und Sb ausgewertet.

### 6.3.3.2 Verhalten von Nickel

Das Verhalten des Nickels aus den zwei Versuchsreihen (siehe Kapitel 6.3.3 und Abbildung 57) kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Dass Sauerstoffpotenzial hatte eindeutig negative Wirkung auf die Nickelentfernung. Mit steigendem  $[\text{O}]\text{Cu}$  hat sich der Nickel im Metall konzentriert! Nur in diesem Fall wurde solches Verhalten beobachtet.
- Das  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältnis hat sich positiv auf den VK des Nickels ausgewirkt. (siehe Abbildung 174 und Abbildung 177). Danach hat sich der Nickel im Metall konzentriert.
- Die steigende Menge an Schlackenbildner (S/M) war kontraproduktiv auf die Nickelentfernung (siehe Abbildung 176 und Abbildung 178).
- Die Salzschlacke interagiert nicht mit Ni bzw. dem Nickeloxid, wenn es zu einer Interaktion kommt, dann nur in der entmischten kupferoxidhaltigen Schlacke.

### 6.3.3.3 Verhalten von Blei

Auf die Entfernung von Blei hat sich das Sauerstoffpotenzial und  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältnis eindeutig positiv ausgewirkt (siehe Abbildung 179 bis Abbildung 181 in Anhang 14.3.4).

Allerdings wird beim Einfluss des CaO/SO<sub>3</sub>-Verhältnis mehr eine Bildung von kupferoxidreicher Schlacke (entmischte Schlacke) vermutet, die sich bei höheren CaO/SO<sub>3</sub> und hohem Sauerstoffpotenzial entmischt und dann das Bleioxid auflöst. Diese Beobachtung wurde auch in der Studie [38] beobachtet.

Generell war die Entfernung von Pb mittels dieses Schlackensystems nur gering und in großen Bereichen der Schlackenzusammensetzung sogar unmöglich, wodurch sich das Pb in der Schmelze konzentriert hat. Damit ist dieses Schlackensystem für die Bleientfernung kontraproduktiv.

#### 6.3.3.4 Entfernung vom Zinn

Besonders effektiv hat sich das Schlackensystem in der Sn-Entfernung erwiesen (siehe Abbildung 185 bis Abbildung 187 im Anhang 14.3.4). Schon bei niedrigem Sauerstoffpotenzial und CaO/SO<sub>3</sub> kam es zu einer 93 %igen Entfernung der Gesamtmenge des Zinns. In diesem Bereich wurde nach der Abbildung 186 im Anhang 14.3.4 sehr kleiner VK vorhergesagt bzw. dieser einen negativen angenommen. Das dies nicht möglich ist (nur mathematisch), liegt eine unzureichende Genauigkeit des Modells vor. Zum Beispiel kann der VK in der unteren linken Ecke des Diagramms (0,353 % O<sub>2</sub>; 0,4 CaO/SO<sub>3</sub>) mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in einem Intervall von -1376 bis 48 liegen. Deshalb ist es schwierig, eine genaue Aussage über den genauen Wert des VK im diesen Bereich zu treffen.

Die Verschlackung des Zinns unter niedrigen Sauerstoffgehalt in Kupfer (zirka 0,4 %) bestätigt eine Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) einer geschmolzenen Schlackenprobe aus dem Experiment 070312A1.

Beim Schmelzen der Probe haben sich zwei unterschiedlichen Phasen entmischt, welcher mit dem REM untersucht wurden (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen

Fläche	O %	Na %	Al %	Si %	S %	Ca %	Fe %	Cu %	Sn %
A	40,20	3,44	0,38	0,62	20,94	22,35	0,47	2,67	2,05
B	37,84	8,37	-	-	24,54	20,43	-	1,68	-

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass die Fläche A 2 % Zinn enthalten hat, während die B keinen Sn aufweist. Die Sn-Entfernung erreichte den Bereich von ppm, was Effizienz dieses Schlackensystems zeigt.

#### 6.3.3.5 Verhalten von Arsen

Ähnlich effektive Raffinationswirkung, wie im Falle des Zinns, hat das Schlackensystem in der Arsenentfernung gezeigt. Aus der Abbildung 191 bis Abbildung 193 im Anhang 14.3.4 ist

ersichtlich, dass die Entfernung bis in den Bereich von ppm möglich ist. Gleichzeitig stimmen alle drei Abbildungen in ihrer Konsistenz gut überein.

Schon bei kleinen Sauerstoffaktivitäten wurde mehr als 98 % des gesamten Arsens entfernt. Dieses Verhalten könnte einen Vorteil für die Praxis bedeuten, wie z. B.: Zeitersparnis bei der Oxidation oder Einsatz dieses Schlackensystems am Anfang der Reduktionsstufe.

#### **6.3.3.6 Verhalten von Antimon**

Ähnlich wie beim Arsen, ist die Entfernung von Antimon bis ins Bereich von ppm möglich (siehe Abbildung 197 bis Abbildung 202 im Anhang 14.3.4) und erhöht sich mit steigendem  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und Sauerstoffpotenzial stark an.

### **6.3.4 Zusammenfassung des $\text{CaSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaO}$ -Schlackensystems**

Die Messungen haben gezeigt, dass das Schlackensystem, basierend auf  $\text{CaSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaO}$ , hervorragende Eigenschaften zur Entfernung von Sn, As, Sb aus der Kupferschmelze aufweist (siehe Abbildung 64 und Abbildung 65).

Auf der anderen Seite ist es für die Ni- und Pb-Entfernung ungeeignet. Beim Nickel hat das Schlackensystem keine statistisch signifikante Interaktion gezeigt. Nur die Sauerstoffkonzentration in der Kupferschmelze hatte einen Einfluss auf den Nickelgehalt im Metall. Allerdings war er sogar kontraproduktiv für seine Entfernung!

Beim Blei zeigt sich eine positive Wirkung des  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältnisses und Sauerstoffpotenzials. Dennoch wird nicht angenommen, dass das Blei mit der Schlacke interagiert, weil der VK sehr kleine Werte erreicht hat und in großen Bereichen der Zusammensetzung hat sich das Blei ähnlich wie Nickel im Metall konzentriert. Deshalb wird angenommen, dass die geringe Entfernung der beiden Elemente mehr auf die entmischte Oxidschlacke oder Verdampfen (nur Pb als  $\text{PbO}$ ) zurückzuführen ist.

Auf die Entfernung von As, Sb und Sn hat der hohe  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Wert und hohe Sauerstoffgehalt im Kupfer den größten Einfluss. Die As-Entfernung war sogar viel stärker von der Schlackenzusammensetzung beeinflusst als durch den Sauerstoffpotenzial im Metall.

Die thermodynamisch und auch praktisch bestätigte  $\text{SO}_2$ -Entstehung und Kontamination des Metalls mit Schwefel kann durch überschüssigen CaO-Gehalt kontrolliert und damit auch das Abgasproblem unter Kontrolle gebracht werden.

Darüber hinaus liegen die Metallverluste (bzw. Konzentration des Kupfers in der Schlacke) bei dieser Schlacke besonders niedrig, was es noch attraktiver für die sekundäre Kupfermetallurgie macht. Diese Kupferverluste werden vor allem durch die entmischte

Schlacke, die reich an Kupferoxid ist, verursacht. In der Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinations-Bedingungen zusammengefasst.

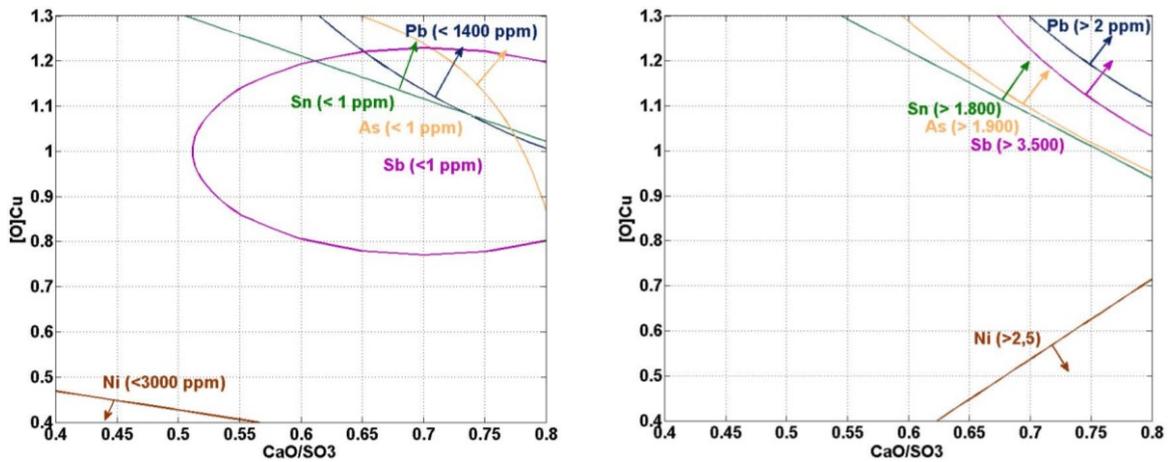


Abbildung 64: Bereiche der niedrigsten Konzentration (% , linke Abbildung) und höchsten VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As, Sb im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

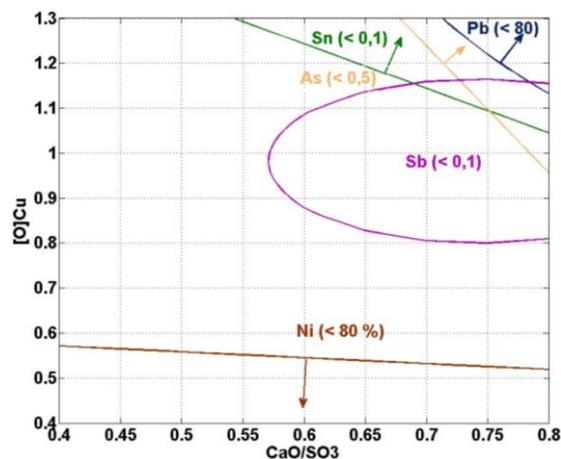


Abbildung 65: Bereiche der niedrigsten relativen Verteilung (RV) von Ni, Pb, Sn, As, Sb im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Tabelle 15: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
Ni	0,4422	0,3280	3	73	ohne Einfluss der Schlacke ↓[O]Cu
Pb	0,1753	0,1352	2	78	↑CaO/SO <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sn	0,0462	0,0002	2566	<0,01	↑CaO/SO <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
As	0,0166	0,0001	1989	<0,01	↑CaO/SO <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sb	0,0256	0,0004	1937	<0,01	↑CaO/SO <sub>3</sub> , ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elementes im Inputkupfer, K – Konzentration nach der Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 16: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
8	0,2	↑Na <sub>2</sub> O/ SO <sub>3</sub> , ↑CaO/SO <sub>3</sub> , ↑[O]Cu	4

### 6.3.5 Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Dieses Schlackensystem wurde untersucht, um die Verschlackung von Arsen- und Antimongehalte zu betrachten. Außer As und Sb sollte damit auch für die Verschlackung von Se und Te wirksam sein, allerdings nur unter stark reduzierenden Bedingungen (siehe Gleichung 18). In dieser Untersuchung hat das Ausgangskupfer wenig Se und praktisch kein Te beinhaltet. Zusätzlich waren die Bedingungen zu stark oxidierend, um einen Effekt nach der Gleichung 18 zu beobachten. Deshalb wurde die Se- und Te-Untersuchung ausgelassen. In der Abbildung 66 ist der Liquidusbereich (mit und ohne Kupferoxideinfluss) von Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  dargestellt. Für die experimentelle Untersuchung wurde das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  in der Mitte fixiert (0,9) und die CaO-Zugabe sowie (drei Punkte in der Abbildung 66, entspricht  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  von 0,3; 1,1; 2,5) der Sauerstoffgehalt im Metall in drei Stufen eingestellt. Die zugehörigen Experimente sind in der Tabelle 76 im Anhang 14.3.5 zusammengefasst.

Nachfolgend werden die Gewichts- und Kupferverluste und die Raffinationseigenschaften des Schlackensystems ausgewertet.

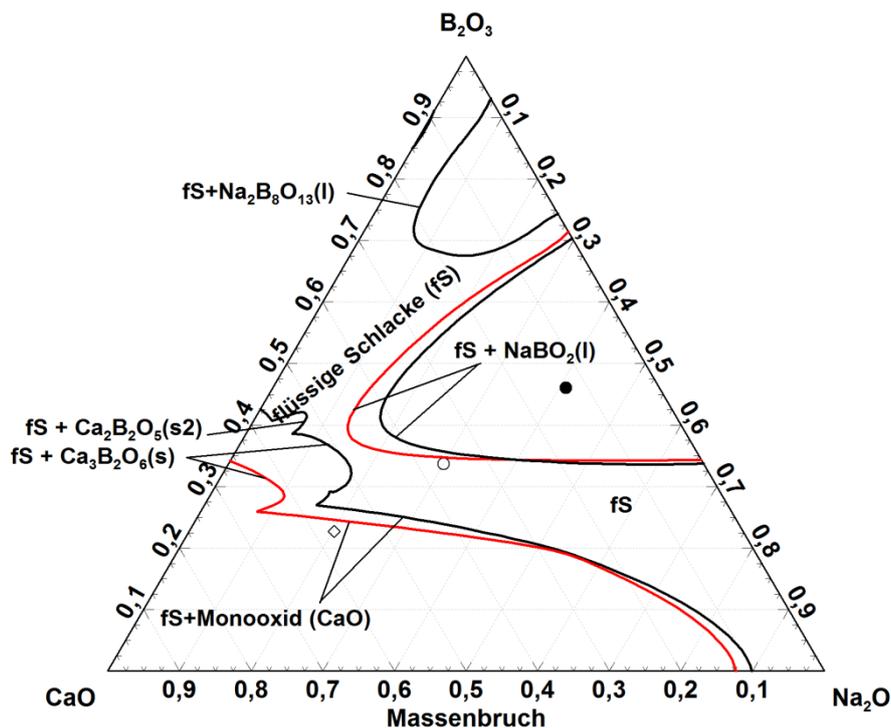


Abbildung 66: Liquidusbereich bei 1.270 °C von  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -Schlackensystem mit (angenommene 30 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ , rote Linie) und ohne Einfluss von Kupfer (schwarze Linie)

#### 6.3.5.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

Es wurden relativ hohe Gewichtsverluste festgestellt, die auf folgende Weise begründet werden können:

- Als Träger von  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  benutzt, das sich durch den Einfluss von  $\text{B}_2\text{O}_3$  zersetzt hat und dabei  $\text{CO}_2$  entwichen ist.
- Kalziumoxid verkleinert die Gewichtsverluste, weil es bei diesen Bedingungen nicht verdampft. Deshalb sinken die Gewichtsverluste mit steigendem CB (siehe Abbildung 205 im Anhang 14.3.6)
- Aus thermodynamischer Sicht kann außer Natriumoxid auch  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei gegebenen Bedingungen verdampfen. Als weitere flüchtige Komponenten die entstehen können, sind  $\text{NaBO}_2(\text{g})$ ,  $\text{NaO}(\text{g})$  angegeben. Die Verflüchtigung des  $\text{B}_2\text{O}_3$  kann im Vergleich der eingestellten und gemessenen  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3(\text{CB})$  Faktoren mit 90 % Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden (siehe Abbildung 204 im Anhang 14.3.6, Tabelle 82).

In der Abbildung 67 und Abbildung 68 ist die Kupferkonzentration und die relativen Kupferverluste ausgewertet. Es ist ersichtlich, dass nur das Sauerstoffpotenzial eine signifikante Wirkung auf die Kupferverluste aufwies, dabei hatte das CB-Verhältnis niedrigen und nicht signifikanten Effekt (siehe Tabelle 84 in Anhang 14.3.6).

Obwohl die Kupferkonzentration in der Schlacke relativ hoch lag, waren die relativen Kupferverluste niedrig. Das wurde zum Teil durch die geringe Menge entstandener Schlacke verursacht, weil ein relativ größerer Teil der Schlackenkomponente ( $\text{CO}_2$ ) entwichen ist.

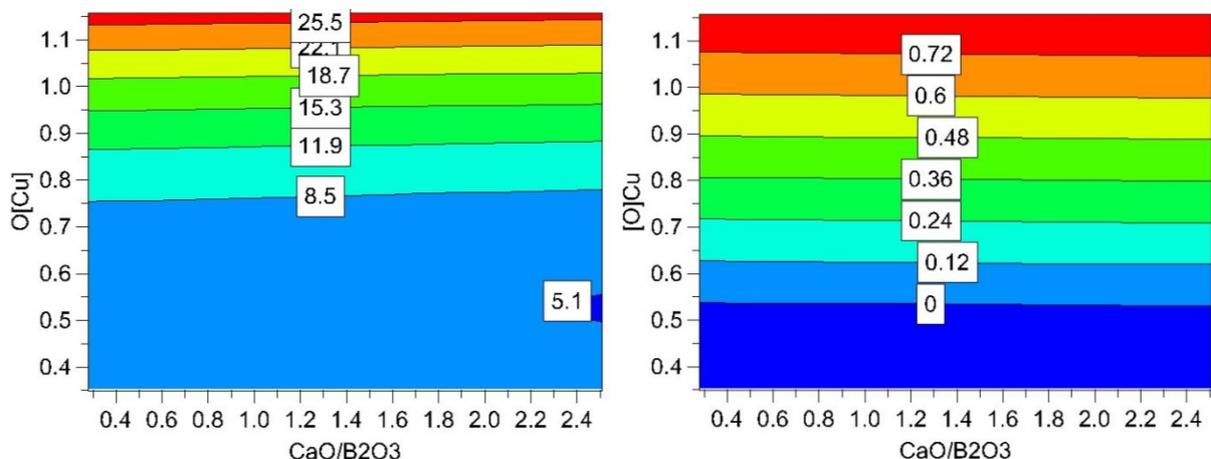


Abbildung 67: Kupferkonzentration in der Schlacke beim konstanten  $\text{NB}=0,9$  in Abhängigkeit von  $\text{O}[\text{Cu}]$  und CB (linke Abbildung)

Abbildung 68: Relative Kupferverluste in die Schlacken, beim konstanten  $\text{NB}=0,9$  in Abhängigkeit von  $\text{O}[\text{Cu}]$  und CB (rechte Abbildung)

### 6.3.5.2 Verhalten von Nickel

In der Abbildung 206 bis Abbildung 208 im Anhang 14.3.6 ist das Verhalten von Nickel zusammengefasst. Als Inputvariablen sind  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  (CB), Sauerstoff im Metall ( $\text{O}[\text{Cu}]$ ) und konstanter  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  (0,9; NB) ausgewertet worden.

Wie erwartet, ist der Sauerstoffgehalt im Kupfer als Hauptfaktor zu identifizieren. An der zweiten Stelle tritt der CB-Faktor auf.

Alle Abbildungen sind in sich konsistent und bestätigen das Verhalten von Nickel. Mit steigendem Sauerstoffpotenzial und sinkendem CB wird die Entfernung des Nickels aus der Schmelze positiv beeinflusst.

Zusätzlich ist zu erkennen, dass sich das Nickel im besten Fall um 1000 ppm reduziert hat, was einen VK von zirka 4 entspricht. Damit wurde etwa 13 % von dem gesamten Nickel entfernt. Diese Werte sind im Vergleich zu anderen untersuchten Schlackensystemen niedrig.

### **6.3.5.3 Verhalten von Blei**

Das Verhalten von Blei ist in der Abbildung 209 bis Abbildung 211 im Anhang 14.3.6 dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich der Bleigehalt im Metall mit sinkendem  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  Verhältnis und steigendem Sauerstoffpotenzial verringert.

In Vergleich zu Nickel (nur 12 %) konnte mehr als 50 % des gesamten Bleis entfernt werden. Zusätzlich ist zu sehen, dass der VK erst ab einem bestimmten Sauerstoffpotenzial signifikant zunimmt ( $> 0,7 \text{ \% [O]Cu}$ ). Obwohl unter diesem Wert der VK relativ geringer ist, wurde schon 20 – 30 % des gesamten Bleis entfernt. Auch die Massenbilanz zeigte, dass eine bestimmte Menge an Blei bzw. Bleioxids (1 – 18 %) verdampfte.

### **6.3.5.4 Verhalten von Zinn**

Das Verhalten von Sn ist in den Abbildungen 238 bis 240 im Anhang 14.3.6 dargestellt. Bis zu 70 % des gesamten Zinns konnte unter ungünstigsten Bedingungen entfernt werden (niedriger  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und  $[\text{O}]\text{Cu}$ ). Die Abbildungen sind konsistent und die Effekte eindeutig signifikant, um den optimalen Entfernungsbereich des Zinns zu bestimmen (siehe Tabelle 88 in Anhang 14.3.6). Im Gegensatz zum Blei war die Nachverfolgung der Verdampfung durch die Massenbilanz nicht aussagekräftig genug. Zusätzlich wurde bestätigt, dass sich eine hohe Basizität der Schlacke auf die Sn-Entfernung positive auswirkt.

### **6.3.5.5 Verhalten von Arsen**

Ähnlich wie beim Pb, kann auch bei der Auswertung von As eine geringfügige Verdampfung aus der Massenbilanz festgestellt werden. Das Verhalten und die Effekte sind in der Abbildung 215 bis Abbildung 217 im Anhang 14.3.6 zu betrachten. Schon bei niedrigem Sauerstoffpotenzial und CB wird eine signifikante Verschlackung von As erreicht (bis in den Ppm- Bereich). Die RV des Elements zeigt, dass es möglich ist, bis zu 95 % des gesamten As zu entfernen, was vergleichbar mit Zinn ist. Diese gewaltige Raffinationswirkung macht das

Schlackensystem sehr effektiv für die Arsenentfernung. Die zugehörige Effekte und ihre Konfidenzbereiche sind in der Tabelle 89 im Anhang 14.3.6 zu betrachten.

### **6.3.5.6 Verhalten von Antimon**

Das Antimon zeigt ähnliches Verhalten wie das Arsen, allerdings war die Entfernung geringfügig kleiner (siehe Abbildung 218 bis Abbildung 220 im Anhang 14.3.6). Zusätzlich kann durch die Massenbilanz eine gewisse Verdampfung nachverfolgt werden. Diese ist signifikant höher als beim Antimon, was auch die thermodynamischen Berechnungen bestätigen (siehe Abbildung 136 im Anhang 14.2). Dennoch war die Sb-Entfernung bis zu Werten von ppm möglich.

### **6.3.6 Zusammenfassung des $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -Schlackensystems**

Zusammenfassende Daten für Ni, Pb, Sn, As und Sb können in der Abbildung 69 bis Abbildung 70 betrachtet werden. Aus diesen Abbildungen ist der gemeinsame optimale Bereich zu bewerten. Darüber hinaus sind Gemeinsamkeiten mit dem vorherigen Schlackensystem festzustellen. Beispielsweise zeigen die Elemente Sn, As, Sb wiederum gemeinsame optimale Entfernungsbereiche. Zusätzlich weist das Nickel und Blei Ähnlichkeiten auf. Aus den Abbildungen können folgende zusammenfassende Rückschlüsse gezogen werden:

- Nickel hat sich im großen Bereich der Schlackenzusammensetzung konzentriert anstatt zu verschlacken. Im besten Fall konnten 13 % von dem gesamten Nickel entfernt werden, was dieses Schlackensystem ungeeignet für die Nickelentfernung macht.
- Auf der anderen Seite wurde in diesem Schlackensystem signifikant mehr Blei entfernt als bei  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  (unter 50 % statt unter 80 %)
- Sn, As und Sb wurden effektiv entfernt, vergleichbar mit dem Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  (hohe VK).
- Die Verflüchtigung von Pb, As, Sb aus der Massenbilanz konnte berechnet werden.
- Interessanterweise waren die Kupferverluste nur vom Sauerstoffpotenzial abhängig und nicht von CB-Verhältnis. Der Einfluss von  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3(\text{NB})$  konnte nicht untersucht werden, weil es konstant definiert wurde.
- Signifikante Gewichtsverluste waren feststellbar. Diese können auf die gasförmige Verbindungen von  $\text{Na}_x\text{-B}_y\text{-O}_z$ ,  $\text{Na}_x\text{-O}_y$ ,  $\text{B}_x\text{-O}_y$  und  $\text{CO}_2$  aus der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zersetzung zurückgeführt werden.

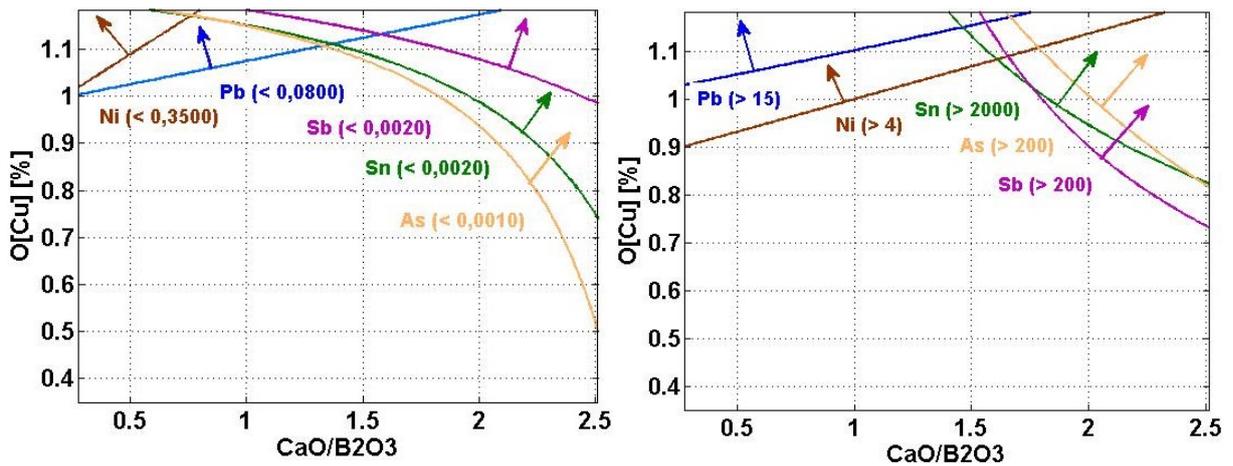


Abbildung 69: Bereiche der niedrigsten Konzentration (% , linke Abbildung) und höchstem VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As, Sb in Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

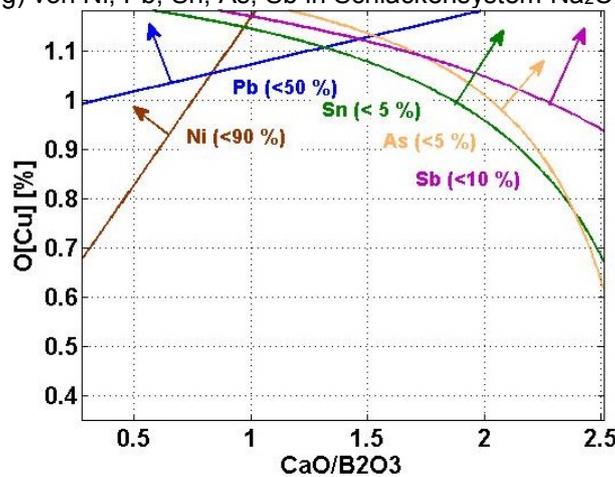


Abbildung 70: Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As, Sb in Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

In der Tabelle 17 und Tabelle 18 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinationsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 17: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
Ni	0,4422	0,3553	4	87	↓CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Pb	0,1753	0,0804	14	50	↓CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sn	0,0462	0,0009	2692	2	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
As	0,0166	0,0003	241	2	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sb	0,0256	0,0018	297	7	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elementes im Inputkupfer, K – Konzentration nach der Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 18: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
18	0,6	CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -keinen Einfluss, ↑[O]Cu	4

### 6.3.7 Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO

Die thermodynamischen Berechnungen des Schlackensystems basierend auf  $B_2O_3$ -CaO-Cu- $O_2$  besitzen eine hohe Löslichkeit von CaO bei 1.200 bis 1.300 °C (siehe Abbildung 71). Daher liegt ein großes Interesse für Untersuchungen hinsichtlich der Raffinationswirkung vor. Allerdings zeigen die Berechnungen hohe Kupferverluste (siehe Abbildung 137 in Anhang 14.2), was einen großen Nachteil dieses Schlackensystems darstellt. In der Abbildung 71 sind die drei Zusammensetzungen (A, B, C) eingezeichnet, die unter drei abgestuften Sauerstoffpotenzialen untersucht werden. Die zugehörigen Experimente sind in der Tabelle 91 im Anhang 14.3.7 zusammengefasst.

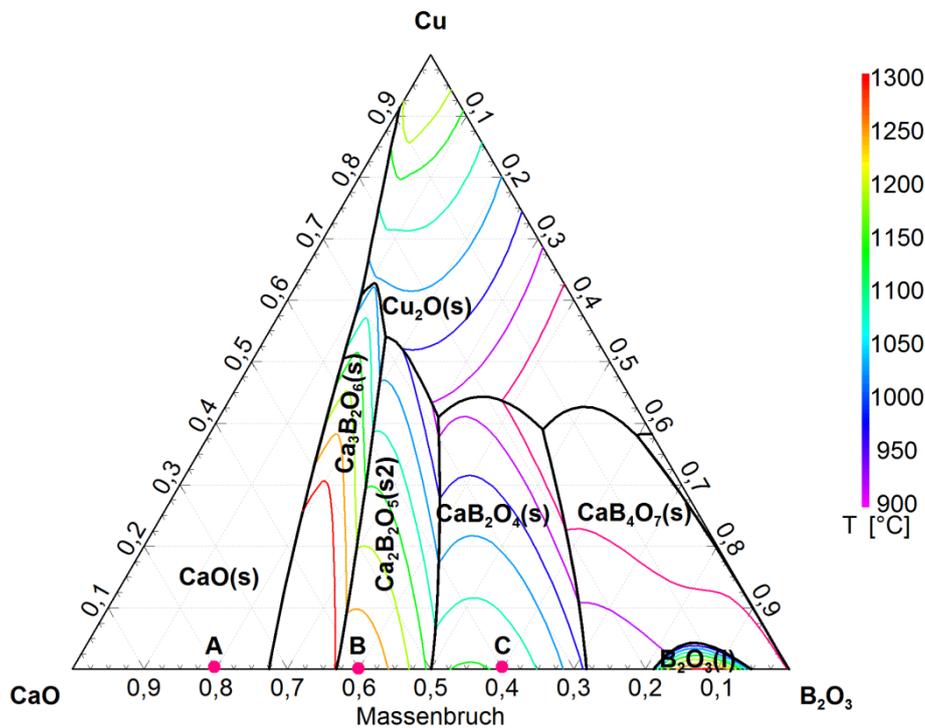


Abbildung 71: Phasendiagramm von CaO- $B_2O_3$ -Cu bei einem Sauerstoffpotenzial von  $p_{O_2}=5 \cdot 10^{-5}$  atm

#### 6.3.7.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

Auf die Gewichtsverluste hatte das CaO/ $B_2O_3$ -Verhältnis einen signifikanten Einfluss, während das Sauerstoffpotenzial nur von geringerer Bedeutung ist (siehe Abbildung 72 und Tabelle 97 im Anhang 14.3.8). Wie schon beim Schlackensystem  $Na_2CO_3$ - $B_2O_3$ -CaO, konnte auch eine geringfügige Verdampfung des  $B_2O_3$  gemessen werden.

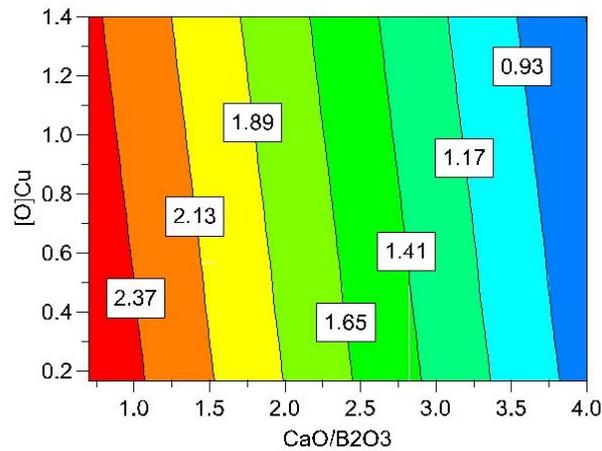


Abbildung 72: Gewichtsverluste in Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO in Abhängigkeit von  $[O]_{Cu}$  und CB

In der weiteren Folge sind die Kupferverluste ausgewertet. Die Abbildung 73 zeigt das Verhalten der Konzentration des Kupfers in der Schlacke, während die Abbildung 74 die relativen Kupferverluste darstellt. Die steigenden Werte stimmen gut mit den Berechnungen aus der Thermodynamik überein (siehe Abbildung 137 in Anhang 14.2), allerdings sind die gemessenen Daten viel geringer als die berechneten. Die zugehörigen Einflussfaktoren sind in der Tabelle 98 im Anhang 14.3.8 dargestellt.

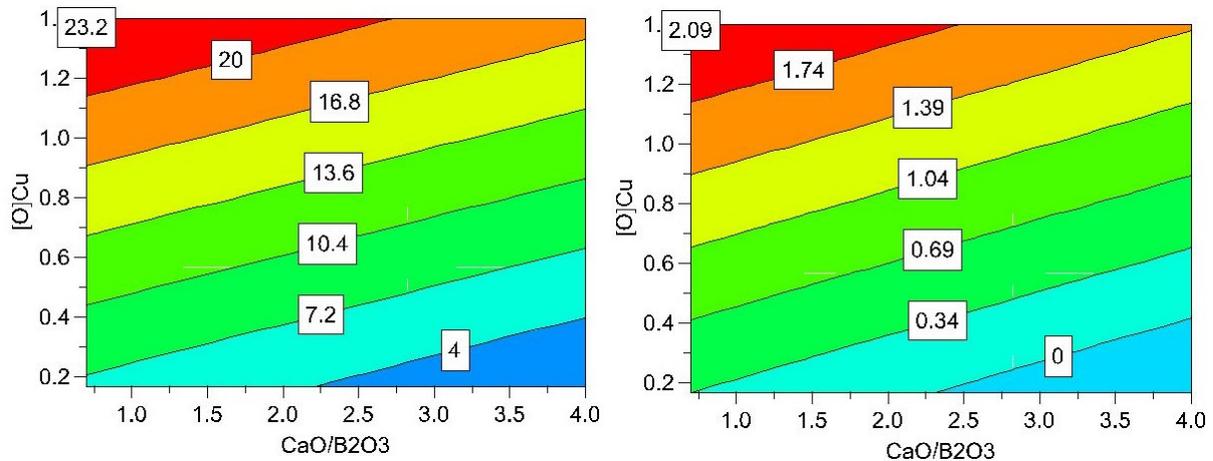


Abbildung 73: Konzentration von Kupfer in der  $B_2O_3$ -CaO-Schlacke in Abhängigkeit von  $[O]_{Cu}$  und CB (linke Abbildung)

Abbildung 74: Relative Kupferverluste im  $B_2O_3$ -CaO-Schlackensystem in Abhängigkeit von  $[O]_{Cu}$  und CB (rechte Abbildung)

Nachfolgend wird das Verhalten von Ni, Pb, Sn As und Sb in diesem Schlackensystem ausgewertet.

### 6.3.7.2 Verhalten von Nickel

In den Abbildungen (Abbildung 221, bis Abbildung 223 im Anhang 14.3.8) ist das Verhalten vom eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen Sauerstoffgehalt im Kupfer dargestellt. Alle drei

Abbildungen sind in sich konsistent. Die entsprechende Betrachtung der Effekte ist in der Tabelle 99 im Anhang 14.3.8 zusammengefasst.

Die Abbildungen zeigen einen großen Bereich der Schlackenzusammensetzung, wo es zu keiner Entfernung bzw. Konzentrierung des Nickels in Metall kommt. Auf der anderen Seite existiert ein kleines Gebiet, wo bei hohen und auch niedrigen Sauerstoffpotenzialen und geringem  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis es zu einem Anstieg des VK kommt und damit zu einer Raffinationswirkung. Dieses Schlackensystem hatte bis jetzt von allen bisher beschriebenen den höchsten VK erreicht.

Bis zu 60 % von den gesamten Nickel konnte dadurch entfernt werden. Auf der anderen Seite muss ein großer Bereich der Schlackenzusammensetzung gemieden werden, um eine Nickelentfernung zu gewährleisten.

Das ganze Verhalten des Schlackensystems zeigt, dass ein reines  $\text{B}_2\text{O}_3$  das beste Ergebnis liefern sollte, allerdings greift dieses die feuerfeste Ausmauerung stark an.

### **6.3.7.3 Verhalten von Blei**

Auch das Blei zeigt ähnliches Verhalten wie Nickel und erreichte die beste Entfernung unter starker Oxidation und niedrigem  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (siehe Abbildung 224 bis Abbildung 226 im Anhang 14.3.8). Darüber hinaus kann eine Verdampfung aus der Massenbilanz berechnet werden. Der Einfluss des Sauerstoffpotenzials auf den VK ist nicht signifikant, der zusätzliche Effekt sehr gering (siehe Tabelle 100 im Anhang 14.3.8). Auch in der Entfernung von Ni war der  $[\text{O}]\text{Cu}$  nicht als Hauptfaktor verantwortlich.

Ähnlich wie beim Nickel, ist ein bestimmtes Gebiet der Zusammensetzung zu meiden (hoher  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ ), um eine Pb-Entfernung zu gewährleisten. Bis zu 80 % von der gesamten Bleis konnte in optimalen Bereich (niedriger CB) abgebaut werden.

### **6.3.7.4 Verhalten von Zinn**

Die Entfernung von Zinn war ebenfalls sehr erfolgreich, wie auf der Abbildung 227 bis Abbildung 229 im Anhang 14.3.8 zu erkennen ist. Der Zusammenhang, dass eine hohe Basizität die Entfernung des Sn unterstützt, wurde wiederholt bestätigt. Die zugehörigen Effekte mit ihren Konfidenzbereichen sind in der Tabelle 101 im Anhang 14.3.8 angeführt.

Außerdem ist zu erkennen, dass auch bei niedrigen und hohen CB-Verhältnissen effektive Raffinationsergebnisse erzielt werden könne. Bei hohem CB kann das Sauerstoffpotenzial sehr niedrig liegen, während bei niedrigen CB es hoch eingestellt werden muss. Dieser Zusammenhang zeigt, dass im Allgemeinen der Boroxid mit vielen Oxiden eine Verbindung eingeht bzw. Lösungen bildet.

### 6.3.7.5 Verhalten von Arsen

Aus der Abbildung 230 bis Abbildung 232 (siehe Anhang 14.3.8) ist ersichtlich, dass eine hohe Basizität ( $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) der Schlacke und ein hohes Sauerstoffpotenzial in der Arsenentfernung entscheidend ist. Im Vergleich zu Sn liegt der optimale Bereich im basischen Gebiet der Schlacke und hohem Sauerstoffpotenzial vor. Zusätzlich konnte eine eindeutige Verdampfung des Arsens aus der Massenbilanz beobachtet werden. Das Verhalten ist eindeutig signifikant und auch die drei Modelle stimmen gut überein. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 102 im Anhang 14.3.8 zusammengefasst.

### 6.3.7.6 Verhalten von Antimon

Das Verhalten des Antimons ist praktisch identisch mit dem von Arsen (siehe Abbildung 233 bis Abbildung 235 und die Tabelle 103 im Anhang 14.3.8). Zusätzlich gelten ähnliche Zusammenhänge wie beim Arsen. Auch die Verdampfung aus der Massenbilanz konnten festgestellt werden. Alle diese Faktoren haben die Sb-Entfernung bis in den Bereich von ppm ermöglicht. Außerdem wurde ein signifikant höherer VK im Gegensatz zu Arsen erzielt.

## 6.3.8 Zusammenfassung des $\text{B}_2\text{O}_3$ -CaO-Schlackensystems

In der Abbildung 75 bis Abbildung 76 sind die gemeinsamen optimalen Bereiche für die Entfernung von Ni, Pb, Sn, As und Sb zusammengefasst. Die Aussagen aus den Abbildungen sind nachfolgend dargestellt:

- Je nach Verhältnis von  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$  ist es möglich, alle fünf Elemente (Ni, Pb, Sn, As und Sb) effektiv zu entfernen.
- Ni und Pb werden sehr gut unter hohem Sauerstoffpotenzial und möglichst kleinen  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis am besten verschlackt.
- Auch bei niedrigem Sauerstoffpotenzial kann ein hoher VK für Pb und Sn erreicht werden, allerdings bei unterschiedlichem CB-Verhältnis.
- Sn, As und Sb werden effektiv bei hohem Sauerstoffpotenzial und hohen  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen entfernt. Sn wird zusätzlich auch bei niedrigen CB verschlackt, allerdings muss der  $[\text{O}]\text{Cu}$  entsprechend hoch eingestellt werden.
- Die Verdampfungsverluste sind eindeutig auf die Verdampfung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  zurückzuführen.
- Vor allem ist das Sauerstoffpotenzial für die Kupferverluste verantwortlich, wobei ein hohes  $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis die Kupferverluste wesentlich verringert.

- Die Kupferverluste könnten in diesem System unter Umständen relativ gering ausfallen, im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schlacken (siehe Abbildung 79, Abbildung 80)

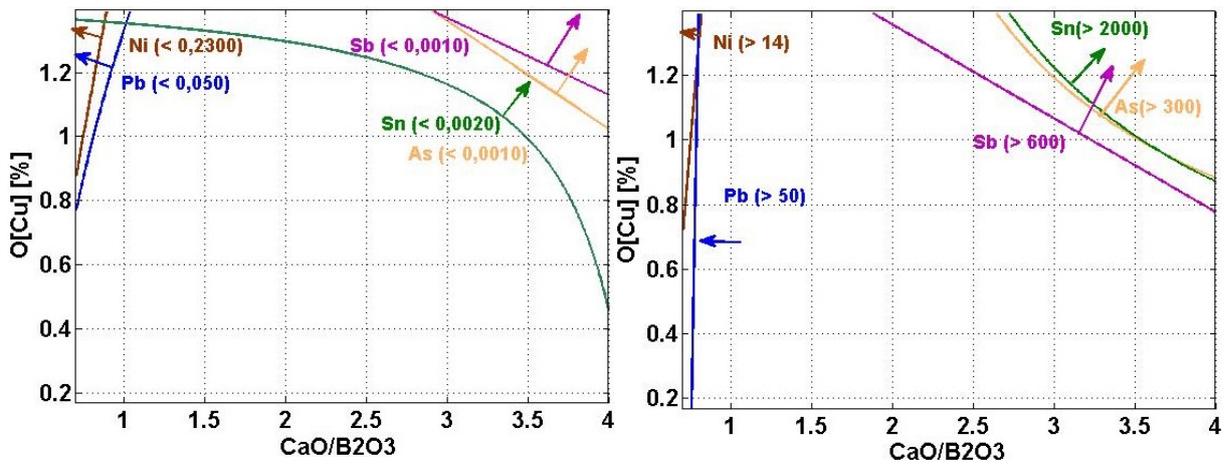


Abbildung 75: Bereiche der niedrigsten Konzentration (linke Abbildung) und der höchsten VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

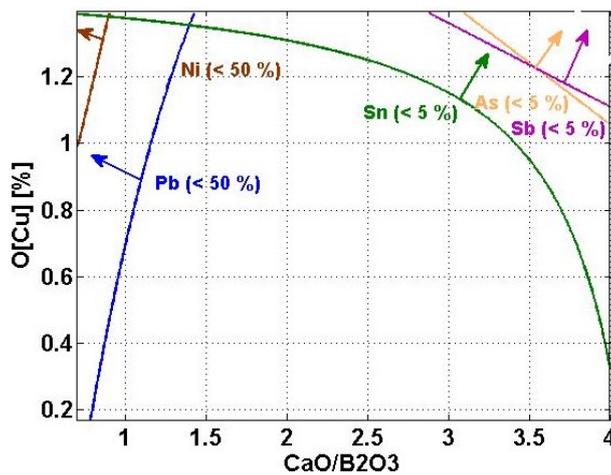


Abbildung 76: Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

In der Tabelle 19 und Tabelle 20 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinationsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 19: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die geringste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
Ni	0,4422	0,2171	15	50	↓CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Pb	0,1753	0,0393	56	25	↓CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sn	0,0462	0,0007	2372	2	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
As	0,0166	0,0012	354	7	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sb	0,0256	0,0025	756	11	↑CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elements im Inputkupfer, K – Konzentration nach der Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 20: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
18	1,5	↓CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu	2

### 6.3.9 Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Ziel dieses Schlackensystem sollte die verbesserte Pb-Entfernung aus der Kupferschmelze sein. Wie in der Abbildung 77 dargestellt, ist das Schlackensystem im großen Bereich der Zusammensetzung unter 1.300 °C in flüssigem Zustand. Zusätzlich sind die untersuchten Schlacken in der Abbildung eingezeichnet (A, B und C). Dabei wurde versucht, den SiO<sub>2</sub>-Gehalt in der Schlacke zu maximieren. Es erfolgte eine Variation des Verhältnisses SiO<sub>2</sub>/CaO (A=1; B=2,3 und C=9) und des Sauerstoffpotenzials in drei Stufen (siehe Tabelle 104 in Anhang 14.3.9)

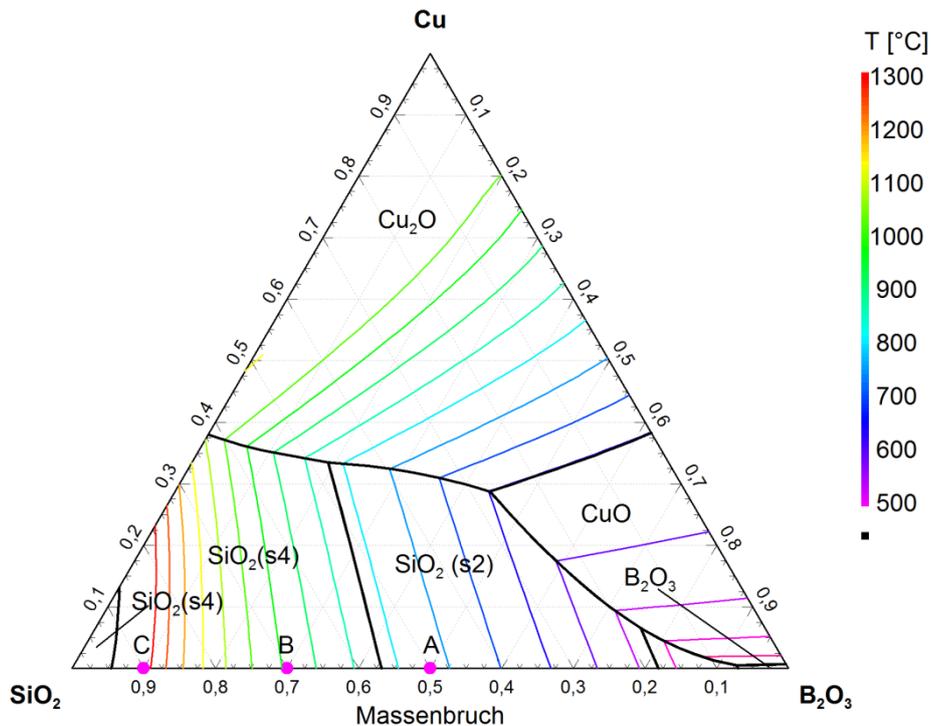


Abbildung 77: Phasendiagramm des Schlackensystems SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu bei einem Sauerstoffpotenzial von p<sub>O<sub>2</sub></sub>=5·10<sup>-5</sup> atm

#### 6.3.9.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

In der Auswertung der Gewichtsverluste hat sich wie bei vorherigen Fällen das B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beteiligt. Der Einfluss des Sauerstoffpotenzials war zwar vorhanden, aber gering und aus der Sicht der Statistik nicht signifikant (siehe Tabelle 110 im Anhang 14.3.9).

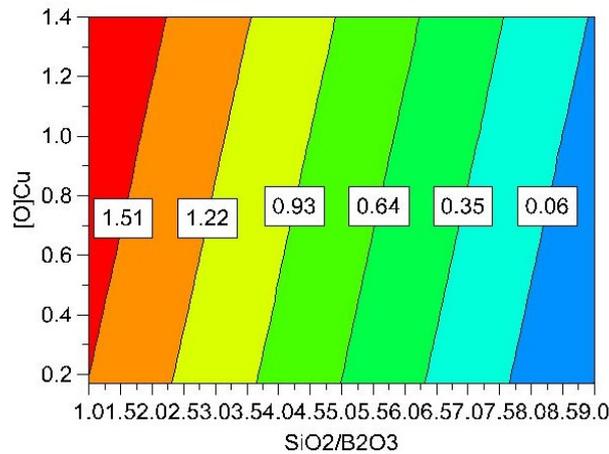


Abbildung 78: Gewichtsverluste in System SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom  $[O]_{Cu}$  und SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis (SB)

Bei der Auswertung (siehe Abbildung 79 und Abbildung 80) wurden die größten Kupferverluste von allen Schlackensystemen gemessen. Die höchsten Werte traten unter hohem Sauerstoffpotenzial und SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis auf. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 111 im Anhang 14.3.10 dargestellt.

Die hohen Kupferverluste konnten auch thermodynamisch nachverfolgt werden (siehe Abbildung 138 in Anhang 14.2), allerdings sinkt die berechnete Kupferkonzentration mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt in der Schlacke, was einen Widerspruch zu den Messungen darstellt. Diese Diskrepanz kann mit physikalischen Eigenschaften der Schlacke zusammenhängen (erhöhte Viskosität beim hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt und damit höhere metallische Kupferverluste).

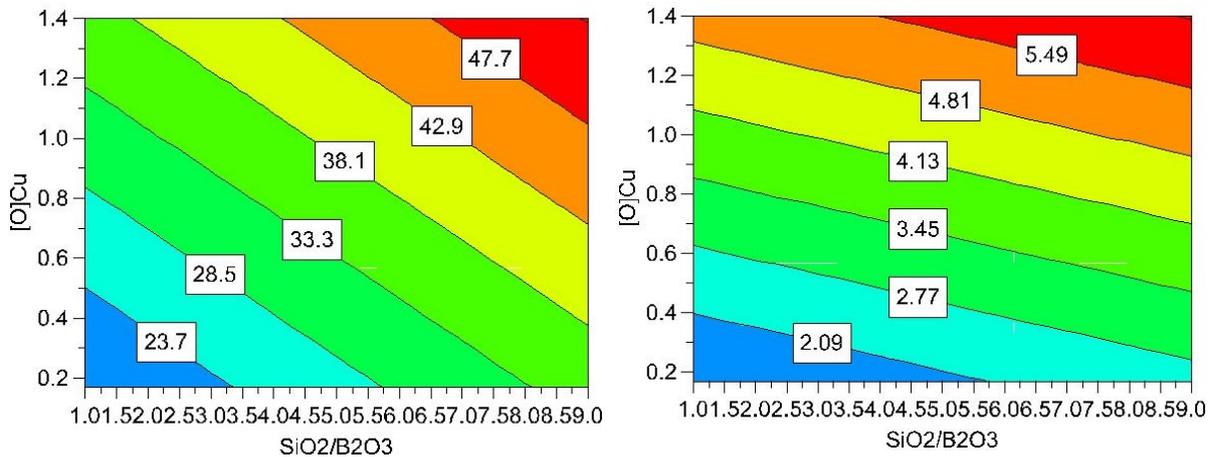


Abbildung 79: Kupferkonzentration in der Schlacke in System SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von  $[O]_{Cu}$  und SB-Verhältnis (linke Abbildung)

Abbildung 80: Relative Kupferverluste in System SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von  $[O]_{Cu}$  und SB-Verhältnis (rechte Abbildung)

### 6.3.9.2 Verhalten von Nickel

In der Abbildung 236 bis Abbildung 238 im Anhang 14.3.10 ist das Verhalten des Nickels dargestellt. Aus der Auswertung der Effekte (Tabelle 112 im Anhang 14.3.10) folgt, dass der

Sauerstoffgehalt im Kupfer die Nickelentfernung am stärksten beeinflusst. Das  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (SB)-Verhältnisses scheint zwar signifikant, ist aber im Vergleich zu Sauerstoffpotenzial gering.

Ein großer Unterschied zum  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -Schlackensystem ist die Fähigkeit das Nickel im ganzen untersuchten Bereich der Zusammensetzung zu entfernen. Nur unter geringem Sauerstoffpotenzial kann sich der Nickel geringfügig konzentrieren (siehe Abbildung 238 im Anhang 14.3.10). Als Vorteil des  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -System ist die Möglichkeit, das Nickel schon bei niedrigem Sauerstoffpotenzial im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  zu entfernen.

### **6.3.9.3 Verhalten von Blei**

Ein wesentlicher Unterschied zum vorherigen Schlackensystem ist das Entfernungspotenzial für Blei, wie in den Abbildung 239 bis Abbildung 241 im Anhang 14.3.10 dargestellt ist. Obwohl sich der VK mit steigendem Anteil an  $\text{B}_2\text{O}_3$  erhöht, kann unter hohem Sauerstoffpotenzial auch bei großem  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Wert eine gute Refinement erreicht werden. Nur unter niedrigem Sauerstoffpotenzial und hohem  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis wird das Blei in die Schlacke nur geringfügig aufgenommen. Zusätzlich konnte eine Verdampfung des Bleis aus der Massenbilanz nachberechnet werden. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 113 im Anhang 14.3.10 zusammengefasst.

### **6.3.9.4 Verhalten von Zinn**

Die Entfernung von Zinn im Vergleich zu vorherigen Schlackensystem war zwar viel geringer, trotzdem konnten 90 % des Sn entfernt werden (Abbildung 242 bis Abbildung 244 im Anhang 14.3.10). Zusätzlich ist eine Verdampfung ähnlich wie beim Pb durch die Massenbilanz festzustellen. Die zugehörigen Effekte sind in der Tabelle 114 im Anhang 14.3.10 zusammengefasst.

### **6.3.9.5 Verhalten von Arsen**

Wie erwartet, wirkt sich das Verhalten der Schlacke für die Arsen-Entfernung nachteilig aus (siehe Abbildung 245 und Abbildung 246 im Anhang 14.3.10). Es wurde kein Arsen in der Schlacke gemessen, was einem sehr niedrigen VK entspricht. Zusätzlich waren die Effekte ( $\text{O}[\text{Cu}]$  und  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ) nicht signifikant (siehe Tabelle 16 im Anhang 14.3.10). Obwohl sie eine nicht nachweisbare Tendenz zeigten, konnte eine Verringerung der Arsenkonzentration in Metall bei hohen Sauerstoffpotenzial und  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  beobachtet werden. Diese Verringerung wurde wahrscheinlich nur durch die Verdampfung des flüchtigen As-Oxides verursacht, wenn angenommen wird, dass die Schlacke praktisch keinen Arsen aufgenommen hat (siehe Abbildung 246).

### 6.3.9.6 Verhalten von Antimon

Der Einfluss des Sauerstoffs war beim Verhalten von Sb deutlich signifikanter als beim Arsen und es wurden auch viel größere Mengen entfernt. Auch das Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3(\text{SB})$  zeigte keine Signifikanz, was in der Tabelle 116 im Anhang 14.3.10 zu erkennen ist.

Laut thermodynamischen Gesetzen sollte das Arsen ein besseres Verdampfungsverhalten aufweisen als das Antimon (siehe Abbildung 136 im Anhang 14.2), was aber nicht in diesem Schlackensystem beobachtet wurde.

Dennoch liegt, ähnlich wie im Falle des Arsens, eine gewisse Verdampfung des flüchtigen Sb-Oxides vor, weshalb die Restgehalte im Metall entsprechend hoch geblieben sind.

### 6.3.10 Zusammenfassung des $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schlackensystems

Das Verhalten von Ni, Pb, Sn, As und Sb ist in der Abbildung 81 bis Abbildung 82 zusammengefasst und nachfolgend werden die Schlussfolgerungen des  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schlackensystems dargestellt:

- Ein signifikanter Einfluss auf die Verschlackung von Ni, Pb und Sn liegt vor.
- Auf der anderen Seite wurde praktisch kein As und Sb durch das Schlackensystem entfernt, nur das Sauerstoffpotenzial hatte die Raffination von beiden Elementen durch die Verdampfung gefordert. Daher lagen hohe Restgehalte im Metall vor.
- Eine vergleichbare Entfernungen des Nickels wie beim Schlackensystem  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  wurden erzielt.
- Eine viel bessere Entfernung von Blei gegenüber dem Schlackensystem  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ .
- Die Entfernung von Sn war zum Teil erfolgreich, allerdings viel schlechter als im Schlackensystem  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ .
- Es wurden viel größere Kupferverluste im Vergleich zum Schlackensystem  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  gemessen.

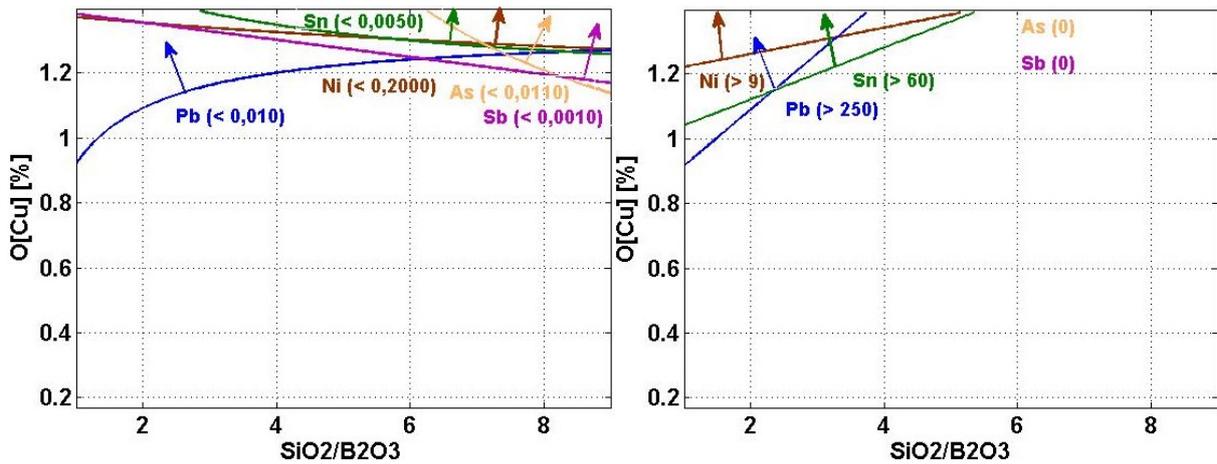


Abbildung 81: Bereiche der niedrigsten Konzentration und höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb in Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

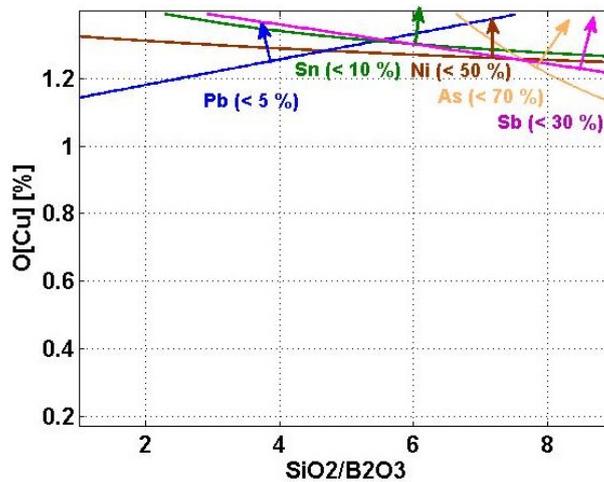


Abbildung 82: Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

In der Tabelle 21 und Tabelle 22 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinationsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 21: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
<b>Ni</b>	0,4422	0,2699	8	63	↑↓SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
<b>Pb</b>	0,1753	0,0092	261	6	↓ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
<b>Sn</b>	0,0462	0,0110	58	24	↓ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
<b>As</b>	0,0166	0,0118	0	74	↑ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
<b>Sb</b>	0,0256	0,0105	0	42	↑ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elementes im Inputkupfer, K – Konzentration nach Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 22: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
47	5	↑ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu	2

### 6.3.11 Schlackensystem NHMP-CaO

Das Schlackensystem basierend auf NHMP (NHMP-Natriumhexametaphosphat) und CaO wurde für die weitere Untersuchung ausgewählt, um den Einfluss von Phosphaten und die Basizität des Schlackensystems zu ermitteln. Die untersuchten Zusammensetzungen A, B und C sind in dem Phasendiagramm  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  dargestellt (siehe Abbildung 83). Diese entsprechen einem  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5(\text{CP})$ -Verhältnis von 0,16 – A, 0,26 – B und jenes 0,62 für C. Dabei wurde ein hoher CaO-Gehalt in der Schlacke angestrebt. Das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  (NP) war konstant (0,44), weil als Ausgangsstoff Natriumhexametaphosphat benutzt wurde. Die durchgeführten Experimente sind im Anhang 14.3.11 aufgelistet.

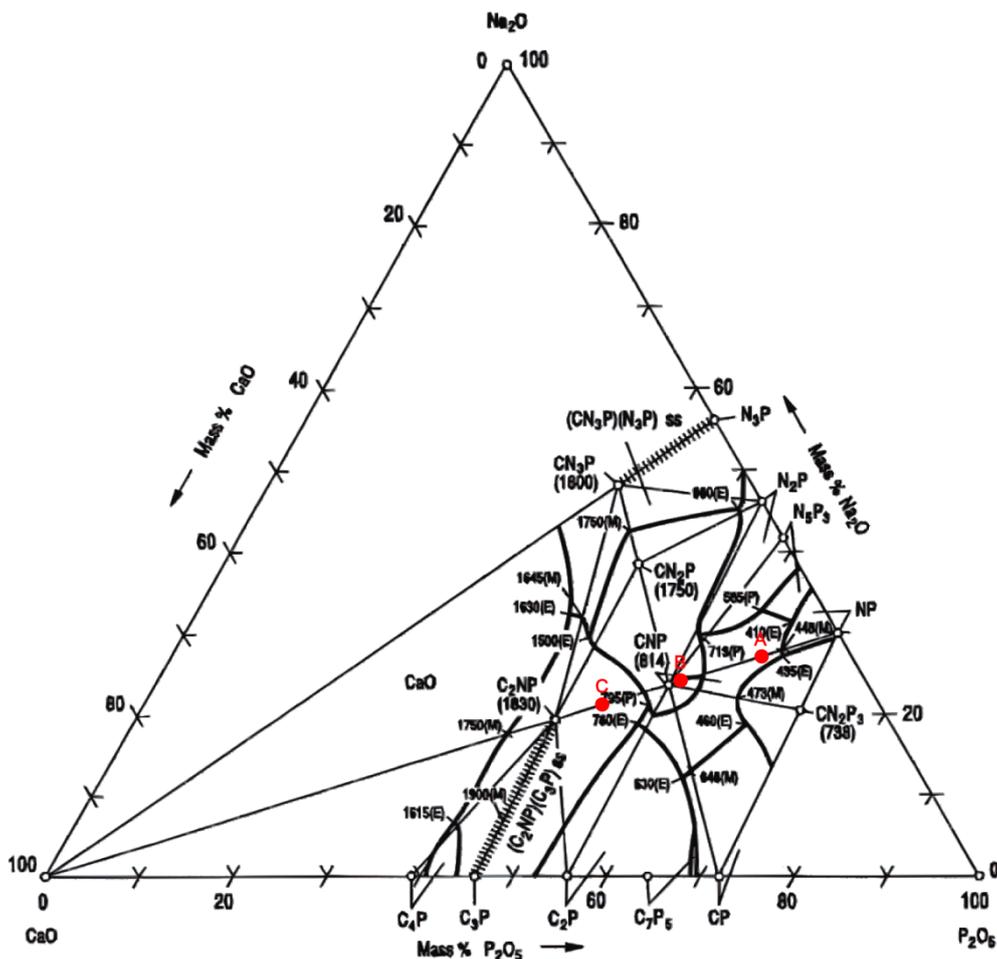


Abbildung 83: Phasendiagramm  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , mit eingezeichneten Schlackensystemen [49]

#### 6.3.11.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

In der Auswertung der Gewichtsverluste konnten sowohl Gewichtsverluste (positive Werte) wie Gewichtszunahmen (negative Werte) festgestellt werden (siehe Abbildung 84).

Die Verluste wurden zum Teil durch die Verdampfung von  $\text{Na}_2\text{O}$  aus dem NHMP verursacht. Dieser Zusammenhang kann aus dem Vergleich des eingestellten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnisses vor und nach dem Versuch ermittelt werden (siehe Abbildung 249 und Abbildung 250 im

Anhang 14.3.12). Das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis hat sich mit 80 % Wahrscheinlichkeit verringert, während der  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Wert konstant geblieben ist (siehe Tabelle 122 und Tabelle 123 im Anhang 14.3.12).

Interessanter Aspekt sind die Gewichtszunahmen bei hohem Sauerstoffpotenzial und niedrigem  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis. Es zeigt sich, dass ein hoher  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Wert eine zusätzliche Sauerstoffaufnahme ins Metall aus der Umgebung ermöglicht hat. Dieser Zusammenhang hat sich bei der Auswertung des Einflusses des  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnisses auf den Sauerstoffgehalt im Kupfer bestätigt (siehe Tabelle 126 in Anhang 14.3.12)

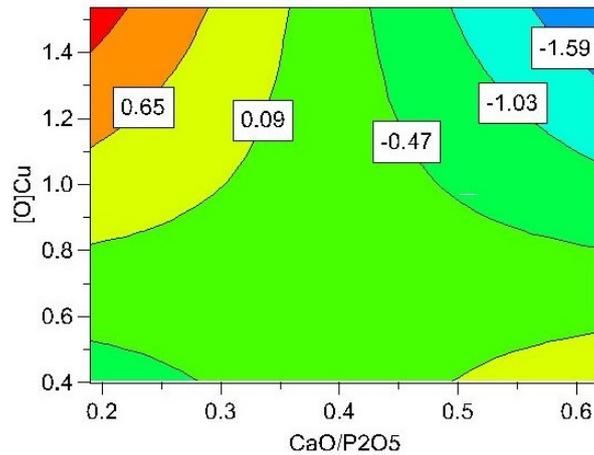


Abbildung 84: Gewichtsverluste bzw. Gewichtszunahmen im Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von  $[\text{O}]\text{Cu}$  und dem  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis

Die zusätzliche Sauerstoffaufnahme im Kupfer unterstützt durch das  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis hat sich auch auf den Kupferverlusten ausgewirkt (siehe Abbildung 85 und Abbildung 86). In der Tabelle 117 im Anhang 14.3.11 ist ersichtlich, dass hohe Sauerstoffgehalte im Kupfer gemessen wurden.

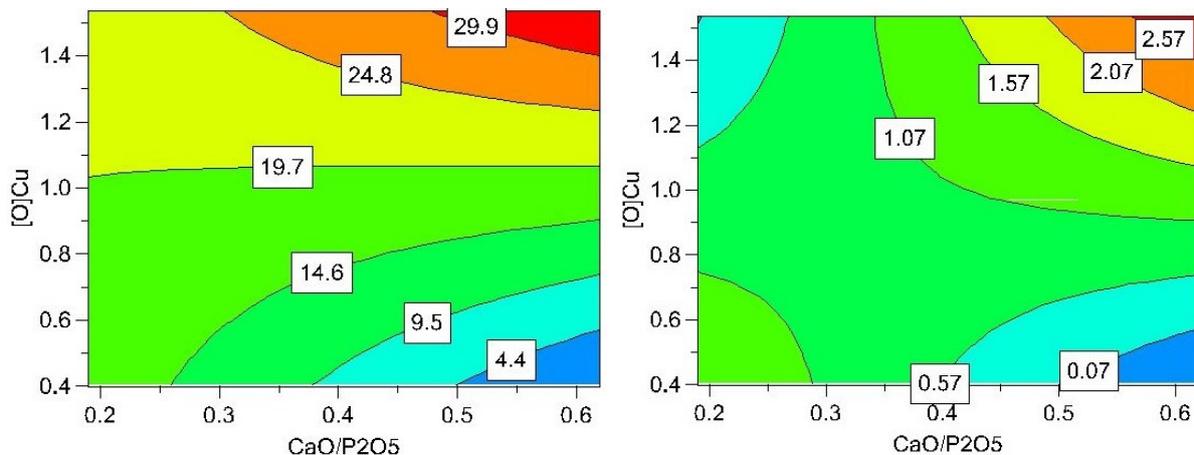


Abbildung 85: Kupferkonzentration in der Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von  $[\text{O}]\text{Cu}$  und dem  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis (linke Abbildung)

Abbildung 86 Relative Kupferverluste in die Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von  $[\text{O}]\text{Cu}$  und dem  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis (rechte Abbildung)

### **6.3.11.2 Verhalten von Nickel**

In der Abbildung 251 bis Abbildung 253 im Anhang 14.3.12 ist das Verhalten vom Nickel ausgewertet. Die signifikanten Effekte sind in der Tabelle 127 im Anhang 14.3.12 zusammengefasst. Der positive Einfluss von Phosphaten auf die Nickelentfernung hat sich bestätigt. Allerdings muss auch das Sauerstoffpotenzial hoch eingestellt werden, um eine effektive Verschlackung von Nickel zu gewährleisten. Dennoch war die relative Nickelentfernung vergleichbar mit schon untersuchten Schlackensystemen wie  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Ähnlich wie in den vorherigen Versuchen hat sich die hohe Basizität der Schlacke negativ auf die Nickelentfernung ausgewirkt.

### **6.3.11.3 Verhalten von Blei**

Auch das Blei reagiert auf den steigenden Anteil an Phosphaten in der Schlacke und erreicht einen hohen VK und niedrige Restkonzentrationen (siehe Abbildung 254 bis Abbildung 256 im Anhang 14.3.12). Pb und Ni haben einen gemeinsamen optimalen Bereich ihrer Entfernung. Mehr als 90 % des gesamten Bleis konnte unter hohem Sauerstoffpotenzial und niedrigem  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis entfernt werden. Die ausgewerteten Effekte sind in der Tabelle 128 im Anhang 14.3.12 zu betrachten.

### **6.3.11.4 Verhalten von Zinn**

Ähnlich wie bei Nickel und Blei liegt der optimale Bereich der Entfernung beim hohen Phosphatgehalt und hohem Sauerstoffpotenzial. Dennoch war die Zinnentfernung im Vergleich zu anderen Schlackensystemen eher niedrig, was in der Abbildung 257 bis Abbildung 259 im Anhang 14.3.12 zu erkennen ist. Zusätzlich konnte keine signifikante Verdampfung festgestellt werden. Die zugehörigen Effekte mit ihren Konfidenzintervallen sind in der Tabelle 129 im Anhang 14.3.12 zusammengefasst. Wie daraus zu erkennen ist, war der Einfluss des  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ -Verhältnisses auf den VK kaum signifikant. Trotzdem kann angenommen werden, dass die Tendenz des Faktors richtig ist, weil alle drei Abbildungen in sich konsistent sind.

### **6.3.11.5 Verhalten von Arsen**

In der Abbildung 260 bis Abbildung 261 im Anhang 14.3.12 ist zu erkennen, dass die Interaktion zwischen Arsen und dem Schlackensystem (CP) nicht nachweisbar ist und der Effekt von CP im Vergleich zum  $[\text{O}]\text{Cu}$  sehr gering war (Tabelle 130 im Anhang 14.3.12). In der Schlacke konnte kein Arsen festgestellt werden, was einen sehr geringen VK zu Folge hat. Der einzige Faktor der die Verschlackung gefördert hat, war das Sauerstoffpotenzial, welches das Arsen in Form von gasförmigen Arsenoxidverbindung in den Abgasstrom überführen

musste. Die Verdampfung ist aber nicht so effektiv und vor allem ein langsamer Prozess, der unter konventionellen Bedingungen nicht effektiv genug ist. Deshalb ist zirka 50 % von dem gesamten Arsen in der Metallschmelze geblieben.

#### **6.3.11.6 Verhalten von Antimon**

Das Verhalten von Antimon war praktisch identisch mit dem des Arsens. Der Unterschied war die Signifikanz des  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnisses (siehe Abbildung 262 und Abbildung 263). Auch wenn kein Antimon in der Schlacke festgestellt wurde, hatte der  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  einen signifikanten Einfluss auf die Sb-Entfernung. Trotzdem wird angenommen, dass das Antimon, ähnlich wie das Arsen, in Form von Antimonoxiden in den Abgasstrom übergeführt wurde und das  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis eher physikalischen Hintergrund hatte als chemischen (weil  $\text{VK} = 0$ ). Dadurch sind auch merkliche Mengen an Antimon in der Metallschmelze zurückgeblieben (zirka 45 % von der Gesamtmenge). Die zugehörigen Abbildungen und Effekte können in der Tabelle 131 im Anhang 14.3.12 betrachtet werden.

### **6.3.12 Zusammenfassung des NHMP-CaO-Schlackensystems**

Den Einfluss des Schlackensystems auf die Raffination ist in folgenden Abbildungen dargestellt. (siehe Abbildung 87 bis Abbildung 88) Nachfolgend kann zusammengefasst werden:

- Es wurde eine Gewichtszunahme beobachtet, welche eindeutig durch das  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis verursacht wurde. Dieses hatte eine zusätzliche Sauerstoffaufnahme ermöglicht, welche sich auch auf dem Sauerstoffgehalt im Kupfer widerspiegelte. Dies könnte durch den steigenden Schmelzpunkt der Schlacke erklärt werden.
- Ni, Pb, Sn, As und Sb haben einen gemeinsamen Bereich, wo sie die beste Entfernung erfahren (siehe Abbildung 87 bis Abbildung 88).
- Nickel und Blei werden signifikant reduziert, während beim Sn nur geringfügige Entfernung zu erwarten ist.
- Arsen und Antimon wurden in der Schlacke nicht nachgewiesen. Zusätzlich war der Einfluss des Schlackensystems ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ) gering und nicht signifikant (gilt für As) Deshalb wird angenommen, dass sie nur durch die Verdampfung in die Gasphasen übergeführt werden.

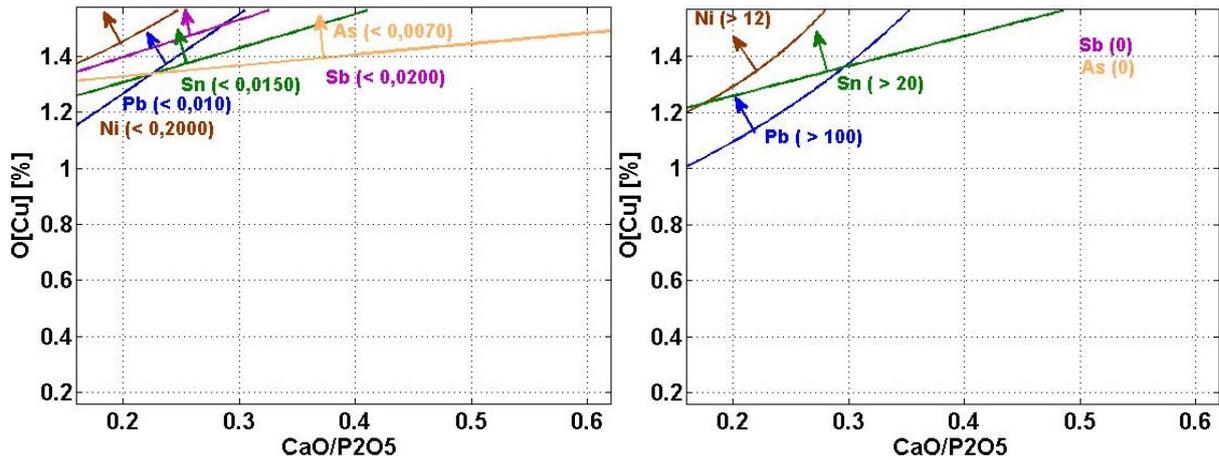


Abbildung 87: Optimale Bereiche der niedrigsten Konzentrationen und höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem NHMP-CaO

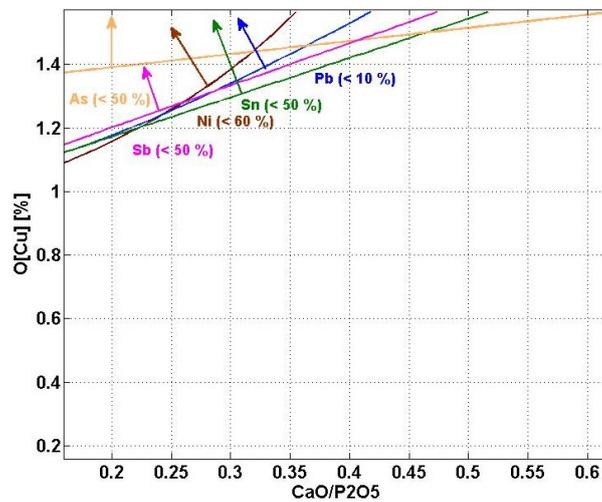


Abbildung 88: Optimale Bereiche der höchsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem NHMP-CaO

In der Tabelle 23 und Tabelle 24 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinations-Bedingungen zusammengefasst.

Tabelle 23: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
<b>Ni</b>	0,4422	0,2731	10	63	↓ CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ↑ [O]Cu
<b>Pb</b>	0,1753	0,0156	99	11	↓ CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ↑ [O]Cu
<b>Sn</b>	0,0462	0,0245	16	55	↓ CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ↑ [O]Cu
<b>As</b>	0,0166	0,0090	0	59	↓ CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ↑ [O]Cu
<b>Sb</b>	0,0256	0,0254	0	54	↓ CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ↑ [O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K-Input – Konzentration des Elements. im Inputkupfer, K-Konzentration nach Raffination, VK-Verteilungskoeffizient, RV- relative Verteilung

Tabelle 24: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
20	1,4	↑ SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑ [O]Cu	1

### 6.3.13 Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ziel dieser Untersuchung war die Verbesserung der Nickelraffination aus der Kupferschmelze. Jedoch liegen keine Informationen über das Phasendiagramm vom System Na<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor, um die genaueren Schmelzgebiete zu untersuchen. Allerdings wurde von den Schmelzpunkten der beiden Komponenten ausgegangen, die bekannt sind. Diese befinden sich weit unter der Arbeitstemperatur des Anodenofens. Für NHMP liegt die Liquidustemperatur bei 616 °C und für B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 450 °C. Aus diesem Ansatz wird angenommen, dass bei 1.270 °C in breitem Feld der Zusammensetzung eine flüssige Schlacke existiert.

Dieser Ansatz hat sich bei der Durchführung der Versuche bewahrheitet, was sich auch auf bei der korrosiven Wirkung der Schlacke widerspiegelte. Diese hatte mit Abstand die größten Probleme bei der Beständigkeit der Aluminiumsintertiegel verursacht. Mehrere Male ist es zu einem Durchbruch gekommen und deswegen musste die Schlacke mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert werden, um eine weitere Zerstörung Durchbruch des Tiegels zu verhindern (siehe Abbildung 264 Abbildung 265 im Anhang 14.3.13).

Im Schlackensystem NHMP – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde das Verhältnis zwischen Schlackenbildner und Metall (S/M: 5, 10, 15 %), Sauerstoffpotenzial (definiert durch Cu<sub>2</sub>O-Zugabe: 5; 20; 35 g Cu<sub>2</sub>O) und das Verhältnis zwischen NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NH/B: 0,05; 9,93; 19) variiert. Die entsprechenden Tabellen sind in Anhang 14.3.13 angeführt.

#### 6.3.13.1 Evaluierung der Gewichts- und Kupferverluste

Aus der Auswertung der Gewichtsverluste (siehe Abbildung 89 und Abbildung 90) war laut statischer Auswertung keiner der untersuchten Faktoren verantwortlich (siehe Tabelle 137 im Anhang 14.3.14). Zusätzliche Untersuchungen der Verhältnisse Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor und nach dem Experiment haben bestätigt, dass sie sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % nicht geändert haben. Deshalb mussten andere Parameter für die Gewichtsverluste verantwortlich sein (Restfeuchte, flüchtige Bestandteile usw.). Dennoch waren diese Gewichtsverluste bzw. Gewichtsschwankungen von alle untersuchten Schlackensystemen am geringsten.

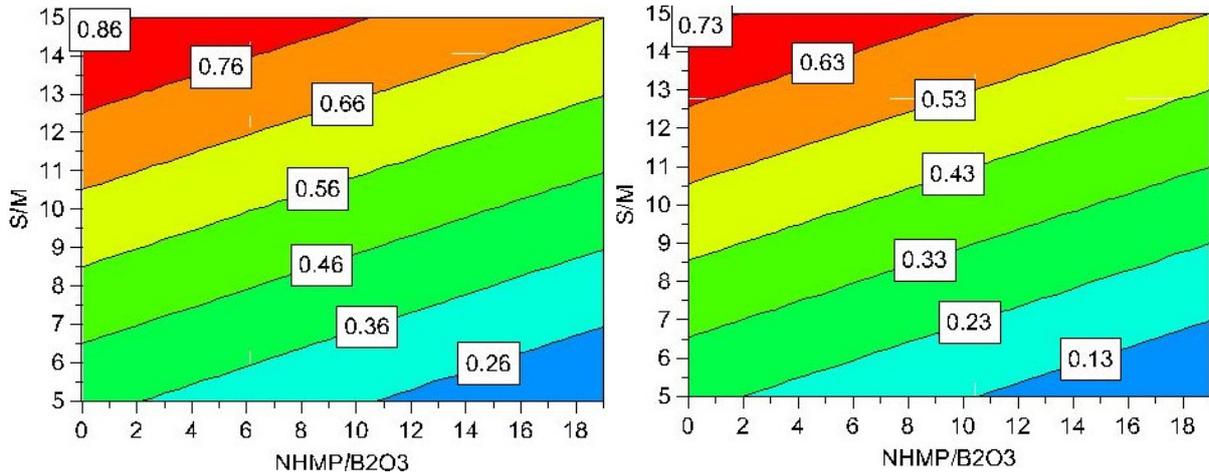


Abbildung 89: Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und S/M-Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer (linke Abbildung)

Abbildung 90: Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und S/M-Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer (rechte Abbildung)

Bei der Auswertung der Cu-Verluste, hat sich gezeigt, dass die untersuchten Faktoren einen erheblichen Einfluss auf die Kupferlöslichkeit und damit auf die Kupferausbringung haben (siehe Abbildung 91 und Abbildung 92). Die Verluste waren auch in diesem Schlackensystem, zusammen mit SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die deutlich größten von alle Schlackenarten. Aus den Effekten ist ersichtlich, dass das Schlackensystem viel stärkeren Einfluss auf die Kupferverluste als das Sauerstoffpotenzial hat (siehe Tabelle 137 im Anhang 14.3.14).

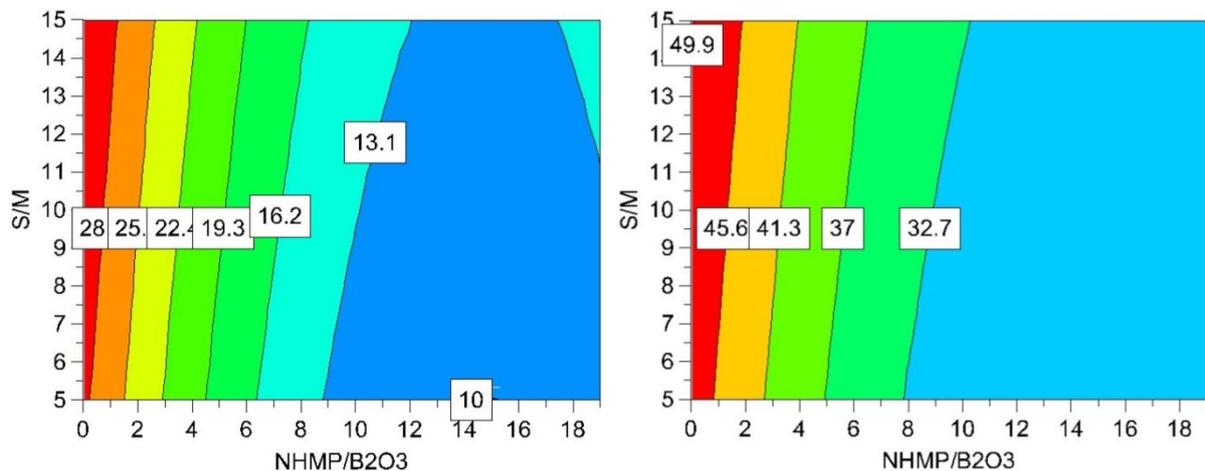


Abbildung 91: Konzentration von Kupfer in der Schlacke im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und S/M- Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer (linke Abbildung)

Abbildung 92: Konzentration von Kupfer in der Schlacke im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und S/M- Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer (rechte Abbildung)

### **6.3.13.2 Verhalten von Nickel**

Das Ziel einer besseren Ni-Raffination wurde nicht erreicht. Zwar konnten niedrigste Konzentration des Nickels unter hohem Sauerstoffpotenzial und niedrigem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis erreicht werden, diese war jedoch auf die große Menge an Schlacke (hoher Schlacke/Metall-Verhältnis, S/M) zurückzuführen (siehe Abbildung 266 bis Abbildung 271 im Anhang 14.3.14). Der erreichte VK hatte vergleichbare Werte angenommen, wie beim schon beschriebenen Schlackensystemen (NHMP-CaO, konventionellen Olivinschlacke).

### **6.3.13.3 Verhalten von Blei**

Das Blei hatte ähnlich wie Nickel einen optimalen Bereich der Entfernung unter hohem Sauerstoffpotenzial, niedrigen NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis und hohem SM (siehe Abbildung 272 bis Abbildung 277 im Anhang 14.3.14). Obwohl der Effekt von SM signifikant ist, war sein Einfluss nur gering, wie aus der Tabelle 139 im Anhang 14.3.14 zu erkennen ist. Interessanterweise konnten keine Bleiverluste in die Gasphasen aus der Massenbilanz festgestellt werden, bei vergleichsweise hohen VK. Deshalb wurde das Blei praktisch vollständig aus der Schmelze entfernt.

### **6.3.13.4 Verhalten von Zinn**

In der Abbildung 278 bis Abbildung 283 im Anhang 14.3.14 ist ein ähnliches Bild bei Sn wie bei Nickel oder Blei zu beobachten. Gleich wie beim Pb konnte keine Verdampfung festgestellt werden und bei hohen SM > 5 wurde das Sn bis in den Bereich von ppm reduziert.

Die zugehörigen Effekte können in der Tabelle 140 im Anhang 14.3.14 betrachtet werden.

### **6.3.13.5 Verhalten von Arsen und Antimon**

Auch in diesem Schlackensystem konnte keine bzw. nur sehr geringe Interaktion zwischen dem As, Sb und der Schlacke beobachtet werden. In der Schlacke waren keine messbaren Gehalte an As und Sb nachzuweisen, obwohl der SM-Faktor (nur bei Sb) und das Sauerstoffpotenzial einen signifikanten Effekt erzielt haben. Trotzdem waren die Restgehalte an As und Sb im Kupfer sehr hoch (siehe Abbildung 284 bis Abbildung 291 im Anhang 14.3.14), was auf eine sehr schwache Interaktion zwischen Schlacke und diesen Elementen hindeutet. Die zugehörige Effekte-Auswertung ist in der Tabelle 141 und Tabelle 142 im Anhang 14.3.14 zu entnehmen.

### 6.3.14 Zusammenfassung des NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlackensystems

In den Abbildung 93 bis Abbildung 95 sind die gemeinsamen Bereiche der besten Entfernung für Ni, Pb, Sn, As und Sb zusammengefasst. Aus den Abbildungen können ähnliche Beobachtungen festgestellt werden, wie in den anderen untersuchten Schlackensystemen, die B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beinhaltet. Ni, Pb und Sn zeigen eine gute Löslichkeit in der Schlacke, wenn die Schlackenbildner hohen Gehalt an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweisen. Damit können ausgezeichnete Raffinationsergebnisse erzielt werden (vor allem bei Blei). Auf der anderen Seite reagiert das As und Sb mit diesen Systemen praktisch nicht und als einzige Entfernung ist die Verdampfung durch die flüchtigen Oxide zu erkennen, wobei nicht nur einen langsamem Prozess darstellt, sondern verringert sich die Reaktion, wenn keine Durchmischung stattfindet (wie im diesen Fall). Alle diese Einflussfaktoren resultieren in großen Restgehalten von As und Sb im Metall. Dieses Schlackensystem zeichnet sich durch besonders hohe Kupferverluste aus, sowie aufgrund seines korrosiven Einflusses auf den Tiegel. Dieses Verhalten wird sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch bei einer realen Ausmauerung widerspiegeln, was einen großen Nachteil darstellt.

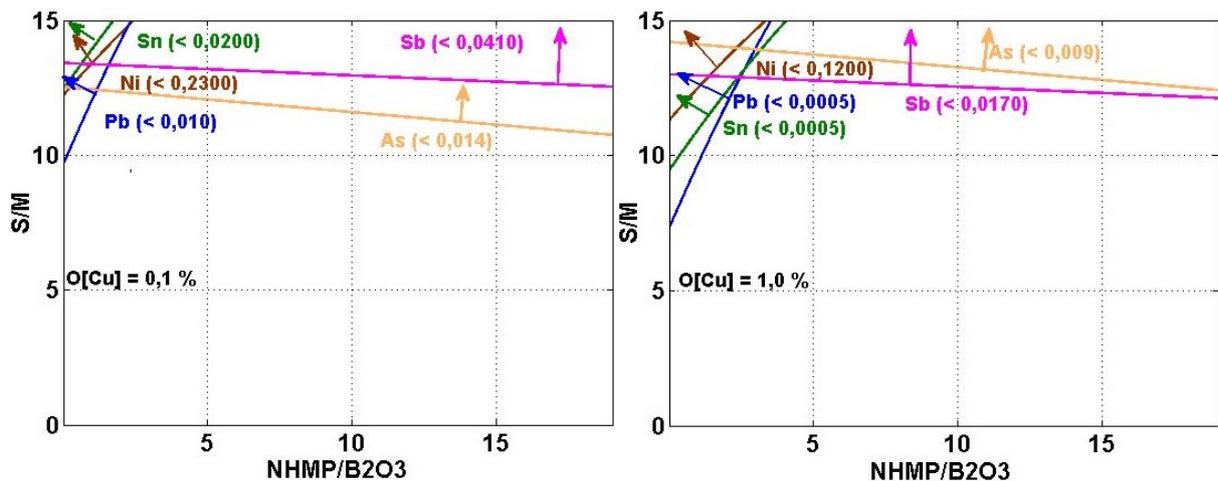


Abbildung 93: Bereiche der niedrigsten Konzentrationen von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei geringen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

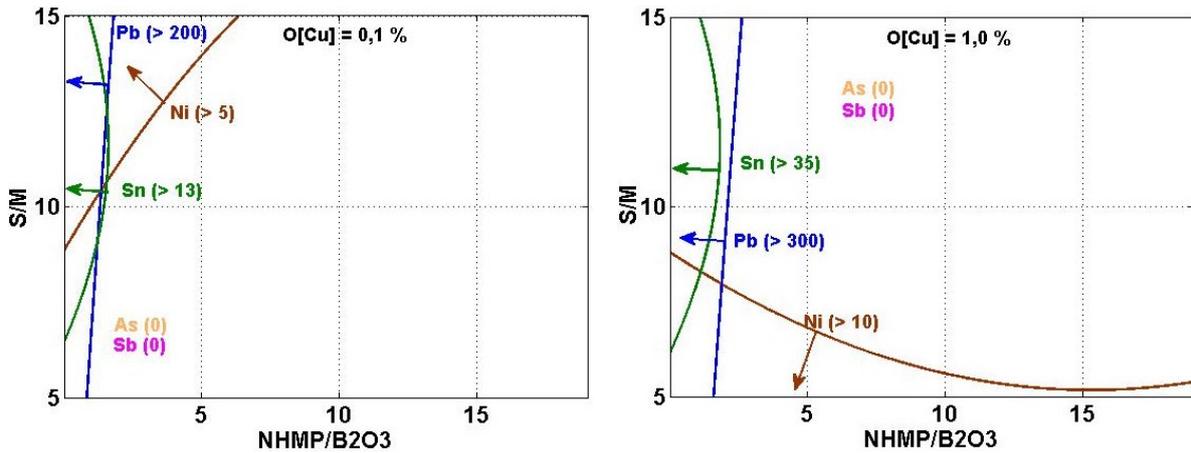


Abbildung 94: Optimale Bereiche der höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei niedrigen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

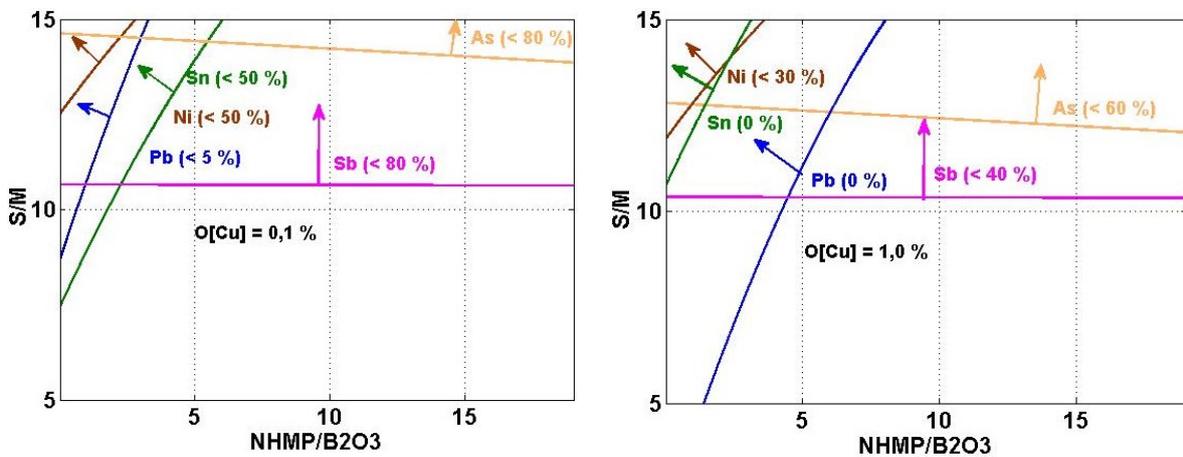


Abbildung 95: Optimale Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei niedrigen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In der Tabelle 25 und Tabelle 26 sind die Ergebnisse und die optimalen Raffinations-Bedingungen zusammengefasst.

Tabelle 25: Niedrigste Konzentration, höchste VK, kleinste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.

	K-Input	K (min.)	VK (max.)	RV (min.)	Bedingungen
Ni	0,4422	0,1847	11	47	↑SM ↓ NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Pb	0,1753	0,0025	345	1	↑SM ↓ NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
Sn	0,0462	0,0062	34	14	↑SM ↓ NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu
As	0,0166	0,0096	0	64	↑SM, NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keiner Einfluss, ↑[O]Cu
Sb	0,0256	0,0203	0	45	↑SM, NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keiner Einfluss, ↑[O]Cu

↑-hoch, ↓-niedrig, K – Input – Konzentration des Elementes im Inputkupfer, K – Konzentration nach Raffination, VK – Verteilungskoeffizient, RV – relative Verteilung

Tabelle 26: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.

Cu in der Schlacke [%]	RV Cu [%]	Bedingungen	Gewichtsschwankung [g]
48	8,6	↑SM ↓ NHMP/ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ↑[O]Cu	< 1

## 6.4 Zusammenfassung der Tiegelversuche

In den Tiegelversuchen wurden sieben Schlackensysteme auf die Raffinationseigenschaften einer Kupferlegierung untersucht. Um eine zusammenfassende Vorstellung von den Raffinationseigenschaften der getesteten Schlackensysteme zu bekommen, erfolgte die Auswertung folgender Parameter aus den abgeleiteten Modellen:

- Niedrigste Konzentration der Elemente Ni, Pb, Sn, As und Sb im gewonnenen Metallregulus
- Der größten Verteilungskoeffizient
- Die niedrigste relative Verteilung der Elemente
- Maximale Gewichtsverluste, maximale Cu-Konzentration in der Schlacke und maximale relative Kupferverluste.

In der Raffination spielte das Sauerstoffpotenzial in den meisten Fällen eine wesentliche Rolle. Deshalb wurde dieser bei 1 % für alle Versuche definiert. Darüber hinaus erfolgte auch die Fixierung der Menge des Schlackenbildners bei 5 % für alle Versuch, um möglichst genaueren Vergleich der Experimente zu gewährleisten. Zusätzlich zu der jeweiligen Berechnung wurde das Konfidenzintervall mit 95 % aus dem Modell für die Vorhersage des Einzelwertes eingetragen. Darüber hinaus können diese Parameter mit einer konventionellen Schlacke ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ ) verglichen werden.

In der Abbildung 96 sind die maximalen Gewichtsverluste, maximaler Kupfergehalt in der Schlacke und die maximale relative Kupferverluste ausgewertet. Die Beobachtungen könne in den folgenden Aussagen zusammengefasst werden:

- Das Schlackensystem, basierend auf  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  hatte die größten Gewichtsverluste erzielt. Dies wurde vor allem bei der sulfatischen Schlacke durch die Entweichung von chemisch gebundenem Wasser verursacht und bei der Karbonatschlacke aufgrund der Zersetzung des  $\text{NaCO}_3$  mittels  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Außerdem kann es bei der sulfatischen Schlacke zu Entwicklung von  $\text{SO}_2$  kommen, was aber kontrollierbar durch die Zusammensetzung und Sauerstoffpotenzial ist.
- Die größten Kupferverluste sind beim Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  und  $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$  zu erwarten, was auch der größte Nachteil dieser Schlackensysteme ist. Die niedrigsten Werte hat das Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  erreicht. Auch jene, basierend auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  erreichen im Vergleich zu konventioneller Schlacke signifikant niedrigere Kupferverluste.

- Zusammenhängend mit der hohen Kupferkonzentration in der Schlacke sind auch die relativen Kupferverluste beim  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ - und  $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$ -Schlackensystem die größten.

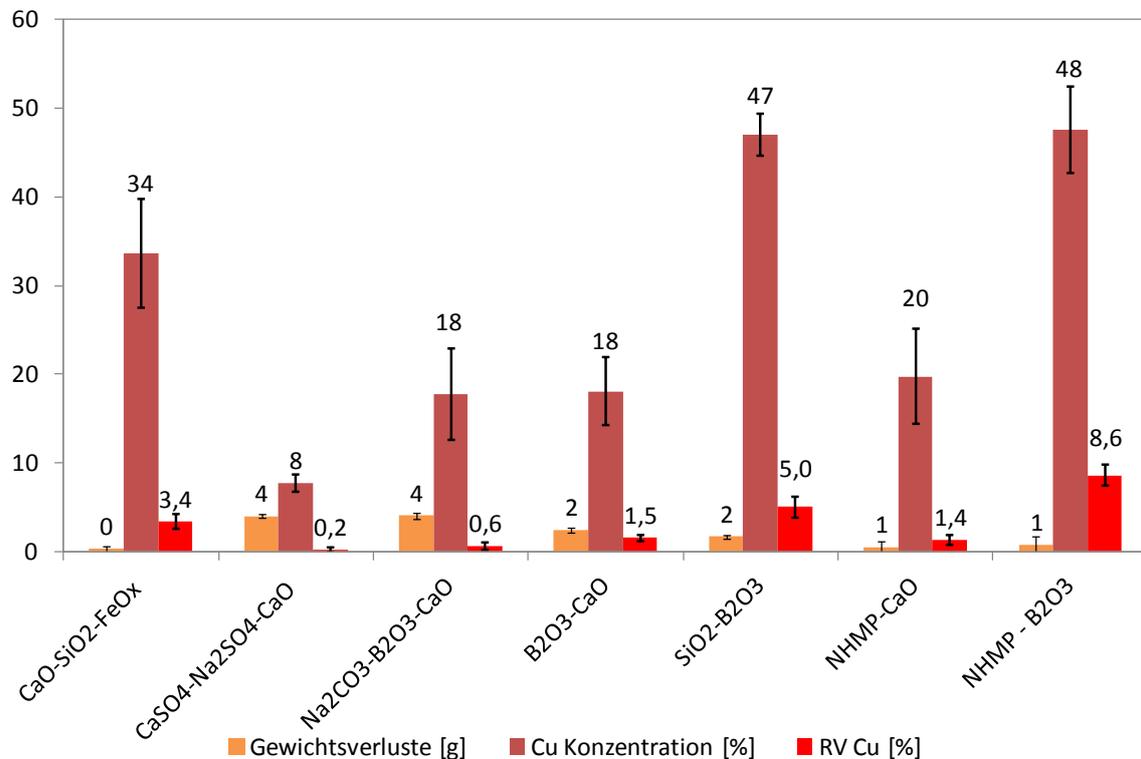


Abbildung 96: Maximale Gewichtsverluste, Cu-Konzentration in der Schlacke und relative Kupferverluste bei einem Sauerstoffgehalt im Metall von 1 % in Abhängigkeit von den Schlackensystemen.

In der Abbildung 97 sind die minimalen Konzentrationen von Ni, Pb, Sn, As und Sb für alle Schlackensysteme zusammengefasst. Zusätzlich sind auch die Anfangskonzentrationen der Elemente dargestellt. Die Daten können wie folgt beschrieben werden:

- Im Falle des Nickels wurde die niedrigste Konzentration in den konventionellen Schlacken (Olivinschlacke) erreicht, was aber nicht ganz mit den höchsten Verteilungskoeffizient (VK) übereinstimmt. Diese Messung erfolgte nämlich im  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -Schlackensystem. Bei den Schlacken  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ist deutlich zu erkennen, dass die Entfernung von Nickel schwierig ist.
- Die Bleikonzentration bei den Schlacken  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ist im Vergleich zu anderen Systemen sehr hoch. Die niedrigsten Gehalte wurden in der  $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$ -Schlacke, gefolgt von der konventionellen Olivinschlacke und  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -basierender gemessen.
- Auf die Entfernung von Sn, As und Sb haben die drei Schlackensysteme signifikanten Einfluss. Zu diesen gehören  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

und  $B_2O_3$ -CaO. Ihre Konzentration konnte bis in den Bereich von ppm reduziert werden.

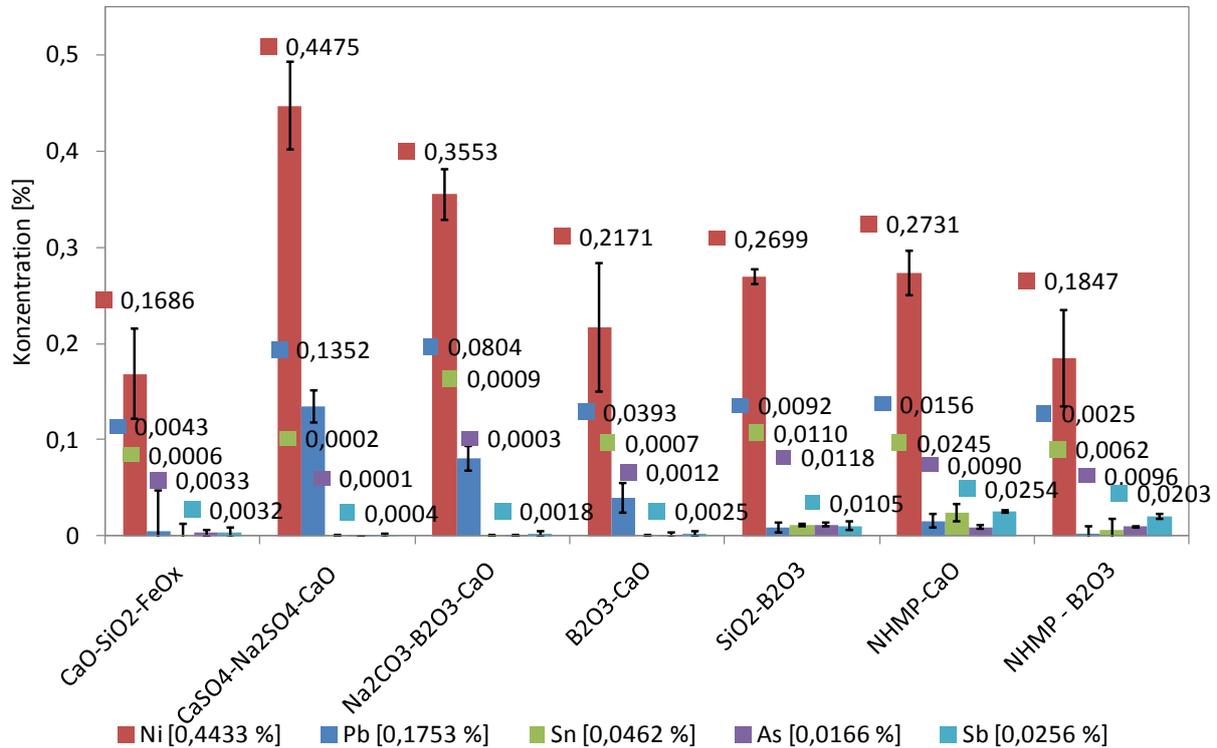


Abbildung 97: Minimaler Gehalt von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem [O]Cu von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen.

In der Abbildung 98 sind die höchsten VK zusammengefasst. Wenn Verteilungskoeffizient mit der Auswertung der Konzentration verglichen wird, ist festzustellen, dass sie nicht immer genau der Regel entspricht, dass die niedrigste Konzentration des Elements im Metall auch dem höchsten VK entspricht.

Was aber deutlich zu erkennen ist, sind die mit Abstand höchsten VK für As, Sn und Sb im Schlackensystemen  $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ -CaO,  $Na_2CO_3$ - $B_2O_3$ -CaO und  $B_2O_3$ -CaO, bei welchen auch die niedrigsten Konzentrationen erreicht wurden. Gleichzeitig waren auch die kleinsten VK von Ni und Pb in diesen Schlackensystemen gemessen, was sich in den Restgehalten widerspiegelte.

Zusätzlich ist ersichtlich, dass für die Schlackensysteme  $SiO_2$ - $B_2O_3$ , NHMP-CaO und NHMP- $B_2O_3$ , kein VK von As und Sb vorliegt, weil die Analytik (RFA aus einem Pressling) keine messbaren Gehalte von diesen Elementen geliefert hat.

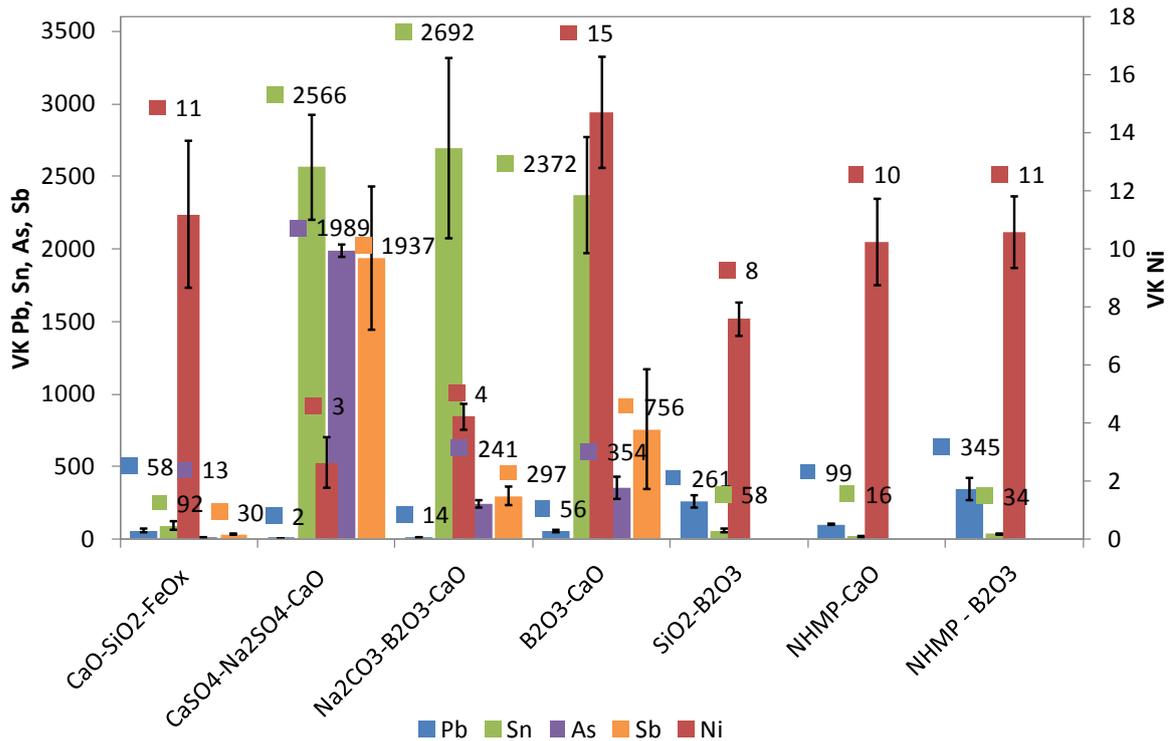


Abbildung 98: Maximale Verteilungskoeffiziente von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem Sauerstoffgehalt im Kupfer von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen.

In der Abbildung 99 ist die relative Elementmenge im Metall ausgewertet. In dieser Berechnung sind auch die gewonnen Kupfermenge berücksichtigt, was ebenfalls in dem Konfidenzbereich widerspiegelt. Der liegt bei den Elementen zum Teil im großen Intervall, wobei die markanten Verhaltensweisen der Elemente mit der Auswertung der Konzentration und dem VK korrelieren.

Zum Beispiel ist die größte relative Verteilung (RV) von Ni und Pb beim Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO gemessen worden und die niedrigste RV war auch mit einer konventionellen bzw. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Schlacke möglich. Die niedrigste RV vom Blei ist in der NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacke zu beobachten, gefolgt von einer konventionellen Schlacke. Ähnliche Schlussfolgerungen können für As, Sb und Sn gezogen werden.

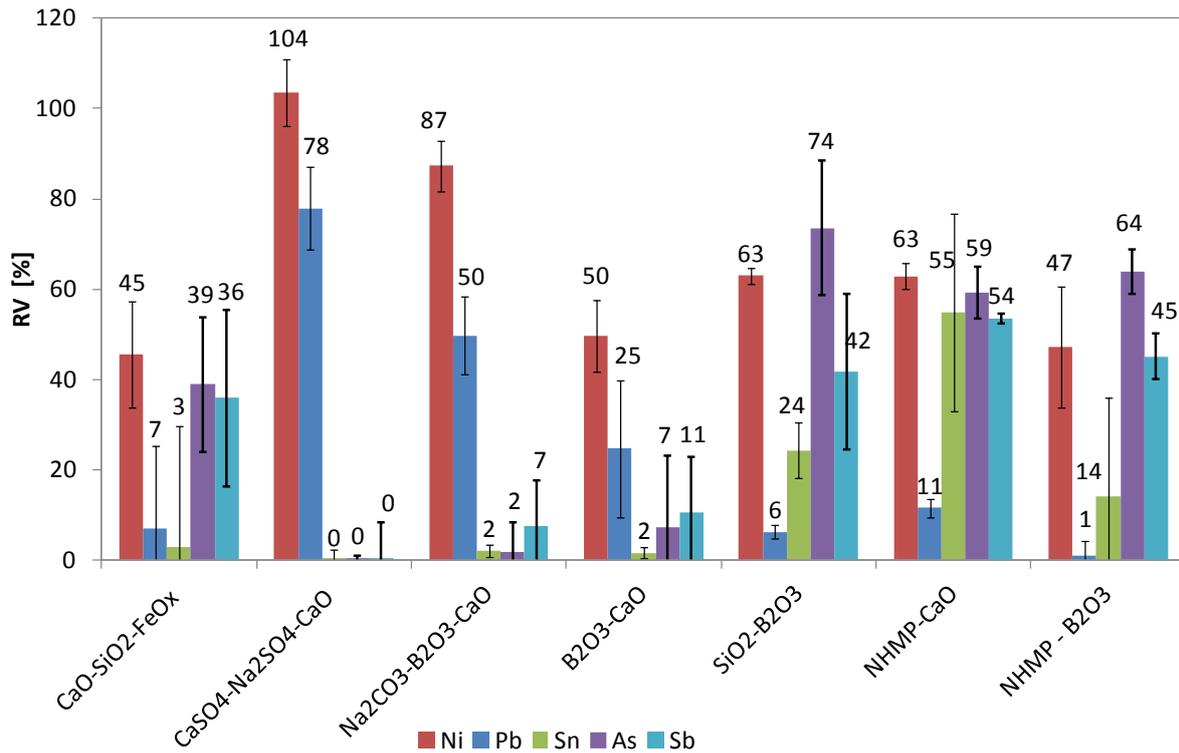


Abbildung 99: Minimale relative Verteilung von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem [O]Cu von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen.

Aus den zusammenfassenden Abbildungen können für die einzelnen Elemente folgende charakteristischen Aussagen getroffen werden:

- In den untersuchten Bedingungen konnte maximal 55 % von dem gesamten Nickels verschlackt werden. Mehrere Schlackensysteme haben vergleichbare Ergebnisse geliefert. Das Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO hat den höchsten VK geliefert, hatte aber nicht die niedrigste Konzentration des Nickels erreicht.
- As, Sb und Sn kann unter Umständen fast vollständig entfernt werden (> 99 %). Dafür kommen die drei beschriebenen Schlackensysteme in Frage. Allerdings hat die Schlacke CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO nicht nur das beste Raffinationsergebnis erzielt, sondern auch die niedrigste Kupferverluste.
- Es ist möglich, Pb auch zu 99 % aus der Schmelze zu entfernen. Dafür ist das Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> am besten geeignet, allerdings können die größten Kupferverluste und signifikanter FF-Angriff erwartet werden.

## 7. TBRC-Versuche

Ziel dieser Versuche ist die Evaluierung von drei alternativen und im Labormaßstab bereits getesteten Schlackensystemen im Pilotmaßstab (70 kg Einsatzmaterial) bezüglich der Raffinationswirkung von Anodenkupfer bzw. legiertem Anodenkupfer durch eine zweistufige Arbeitsweise in einem TBRC (Top Blown Rotary Converter).

Der Fokus liegt auf den folgenden Bereichen:

- Verifizierung der Raffinationseffizienz der einzelnen Schlackensysteme
- Eigenschaften der Schlacken im industrienahen Prozess: Schmelzverhalten, Verhalten beim Abschlacken, Zersetzung und Verdampfung von Schlackenbildnern
- Kontamination des Kupfers mit Zersetzungsprodukten der Schlacke (z.B. Aufnahme von Schwefel)
- Zersetzung oder Verdampfung einzelner Schlackenkomponenten und Bildung einer problembehafteten Gasphase (z.B. Bildung von  $\text{SO}_2$ )
- Auswirkung der Schlacke auf die Ausmauerung des Ofens

Die untersuchten Schlackensysteme basierten auf den folgenden Komponenten:

- Olivinschlacke als erste Stufe zur Vorraffination (Abstufung von sauer, neutral, basisch)
- $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  (basische Sulfatschlacke)
- $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (saure Oxidschlacke)
- $\text{B}_2\text{O}_3$  (stark saures Flussmittel)

### 7.1 Aufbau und Ablauf der Versuche

Der für die Versuchsreihe verwendete TBRC fasst bis zu 100 kg Kupferschmelze. Um eine einfachere Probenahme durch den kleineren Neigungswinkel zu ermöglichen, wurden jedoch nur 70 kg metallisches Einsatzmaterial chargiert (siehe Abbildung 294, Abbildung 292 und Abbildung 293 in Anhang 14.4). Die Untersuchungen wurden möglichst gleichmäßig, nach folgendem Muster durchgeführt:

- Vorheizen des TBRC auf etwa 1.300 °C (Ofenraumtemperatur)
- Chargieren und Schmelzen von 70 kg metallischem Einsatz (Anodenkupfer bzw. legiertes Anodenkupfer) und 3,5 kg Schlackenbildner (Olivinschlacke, 5 % des metallischen Einsatzes)

- Halten der Temperatur auf etwa 1.180 °C bis zum Erreichen von etwa 1 % [O] in der Metallphase. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte prinzipiell durch ein oxidierendes Schmelzen.
- Abziehen der Olivinschlacke und Aufgabe von 3,5 kg Schlackenbildner (alternatives Schlackensystem, 5 % des metallischen Einsatzes)
- Adaptierung der Luftzahl des Brenners, um etwa 1 % [O] beizubehalten
- Nach 30 bis 45 Minuten Reaktionszeit Abgießen der gesamten Charge (Metall und Schlacke) in eine Stahlform

Die Probenahme des Metalls und der Schlacke erfolgte zumindest zu den folgenden Zeitpunkten:

- Nach dem vollständigen Aufschmelzen der Charge
- Vor dem ersten Abschlacken
- Nach dem Aufschmelzen der zweiten Schlacke
- Vor dem Abgießen der gesamten Charge
- Nach dem Abkühlen vom erstarrten Material

Die Überwachung des Sauerstoffpotenzials erfolgte laufend mittels Celox-Messungen. Auf dieser Basis konnte die Steuerung des Brenners (Luftzahl) realisiert werden.

Insgesamt wurden ein Vor- und acht Hauptversuche durchgeführt. Die Untersuchung diente einerseits zum Schließen der offenen Porosität der Feuerfestausmauerung (15 kg Schlackenbildner wurde eingeschmolzen und danach abgegossen) und andererseits zur Erarbeitung der notwendigen Prozessparameter für die Hauptversuche. Abbildung 100 zeigt einen Überblick von der Testserie und deren grundsätzlichen Parameter (CS...CaO/SiO<sub>2</sub>, FS...Fe/SiO<sub>2</sub>). In Tabelle 143 bis Tabelle 151 des Anhangs sind die exakten Versuchsparameter aufgelistet.

Das Anodenkupfer wurde von den Montanwerken Brixlegg AG (MWB) in Form von Anodenresten aus der Elektrolyse bereitgestellt (sämtliche Reste stammen aus derselben Anodenofencharge). Um eine möglichst repräsentative Analytik des Materials zu gewährleisten, erfolgte aus fünf Anodenresten jeweils die Entnahme einer Probe, wobei jede an fünf Stellen mittels Funkenspektroskopie (bei den MWB) analysiert wurde, was insgesamt 25 Einzelmessungen entspricht. In Abbildung 100 ist der Gehalt der für die Versuchsreihe relevanten Elemente ersichtlich.

Nachfolgend ist die Versuchsplanung beschrieben, welche in Detail in Abbildung 100 ersichtlich ist.

- Versuch 1 (Anodenkupfer): Dieser entspricht einer Kombination aus sauer eingestellter Olivinschlacke, gefolgt von einer (basischen) Sulfatschlacke. Aus den Untersuchungen ist bekannt, dass die saure Olivinschlacke vor allem Blei, Zink und geringfügig auch Nickel aufnehmen kann, während die Sulfatschlacke auf Zinn, Arsen und Antimon wirkt.
- Versuch 2 (Anodenkupfer): Der zweite Test entspricht einer Umkehrung des Versuchs 1. Beginnend mit einer basischen Olivinschlacke sollen vor allem saure Oxide aufgenommen werden, die nachfolgende (saure)  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schlacke hat eine möglichst effiziente Bleientfernung als Ziel.
- Versuch 3 (Anodenkupfer): Dieses Experiment entspricht weitgehend dem zweiten Versuch, mit dem Unterschied, dass als zweite Schlacke reines  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Flussmittel zugegeben wird. Die Effizienz der Blei- und vor allem Nickelentfernung soll dadurch verstärkt werden.
- Versuch 4 (legiert, hoher Zinngehalt): Der Einsatz zweier basischer Schlackensysteme hat zum Ziel, vor allem die sauren Oxide der Elemente Zinn, Arsen und Antimon aufzunehmen. Der Zinngehalt wurde auf 1,7 % erhöht, eine Zugabe von Arsen und Antimon war aufgrund der Bestimmungen im Labor bzw. der Ofenhalle nicht möglich. Zusätzlich wurde das Anodenkupfer auch mit Zink und Blei angereichert, um die maximal mögliche Anfangskonzentration beim Einsatz zweier basischer Schlacken abzuschätzen.
- Versuche 5 – 7 (legiert): Diese entsprechen im Versuchsablauf den Versuchen 1 – 3, jedoch wurden Blei, Zink und Zinn bis zu einem Gesamtverunreinigungsgrad von 3 % zulegiert.
- Versuch 8 (legiert, hoher Bleigehalt): Mittels zwei saurer Schlacken soll vor allem Blei und soweit wie möglich auch Nickel aus dem Metall entfernt werden. Die Zugabe von 2 % Blei soll die Effektivität der Entfernung dieses Elements zeigen bzw. die Abschätzung eines Grenzwerts im Rohstoff der pyrometallurgischen Raffination ermöglichen.

<b>Anodenkupfer:</b> 99,3 % Cu 0,31 % Ni 0,03 % Zn 0,06 % Sn 0,13 % Pb 160 ppm Sb 40 ppm As	Olivin-neutral; CS = 0,4; FS = 0,5		VW
	Olivin-sauer; CS = 0,2; FS = 0,4	CaSO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CaO	V1
	Olivin-basisch; CS = 1,6; FS = 0,9	SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V2
	Olivin-basisch; CS = 1,6; FS = 0,9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V3
<b>Legierung:</b> 97,1 % Cu; 0,31 % Ni; <b>0,50 % Zn; 1,70 % Sn;</b> <b>0,22 % Pb;</b> 160 ppm Sb; 40 ppm As	Olivin-basisch; CS = 1,6; FS = 0,9	CaSO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CaO	V4
	Olivin-sauer; CS = 0,2; FS = 0,4	CaSO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CaO	V5
<b>Legierung:</b> 97,1 % Cu 0,31 % Ni; <b>0,50 % Zn;</b> <b>1,00 % Sn; 1,02 % Pb</b> 160 ppm Sb; 40 ppm As	Olivin-basisch; CS = 1,6; FS = 0,9	SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V6
	Olivin-basisch; CS = 1,6; FS = 0,9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V7
	Olivin-sauer; CS = 0,2; FS = 0,4	SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V8
<b>Legierung:</b> 97,0 % Cu 0,31 % Ni; <b>0,50 % Zn;</b> <b>0,06 % Sn; 2,02 % Pb;</b> 160 ppm Sb; 40 ppm As	Olivin-sauer; CS = 0,2; FS = 0,4	SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V8

Abbildung 100: Versuchsplanung der Untersuchungen

Die in Abschnitt 7.2 beschriebene Versuchsauswertung beinhaltet folgende Bereiche:

- Zeitlicher Ablauf der einzelnen Versuche
- Verhalten der Elemente Ni, Pb, Sn, Zn, As und Sb
- Vergleich des Elementverhaltens bei den unterschiedlichen Versuchen
- Verhalten des Schwefels beim Einsatz der Sulfatschlacke
- Schlackenanalytik in Hinsicht auf Cu, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Gesamtraffinationseffizienz der Schlackensysteme
- Korrosion des Feuerfestmaterials

## 7.2 Versuchsauswertung

Nachfolgend wird Auswertung der einzelnen Experimente näher erläutert.

### 7.2.1 Zeitlicher Ablauf der Einzelversuche

In Abbildung 101 ist die Dauer der Versuche dargestellt. Der erste Bereich des Einschmelzens inkludiert die Reaktionszeit mit der ersten Schlacke auf Basis FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>. Die Protokolle der einzelnen Untersuchungen sind im Anhang, Tabelle 152 bis Tabelle 160, beigefügt.

Grundsätzlich wurden der Zeitpunkt des ersten Abschlackens sowie jener des Versuchsendes durch ein vorgegebenes Sauerstoffpotenzial nach dem Aufschmelzen bzw. nach Erreichen

einer Mindestreaktionszeit definiert. Die Unterschiede hinsichtlich Versuchsdauer resultieren aus dem variierenden Rohstoff und der dadurch unterschiedlich notwendigen Sauerstoffmenge zur Oxidation der Begleitelemente.

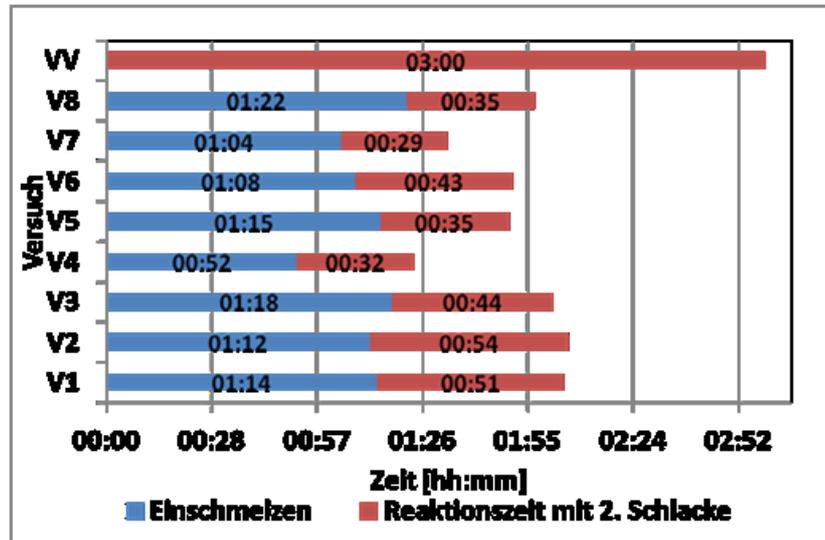


Abbildung 101: Zeitlicher Ablauf für alle durchgeführten TBRC-Versuchen

## 7.2.2 Zeitlicher Verlauf der Begleitelement-Konzentrationen

Dieser Abschnitt verdeutlicht die Raffinationseffizienz der einzelnen Schlacken bzw. der Verfahrenskombinationen. Die folgenden Abbildungen zeigen diese für die Untersuchung sowie für die acht Hauptexperimente. Neben der in der Metallphase gemessenen Elementkonzentrationen sind deren Standardabweichungen dargestellt. Die jeweils linke, vertikale gestrichelte Linie markiert das erste Abschlacken. Jene weiter rechts eingezeichnete Linie kennzeichnet das Versuchsende. Eine letzte Metallprobe wurde nach dem Abkühlen genommen, was das Fortlaufen der Konzentrationslinien über das Testende hinaus erklärt.

### 7.2.2.1 Vorversuch

Abbildung 102 zeigt die Auswertung des Vorversuchs. Die in dieser Untersuchung eingesetzte neutrale Olivinschlacke war deutlich länger im Kontakt mit dem Metallbad als jene bei den Hauptexperimenten. Es ist zu erkennen, dass sich die Verschlackung der einzelnen Elemente sehr rasch verlangsamt und merkliche Mengen an As und Sb in der Schmelze verblieben. Durch die lange Oxidationszeit wurde überproportional viel Kupfer verschlackt. Der Versuchsablauf ist dem Anhang 14.4, Tabelle 143 zu entnehmen.

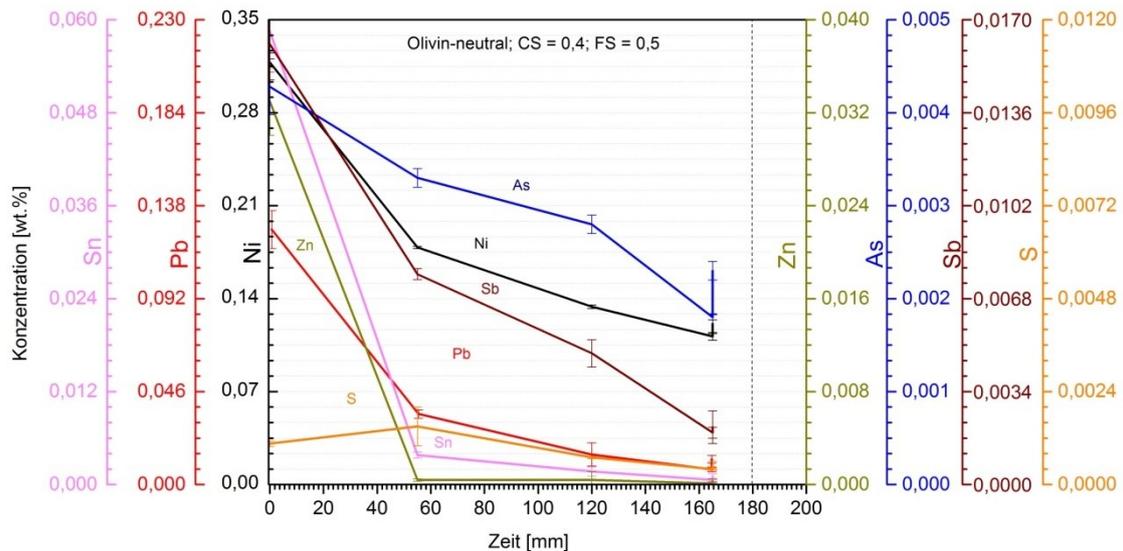


Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Vorversuch

### 7.2.2.2 Versuch 1

Im Versuch 1 wurde als erste Schlacke eine saure auf Olivinbasis mit Anodenkupfer eingeschmolzen und nach dem Abschlacken eine stark basische Sulfatschlacke chargiert (vgl. Tabelle 144 und Tabelle 153 im Anhang 14.4). Die folgende Abbildung 103 zeigt den Verlauf der Elementkonzentrationen, welche im Anschluss diskutiert werden.

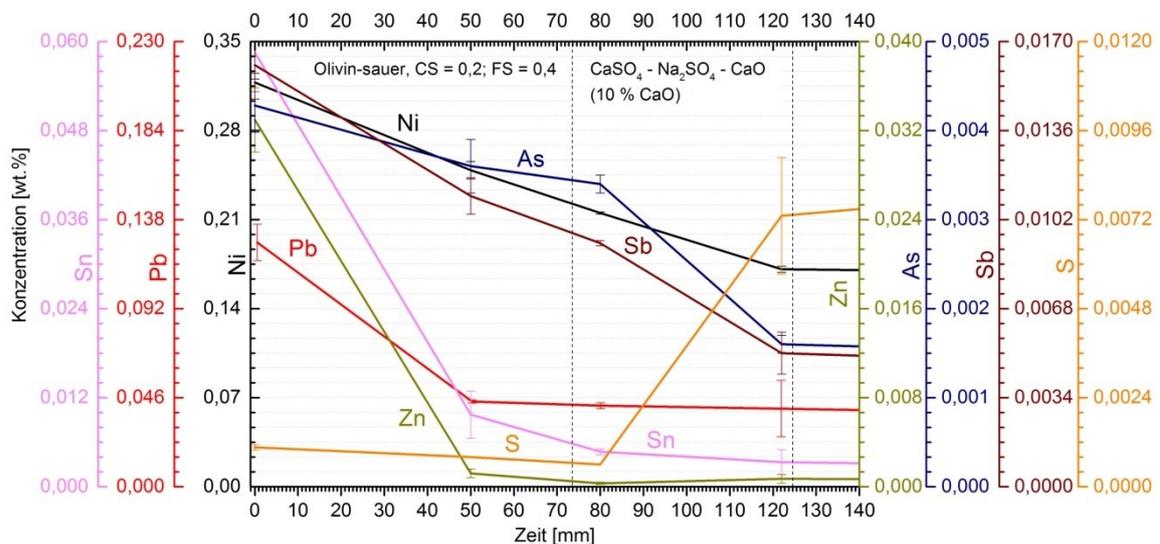


Abbildung 103: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 1

- Die Sulfatschlacke hat kaum bzw. keinen Einfluss auf die Entfernung von Ni und Pb. Dies bestätigt die Erkenntnis, welche im Zuge der Vorversuche im Labormaßstab gewonnen wurden.
- Obwohl Sn bei den Untersuchungen durch die Sulfatschlacke entfernt werden konnte, ist nun keine signifikante Verringerung des Gehalts nach Aufgabe der zweiten

Schlacke ersichtlich. Etwa 40 ppm Sn sind nach Ende der Raffination im Kupfer verblieben. Eine mögliche Erklärung wäre ein nicht ausreichendes erstes Abschlacken

- As und Sb konnten auf 15 respektive 50 ppm verringert werden.
- Die Entfernung von Zink auf wenige ppm wird bereits durch die Olivinschlacke ermöglicht.
- Durch den Einsatz der Sulfatschlacke wurde ein signifikanter Anstieg des Schwefelgehalts im Metall auf über 70 ppm bewirkt. Dieses Thema wird in Kapitel 6.3.3.1 behandelt.

### 7.2.2.3 Versuch 2

In Abbildung 104 ist der Verlauf der Elementkonzentrationen bei Versuch 2 dargestellt. Hier wurde der Effekt einer basischen Olivinschlacke in Kombination mit einer stark sauren, basierend auf  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  untersucht. Eine genaue Beschreibung der Parameter und der Versuchsablauf sind in Tabelle 145 und Tabelle 154 des Anhanges 14.4 ersichtlich. Die zusätzliche vertikale Linie (rot) markiert den Zeitpunkt der Zugabe von etwa 2 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  zur Olivinschlacke, um das Schmelzverhalten – vor allem das Auflösen des Eisens – zu verbessern.

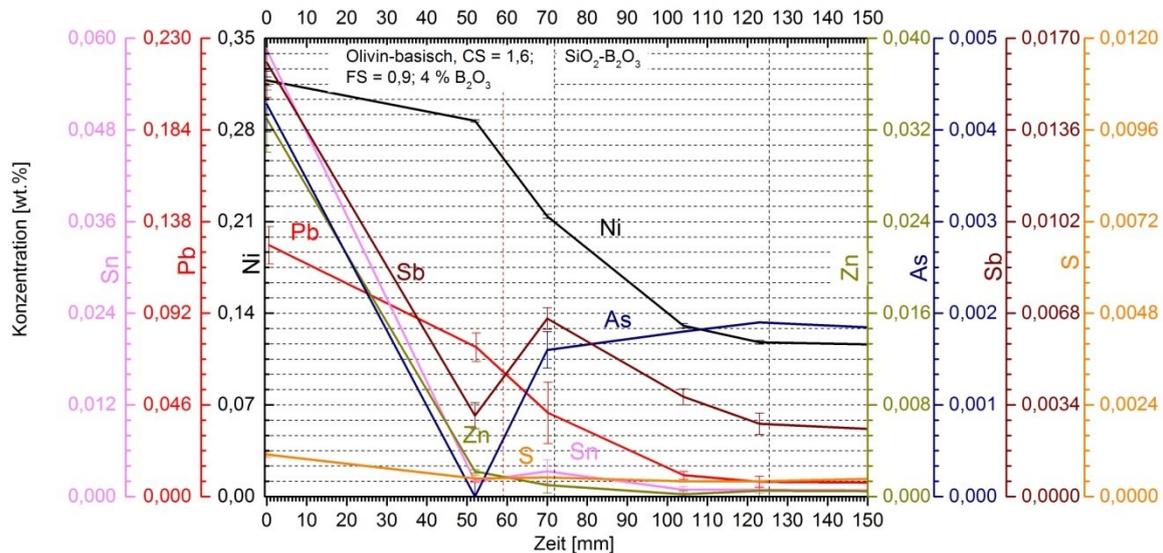


Abbildung 104: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 2

- Ni und Pb verschlackten sehr langsam, eine Verbesserung konnte durch die Zugabe des  $\text{B}_2\text{O}_3$  erzielt werden. Dies ist auf die höhere Reaktivität der dünnflüssigeren Schlacke und möglicherweise auf die Bildung von Boriden zurückzuführen. Die stark saure zweite Schlacke erweist sich als sehr effektiv zur Pb-Entfernung, aber auch Ni war deutlich zu reduzieren.

- Nach der Zugabe von  $B_2O_3$  zur Olivinschlacke ist ein signifikanter Anstieg der As, Sb und (in geringerem Ausmaß) Sn-Konzentration zu beobachten. Eine mögliche Erklärung ist eine Veränderung der Basizität durch ein damit verbundenes vollständiges Aufschmelzen der Schlackenkomponenten. Die Zugabe der zweiten (sauen) Schlacke ermöglichte ein erneutes Absenken der Sn- und Sb-Gehalte, As verblieb auf dem vergleichsweise hohen Niveau.
- Zn konnte wiederum rasch und in Summe auf wenige ppm entfernt werden.

### 7.2.2.4 Versuch 3

Im Zuge von Versuch 3 wurde Anodenkupfer mit basischer Olivinschlacke (unter Zugabe einer geringen Menge an  $B_2O_3$  zur Viskositätsverringern, vgl. Tabelle 146 und Tabelle 155 im Anhang 14.4) sowie mit reinem  $B_2O_3$  behandelt. Abbildung 105 und die nachfolgende Diskussion beschreiben den Versuchsverlauf.

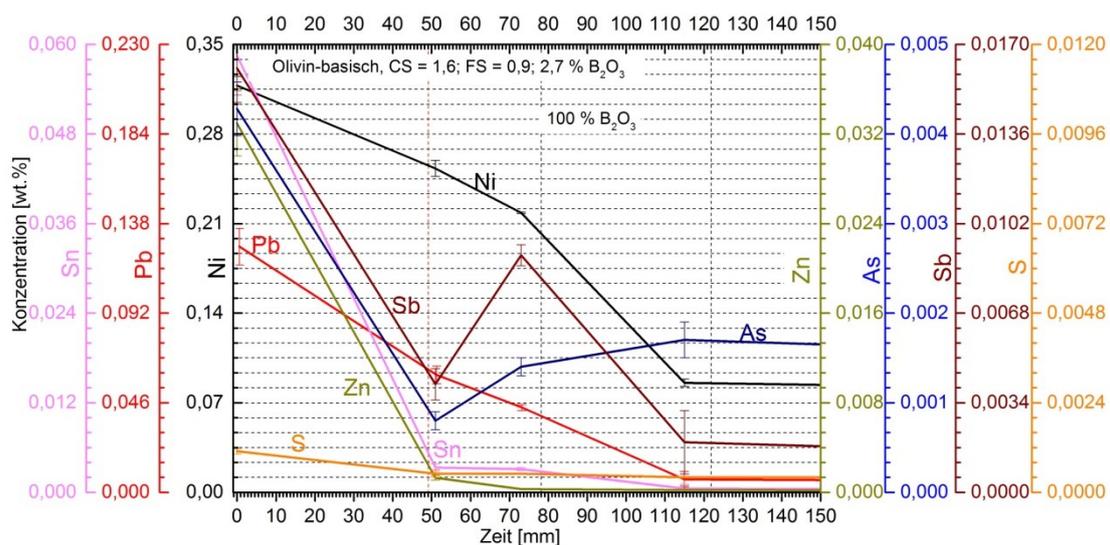


Abbildung 105: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 3

- Im Gegensatz zu Versuch 2 wurde bei Zugabe des  $B_2O_3$  in die Olivinschlacke keine Verbesserung der Ni-Verschlackung beobachtet. Das Chargieren des reinen  $B_2O_3$  als zweite Schlacke ist zwar mit Problemen in der Handhabung (Chargierung) verbunden, ermöglicht jedoch die vergleichsweise beste Ni-Entfernung.
- Die Bleientfernung konnte zeitlich sehr linear über die gesamte Versuchsdauer realisiert werden. Ein Endgehalt unter 100 ppm wurde erzielt.
- Das Verhalten von As, Sb, und Sn ist ähnlich jenem bei Versuch 2 (Anstieg nach der  $B_2O_3$ -Zugabe). Die Entfernung von Sn war vergleichsweise erfolgreich (< 10 ppm).
- Wiederum konnte Zn in ähnlich effizienter Weise verschlackt werden.

### 7.2.2.5 Versuch 4

Während in den ersten drei Versuchen konventionelles Anodenkupfer Einsatz fand, wurde dieses für die Versuche 4 bis 8 unterschiedlich stark mit Pb, Sn und Zn verunreinigt. Im Fall des hier beschriebenen Versuchs 4 bedeutet dies einen Sn-Gehalt von 1,7 %, um die Raffination mittels zwei basischen Schlacken (basische Olivinschlacke sowie Sulfatschlacke) zu untersuchen.

Die Sulfatschlacke weist insofern eine Besonderheit auf, dass der CaO-Gehalt von 10 % bis zur (theoretischen) Löslichkeit von 21 % erhöht wurde. Anzumerken ist die von den bisherigen Abbildungen abweichende Skalierung des Sn und Zn-Gehalts. Der Versuchsablauf ist dem Anhang 14.4, Tabelle 147, Tabelle 156 zu entnehmen, das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 106 dargestellt. Zu berücksichtigen ist die sehr kurze erste Raffinationsstufe (52 min).

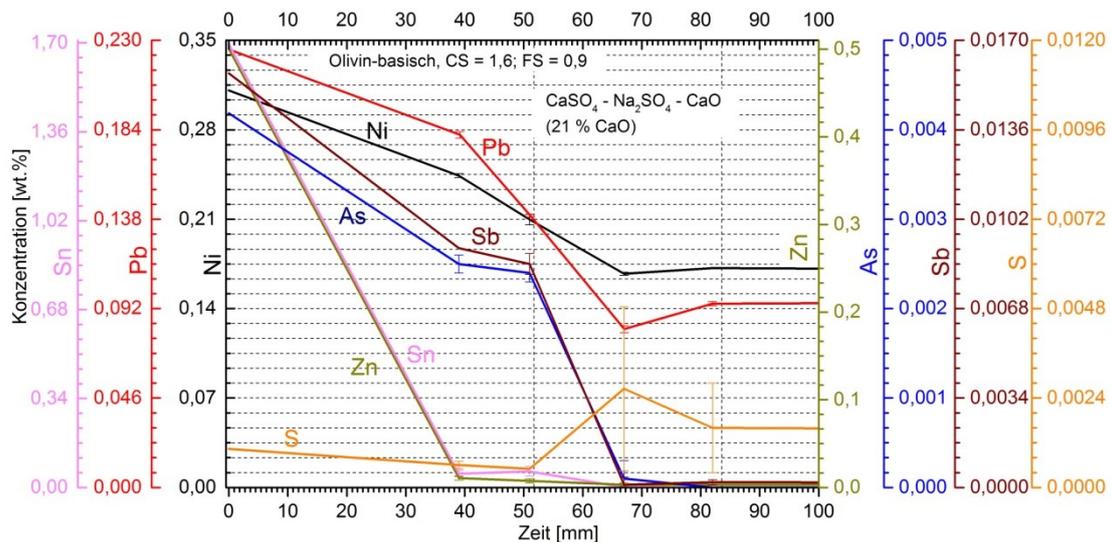


Abbildung 106: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 4

- Ni und Pb können durch die beiden basischen Schlacken nur mäßig entfernt werden, vor allem die Sulfatschlacke zeigt nur eine schwache Raffinationswirkung. Die sehr kurze Raffination mittels Olivinschlacke ist ein weiterer Grund für die ungenügende Entfernung dieser beiden Elemente.
- Aufgrund des sauren Charakters derer Oxide, sind durch diese Verfahrenskombination die Elemente As, Sb und Sn praktisch vollständig zu entfernen (Gehalte jeweils < 10 ppm).
- Trotz des hohen Zn-Gehalts, welcher mehr als eine Zehnerpotenz höher ist als bei den Versuchen 1 bis 3, ist eine praktisch vollständige Entfernung möglich.

- Der Schwefelgehalt – bedingt durch den Einsatz der Sulfatschlacke – steigt auf ein vertretbares Niveau von etwa 20 ppm. Die genauen Bedingungen der Schwefelauflösung im Metall sind in dem Kapitel 6.3.3.1 ausgewertet.

### 7.2.2.6 Versuch 5

Versuch 5 entspricht – hinsichtlich Schlackenmetallurgie – dem Versuch 1 (saure Olivinschlacke sowie Sulfatschlacke, vgl. Tabelle 148 sowie Tabelle 157 im Anhang), jedoch wurde das verwendete Anodenkupfer mit Zn, Pb und Sn verunreinigt. Abbildung 107 zeigt den Konzentrationsverlauf während dieser Untersuchung, zu berücksichtigen ist die abweichende Skalierung für Sn, Pb und Zn.

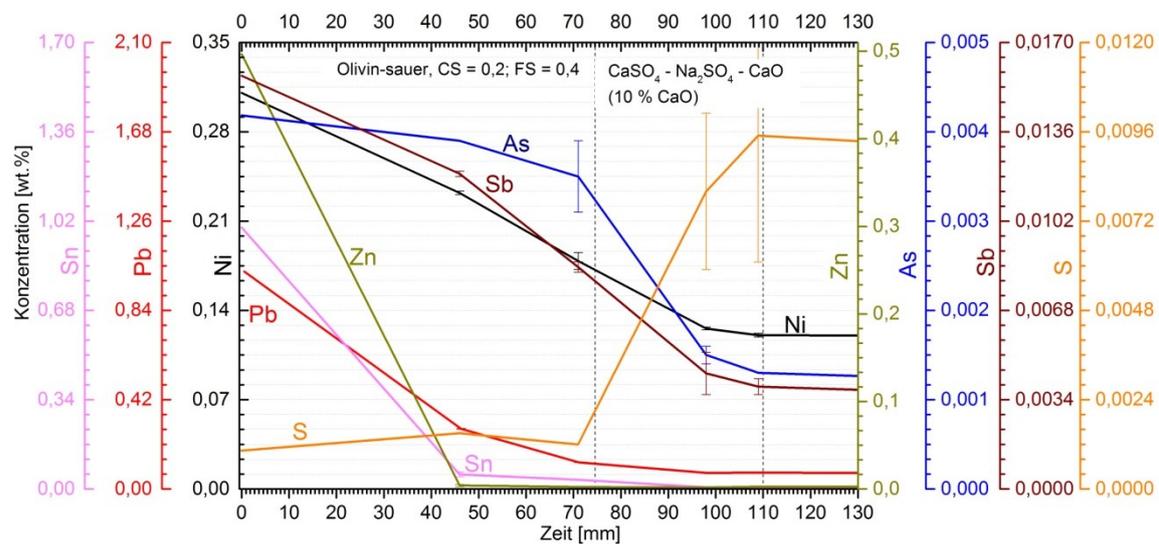


Abbildung 107: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 5

- Die Verschlackung von Ni und Pb ist durch die Verwendung einer sauren Olivinschlacke vergleichsweise gut, die Sulfatschlacke zeigt wie erwartet kaum Wirkung.
- Sn wird sehr gut entfernt und kann trotz des hohen Anfangsgehalts auf ein akzeptables Niveau gesenkt werden.
- Obwohl ein signifikanter Teil des As und Sb durch die Sulfatschlacke entfernt werden kann, verbleiben durch die ineffektive erste Schlacke noch deutliche Mengen im Metall. Ein weiterer Einfluss wird im CaO-Gehalt der Schlacke vermutet. Im Vergleich zu Versuch 4 (21 % CaO) liegt er hier bei 10 %, was die schlechtere Raffinationswirkung auf die Elemente, welche saure Oxide bilden, erklären würde.
- Gemäß den bisherigen Betrachtungen ist Zn in ausreichendem Maß aus der Metallphase zu entfernen.
- Hinsichtlich des Verhaltens des Schwefels sei auf Kapitel 6.3.3.1 verwiesen.

### 7.2.2.7 Versuch 6

Die in Versuch 6 eingesetzten Schlackensysteme entsprechen jenen von Versuch 2 (basische Olivinschlacke und stark saure Oxidschlacke), mit dem Unterschied, dass die Zugabe von wenigen Prozent  $B_2O_3$  zur Verbesserung des Schmelzverhaltens bereits zu Beginn des Experimentes erfolgte. Aufgrund der früher erzielten Reaktivität der Olivinschlacke erfolgte die Verschlackung der Begleitelemente entsprechend rascher (vgl. Tabelle 149, Tabelle 158 und Abbildung 108, abweichende Skalierung für Sn, Pb und Zn).

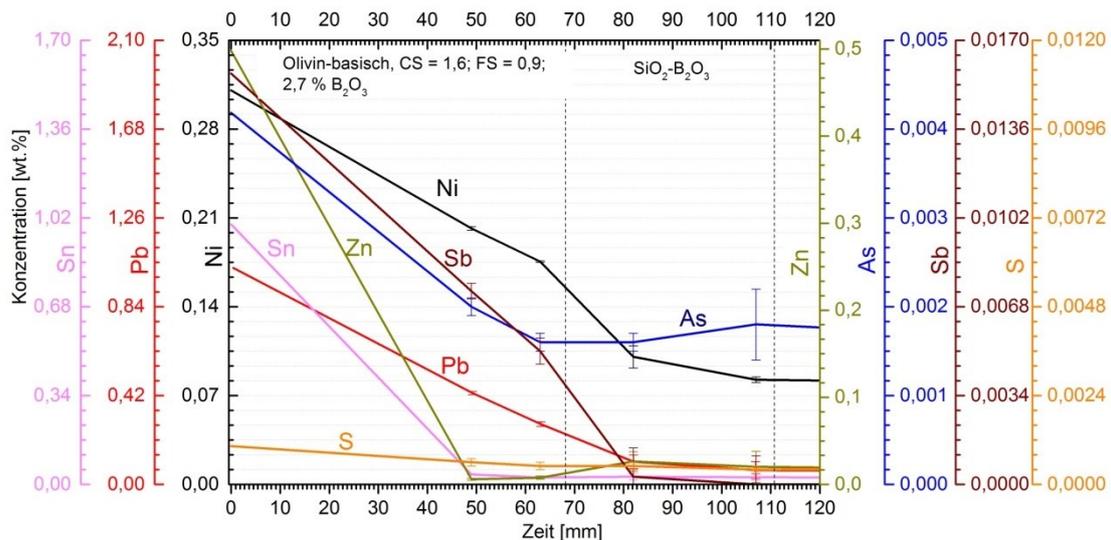


Abbildung 108: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 6

- Das Element Ni konnte durch die gute Reaktivität der Schlacke vergleichsweise effizient raffiniert werden. Wiederum verbleiben jedoch knapp 1.000 ppm Ni im Metall.
- Obwohl die Bleientfernung durch den stark sauren Charakter der zweiten Schlacke hoch sein sollte, ist die Gesamtraffinationswirkung vergleichsweise schlecht.
- Die basische Olivinschlacke begünstigt die Sn-Entfernung, welche in der zweiten Versuchsphase praktisch stoppt.
- Bemerkenswert ist die gute Entfernung von Sb, trotz der stark sauren zweiten Schlacke. Der Restgehalt nach der zweiten Raffinationsstufe ist < 10 ppm.
- Wie bereits in Versuch 2 festgestellt, steigt der Arsengehalt nach Zugabe der zweiten, stark sauren Schlacke. Eine mögliche Erklärung ist das Rücklösen aus nicht vollständig entfernter erster Schlackenphase oder aus Rückständen in der Feuerfestausmauerung.
- Zn konnte in gewohnt effizienter Weise verschlackt werden.

### 7.2.2.8 Versuch 7

In Abbildung 109 (abweichende Skalierung für Sn, Pb und Zn) sowie im Anhang 14.4, Tabelle 150 und Tabelle 159 sind die Parameter und Ergebnisse des Versuchs 7 dargestellt. Die eingesetzten Schlacken entsprechen jenen aus Versuch 3,  $B_2O_3$  wurde jedoch bereits zu Beginn des Versuchs beigemischt, um eine gut flüssige Schlacke zu bekommen und ein zweiter  $B_2O_3$ -Zuschlag wurde in der 45 min chargiert.

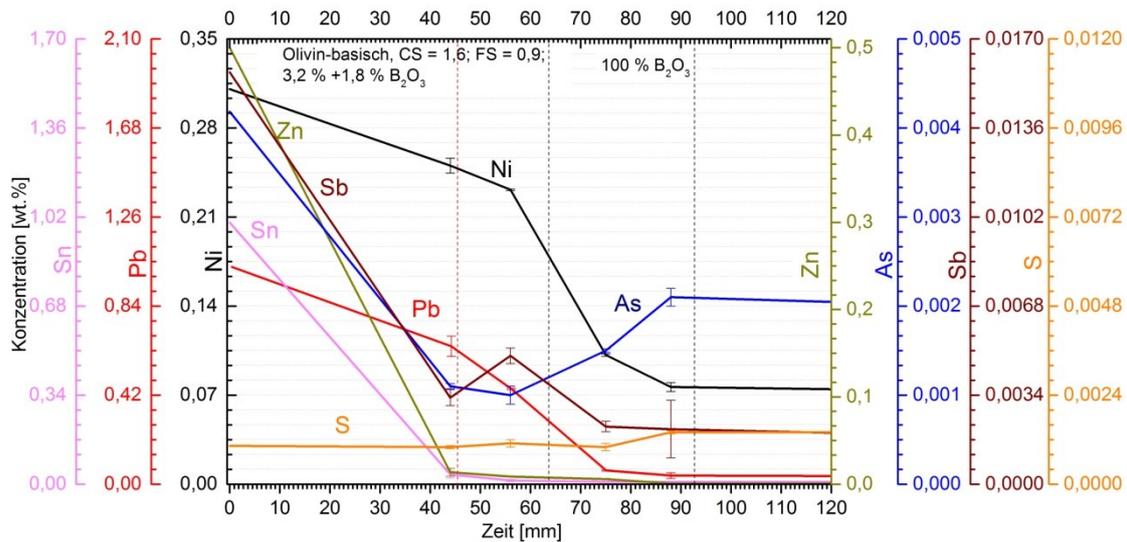


Abbildung 109: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 7

- Ni und Pb reagieren sehr gut auf die reine  $B_2O_3$ -Schlacke und erreichen die vergleichsweise niedrigsten Konzentrationen.
- Ähnlich wie in den bereits beschriebenen Versuchen mit saurer zweiter Schlacke ist ein Anstieg der Arsenkonzentration in der zweiten Versuchshälfte ersichtlich.
- Obwohl bereits zu Beginn des Versuchs  $B_2O_3$  zur Olivinschlacke beigemischt wurde, war eine weitere Zugabe dieses Flussmittels nach etwa 45 min Versuchszeit notwendig. Dies erklärt das bereits bekannte wechselnde Verhalten während der ersten Raffinationsstufe.
- Das Verhalten von Sn ist vor allem in der ersten Versuchsphase ähnlich wie bei den Versuchen 5 und 6. Das deutet darauf hin, dass die Basizität der Olivinschlacke nur einen geringen Einfluss auf die Sn-Entfernung hat und unabhängig davon sehr hohe Raffinationsraten zu erzielen sind.
- Analog zu den bisherigen Betrachtungen ist Zn sehr effizient aus der Metallphase zu entfernen.

### 7.2.2.9 Versuch 8

Versuch 8 hatte das Ziel, einen hohen Pb-Gehalt (> 2 %) möglichst effektiv aus der Metallphase zu entfernen (vgl. Tabelle 151 und Tabelle 160 im Anhang 14.4). Hierzu wurden eine saure Olivin- sowie die stark saure  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -Schlacke eingesetzt. Abbildung 110 und die nachfolgende Diskussion erläutern die Ergebnisse dieses Versuchs (abweichende Skalierung für Pb und Zn).

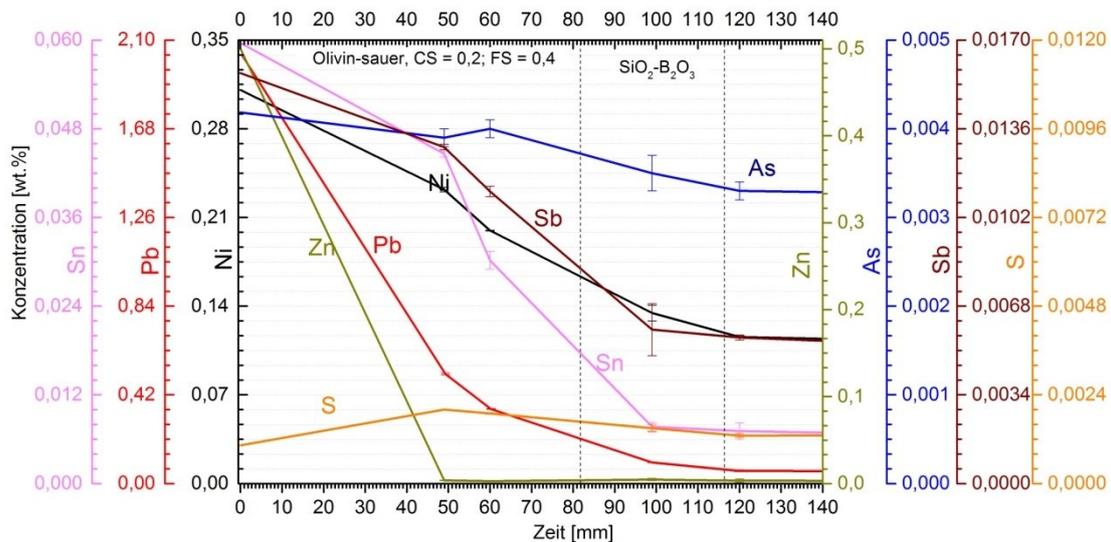


Abbildung 110: Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 8

- Die Verschlackung von Ni erfolgte praktisch unabhängig von der Schlacke und über den zeitlichen Verlauf annähernd linear.
- Durch den Einsatz zweier saurer Schlacken konnte der Bleigehalt um fast zwei Zehnerpotenzen auf deutlich unter 1.000 ppm reduziert werden. Es ist anzunehmen, dass durch optimierten Schlackenwechsel eine signifikante Verbesserung der Raffinationswirkung möglich ist, um einen Bereich um 100 ppm zu erzielen. Bemerkenswert ist die Einstellung des Brenners, welche im Zuge dieses Versuchs auf eine höhere Luftzahl einzustellen war, um genug Sauerstoff für die Bleiverschlackung bereitzustellen.
- Der saure Charakter beider Schlacken resultierte in einer vergleichsweise schlechten und ungenügenden Raffinationseffizienz in Hinsicht auf die Elemente As, Sb und Sn.
- Wie erwartet, konnte Zn schnell und effizient aus der Metallphase entfernt werden.

### 7.2.3 Vergleich der Raffinationseffizienz der einzelnen Elemente

Um das Verhalten der einzelnen Elemente in allen durchgeführten Versuchen besser darstellen zu können, wurde die Raffination dieser über alle Experimente in jeweils zwei Abbildungen zusammengefasst (Abbildung 111 bis Abbildung 122; die jeweils erste zeigt den

zeitlichen Verlauf und die zweite die relative Entfernung bezogen auf den Anfangsgehalt). Am besten vergleichbar sind die Versuche 1, 2 und 3 sowie 5, 6 und 7, da hier dasselbe Einsatzmaterial verwendet wurde (farbige Markierung in den Diagrammen; Versuch 4: hoher Sn-Gehalt; Versuch 8: hoher Pb-Gehalt).

### 7.2.3.1 Nickel

Abbildung 111 und Abbildung 112 zeigen die Auswertung der Ni-Raffination. Die beste Wirkung wurde beim Einsatz einer basischen Olivinschlacke und reinem  $B_2O_3$  erzielt (V3 und V7). In Bezug auf die erste Raffinationsstufe ist kein signifikanter Unterschied hinsichtlich Basizität der Oxidschlacke ersichtlich, jedoch zeigen Vorversuche im Labormaßstab eine tendenziell bessere Raffinationswirkung beim Einsatz von sauren Schlacken. Grundsätzlich ist die Entfernung von Nickel jedoch nur ungenügend, es verbleiben zumindest 25 % des Nickels bzw. etwa 750 ppm in der Metallphase. Im Vergleich dazu konnten im Zuge des Vorversuchs (3 h einstufige Raffination mittels Olivinschlacke) etwa 60 % des Nickels unter hohen Kupferverlusten verschlackt werden.

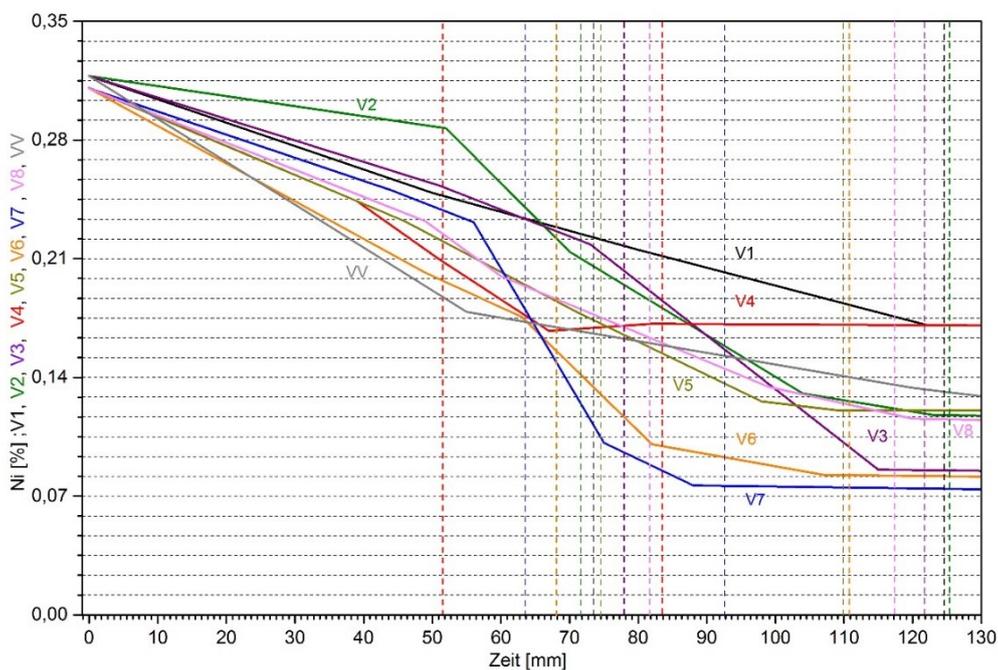


Abbildung 111: Zeitlicher Verlauf der Nickel-Konzentration im Metall für alle Versuche

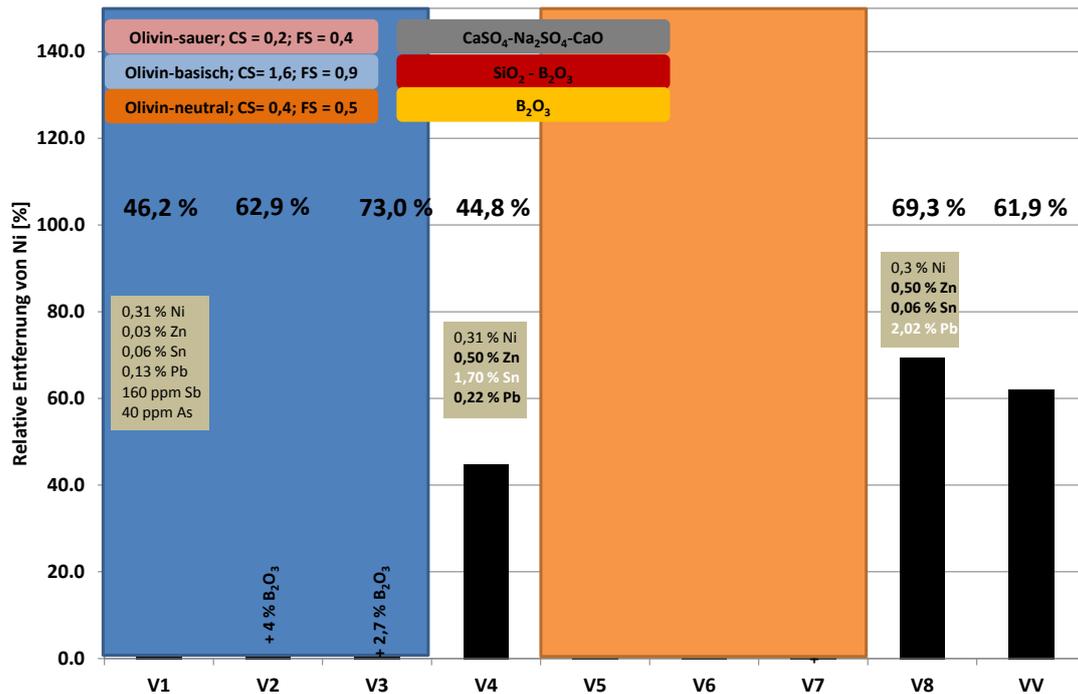


Abbildung 112: Relative Entfernung von Nickel in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.3.2 Blei

Blei konnte, wie zu erwarten, am effektivsten durch die Kombination von zwei sauren Schlacken entfernt werden (Versuch 8, vgl. Abbildung 113 und Abbildung 114 unter Beachtung der variierenden Skalierung). Ausgehend von etwa 20.000 ppm Pb wurden mehr als 97 % des Bleis verschlackt, wobei bereits knapp 83 % bei der ersten Stufe auf die Olivinschlacke entfiel. Im Zuge einer rein pyrometallurgischen Raffination von Kupferschrotten ist das obere Limit des Bleieinsatzes jedoch deutlich unter 2 % Pb anzusetzen, um entsprechende Endgehalte realisieren zu können. Hierfür sei auf die Versuche 2 und 3 verwiesen. Es konnten, ausgehend von 1.300 ppm Pb, knapp 95 % in die Schlackenphasen übergeführt werden. Dies entspricht einem Endgehalt von etwa 70 ppm Pb im raffinierten Metall.

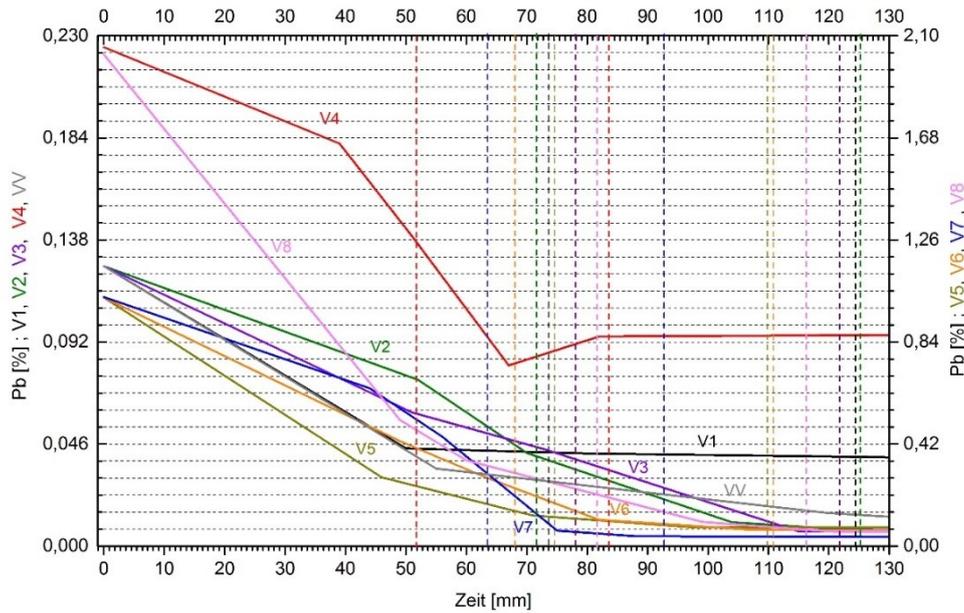


Abbildung 113: Zeitlicher Verlauf der Blei-Konzentration im Metall für alle Versuche

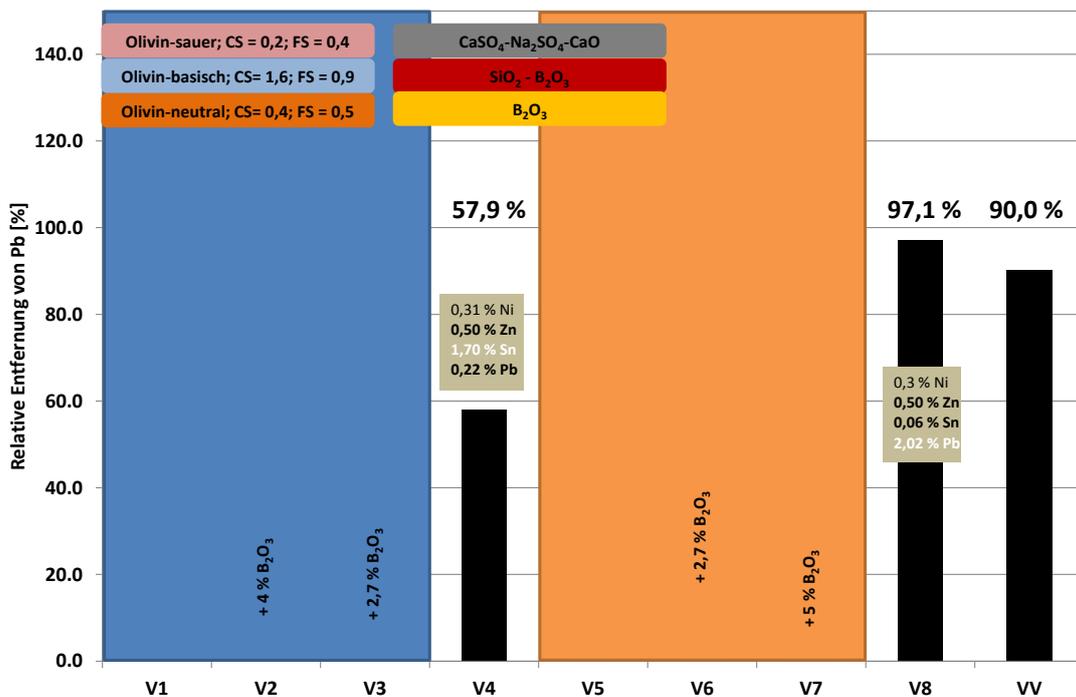


Abbildung 114: Relative Entfernung von Blei in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.3.3 Zinn

Das Element Zinn kann durch eine entsprechend eingestellte Olivinschlacke im untersuchten Bereich bis über 95 % verschlackt werden (vgl. Abbildung 115 und Abbildung 116 unter Beachtung der variierenden Skalierung). Eine anschließend praktisch vollständige Entfernung bis zu einem Endgehalt im Bereich um 1 ppm ist durch den Einsatz der Sulfatschlacke möglich (Versuch 4). Signifikanten Einfluss auf das Verhalten hat der Bleigehalt, dessen Verschlackung die Zinnentfernung hemmt (Versuch 8, trotz Erhöhung des Sauerstoffangebots

durch Anpassung der Luftzahl des Brenners). Eine rein pyrometallurgische Entfernung des Zinns – ausreichend für eine rein pyrometallurgische Raffination – konnte somit bis zu einem Anfangsgehalt von 17.000 ppm Sn realisiert werden.

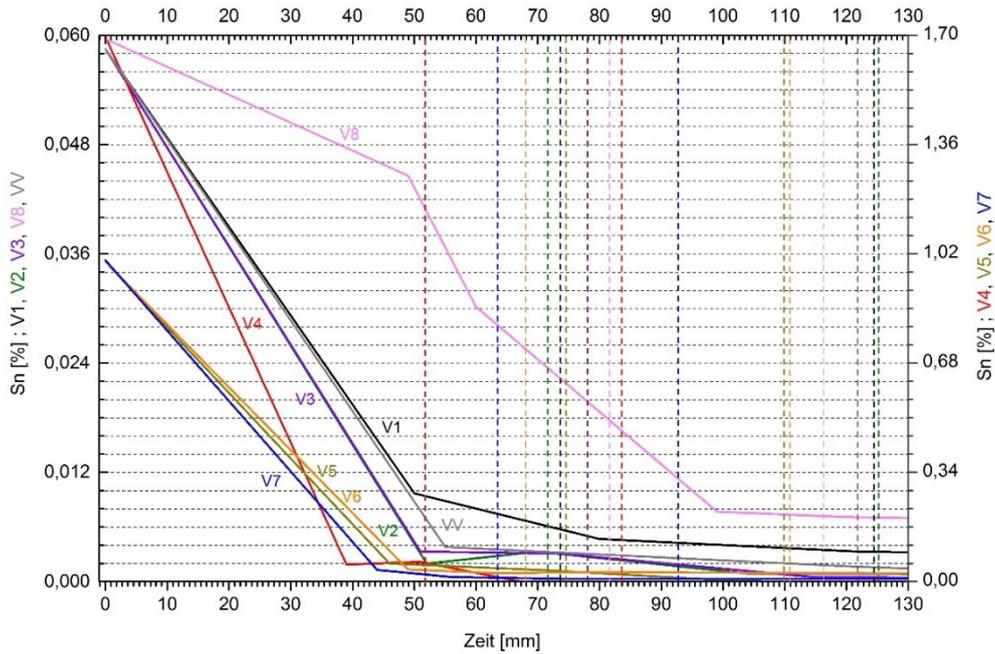


Abbildung 115: Zeitlicher Verlauf der Zinn-Konzentration im Metall für alle Versuche

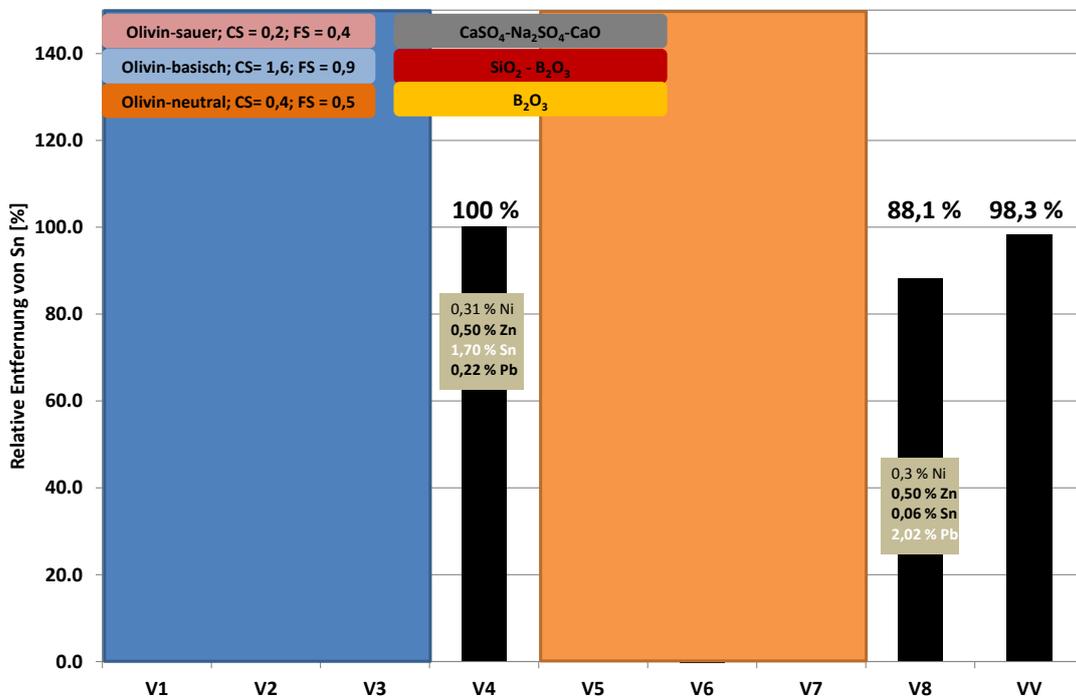


Abbildung 116: Relative Entfernung von Zinn in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.3.4 Zink

Aufgrund der hohen Affinität zum Sauerstoff und dessen hohen Dampfdrucks konnte Zink bereits in der ersten Raffinationsstufe fast vollständig entfernt werden (Abbildung 117 und Abbildung 118). Nur in Versuch 6 war eine geringfügige Rückreduktion nach der Zugabe des zweiten Schlackenbildners ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) ersichtlich.

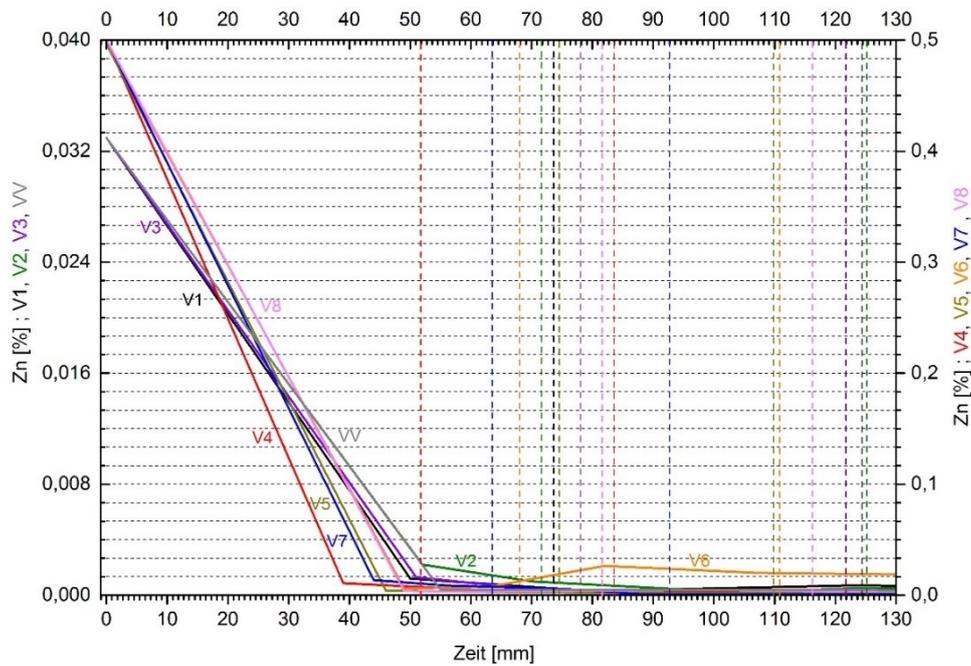


Abbildung 117: Zeitlicher Verlauf der Zink-Konzentration im Metall für alle Versuche

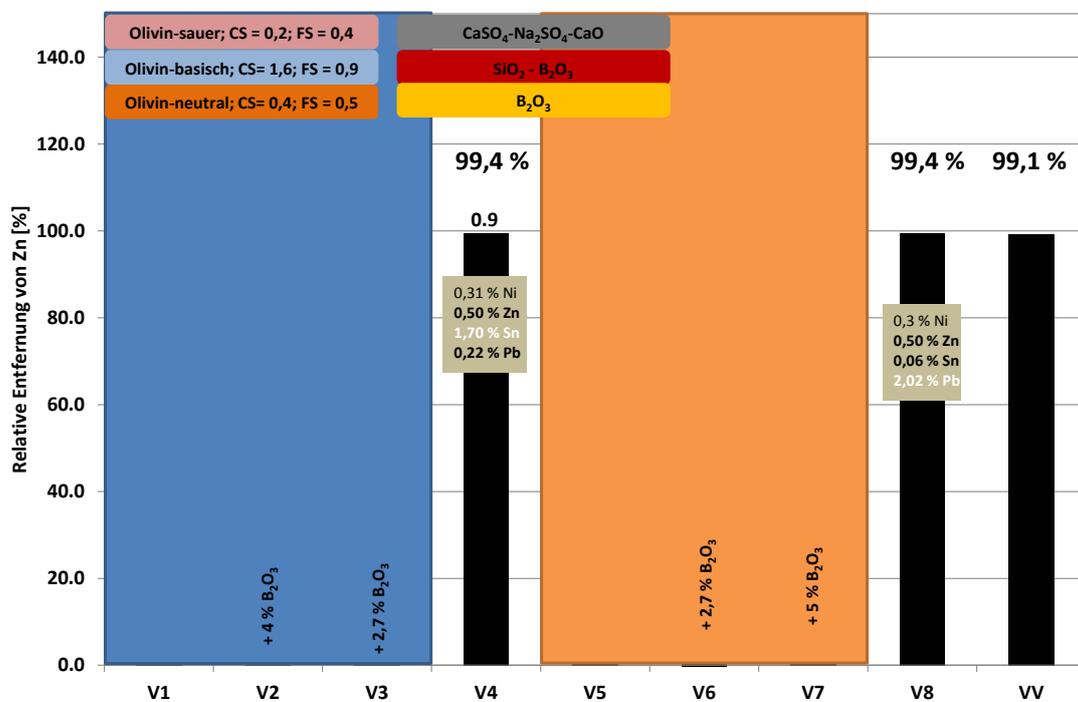


Abbildung 118: Relative Entfernung von Zink in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.3.5 Arsen

Abbildung 119 und Abbildung 120 zeigen die Auswertung der As-Entfernung. In beiden Darstellungen ist die starke Variation des Raffinationseffekts in Abhängigkeit von den Schlackensystemen ersichtlich. Wie bereits in Abschnitt 7.2.2 beschrieben, ist teilweise eine Rücklösung des Elements in die Metallphase ersichtlich (negative Werte in Abbildung 120), welche auf wechselnde Schlackenbasizität durch die Zugabe des Flussmittels  $B_2O_3$ , aber auch unvollständiges Abschlacken, hindeutet. Grundsätzlich erlaubt eine Kombination aus basischer Olivin- und Sulfatschlacke eine optimale Entfernung bis in den Bereich um 1 ppm As im Metall (Versuch 4), während eine saure Schlackenfahrweise nur unwesentliche Mengen an As in die Schlackenphase überführt (Versuch 8). Der niedrige Anfangsgehalt von nur etwa 40 ppm As im Einsatzmaterial lässt jedoch noch keine Aussage zu, welchen maximale Arsengehalt die untersuchte zweistufige Raffination erlaubt.

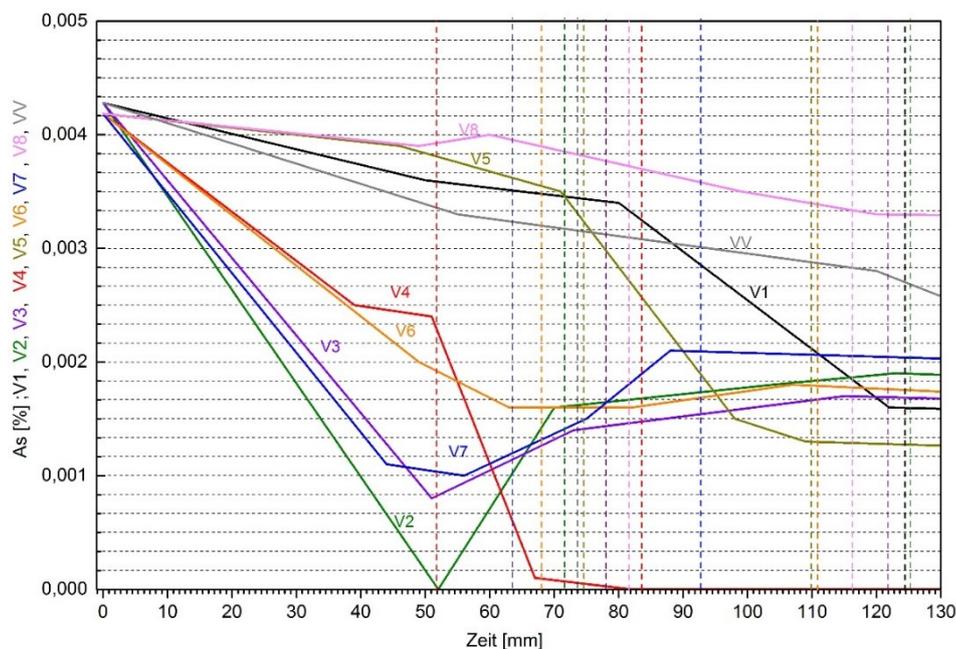


Abbildung 119: Zeitlicher Verlauf der Arsen-Konzentration im Metall für alle Versuche

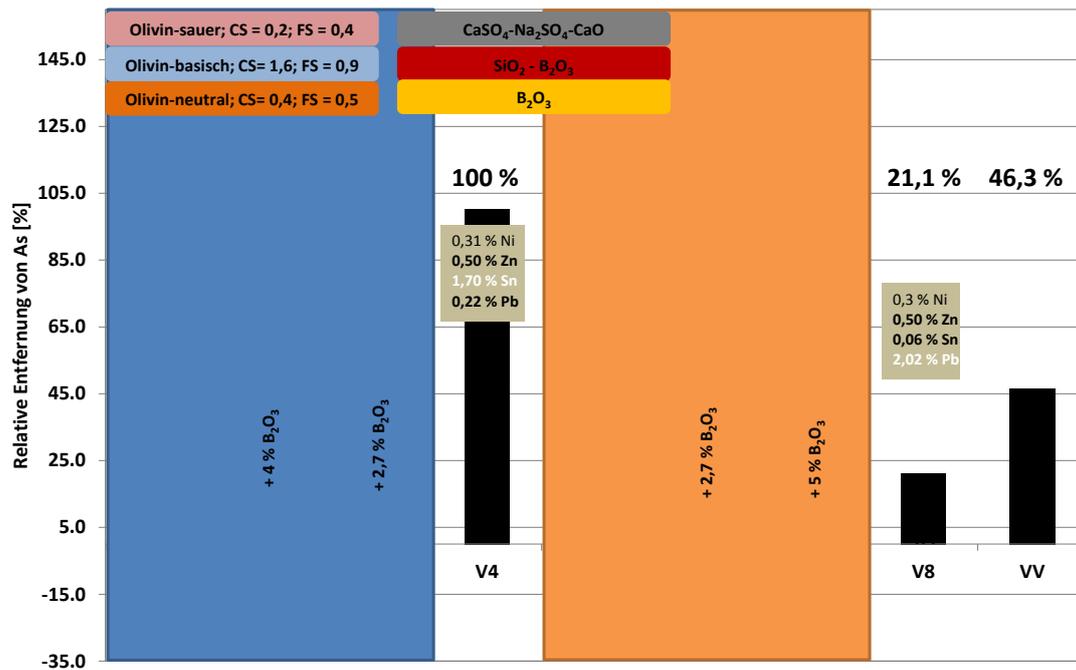


Abbildung 120: Relative Entfernung von Arsen in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.3.6 Antimon

Antimon zeigt zum Teil ein sehr ähnliches Verhalten wie das Arsen, mit dem Unterschied, dass sich Sb bis zu einem gewissen Grad auch durch die stark saure  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schlacke sowie durch reines  $\text{B}_2\text{O}_3$  entfernen lässt (vgl. Abbildung 121 und Abbildung 122). Dies steht im Widerspruch zu den Erwartungen und Versuchen im Labormaßstab, bei welchen saure Schlacken kaum Einfluss auf den Sb-Gehalt des Produkts hatten. Eine mögliche Erklärung wäre das Abdampfen von Antimonoxid aufgrund der signifikant höheren Bad-Gas-Reaktionsoberfläche im TBRC. Die zweistufige Raffination erlaubt Gehalte im Bereich weniger ppm (Versuch 4, aber auch Versuch 6), welche durch eine korrekte Schlackenfahrweise erzielt werden können. Wiederum sind Rückschlüsse auf einen maximal erlaubten Sb-Gehalt im Rohstoff schwierig, da das untersuchte Material nur etwa 160 ppm Sb beinhaltetete.

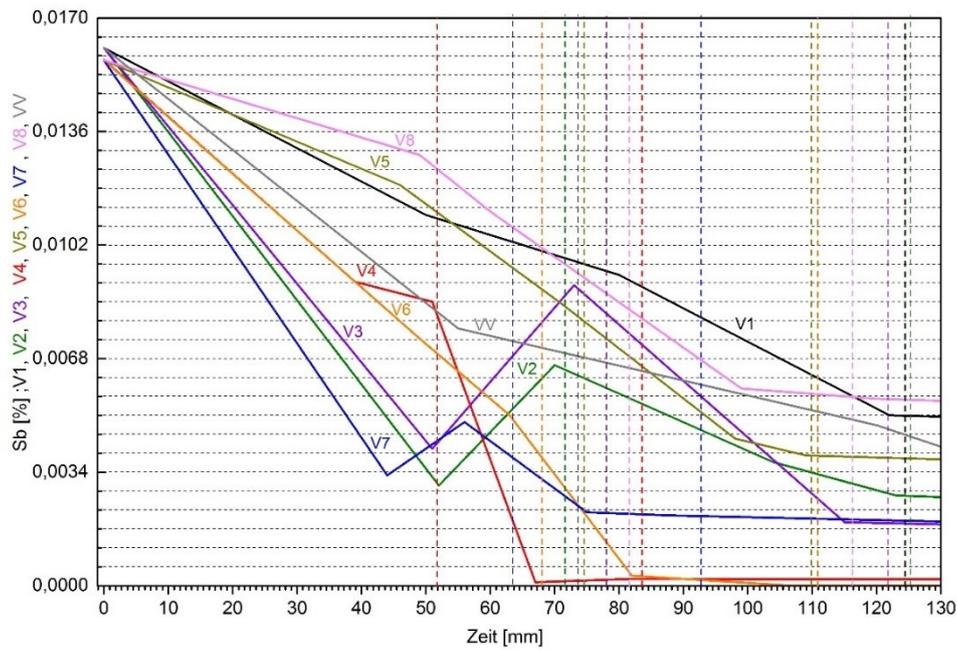


Abbildung 121: Zeitlicher Verlauf der Antimon-Konzentration im Metall für alle Versuche

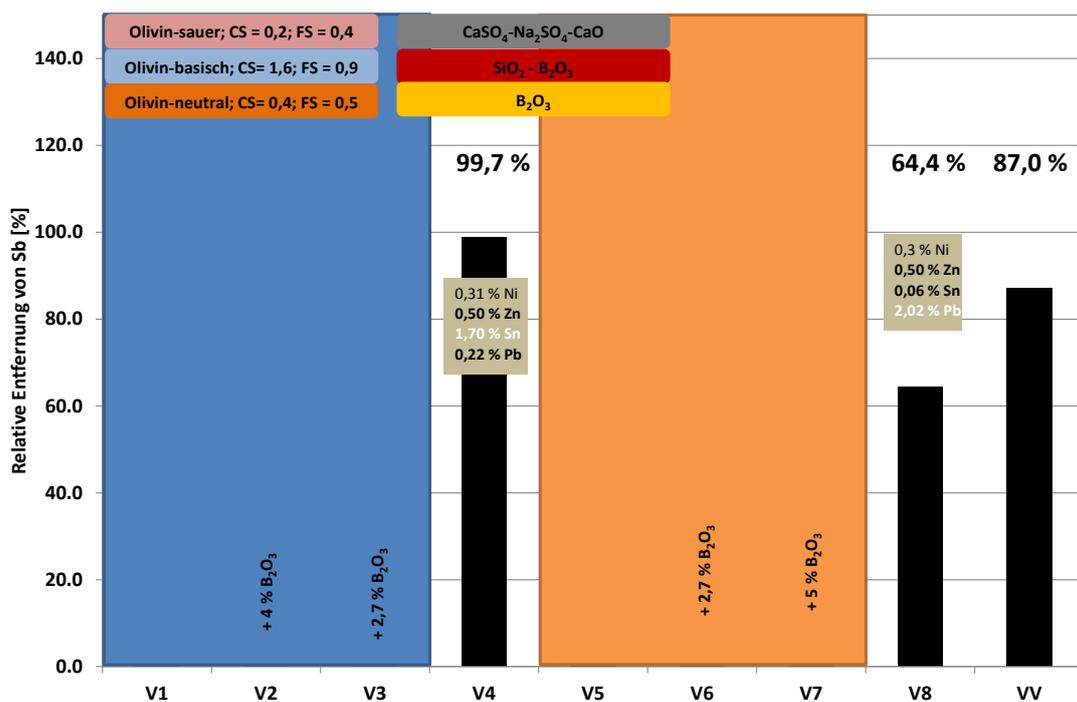


Abbildung 122: Relative Entfernung von Antimon in zweistufiger Raffination für alle Versuche

### 7.2.4 Vergleich der Gesamtraffination

Nachfolgend wird die Effizienz der zweistufigen Schlackenfahrweise durch Aufsummierung der betrachteten Begleitelement-Konzentrationen abgeschätzt. Zu beachten ist jedoch, dass diese Betrachtung nur eine Tendenz darstellen kann und jeweils nur jene Versuche verglichen werden dürfen, welche vom selben Einsatzstoff ausgehen (Versuch 1, 2 und 3 sowie 5, 6

und 7). Darüber hinaus wurde jeweils nur ein Einzelversuch durchgeführt und Raffinationsparameter wie Reaktionszeit und Brennerregelung variierten deutlich.

Abbildung 123 zeigt die beschriebene Zusammenstellung des Raffinationsergebnisses. Der jeweils linke Balken markiert die Summe der Elemente Ni, Pb, Sn, Zn, As, Sb und S im Rohstoff. Die relative (und durchschnittliche) Entfernung dieser Elemente durch die Raffination wird durch den mittleren Balken dargestellt. Der jeweils rechte Balken zeigt das Raffinationsergebnis als Summe der oben genannten Elemente in der Metallphase.

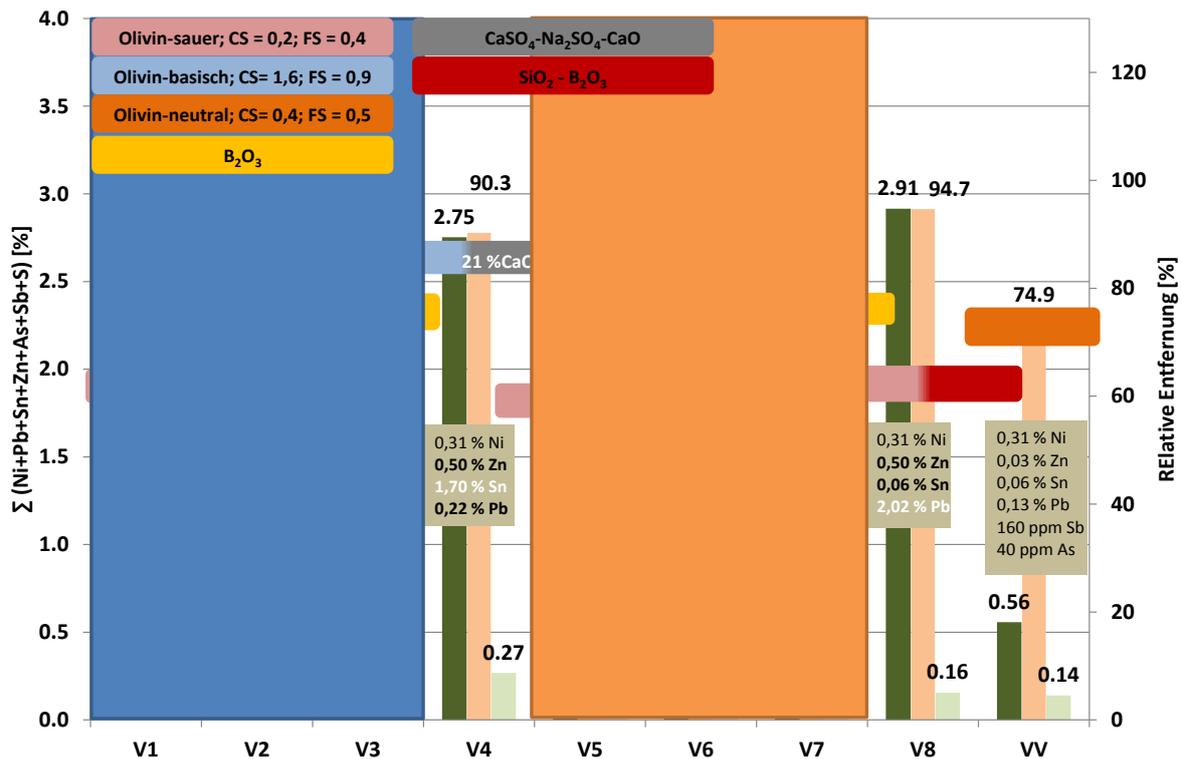


Abbildung 123: Vergleich der relativ entfernten Elementmenge für alle Experimente

Basierend auf den untersuchten Rohstoffen der Versuche 1, 2 und 3 sowie 5, 6 und 7 konnte das beste Raffinationsergebnis jeweils bei einer Kombination aus basischer Olivinschlacke mit reinem  $B_2O_3$  als zweite Schlacke erzielt werden, wobei die stark saure Oxidschlacke (Versuch 8) nur geringfügig schlechtere Ergebnisse liefert. Zu berücksichtigen ist jedoch der hohe Pb-Gehalt, welcher durch die Sulfatschlacke praktisch nicht zu reduzieren war.

## 7.2.5 Schlackenverhalte und -analytik

Die Beprobung der Schlacke erfolgte mittels Einführen eines Stahlstabs durch eine Öffnung im TBRC-Deckel. Aufgrund der nur dünnen Schlackenschicht auf der Badoberfläche war der Gehalt an metallischem Kupfer in der Probe zum Teil sehr hoch – dies erschwerte die Probenvorbereitung und Analytik. Grundsätzlich wurden eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA bzw. XRF) sowie eine getrennte nasschemische Borbestimmung zur Analyse

herangezogen. Generell zeigen die Schlackenanalysen eine relativ große Streuung der Einzelmessungen und zum Teil gegensätzliche Ergebnisse.

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse basieren daher ausschließlich auf der Metallanalytik. Diese zeigt durchgehend konsistente und nachvollziehbare Werte. Dennoch erlaubten die Ergebnisse der Schlackenanalytik eine Verifizierung der Metallanalytik. Des Weiteren dient die Zusammensetzung der Schlacken zur Abschätzung der korrosiven Wirkung der Schlackenbildner auf die Feuerfestausmauerung sowie zur ungefähren Ermittlung der Kupferverluste. Diesbezüglich sei auf die Gehalte an  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}$  verwiesen.

Bei der Betrachtung der Metallverluste ist anzumerken, dass diese Ergebnisse aus Versuchen in einem Reaktor mit Fassungsvermögen von etwa 100 kg gewonnen wurden. In dieser Größenordnung sind die relativen Verluste durch Handhabung, Abschlacken, Feuerfestinfiltration, etc. überproportional hoch und können nur untereinander verglichen werden sowie als Tendenz dargestellt werden. Nachfolgend sind die relevanten Beobachtungen angeführt:

- Sowohl die saure Olivin- als auch die stark saure Oxidschlacke hat sich sehr gut von der Metallphase getrennt, die Proben weisen einen homogenen Eindruck auf. Diese beiden Schlacken hatten die tendenziell größte Löslichkeit für  $\text{MgO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- Die basische Olivinschlacke des Versuchs 4 zeichnete sich durch einen überaus hohen Gehalt an metallischem Kupfer aus, dies verhinderte eine Analyse. Die Löslichkeit der beiden betrachteten Oxide war etwas niedriger als jene in der sauren Olivinschlacke. Die Kupferverluste liegen höher, dies kann jedoch auch auf die höhere Schlackenviskosität durch den hohen  $\text{CaO}$ -Gehalt zurückgeführt werden.
- Die Analysen der Sulfatschlacke zeigen eine überaus hohe Schwankung. Eine mögliche Erklärung wäre ein nicht vollständiges Abschlacken nach der ersten Raffinationsstufe. Generell löste die Sulfatschlacke nur geringe Mengen an  $\text{MgO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , was mit den Beobachtungen im Zuge der Versuche im Labormaßstab übereinstimmt. Darüber hinaus waren die geringsten Kupferverluste feststellbar.
- Das reine  $\text{B}_2\text{O}_3$  wirkt als Flussmittel für eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -reiche Schlacke. Entsprechend hoch sind die Löslichkeit und somit Kupferverluste.
- Versuch 3 und 7 arbeiteten mit denselben Schlackensystemen und sollten somit ein ähnliches Verhalten zeigen. Jedoch weisen die Schlackenproben des Versuchs 3 einen um eine Zehnerpotenz höheren  $\text{MgO}$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt auf, als jene des Versuchs 7. Eine mögliche Erklärung wäre die Tatsache, dass Versuch 7 am Ende der Versuchsserie bei bereits verbrauchtem und infiltriertem Feuerfestmaterial durchgeführt wurde.
- Versuch 8 zeigt einen nachvollziehbaren Trend und steigende  $\text{MgO}$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalte über die Versuchsdauer.

- Bei Versuch 5 und 6 wurden zusammen mit der ersten Schlacke sehr große Mengen an metallischem Kupfer mitgeschleppt. Etwa 17,5 % bei Versuch 5 und 10 % bei Versuch 6 entfallen auf diese Verluste.
- Im Zuge des Vorversuchs wurde etwa 27 % des Metalls in die Schlackenphase übergeführt.

## 7.2.6 Verschleiß der Feuerfestausmauerung

Obwohl die Raffinationswirkung als wichtigster Untersuchungsparameter im Vordergrund steht, ist der Angriff auf die Feuerfestausmauerung ein wesentlicher Faktor für die industrielle Einsetzbarkeit der betrachteten Schlacken. Um gängige Feuerfestmaterialien hinsichtlich ihrer Eignung zu evaluieren bzw. die in dieser Hinsicht grundsätzliche Möglichkeit der Verwendung der einzelnen Schlacken feststellen zu können, wurde der TBRC in fünf verschiedene Segmente unterteilt zugestellt (siehe Abbildung 294 im Anhang 14.4.2). Die Auskleidung der einzelnen Segmente erfolgte mit den folgenden Qualitäten:

- DURITAL E90 – Stein basierend auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- RADEX S – Stein basierend auf  $\text{MgO}$
- RADEX FG – Stein basierend auf  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$
- RADEX OX6 – Stein basierend auf  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$
- DIDURIT A87CR-6 – Feuerfestmasse basierend auf  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Die Untersuchung der Ausmauerung erfolgte nach Versuche von Seiten der RHI AG in Hinsicht auf die makroskopisch infiltrierte Tiefe sowie die mineralogische Zusammensetzung dieser infiltrierte Bereiche (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Infiltrierte Fläche und Tiefe in untersuchten Steine und Masse.

Material	Infiltrierte Fläche $\text{cm}^2$	Infiltrierte Tiefe mm
<b>DIDURIT A87CR-6</b>	19	8
<b>RADEX FG</b>	40	12
<b>RADEX OX6</b>	41	13
<b>RADEX S</b>	53	18
<b>DURITAL E90</b>	58	16

Die deutlich beste Beständigkeit zeigte somit die Feuerfestmasse auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ; der Stein auf Basis Korund wurde am tiefsten infiltrierte. Die mikroskopischen und mineralogischen Analysen zeigen das folgende Verhalten der untersuchten Qualitäten:

- Auf der Kontaktfläche (Heißseite) des DIDURIT A87CR-6 fehlt jegliche Schlackenschicht. Der infiltrierte Bereich ist stark durch den Einfluss von  $\text{Cu-Oxid}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  korrodiert. Die Matrix ist vollständig degeneriert und korrodiert. Als

Hauptprodukte der Reaktion sind erkennbar: (Sn)-Cu-Ni-Zn-Mg-Fe-Al-Oxide, Cu-Fe-Al-Oxide und Pb-Sn-Cu-Fe-Na-Ca-Al-Silikate (siehe Abbildung 295, von Abbildung 300 bis Abbildung 308 und Tabelle 161 im Anhang 14.4.2).

- Radex FG zeigt eine dünne Schlackenschicht auf der Heißseite. Sie besteht aus Cu-Pb-Sn-Zn-Ca-Mg-Fe-Al-Silikaten, Cu-Oxid, Cu-Sn-Fe-Mg-(Cr)-Oxiden. Unter der Schlackenschicht befindet sich eine 1-2 mm dicke Reaktionszone, in der das MgO komplett aufgelöst ist. Nur gewisse Reste an Chromit mit geringfügig geänderter Zusammensetzung sind sichtbar. Unter der Reaktionszone befindet sich eine korrodierte Mikrostruktur, die bis zu 17 mm tief in den Stein reicht. Durch die Korrosion von geschmolzenen Magnesiachromit entstanden Ca-Mg-Silikate von Typ Monticellit ( $\text{CaMgSiO}_4$ ). Zusätzlich konnte eine Infiltration von Kupferoxid festgestellt werden. Mit Schlacke gefüllte vertikale Risse sind in der Mikrostruktur erkennbar (siehe Abbildung 296, von Abbildung 309 bis Abbildung 317 und Tabelle 162 im Anhang 14.4.2).
- Im Falle der RADEX OX6-Steines fehlen die Schlackenschicht und die Reaktionszone. Die infiltrierte Tiefe liegt zwischen 14-15 mm gemessen von der Heißseite des Steines. Die Änderungen in der Mikrostruktur sind denen im Fall des RADEX FG ähnlich, jedoch ist als Hauptprodukt der Reaktionen ein MgO-Silikat vom Typ Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ersichtlich (siehe Abbildung 297, von Abbildung 318 bis Abbildung 322 im Anhang 14.4.2).
- Der Stein RADEX S weist eine Schlackenschicht von etwa 2 mm auf. Darüber kann eine idiomorphe Schicht aus Cu-Ni-Zn-Sn-Mg-(Fe)-Al-Oxiden beobachtet werden. Die Infiltrationstiefe liegt bei 35 mm, gemessen von der Heißseite des Steines. Die infiltrierte Magnesia reagiert zu Forsterit und Monticellit, zusätzlich ist Kupferoxid ersichtlich. In den ersten Millimetern von der heißen Seite des Steines ist die Magnesia mit einem hohen Anteil an Kupferoxid angereichert. In der infiltrierten Schicht bilden sich parallel zur Oberfläche liegende Risse aus, welche mit Schlacke ausgefüllt sind (Abbildung 298, von Abbildung 323 bis Abbildung 331 und Tabelle 163 im Anhang 14.4.2).
- Beim Stein DURITAL E90 war zum Teil eine Schlackenschicht ersichtlich. Darunter liegt eine stark korrodierte Mikrostruktur, die Infiltrationstiefe ist 13–15 mm, gemessen von der Heißseite. Bis zu einer Tiefe von 3 mm ist der geschmolzene Mullit vollständig korrodiert. Darüber hinaus ist der gesinterte Korund stark durch den Einfluss des Kupferoxids korrodiert. Zu den Hauptprodukten der Reaktionen gehören das idiomorphe Ni-Cu-Zn-Mg-Fe-Al-Oxid, Cu-Al-Oxid, (Zn)-Cu-(Pb)-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Silikate und der idiomorphe Korund als Produkt der Korrosion des geschmolzenen Mullits. In einer Tiefe von 3 – 15 mm ist der geschmolzene Mullit stärker angegriffen

als der gesinterte Korund (Abbildung 299, von Abbildung 332 bis Abbildung 340 und Tabelle 164 im Anhang 14.4.2).

Somit können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Der größte makroskopische Verschleiß wurde bei den beiden Qualitäten DURITAL E90 und RADEX S beobachtet.
- Der kleinste makroskopische Verschleiß ist bei der Feuerfestmasse DIDURIT A87CR-6 zu erwarten.
- Basierend auf den mineralogischen Untersuchungen weist der Stein RADEX S die größte Infiltration auf.
- Die Feuerfestmasse DIDURIT A87CR-6 zeigt die geringste Infiltrationstiefe, jedoch war auch bei dieser Qualität die Hauptkomponente – der gesinterte Korund – im infiltrierten Gebiet stark korrodiert.
- Es werden weitere Untersuchungen mit Qualitäten auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  empfohlen (z.B. RESISTAL RK 10SR oder RESISTAL RK30SR).

## 7.3 Zusammenfassung und Ausblick der TBRC-Versuche

Im Zuge des Projektes „Untersuchung von drei alternativen Schlackensystemen in einem TBRC“ wurden acht Einzelversuche zur Untersuchung der Raffinationswirkung alternativer Schlackensysteme durchgeführt. Jedes Experiment erfolgte zweistufig, wobei als erste Schlacke eine sich hinsichtlich Basizität unterscheidende Olivinschlacke mit dem Metallbad reagierte und nach dem Abschlacken eine der folgenden drei Schlackensysteme aufgegeben wurde:

- $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  (basische Sulfatschlacke)
- $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (saure Oxidschlacke)
- $\text{B}_2\text{O}_3$  (stark saures Flussmittel)

Die Auswertung erfolgte hinsichtlich Raffinationseffekt, Kupferverluste, Verschleiß der Feuerfestausmauerung sowie Schwefelaufnahme und  $\text{SO}_2$ -Bildung aus der Sulfatschlacke.

Die folgenden Schlüsse lassen sich aus den Versuchen ziehen:

- Die auf die Summe der Elemente Ni, Pb, Sn, Zn, As und Sb bezogene, effizienteste Raffination wurde durch eine Kombination aus basischer Olivinschlacke und reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$  als zweite Schlacke erzielt.
- Die Entfernung von Nickel ist praktisch unabhängig von der Basizität der Olivinschlacke, obwohl Vorversuche auf eine tendenziell bessere Raffination bei

sauren Schlacken hinweisen. Grundsätzlich ist der Raffinationserfolg mäßig, ausgehend von 3.100 ppm konnte Nickel nicht auf unter 750 ppm reduziert werden.

- Die Bleiverschlackung erfolgt bei sauren Schlacken deutlich besser als bei basischen Systemen. Ein Endgehalt von 70 ppm lässt sich bei einer Konzentration von 1.300 ppm im Rohstoff erreichen.
- Die Zinnentfernung ist bei einer Kombination aus basischer Olivinschlacke und Sulfatschlacke praktisch vollständig möglich. Bei einem Anfangsgehalt von 17.000 ppm lassen sich Resultate im Bereich von 1 ppm erzielen.
- Zink bildet zwar ein basisches Oxid (weshalb eine saure Schlacke zu bevorzugen wäre), die Sauerstoffaktivität und der Dampfdruck sind jedoch so hoch, dass eine praktisch vollständige Entfernung bereits mit konventionellen Schlacken zu erreichen ist.
- Arsen und Antimon können – basierend auf einem Anfangsgehalt von 40 bzw. 160 ppm – bis zu einem Bereich um 1 ppm verschlackt werden. Die untersuchte Sulfatschlacke erweist sich hierfür als äußerst effizient. Eine schrittweise Erhöhung des Anfangsgehalts würde Auskunft darüber geben, bis zu welcher Grenze eine zweistufige Raffination ausreichend ist.
- Die stark saure Schlacken  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (sowie reines  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) haben sich als Mittel der Wahl zur bestmöglichen Entfernung von Nickel und Blei herausgestellt, höhere Kupferverluste sind in diesem System jedoch unvermeidbar.
- In Hinblick auf die Zinn-, Arsen- und Antimonentfernung zeigt die Sulfatschlacke beeindruckende Ergebnisse. Darüber hinaus sind die Kupferverluste geringer und der Angriff auf die Feuerfestausmauerung mäßig.
- Die Zersetzung der Sulfatschlacke wird durch die Zusammensetzung (CaO-Gehalt) und Sauerstoffpotenzial beeinflusst werden. Die  $\text{SO}_2$ -Emission konnte bei einem CaO-Gehalt von 21 % unter die Nachweisgrenze gedrückt und die Schwefelaufnahme ins Bad auf ein akzeptables Niveau von 20 ppm gesenkt werden.
- Beim Wechsel von saurer auf basischer Schlacke ist auf ein vollständiges Abschlacken zu achten, um eine Rücklösung bereits verschlackter Elemente ins Bad zu vermeiden. Dieser Effekt wurde bei Arsen im Fall des Wechsels von basischer Olivin- auf stark saure Oxidschlacke beobachtet.
- Von den untersuchten Feuerfestqualitäten hat sich die Feuerfestmasse DIDURIT A87CR-6 bewährt. Um quantitative Aussagen treffen zu können, sind vergleichbare und standardisierte Untersuchungen mit einzelnen Schlackensystemen durchzuführen. Der Fokus sollte hierbei auf Steine mit der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  gelegt werden.

## 8. Diskussion

Der wesentliche Mechanismus einer pyrometallurgischen Raffination des Kupfers ist die Oxidation von allen Elementen, die höhere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Kupfer. Dies ist zwar die treibende Kraft der Raffination, kann aber wesentlich durch bestimmte schlackenbildende Stoffe positiv oder negativ beeinflusst werden.

Die Fähigkeit einer Schlacke oxidierte Verunreinigungen in sich aufzunehmen, wird durch den Verteilungskoeffizienten ausgedrückt (siehe Gleichung 17). Die Affinität des jeweiligen Elementes zum Sauerstoff ist in der Gleichgewichtskonstante ausgedrückt, während die Interaktion des Elementes mit der Umgebung im Metall bzw. seines Oxides in der Schlacke mit den Aktivitätskoeffizienten in Metall ( $\gamma_M$ ) und Schlacke ( $\gamma_{MxOy}$ ) beschrieben wird. Diese Koeffizienten können als eine Funktion der Temperatur und Zusammensetzung des Metalls bzw. der Schlacke beschrieben werden.

Ein wesentlicher Punkt in der Gestaltung von neuem Schlackensystem ist die Bestimmung des Schmelzbereiches der Schlacke unter definierten Bedingungen (wie Zusammensetzung, Sauerstoffpotenzial). Dabei spielte die Kupferlöslichkeit eine wesentliche Rolle, bedingt auch durch die hohe Aktivität des Kupfers, im Vergleich zu den anderen begleitenden Elemente. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe von zugänglichen thermodynamischen Modellen und Literatur realisiert. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgte die Definition der Zusammensetzungen der eingesetzten Schlackensysteme.

In den Experimenten im Labormaßstab wurden thermodynamische Gleichgewichte zwischen einer Kupferschmelze (verunreinigt mit Ni, Pb, Sn, As und Sb) und mehreren Schlackensystemen untersucht. Es fanden Experimente mit insgesamt sechs unterschiedlichen Schlackensystemen und einer konventionellen Schlacke statt, die auch als Referenz zu den verbliebenen Schlackensystemen dienten.

Es wurde gezeigt, dass die Entfernung von Ni, Pb, Sn, As und Sb in einer konventionellen Olivinschlacke signifikant durch die Zusammensetzung der Schlacke beeinflusst wird. Eine bestimmte Menge an Kupferoxid in der Olivinschlacke ist wichtig, weil es den Schmelzpunkt erniedrigt und den Schmelzbereich stark vergrößert.

Darüber hinaus erfolgte die Betrachtung eines zweiten Schlackensystems auf Basis  $\text{CaSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{CaO}$ . Im Speziellen stand die As- und Sb-Entfernung im Mittelpunkt. Dabei wurde festgestellt, dass nicht nur As und Sb sehr gut entfernt wird, sondern auch Sn. Auf der anderen Seite konnte keine Interaktion des Nickels und Bleis mit dem Schlackensystem festgestellt werden. Das hatte hohe Restkonzentrationen bzw. eine Konzentrierung der beiden Elemente in der Metallschmelze zur Folge. Sogar ein umgekehrter Effekt des Sauerstoffpotenzials in Falle des Nickels wurde bei diesem Schlackensystem gemessen (nur in Tiegelversuchen beobachtet). Zusätzlich liegen die Kupferverluste sehr niedrig, im Vergleich zu anderen

untersuchten Schlackensystemen. Auch der Feuerfestangriff wird als gering prognostiziert. Alle diese Eigenschaften machen dieses Schlackensystem sehr attraktiv für einen großtechnischen Einsatz.

Auch jenes, basierend auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  hatte einen hohen Raffinationseffekt für Sn, As und Sb, während die Elemente Ni und Pb nur im geringen Maße entfernt wurden. Die Kupferverluste liegen im Vergleich zu  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  zirka doppelt so hoch, auf der anderen Seite sind sie im Vergleich zu konventioneller Schlacke nur halb so groß.

Das Schlackensystem basierend auf  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  hatte zwar nicht die höchsten Raffinationsergebnisse erreicht, trotzdem hat es hohe Entfernungsraten von allen Elementen erzielen können. Im Vergleich zu den anderen Schlackensystemen war es einzigartig in der Fähigkeit, dass es abhängig von der Zusammensetzung alle untersuchten Elemente entfernen konnte. Bei einem niedrigen Verhältnis  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  von 0,5 wurde die Aufnahme von Ni und Pb stark verbessert, während die Sn-, As- und Sb-Verschlackung bei einem  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3 > 1$  rapide eingesetzt hat. Dies ist durch den stark sauren Charakter von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und stark basischen von CaO bedingt.

Das Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  basiert auf zwei stark sauren Oxiden. Diese Eigenschaft hat sich in der Verschlackung von Blei als positiv gezeigt, leider war die Entfernung von As und Sb wesentlich geringer als in den restlichen Schlackensystemen. Da kein As und Sb in der Schlacke festgestellt werden konnte, wird angenommen, dass diese Elemente nur durch gewisse Verflüchtigung entfernt wurden. Nickel konnte nur in geringer Masse entfernt werden. Zusätzlich wurden große Kupferverluste erzielt, was auch die thermodynamischen Berechnungen vorausgesagt haben.

Das Schlackensystem basierend auf  $\text{NHMP-CaO}$  konnte nur das Blei effektiv entfernen, während die restlichen Elemente in merklichen Gehalten zurückgeblieben sind. Die Kupferverluste waren im Vergleich zu den restlichen Schlackensystemen mittig und praktisch identisch wie beim System  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  oder  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ .

Das letzte Schlackensystem basierend auf  $\text{NHMP-B}_2\text{O}_3$  hatte sehr ähnliche Eigenschaften wie das  $\text{NHMP-CaO}$  und  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , allerdings zeichnete sich durch die effektivste Entfernung vom Blei aus. Jedoch wurden auch die größten Kupferverluste von allem Schlackensystemen gemessen.

Aus den Ergebnissen im Labormaßstab erfolgte die Auswahl von drei Schlackensystemen, um ihre Eigenschaften in einem zweistufigen Prozess im TBRC zu verifizieren. Zweistufige Fahrweise bedeutet, dass die erste Schlacke nach dem Aufschmelzen und Erreichen eines Sauerstoffgehaltes von 1 % im Metall entfernt und ein zweiter Schlackenbildner chargiert wurde. Nach einer bestimmten Reaktionszeit und unter hohem Sauerstoffpotenzial fand die Entfernung der gesamten Charge in eine Stahlform statt.

Aus den Versuchen konnten die Eigenschaften einer basischen Olivinschlacke und einer  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  auf die Verschlackung von Sn, As und Sb nachgewiesen werden. Auch das Entfernen von Pb war mittels einer saureren Olivinschlacke und  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (Pb) bzw. reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$  signifikant verbessert und es ist möglich, die richtungsweisenden Trends aus den Laboruntersuchungen zu verifizieren.

Eine Kombination von basischer Schlacke, geimpft mit geringen Mengen an  $\text{B}_2\text{O}_3$ , gefolgt von einer sauren Schlacke (reines  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) hatten die besten Raffinationsergebnisse erzielt. Eine umgekehrte Reihenfolge der Schlackenbasizität (sauer gefolgt von basisch) lieferte immer schlechtere Resultate.

Im Besonderen war die Rückreduktion von As bedeutend. Nach dem Wechsel des Schlackensystems von basischer auf saurer Schlacke wurde das Arsen zurückreduziert (aus der unvollständig abgeschlackten Schlacke) und damit das Kupfer verunreinigt. Ein ähnlicher Effekt kann auch im Falle des Sb, As und teilweise auch Sn beobachtet werden, wenn geringer Mengen an  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu der basischen Olivinschlacke zugesetzt wurden. Dieses negative Verhalten ist in der Gestaltung einer industriellen Raffination zu berücksichtigen.

Als negativ wird auch die Zersetzung des Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  angesehen. Unter bestimmten Bedingungen kann es zu  $\text{SO}_2$ -Bildung und Schwefelauflösung im Kupfer kommen. Dieses Problem ist durch das  $\text{CaSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Verhältnis, hohem Sauerstoffpotenzial und Zuschlägen an CaO unter Kontrolle zu bringen. Beim Einhalten von optimalen Parametern ist es möglich, praktisch eine vollständige Entfernung von  $\text{SO}_2$  und ein Schwefelgehalt im Kupfer unter 20 ppm zu erreichen.

Die Salzschlacken haben vor allem eine signifikante Steigerung der Entfernung von Pb, Sn, As und Sb geliefert. Auch in der Nickelentfernung konnten im Vergleich zu der konventionellen Schlacke verbessert werden, allerdings waren die Unterschiede zu konventioneller Schlacke nur gering.

Aus den Messungen im Labormaßstab und auch in der Pilotanlage wurde eine bestimmte Verhaltensweise der untersuchten Elemente beobachtet, die es erlaubt, die Elemente in drei Gruppen zu unterteilen.

In die erste Gruppe gehört Zn, aufgrund seines hohen Verdampfungspotenzials. Der Einsatz von unterschiedlichen Kombinationen an Schlackenbildnern in der Pilotanlage hat praktisch keinen wesentlichen Effekt auf die Verringerung des Zn-Gehaltes gezeigt, weil er im Vergleich zu anderen Elementen sehr schnell verdampft ist. Deshalb kann seine Entfernung vor allem durch die Verdampfung gefördert und die restlichen Mengen können in einer saureren Schlacke effektiv verschlackt werden. Um eine FRHC-Qualität mit etwa 10 ppm zu erreichen, kann die Anfangskonzentration des Zinks im Bereich von 5000 bis 10 000 ppm liegen.

Die zweite Gruppe beinhaltet Ni und Pb, weil sie ähnlich gemeinsame Entfernungsbereiche in einer sauren Schlacke (vor allem in reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) besitzen. In den Pilotversuchen konnte im

besten Fall eine Entfernung von 75 % des Nickels erreicht werden (bezogen nur auf die relative Konzentration des Nickels im Metall). Im Vergleich zu Laborversuchen wurde maximal 55 % gemessen (berücksichtigt wurde die Gesamtmenge des Nickels, einstufiger Prozess ohne Durchmischung). An Hand dieser Daten ist eine Konzentration von 200 ppm zu erreichen, wenn eine Konzentration von zirka 500 bis 700 ppm Nickel am Anfang der zweistufigen Raffination eingestellt wird. Im Falle des Bleis liegt sie bei etwa 1000 bis 1500 ppm, um einen Gehalt unter 50 ppm zu erzielen.

Die dritte Gruppe beinhaltet die Elemente Sn, As und Sb, weil sie auch mit gemeinsamen Schlackensystemen effektiv entfernt werden könnte. Der Sn ist durch den hohen Verteilungskoeffizient von 17.000 ppm bis in den Bereich von ppm zu raffinieren. Im Falle des As und Sb wurden ähnlich hohe VK gemessen, allerdings konnten aus Sicherheitsgründen keine größeren Konzentrationsbereiche untersucht werden. Deshalb wird die Anfangskonzentration bei etwa 2000 ppm abgeschätzt, um eine Endkonzentration von weniger als 20 ppm zu erzielen.

Die Schlackensysteme haben eine stark selektive Aufnahmefähigkeit von untersuchten Elementen gezeigt, deshalb muss die Anfangskonzentration der Elemente, die nicht in die bestimmte Schlacke Aufnahme finden, entsprechend niedrig eingestellt werden, um eine vorgeschriebene Endkonzentration zu erreichen.

Auf Grund dessen wird eine Trennung der Kupferschrotte auf Mindestens drei Stoffgruppen empfohlen:

- Hoch reines Kupfer zum Verdünnen im Falle einer Notwendigkeit.
- Material verunreinigt vor allem mit Pb, Ni und Zn mit möglichst wenig Sn, As und Sb
- Material mit Sn, As, Zn und Sb mit entsprechend niedrigem Gehalt an Pb und Ni.

Zusätzlich sollte nur eine zweistufige Raffination (1. Stufe-Olivinschlacke; 2. Stufe-Salzschlacke) auf bestimmte Elementgruppe durchgeführt werden, um eine Rückreduktion der Elemente beim unvollständigen Abschlacken zu vermeiden (siehe Arsen 7.2.3.5). Dadurch sollte der negative Effekt einer Rückreduktion nicht auftreten und die Raffination wird noch zusätzlich mit der zweiten Stufe verstärkt.

Tabelle 28 zeigt eine zweistufige Raffination auf bestimmte Elemente mit entsprechend unterschiedlichen Zusammensetzungen der Charge, mit dem Ziel, die Kriterien von einem FRHC-Kupfer zu erreichen.

Tabelle 28: Empfohlene Konzentrationsbereiche bei unterschiedlicher Fahrweise der Raffination

<b>Element</b>	<b>Raffination auf Ni und Pb, Zn</b>	<b>Raffination auf Sn, As, Sb, Zn</b>	<b>Endkonzentration ppm</b>
<b>Ni</b>	500 – 700	< 360	< 200
<b>Pb</b>	1.000 – 1.500	< 120	< 50
<b>Sn</b>	5.000 – 10.000	> 17. 000	< 100
<b>Zn</b>	≈ 5000	≈ 5000	< 10
<b>As</b>	< 60	≈ 2000	< 20
<b>Sb</b>	< 160	≈ 2000	< 20
<b>Summe</b>	11.720 – 17.420	≈ 26.4800	< 400

Aus der Auswertung des Feuerfestverschleißes hatte die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Masse (DIDURIT A87CR-6) die besten Ergebnisse erreicht. Deshalb wird empfohlen, Steine basierend auf dieser Qualität in weiterer Folge zu testen.

## 9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Prozessroute, die eine Verarbeitung von Kupferschrotten (> 95 % Cu) zu einem FRHC-Kupfer ermöglicht. Der größte Unterschied zu einer konventionellen Raffination beruht auf der Entwicklung einer zweistufigen Raffination mit Hilfe von neuartigen Schlackensystemen, welche viele Kriterien erfüllen müssen und daher wurden folgende Problemstellungen behandelt:

- Raffinationswirkung der neuen Schlackenbildner auf Ni, Pb, Sn, Zn, As und Sb
- Schmelzbereiche und -verhalten der neuen Schlackenbildner
- Verifizierung der Messungen aus dem Labormaßstab in einer Pilotanlage
- Einfluss der Schlackenbildner auf den Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung und Bestimmung von geeignetem Feuerfestmaterialien
- Kupfer- und Verdampfungsverluste sowie eine mögliche Zersetzung der Schlackenbildner

Die Entwicklung der neuen Schlackensysteme wurde vor allem auf die Entfernung von problematischen Elementen wie Ni, Pb, Sn, As und Sb fokussiert. Dabei konnte die Verschlackung im Wesentlichen für Pb, Sn, As und Sb verbessert werden. Die Nickelentfernung wurde zwar gesteigert, trotzdem bleibt es ein problematisches Element.

Zusätzlich fand auch die Verifizierung der Ergebnisse aus dem Labormaßstab in einer Pilotanlage statt. Dabei wurden weitere Phänomene wie Rückreduktion von As, Zersetzung der Sulfatschlacke und Kontamination des Kupfers mit Schwefel beobachtet. Entsprechende Maßnahmen, um dies zu verhindern, sind in der Diskussion empfohlen.

Darüber hinaus hat sich von fünf unterschiedlichen feuerfesten Materialien die Qualität (DIDURIT A87CR-6) am besten bewehrt.

Aus den attraktiven Schlackensystemen ist vor allem jenes basierend auf  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  zu erwähnen. Reines  $\text{B}_2\text{O}_3$  hatte auch gute Raffinationsergebnisse erreicht, allerdings wird sich seine hohe Löslichkeit für viele Oxide auch auf dem Verschleiß des Feuerfestmaterials bemerkbar machen. Deshalb ist es sinnvoll,  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit weiteren Zuschlagstoffen zu kombinieren, um die korrosive Wirkung zu vermindern. Die  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -Schlacke kann beispielsweise effektiv auf die Sn-, As- und Sb-Entfernung eingestellt werden und hat dabei verringerten Angriff auf das feuerfeste Material. Geringe Zuschläge zu einer basischen Olivinschlacke verbessert auch die Raffinationseigenschaften für Pb und Ni.

Die zweistufige Raffination sollte mit dem Schlackensystem der gleichen Basizität geführt werden, um eine Rückreduktion der Elemente aus der unvollständig abgeschlackten Schlacke (aus der ersten Stufe) zu verhindern. Deshalb sollte auch eine entsprechende Vorbehandlung

der Einsatzstoffe erfolgen (siehe Diskussion). Eine Kombination von zwei basischen Systemen hat in Pilotversuchen für die Gesamtraffination immer bessere Raffinationswirkung erzielt. Besonders effektive Entfernung von Sn, As, Sb und Pb kann durch gesteuerte Schlackenkombination und Zusammensetzung der Schlacke erreicht werden.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] Ernst Bartholomé und Fritz Ullmann: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 15, Weinheim-New York, 1978.
- [2] The world copper factbook 2012. Online im Internet:  
<<http://de.slideshare.net/PresentacionesVantaz/the-world-copper-factbook-2012-16401361>>(Abruf: 18 10 2014).
- [3] Oriol Guixa und Miguel Garcia: Further steps in copper scrap refining and subsequent CCR copper rod production, LaFarga Lacambra SA, Spain, 1997. Online im Internet:  
<[http://www.properzi.com/getdocument.ctr?file=PaperStresa\\_1997.pdf](http://www.properzi.com/getdocument.ctr?file=PaperStresa_1997.pdf)>  
(Abruf: 18 10 2014)
- [4] Oriol Guixa Arderiu und Giulio Prorzi: Continuous copper rod production from 100 percent scrap Wire Journal International 29 (1996), 60 – 71
- [5] Copper Development Association Inc. Online im Internet:  
<[http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08-intro/intro\\_to\\_copper.html](http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08-intro/intro_to_copper.html)> (Abruf: 14.2.2013)
- [6] Horace Pops: The Metallurgy of copper wire, Copper Development Association Inc. Online im Internet:  
<<http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/1997/12/wiremetallurgy.html>> (Abruf: 20.2.2013)
- [7] Deutsches Kupferinstitut. Online im Internet:  
<[http://www.kupferinstitut.de/front\\_frame/pdf/kab.pdf](http://www.kupferinstitut.de/front_frame/pdf/kab.pdf)>  
(Abruf: 14.2.2013).
- [8] F. Pawlek: Die physikalischen Eigenschaften von reinem Kupfer, Metall 13(Juli 1959), Heft 7, 630 – 637.
- [9] Deutsches Kupferinstitut e.V.: Kupfer in der Elektronik – Kabel und Leitungen, Auskunft- und Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen, Düsseldorf, 03/2000.
- [10] E. P. Engleza: Study on the influence of the raw materials characteristics upon the structure and properties of some copper products, doctorate thesis, Rumänien, 2009.
- [11] P. M. Unterweiser und F. R. Hutchings: Brittleness in copper and copper alloys with particular reference to hydrogen embrittlement, Failure Analysis, The British Engine Technical Reports, Nr. American Society for metals, 1981. Online im Internet:  
<http://products.asminternational.org/fach/data/fullDisplay.do?database=faco&record=1673&trim=false> (Abruf: 18.10.2014).
- [12] Metallographic Preparation Procedures-Copper. Online im Internet:  
<<http://www.metallographic.com/Procedures/Copper%20Description.htm>>  
(Abruf: 30 3 2010)

- [13] Horace Pops: Measurement of oxide and sulphide films on copper rod and wire, Wire Association International, Inc. Nonferrous Wire Handbook Volume 3, 564.
- [14] Deutsches Kupferinstitut: Online im Internet: <<http://www.copper-key.org/>> (Abruf: 13.2.2013).
- [15] A. M. Alfantazi and R.R. Moskalyk: Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, Mineral Ingeniering 16 (2003), 893 – 919.
- [16] W.G.L. Davenport and M. King: Extractive Metallurgy of Copper 4<sup>th</sup> Edition, Elsevier Science Ltd, 2002.
- [17] C. W. Corti: Sustainable Recycling of Electronic Scrap, The London Bullion Market Association, 2010, 10 – 11.
- [18] Kovotuty a.s.: Detaillierte technologische Vorschrift der Herstellung von Schwarzkupfer, Internes Dokument von Kovohuty a.s., Slowakei, 1995.
- [19] Kovotuty a.s.: Detaillierte technologische Vorschrift der Herstellung von Anodenkupfer, Internes Dokument von Kovohuty a.s., Slowakei, 1995.
- [20] Muchova L.: End-of-waste Criteria for Copper and Copper Alloy Scrap, JRC Scientific and Technical Reports, 2011.
- [21] Kovotuty a.s.: Detaillierte technologische Vorschrift der Herstellung von Blisterkupfer, Internes Dokument von Kovohuty a.s., Slowakei, 1995.
- [22] S. Tandon, R. D. Agawal, M.L. Kapoor: Selenium Distribution between Molten Copper and Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag, Materials Transactions (1991), JIM, Vol. 32, No. 7, 617 – 620.
- [23] HSC Chemistry 7.1: Software, Outotec
- [24] C. Wenzl: Schlackenreduktion in der Kupfersekundärmetallurgie, Leoben, Steiermark: Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2004.
- [25] Y. Takeda: The effects of basicity on oxidic dissolution of copper in slag, The Minerals and Materials Society, 1994, 453 – 466.
- [26] A. Yazawa, Y. Takeda and S. Nakazawa: Ferrous calcium silicate slag to be used for copper smelting and converting, Fourth International Conference Copper 99 – Cobre 99 Vol. VI. 588 – 599.
- [27] R. Kaur: FCS Slag for continuous copper converting, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, RMIT University, Dissertation, 2007.
- [28] M. Tanahashi and T. Fujinaga: The Rate of Arsenic and Antimony Elimination from Molten Copper by the Use of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Slag, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2004, Vol. 68, 381 – 389.
- [29] V. Ilkka: Thermodynamics of antimony, arsenic and copper in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-slags at 1473 K, Erzmetall 01/1984, Vol. 37 (Issue 1), 21 – 26.
- [30] K.G. Lombeck und J. Krüger: Überlegungen zur Entfernung von Arsen und Antimon aus Kupfer durch selektive Oxidation und Salzschlackenbehandlung,“ Metall 37, Heft 2, 1983, 144 – 147.

- [31] P. Taskinen: Distribution Equilibria of As, Bi, Cu, Pb and Sb between molten copper and soda at 1200 °C, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 11 (1982), 150 – 154.
- [32] Y. Takeda and A. Yazawa: Equilibria between Liquid Copper and Soda Slag, *Transactions of the Japan Institute of Metals* (1986), Vol. 27, No. 8, 608 – 615.
- [33] P. Coursol, N. Stubina et al.: Industrial Development of a Novel Sulfate System for Copper Pyro-Refining, *JOM*, December 2004, 41 – 45.
- [34] P. Coursol, A.D. Pelton et al.: The  $\text{Ca}(\text{SO}_4)\text{-Na}_2(\text{SO}_4)\text{-Ca}_3\text{AsO}_4\text{-Na}_3\text{AsO}_4$  Phase Diagram, *Metallurgical and materials transactions*, Vol. 36B, December 2005, 825 – 836.
- [35] D. Freyer, W. Voigt and K. Köhnke: The phase diagram of the system  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ , *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* (1998), Vol. 35, Issues 10-11, 595 – 606.
- [36] Yang Cui, Xing- Hong Du et. al.: Removal of lead and antimony from liquid copper by  $\text{Cu}_2\text{O}$  or  $\text{CuCl}$ -based fluxes between 1423 K and 1473 K, *Sohn International Symposium* (2006), Vol. 4, 299 – 307.
- [37] Yang Cui, Hiroyuki Matsuura et. Al.: Removal and Recycling of Antimony from Liquid Copper by Using  $\text{CuCl-CaO}$  Fluxes at 1423 K, *The Minerals, Metallurgical and Materials Transaction B* (01/2007), Vol. 38B, pp. 485 – 489.
- [38] R. R. Kaur, D. R. Swibourne et.al.: Nickel, lead and antimony distributions between ferrous calcium silicate slag and copper at 1300 °C, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* (2009), Vol. 118, No. 2, 65 – 72.
- [39] Hiroyuki Sano and Shim-ya Iwahori: Elimination of Nickel from copper scrap melt, *Second International Conference on Processing Materials for Properties* (2000), 677 – 680.
- [40] Everett J. Canning: Copper refining and novel flux therefor, New York, N.Y. Patent 4318737, 9 März 1982.
- [41] Sülün Tascioglu, Zakir Akin: High temperature of boron oxide and nickel with copper (I and II) or silver oxide, *Indian Journal of Chemistry* (05/2007), 397 – 405.
- [42] S. Tandon: Distribution equilibria of tellurium between liquid copper and  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  slags, *Scandinavian journal of metallurgy* (1993), Bd. 22, 237 – 240.
- [43] Andreas Ort: Modellgestützte Versuchsplanung, Umefsoft GmbH, Erschborn 2001.
- [44] Y. Takeda, A. Yazawa et. al.: Equilibria between Liquid Tin and  $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$  Slag, *Materials Transactions* (1990), *JIM*, Vol. 31, No. 9, 793 – 801.
- [45] W. J. Rankin: The Slag-Metal Equilibrium in Tin Smelting, *Metallurgical Transactions B* (03/1986), 61 – 68.
- [46] Slag Atlas 2nd Edition: D-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

- [47] Scrap Specifications Circular 2013. Online im Internet:  
<[https://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CF0QFjAH&url=http%3A%2F%2Fd284f45nftgze.cloudfront.net%2Fviveksmusic%2FISRI%2520Guidelines%2520for%2520Metals%2520Trading%2520updated.pdf&ei=x\\_BCVNKBF6fOygPBgoLYCg&usg=AFQjCNFbYLOGfrYA44\\_oPxxqdLn1t1bAg](https://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CF0QFjAH&url=http%3A%2F%2Fd284f45nftgze.cloudfront.net%2Fviveksmusic%2FISRI%2520Guidelines%2520for%2520Metals%2520Trading%2520updated.pdf&ei=x_BCVNKBF6fOygPBgoLYCg&usg=AFQjCNFbYLOGfrYA44_oPxxqdLn1t1bAg)>  
(Abruf: 13.9.2014).
- [48] Aurubis. Online im Internet:  
<<http://www.aurubis.com/de/geschaeftsfelder/rohstoffe/recycling/technik/>>  
(Abruf 29 7 2013)
- [49] Ch. Hagelücken: Recycling of Electronic Scrap at Umicore Precious Metals, Acta Metallurgica Slovaca (12/2006), 111 – 120.
- [50] FactSage 6.3: Software, CRCT and GTT developers
- [51] K. Yoshida: My 35 years of research on wiredrawing, Wire Journal International (November 2011), Vol. 44 Issue 11, 50 – 56.
- [52] Springer Materials. Online im Internet:  
<[http://www.springermaterials.com/docs/VSP/datasheet/lpfc/00906000/LPFC\\_906260.html](http://www.springermaterials.com/docs/VSP/datasheet/lpfc/00906000/LPFC_906260.html)> (Abruf: 20 2 2013).
- [53] Springer Materials. Online im Internet:  
<<http://www.springermaterials.com/docs/VSP/summary/lpfc/00005240.html?queryterms=%22cu-h%22>>  
(Abruf: 22 2 2013)
- [54] The World copper Factbook 2009. Online im Internet:  
<<http://de.scribd.com/doc/34543265/2009-World-Copper-Factbook-Final>>  
(Abruf: 26 2 2013)
- [55] Market survey on copper. Online im Internet:  
[http://ibm.gov.in/marketsurvey\\_copper.pdf](http://ibm.gov.in/marketsurvey_copper.pdf) (Abruf: 19 10 2014)
- [56] Annual Data 2014 (Copper supply and consumption 1993-2013). Online im Internet: <[http://www.copper.org/resources/market\\_data/pdfs/annual\\_data.pdf](http://www.copper.org/resources/market_data/pdfs/annual_data.pdf)>  
(Abruf:4 3 2013)
- [57] J. Andrekowitsch: Skriptum zu Metallhüttenkunde 2, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [58] Zakłady Magnezytowe Ropczyce s.a.. Online im Internet:  
<<http://ropczyce.com.pl/przemysl-metali-niezelaznych-310,2.html>>  
(Abruf: 19 10 2014)
- [59] P.S. Arthur: IsasmeltTM-6,000,000 TPA AND RISING, Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials (2006), Vol.8, 275 – 290
- [60] R. Matuszewicz: The Ausmelt continuous copper converting (C3) prozess, The Carlos Diaz Symposium of Pyrometallurgy (2007), Volume III, Book 2, Canada,Toronto, 29 – 46.

- [61] R. Moskalyk: Mineral Engineering. Online im Internet: <[www.elsevier.com/locate/mineng](http://www.elsevier.com/locate/mineng)> (Abruf: 24 5 2013)
- [62] RHI AG. Online im Internet: <[http://www.rhi.at/internet\\_en/products\\_solutions\\_en/non\\_ferrous\\_en/non\\_ferrous\\_bm\\_en/non\\_ferrous\\_bm\\_agg\\_en/](http://www.rhi.at/internet_en/products_solutions_en/non_ferrous_en/non_ferrous_bm_en/non_ferrous_bm_agg_en/)>(Abruf: 19 10 2014).
- [63] F. Tanaka: Practical metallurgy for continuous converting in the Mitsubishi process, Sohn International Symposium – Advanced Processing Of Metals And Materials (01/2006), Vol. 8.
- [64] F. Pawlek: Metallhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1983. 865 Seiten.
- [65] H. Antrekowitsch, Ch. Wenzl and et. al.: Pyrometallurgical Refining of copper in an anode furnace, Converter and Fire Refining Practices (01/2005). 191 – 202.
- [66] S. Ruhs: Mettop GmbH, Konstruktion, Leoben, 2010.
- [67] H. W. J. Krüger: Untersuchungen zur Arsen-, Antimon- und Wismutabtrennung aus Kupferschmelzen durch Vakuumdestillation, Metallwissenschaft und Technik (1982), Heft 11, 1192 – 1196.
- [68] T. Messner: Prozessoptimierung und Modellierung der Pyrometallurgie bei der Herstellung von Sekundärkupfer. Montanuniversität Leoben, Dissertation, 2006.
- [69] B. Hanusch: Optimierung der Feuerraffination in einer Kupfer-Sekundärhütte, RWTH Aachen, Dissertation, 2003.
- [70] F. Gomez, J. I. Guzmán: Copper recycling and scrap availability. Resources Policy 32 (2007) 183–190.
- [71] S.A. Petersson: Autogenous smelting of lead in a top blown rotary converter, United States Patent Patent 4008075, 1977.
- [72] F. L. Marion Pfennig: Schlacken in der Metallurgie, Vorträge beim 35. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB, Aachen, 1999.
- [73] P. Coursol, A.D. Pelton and et al.: The CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO phase diagram, Canadian metallurgical quarterly (05/2005), Vol. 44, No. 4, 537-546.
- [74] M. Nairn: Graphite crucible furnace technology as a basis of highest quality copper redraw rod, Wire Journal International (06/2003), 68-73.
- [75] Y. A. Kongoli F: Liquidus surface of newly defined “ferrous calcium silicate slag” and ist Metallurgical Implication, High temperature materials and processes (05/2011), Band 20, Heft 3-4; 201-208.
- [76] Rammana G Reddy and Jonkion M. Font: Arsenate Capacities of Copper Smelting Slags, Metallurgical and Materials Transactions B (10/2003), Vol. 34, Issue 5, 565-571.

- [77] C. H. Mathias Schlupe: Recycling-From E-waste To Resources Online im Internet:  
[http://www.unep.org/pdf/Recycling\\_From\\_e-waste\\_to\\_resources.pdf](http://www.unep.org/pdf/Recycling_From_e-waste_to_resources.pdf)  
(Abruf: 19 10 2014)
- [78] K. Hack: The SGTE casebook Thermodynamics at work Second edition, Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals and Mining, 2008
- [79] Möbius Hans-Heinrich: Chemische Thermodynamik, Lehrbuch 4, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- [80] L. Komorová und I. Imriš: Termodynamika v Hutníctve, zweite Edition, Herausgeber: Alfa Bratislava, 1991.

# 11. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Entwicklung der Kupferproduktion bis zum Jahr 2011 [2] .....	1
Abbildung 2:	Anwendungsgebiete des Kupfers in Industriezweigen [6] .....	3
Abbildung 3:	Änderung der Rekristallisationstemperatur in Abhängigkeit vom Unterschied der Atomradien zum Kupfer (0,001 at.% des jeweiligen Elementes) [9] .....	5
Abbildung 4:	Einfluss der Verunreinigungen auf die elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers [10] .....	6
Abbildung 5:	Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers [7] .....	7
Abbildung 6:	Wasserstoffsprödigkeit bei ETP-Kupfer [12] .....	8
Abbildung 7:	ETP-Kupfer mit 99,90 % Cu [13] .....	8
Abbildung 8:	Zusammenfassung von unterschiedlichen Prozesswegen in der Kupfermetallurgie .....	12
Abbildung 9:	Produktlebenszyklus bei Kupfer [17] .....	14
Abbildung 10:	Prozessschritte in der Sekundärkupfermetallurgie [18] .....	15
Abbildung 11:	Chargenzusammensetzung einer typischen sekundären Kupferhütte [19] .....	16
Abbildung 12:	Vergleich der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Arbeitsweise bei der Schmelzung von Kupfer .....	17
Abbildung 13:	Beispiel eines durchschnittlichen Einsatzes im Anodenofen [19] .....	19
Abbildung 14:	Phasendiagramm im System FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	26
Abbildung 15:	Liquidusoberflächen abhängig von dem Sauerstoffpotenzial und der Zusammensetzung der fayalitischen Schlacke. ....	28
Abbildung 16:	Kupferlöslichkeit in einer fayalitischen Schlacke als Funktion der Zusammensetzung und des Sauerstoffpotenzials bei 1.250 °C, $Cu_{\text{Konzentration}} = \frac{Cu}{(FeO_x + SiO_2 + Cu_2O)} \cdot 100\%$ .....	29
Abbildung 17:	Einfluss der Temperatur auf die Kupferlöslichkeit in der Schlacke bei konstantem $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ atm, $Cu_{\text{Konzentration}} = \frac{Cu}{(FeO_x + SiO_2 + Cu_2O)} \cdot 100\%$ .....	30
Abbildung 18:	Dreistoffsystem FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO .....	32
Abbildung 19:	Liquidusoberflächen im System FeO <sub>x</sub> -CaO bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck und Kupfereinfluss; $Cu_{\text{Konzentration}} = \frac{Cu}{(FeO_x + SiO_2 + Cu_2O)} \cdot 100\%$ .....	33
Abbildung 20:	Kupferlöslichkeit in einer CF-Schlacke als Funktion von der Zusammensetzung und dem Sauerstoffpotenzial atm bei 1.250 °C, $Cu_{\text{Konzentration}} = \frac{Cu}{(FeO_x + CaO + Cu_2O)} \cdot 100\%$ .....	34

Abbildung 21:	Einfluss der Temperatur auf die Kupferlöslichkeit in der CF-Schlacke beim konstanten $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ atm, $Cu_{\text{Konzentration}} = Cu / (FeO_x + CaO + Cu_2O) \cdot 100$ %.....	34
Abbildung 22:	Einfluss von $SiO_2$ ( $SiO_{2,\text{Konzentration}} = SiO_2 / (SiO_2 + CaO + Fe) \cdot 100$ %) auf den Liquidusbereich der CF-Schlacken bei $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ atm .....	35
Abbildung 23:	Dreistoffsystem System $FeO_x$ -CaO- $SiO_2$ bei einem $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ atm .....	36
Abbildung 24:	Flüssigkeitsbereich der Schlacke bei 1.250 °C und unterschiedlichen Sauerstoffpotenzialen.....	37
Abbildung 25:	Flüssigkeitsbereich der Schlacke beim konstanten Sauerstoffpotenzial $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ atm und unterschiedlichen Temperaturen .....	38
Abbildung 26:	Liquidusbereich unter Einfluss vom Kupfer bei konstanter Temperatur von 1.250 °C und konstantem Fe-Gehalt von 27 %, $Cu = Cu / (FeO_x + CaO + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100$ , .....	39
Abbildung 27:	Liquidusbereich unter Einfluss von Kupfer bei konstantem $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ atm und konstantem Fe-Gehalt von 27 %, $Cu = Cu / (FeO_x + CaO + SiO_2 + Cu_2O) \cdot 100$ ,.....	40
Abbildung 28:	Kupferlöslichkeit in einer Schlacke als Funktion der Schlacken-Zusammensetzung ( $Q = CaO / (CaO + SiO_2)$ , $R = FeO_n / (FeO_n + CaO + SiO_2)$ ) [28] .....	40
Abbildung 29:	Gleichgewichtskonzentration von As und Sb im Kupfer unter $Na_2CO_3$ -Schlacke und $CO_2$ -Atmosphäre 1 bar [32].....	44
Abbildung 30:	Löslichkeit von Cu in der reinen $Na_2CO_3$ -Schlacke, mit und ohne As und Sb in der Schlacke unter $CO_2$ -Atmosphäre [32] .....	45
Abbildung 31:	Stabilitätsdiagramm von $O_2$ - $CO_2$ -Cu- $Na_2O$ bei 1.200 °C.....	46
Abbildung 32:	Zweifache Entmischungslücke und Aktivität von $CuO_{0,5}$ für das System $Cu_2O$ - $SiO_2$ .....	47
Abbildung 33:	Stabilitätsdiagramm des Systems $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ - $SO_2$ - $O_2$ bei 1.200 °C und $Na_2SO_4 : CaSO_4 = 1:1$ .....	48
Abbildung 34:	Stabilitätsdiagramm As-Sb-Sn- $Ca(SO_4)$ - $Na_2(SO_4)$ - $SO_2$ - $O_2$ , 1.200 °C, $As/Z$ (g/g) = 0,01, $Sb/Z$ (g/g) = 0,01, $Sn/Z$ (g/g) = 0,02, $Ca(SO_4)/Z$ (g/g) = 0,48, $Na_2SO_4/Z$ (g/g)=0,48, $Z = (As + Sb + Ca(SO_4) + Na_2(SO_4) + Sn)$ .....	49
Abbildung 35:	Projektion der Liquidus-Oberfläche im System $CaO$ - $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ [36].....	50
Abbildung 36:	Projektion der Liquidus-Oberfläche im System $CaO$ - $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ nachgerechnet mit FactSage.....	50
Abbildung 37:	Phasendiagramm $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ [37] .....	51
Abbildung 38:	Löslichkeit von As (links) und Sb (rechts) in $CaSO_4$ - $Na_2SO_4$ -Schlacke bei $CaO$ -Sättigung und 1.200 °C [38].....	52

---

Abbildung 39:	Einfluss des CaO auf die Antimonentfernung in die Sulfatschlacke [38] .....	52
Abbildung 40:	Zeitliche Abbau der Pb- und Sb- Konzentration in einer Kupferschmelze unter Einfluss von NaCl [39] .....	53
Abbildung 41:	Zeitliche Abbau der Sb- Konzentration in einer Kupferschmelze unter Einfluss von drei unterschiedlichen Schlacken-Systemen [40].....	53
Abbildung 42:	Zeitliche Abhängigkeit der Elementverteilung bei 1.473 K zwischen den beiden Phasen [42] .....	54
Abbildung 43:	Abhängigkeit der Ni-Konzentration im Kupfer mit steigendem Fe/Cu-Verhältnis [42] .....	54
Abbildung 44:	Verteilungskoeffizienten des Se als Funktion der Anfangskonzentration des Se im Cu unter CaO-Beimischung [24] .....	56
Abbildung 45:	Verteilungskoeffizienten des Tellurs als Funktion der Anfangskonzentration des Te im Kupfer und CaO-Beimischung [45] .....	56
Abbildung 46:	Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffs und des eingestellten Sauerstoffpotenzials von der Cu <sub>2</sub> O-Zugabe .....	63
Abbildung 47:	Qualitätsparameter des Modells beim Entfernen von Versuch 17.....	65
Abbildung 48:	Qualitätsparameter des Modells beim Entfernen der Versuche (2, 11, 16 und 17) .....	66
Abbildung 49:	Flüssigkeitsbereich der Olivinschlacke bei $p_{O_2}=5 \cdot 10^{-5}$ atm, $a_{Cu}=0,631$ und $T = 1.270$ °C, unter Einfluss des Kupfers.....	67
Abbildung 50:	Gewichtszunahmen bzw. Gewichtsverluste im System SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO <sub>x</sub> bei 0,1 % Sauerstoff (linke Abbildung) und 1 % Sauerstoff im Kupferregulus (rechte Abbildung) .....	70
Abbildung 51:	Relative Kupferverluste in Abhängigkeit vom eingestellten CaO/SiO <sub>2</sub> - und Fe/SiO <sub>2</sub> Verhältnis bei einem [O]Cu von 0,1 % (linke Abbildung).....	70
Abbildung 52:	Relative Kupferverluste in Abhängigkeit vom eingestellten CaO/SiO <sub>2</sub> - und Fe/SiO <sub>2</sub> Verhältnis bei einem [O]Cu von 1,0 % (rechte Abbildung) .....	70
Abbildung 53:	Statistisch abgeleitetes Modell vom relativen Kupfergehalt in der SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO <sub>x</sub> Schlacke anhand von thermodynamischen Berechnungen unter 1.270 °C, $p_{O_2}=5 \cdot 10^{-5}$ atm und $a_{Cu}=0,631$ .....	71
Abbildung 54:	Bereiche der minimalen Konzentration von Ni, Pb, Sn As, und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.....	74
Abbildung 55:	Bereiche der höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As, und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.....	75

---

Abbildung 56:	Bereiche der niedrigsten relativen Verteilung von Ni, Pb, Sn, As und Sb unter niedrigem (0,1 %) und hohem (1 %) [O]Cu.....	75
Abbildung 57:	Phasendiagramm $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaO}$ , berechnet mit FactSage 6.4....	77
Abbildung 58:	Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in g, bei [O]Cu von 0,4%, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaSO}_4 / (\text{NaSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaO}) \cdot 100\%$ (linke Abbildung).....	78
Abbildung 59:	Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in g, bei [O]Cu von 1,3%, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaSO}_4 / (\text{NaSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaO}) \cdot 100\%$ (rechte Abbildung) .....	78
Abbildung 60:	Schwefelgehalt im Kupfer (%) bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer in Abhängigkeit von $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (linke Abbildung).....	79
Abbildung 61:	Schwefelgehalt im Kupfer (%) bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer in Abhängigkeit von $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (rechte Abbildung).....	79
Abbildung 62:	Kupfergehalt in der Schlacke bei einer Sauerstoffkonzentration im Metall von 0,5 % in Abhängigkeit von $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (linke Abbildung) .....	80
Abbildung 63:	Kupfergehalt in der Schlacke bei einer Sauerstoffkonzentration im Metall von 1,0 % in Abhängigkeit von $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ - und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ -Verhältniss (rechte Abbildung).....	80
Abbildung 64:	Bereiche der niedrigsten Konzentration (%), linke Abbildung) und höchsten VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As, Sb im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	83
Abbildung 65:	Bereiche der niedrigsten relativen Verteilung (RV) von Ni, Pb, Sn, As, Sb im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	83
Abbildung 66:	Liquidusbereich bei 1.270 °C von $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -Schlackensystem mit (angenommene 30 % $\text{Cu}_2\text{O}$ , rote Linie) und ohne Einfluss von Kupfer (schwarze Linie).....	84
Abbildung 67:	Kupferkonzentration in der Schlacke beim konstanten $\text{NB}=0,9$ in Abhängigkeit von [O]Cu und CB (linke Abbildung).....	85
Abbildung 68:	Relative Kupferverluste in die Schlacken, beim konstanten $\text{NB}=0,9$ in Abhängigkeit von [O]Cu und CB (rechte Abbildung).....	85
Abbildung 69:	Bereiche der niedrigsten Konzentration (%), linke Abbildung) und höchstem VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As, Sb in Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	88
Abbildung 70:	Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As, Sb in Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	88
Abbildung 71:	Phasendiagramm von $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ bei einem Sauerstoffpotenzial von $p_{\text{O}_2}=5 \cdot 10^{-5}$ atm.....	89

---

Abbildung 72:	Gewichtsverluste in Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO in Abhängigkeit von [O]Cu und CB .....	90
Abbildung 73:	Konzentration von Kupfer in der $B_2O_3$ -CaO-Schlacke in Abhängigkeit von [O]Cu und CB (linke Abbildung).....	90
Abbildung 74:	Relative Kupferverluste im $B_2O_3$ -CaO-Schlackensystem in Abhängigkeit von [O]Cu und CB (rechte Abbildung).....	90
Abbildung 75:	Bereiche der niedrigsten Konzentration (linke Abbildung) und der höchsten VK (rechte Abbildung) von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO.....	93
Abbildung 76:	Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO.....	93
Abbildung 77:	Phasendiagramm des Schlackensystems $SiO_2$ - $B_2O_3$ -Cu bei einem Sauerstoffpotenzial von $p_{O_2}=5 \cdot 10^{-5}$ atm.....	94
Abbildung 78:	Gewichtsverluste in System $SiO_2$ - $B_2O_3$ in Abhängigkeit vom [O]Cu und $SiO_2/B_2O_3$ -Verhältnis (SB) .....	95
Abbildung 79:	Kupferkonzentration in der Schlacke in System $SiO_2$ - $B_2O_3$ in Abhängigkeit von [O]Cu und SB-Verhältnis (linke Abbildung) .....	95
Abbildung 80:	Relative Kupferverluste in System $SiO_2$ - $B_2O_3$ in Abhängigkeit von [O]Cu und SB-Verhältnis (rechte Abbildung).....	95
Abbildung 81:	Bereiche der niedrigsten Konzentration und höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb in Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$ .....	98
Abbildung 82:	Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$ .....	98
Abbildung 83:	Phasendiagramm $CaO$ - $Na_2O$ - $P_2O_5$ ,mit eingezeichneten Schlackensystemen [49].....	99
Abbildung 84:	Gewichtsverluste bzw. Gewichtszunahmen im Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von [O]Cu und dem $CaO/P_2O_5$ -Verhältnis .....	100
Abbildung 85:	Kupferkonzentration in der Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von [O]Cu und dem $CaO/P_2O_5$ -Verhältnis (linke Abbildung).....	100
Abbildung 86:	Relative Kupferverluste in die Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO in Abhängigkeit von [O]Cu und dem $CaO/P_2O_5$ -Verhältnis (rechte Abbildung) .....	100
Abbildung 87:	Optimale Bereiche der niedrigsten Konzentrationen und höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem NHMP-CaO.....	103
Abbildung 88:	Optimale Bereiche der höchsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb im Schlackensystem NHMP-CaO.....	103

---

---

Abbildung 89:	Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und S/M-Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer (linke Abbildung).....	105
Abbildung 90:	Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und S/M-Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer (rechte Abbildung).....	105
Abbildung 91:	Konzentration von Kupfer in der Schlacke im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und S/M- Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	105
Abbildung 92:	Konzentration von Kupfer in der Schlacke im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Funktion von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und S/M- Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....	105
Abbildung 93:	Bereiche der niedrigsten Konzentrationen von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei geringen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	107
Abbildung 94:	Optimale Bereiche der höchsten VK von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei niedrigen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
Abbildung 95:	Optimale Bereiche der niedrigsten RV von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei niedrigen (0,1 %) und hohen [O]Cu (1 %) in Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
Abbildung 96:	Maximale Gewichtsverluste, Cu-Konzentration in der Schlacke und relative Kupferverluste bei einem Sauerstoffgehalt im Metall von 1 % in Abhängigkeit von den Schlackensystemen. ....	110
Abbildung 97:	Minimaler Gehalt von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem [O]Cu von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen. ....	111
Abbildung 98:	Maximale Verteilungskoeffiziente von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem Sauerstoffgehalt im Kupfer von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen.....	112
Abbildung 99:	Minimale relative Verteilung von Ni, Pb, Sn, As und Sb bei einem [O]Cu von 1% in Abhängigkeit von den Schlackensystemen. ....	113
Abbildung 100:	Vesuchsplannung der Untersuchungen.....	117
Abbildung 101:	Zeitlicher Ablauf für alle durchgeführten TBRC-Versuchen .....	118
Abbildung 102:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Vorversuch.....	119
Abbildung 103:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 1 .....	119
Abbildung 104:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 2.....	120

---

Abbildung 105:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 3.....	121
Abbildung 106:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 4.....	122
Abbildung 107:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 5.....	123
Abbildung 108:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 6.....	124
Abbildung 109:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 7.....	125
Abbildung 110:	Zeitlicher Verlauf der Ni-, Pb-, Sn-, As- und Sb-Konzentration in Versuch 8.....	126
Abbildung 111:	Zeitlicher Verlauf der Nickel-Konzentration im Metall für alle Versuche .....	127
Abbildung 112:	Relative Entfernung von Nickel in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	128
Abbildung 113:	Zeitlicher Verlauf der Blei-Konzentration im Metall für alle Versuche.....	129
Abbildung 114:	Relative Entfernung von Blei in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	129
Abbildung 115:	Zeitlicher Verlauf der Zinn-Konzentration im Metall für alle Versuche.....	130
Abbildung 116:	Relative Entfernung von Zinn in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	130
Abbildung 117:	Zeitlicher Verlauf der Zink-Konzentration im Metall für alle Versuche.....	131
Abbildung 118:	Relative Entfernung von Zink in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	131
Abbildung 119:	Zeitlicher Verlauf der Arsen-Konzentration im Metall für alle Versuche.....	132
Abbildung 120:	Relative Entfernung von Arsen in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	133
Abbildung 121:	Zeitlicher Verlauf der Antimon-Konzentration im Metall für alle Versuche.....	134
Abbildung 122:	Relative Entfernung von Antimon in zweistufiger Raffination für alle Versuche .....	134
Abbildung 123:	Vergleich der relativ entfernten Elementmenge für alle Experimente .....	135

---

Abbildung 124:	Produktion in der sekundären Hütte in Aurubis [50].....	iii
Abbildung 125:	Produktionsschema bei Umicor [51].....	iv
Abbildung 126:	Phasendiagramm von Cu – Ni [52].....	iv
Abbildung 127:	120 ml Aluminiumsinter Tiegeln (Estcom CZ – oxidová keramika , a.s).....	v
Abbildung 128:	Freie Reaktionsenthalpien der Verschlackungsreaktionen [26] .....	v
Abbildung 129:	Aktivitätskoeffizient von SnO(l) in der Schlacke $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-(CaO+MgO)}$ [45].....	vi
Abbildung 130:	Temperaturverlauf von sechs Tiegeln gemessen jeweils in der Mitte des Tiegels.....	vi
Abbildung 131:	Zeitlicher Verlauf der Konzentration vom Restsauerstoff in der Ofenatmosphäre .....	vii
Abbildung 132:	Einfluss von Ofenraum und Temperaturunterschiede auf die Konzentration der Elemente im Metall .....	vii
Abbildung 133:	Einfluss von Ofenraum und kleinen Temperaturunterschiede auf die Konzentration der Elemente in der Schlacke.....	viii
Abbildung 134:	Position der Tiegel im Ofen bei der Untersuchung des Einflusses von Ofenraum und Temperaturschwankung .....	viii
Abbildung 135:	Thermodynamisch berechnete Zersetzungstemperatur des $\text{CaSO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4$ abhängig von $p_{\text{O}_2}$ bei einem konstanten $p_{\text{SO}_2} = 1 \cdot 10^{-9}$ atm. ....	ix
Abbildung 136:	Dampfdruck der Gasphasen ( $\text{As}_x\text{-Sb}_x\text{-O}_y$ ) abhängig von der Temperatur .....	ix
Abbildung 137:	Nachberechnete thermodynamische Kupferverluste im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ bei 1.250 °C und einem Sauerstoffpotenzial von $5 \cdot 10^{-5}$ atm.....	x
Abbildung 138:	Nachberechnete thermodynamische Kupferverluste im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bei 1.250 °C und einem Sauerstoffpotenzial von $5 \cdot 10^{-5}$ atm .....	x
Abbildung 139:	Geschnittene und gereinigte Kupferproben, vorbereitet für die Funkenspektrometrie.....	xvii
Abbildung 140:	Konzentration von Nickel abhängig von eingestellten CF und FS Verhältnis bei einem [O]Cu im Kupfer von <b>0,1 %</b> .....	xviii
Abbildung 141:	Konzentration von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xviii
Abbildung 142:	Verteilungskoeffizient von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xix

---

Abbildung 143:	Verteilungskoeffizient von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xix
Abbildung 144:	Relative Verteilung von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xix
Abbildung 145:	Relative Verteilung von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnissen bei einem [O]Cu von <b>1 %</b> .....	xix
Abbildung 146:	Konzentration von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxi
Abbildung 147:	Konzentration von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxi
Abbildung 148:	VK von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxi
Abbildung 149:	VK von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxi
Abbildung 150:	Relative Verteilung von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxi
Abbildung 151:	Relative Verteilung von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxi
Abbildung 152:	Konzentration von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxiii
Abbildung 153:	Konzentration von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnissen bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxiii
Abbildung 154:	VK von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxiii
Abbildung 155:	VK von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxiii
Abbildung 156:	Relative Verteilung von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxiii
Abbildung 157:	Relative Verteilung von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxiii
Abbildung 158:	Konzentration von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxv
Abbildung 159:	Konzentration von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxv
Abbildung 160:	VK von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxv
Abbildung 161:	VK von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxv

---

Abbildung 162:	Relative Verteilung von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxv
Abbildung 163:	Relative Verteilung von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxv
Abbildung 164:	Konzentration von Antimon in abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxvii
Abbildung 165:	Konzentration von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxvii
Abbildung 166:	VK von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxvii
Abbildung 167:	VK von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxvii
Abbildung 168:	Relative Verteilung von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>0,1 %</b> .....	xxvii
Abbildung 169:	Relative Verteilung von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von <b>1,0 %</b> .....	xxvii
Abbildung 170:	Abgas-Analytik und Temperaturmessung im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ für Schlackenzusammensetzung C3070312 .....	xxxiii
Abbildung 171:	Abgasmessung bei TBRC-Versuch 5.....	xxxiv
Abbildung 172:	Abgasmessung bei TBRC-Versuch 4.....	xxxiv
Abbildung 173:	<b>Konzentration</b> des Nickels abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und gemessenen [O]Cu bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xxxvii
Abbildung 174:	<b>VK</b> des Nickels abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und [O]Cu bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xxxvii
Abbildung 175:	<b>RV</b> des Nickels abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und [O]Cu bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xxxvii
Abbildung 176:	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf die <b>Konzentration</b> des Nickels, bei konstanten [O]Cu von zirka 1 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3.....	xxxviii
Abbildung 177:	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf den <b>Verteilungskoeffizienten</b> des Nickels, bei [O]Cu von zirka 1,0 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3.....	xxxviii
Abbildung 178:	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf die <b>relative Verteilung</b> des Nickels, bei konstanten [O]Cu von zirka 1 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3.....	xxxix
Abbildung 179:	<b>Konzentration</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und gemessenen [O]Cu bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xl

---

Abbildung 180:	<b>VK</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xl
Abbildung 181:	<b>RV</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xl
Abbildung 182	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf die <b>Konzentration</b> des Bleis, bei konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 .....	xlii
Abbildung 183:	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf den <b>Verteilungskoeffizienten</b> des Bleis, bei konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 .....	xlii
Abbildung 184:	Einfluss des eingestellten S/M und $\text{CaO}/\text{SO}_3$ auf die <b>relative Verteilung</b> des Bleis, bei konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 .....	xlii
Abbildung 185:	Konzentration von Sn bei eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer.....	xliv
Abbildung 186:	Verteilungskoeffizient von Sn beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer .....	xliv
Abbildung 187:	Relative Verteilung von Sn beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupfer .....	xliv
Abbildung 188:	<b>Konzentration</b> von Sn beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und S/M Verhältnis, konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 und möglichst konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ von 1,0 % .....	xliv
Abbildung 189:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von Sn beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und S/M Verhältnis, konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 und möglichst konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ von 1,0 % .....	xliv
Abbildung 190:	Relative Verteilung von Sn beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und S/M Verhältnis, konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 und möglichst konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ von 1,0 % .....	xlvi
Abbildung 191:	<b>Konzentration</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4.....	xlvii
Abbildung 192:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ und konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xlvii
Abbildung 193:	<b>Relative Verteilung</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,4 .....	xlvii
Abbildung 194:	<b>Konzentration</b> von As beim eingestellten $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , S/M Verhältnis, konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ von 0,3 und möglichst konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ von 1,0 %.....	xlviii

---

- Abbildung 195: **Verteilungskoeffizient** von As beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %..... xlviii
- Abbildung 196: **Relative Verteilung** von As beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %..... xlix
- Abbildung 197: **Konzentration** des Antimons abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4 ..... I
- Abbildung 198: **Verteilungskoeffizienten** des Antimons abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4..... I
- Abbildung 199: **Relative Verteilung** des Antimons abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4 ..... I
- Abbildung 200: **Konzentration** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 % ..... lii
- Abbildung 201: **VK** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 % ..... lii
- Abbildung 202: **RV** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 % ..... lii
- Abbildung 203: Kupferlöslichkeit in Natriumsilikatschlacke und Natriumkarbonat Schlacke ..... Ivi
- Abbildung 204: Vergleich der Mittelwerte von CB Verhältnis vor und nach dem Experiment ..... Ivi
- Abbildung 205: Einfluss von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und [O]Cu auf die Gewichtsverluste ..... Ivii
- Abbildung 206: **Konzentration** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89.....lviii
- Abbildung 207: **VK** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89.....lviii
- Abbildung 208: **RV** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89.....lviii
- Abbildung 209: **Konzentration** von Pb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89.....lix
- Abbildung 210: **VK** von Pb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89.....lix

---

Abbildung 211:	<b>RV</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lx
Abbildung 212:	<b>Konzentration</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxi
Abbildung 213:	<b>VK</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxi
Abbildung 214:	<b>RV</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxi
Abbildung 215:	<b>Konzentration</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxiii
Abbildung 216:	<b>VK</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxiii
Abbildung 217:	<b>RV</b> von As abhängig von <b>eingestellten <math>\text{CaO/B}_2\text{O}_3</math></b> und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxiii
Abbildung 218 :	<b>Konzentration</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxv
Abbildung 219 :	<b>VK</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxv
Abbildung 220:	<b>RV</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ von 0,89 .....	lxv
Abbildung 221:	Konzentration von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxx
Abbildung 222:	Verteilungskoeffizient von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxx
Abbildung 223:	Relative Verteilung von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxx
Abbildung 224:	<b>Konzentration</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxii
Abbildung 225:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxii
Abbildung 226:	<b>Relative Verteilung</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxii
Abbildung 227:	<b>Konzentration</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxiv
Abbildung 228:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxiv

---

Abbildung 229:	<b>Relative Verteilung</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxiv
Abbildung 230:	<b>Konzentration</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxvi
Abbildung 231:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxvi
Abbildung 232:	<b>Relative Verteilung</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxvi
Abbildung 233:	<b>Konzentration</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxvii
Abbildung 234:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxvii
Abbildung 235:	<b>Relative Verteilung</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxviii
Abbildung 236:	<b>Konzentration</b> von Ni abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxii
Abbildung 237:	<b>Verteilungskoeffizient</b> von Ni abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxii
Abbildung 238:	Relative Verteilung von Ni abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxii
Abbildung 239:	Konzentration von Pb abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxiii
Abbildung 240:	Verteilungskoeffizient von Pb abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxiii
Abbildung 241:	Relative Verteilung von Pb abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxiv
Abbildung 242:	Konzentration von Sn abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxv
Abbildung 243:	Verteilungskoeffizient von Sn abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxv
Abbildung 244:	<b>Relative Verteilung</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxv
Abbildung 245:	<b>Konzentration</b> von As abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxvii
Abbildung 246:	<b>Relative Verteilung</b> von As abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxvii
Abbildung 247:	<b>Konzentration</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxix

---

Abbildung 248:	<b>Relative Verteilung</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	lxxxix
Abbildung 249:	Einfaktorielle Analyse von CP vor und nach dem Experiment .....	xcI
Abbildung 250:	Einfaktorielle Analyse von NP vor und nach dem Experiment .....	xcii
Abbildung 251:	Konzentration von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xciv
Abbildung 252:	VK von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xciv
Abbildung 253:	RV von Ni abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xciv
Abbildung 254:	<b>Konzentration</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcvi
Abbildung 255:	<b>VK</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcvi
Abbildung 256:	<b>RV</b> von Pb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcvi
Abbildung 257:	<b>Konzentration</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcviii
Abbildung 258:	<b>VK</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcviii
Abbildung 259:	<b>RV</b> von Sn abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcviii
Abbildung 260:	<b>Konzentration</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcix
Abbildung 261:	<b>RV</b> von As abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	xcix
Abbildung 262:	<b>Konzentration</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	c
Abbildung 263:	<b>RV</b> von Sb abhängig von eingestellten $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ und gemessenen $[\text{O}]\text{Cu}$ bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ von 0,44 .....	c
Abbildung 264:	Tiegeldurchbruch im Versuch 240912 N7 .....	civ
Abbildung 265:	Starker Tiegelangriff im Versuch 240912 N8 .....	civ
Abbildung 266:	Konzentration des Nickels im Schlackensystem NHMP- $\text{B}_2\text{O}_3$ abhängig von dem NHMP/ $\text{B}_2\text{O}_3$ und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	cvi

- Abbildung 267: Konzentration des Nickels im Schlackensystem  
NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M  
Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cvi
- Abbildung 268: VK des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cvi
- Abbildung 269: VK des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cvi
- Abbildung 270: RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cvi
- Abbildung 271: RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cvi
- Abbildung 272: Konzentration des Bleis im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis  
bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....cviii
- Abbildung 273: Konzentration des Bleis im Schlackensystem  
NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis  
bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....cviii
- Abbildung 274: VK des Blei im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....cviii
- Abbildung 275: VK des Blei im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....cviii
- Abbildung 276: RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cix
- Abbildung 277: RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cix
- Abbildung 278: Konzentration des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei  
0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi
- Abbildung 279: Konzentration des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei  
1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi
- Abbildung 280: VK des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi
- Abbildung 281: VK des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi
- Abbildung 282: RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi
- Abbildung 283: RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem  
NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer ..... cxi

Abbildung 284:	Konzentration des Arsens im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiii
Abbildung 285:	Konzentration des Arsens im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiii
Abbildung 286:	RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiii
Abbildung 287:	RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiii
Abbildung 288:	Konzentration des Antimons im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiv
Abbildung 289:	Konzentration des Antimons im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxiv
Abbildung 290:	RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxv
Abbildung 291:	RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer .....	cxv
Abbildung 292:	TBRC – Konverter.....	cxvi
Abbildung 293:	Darstellung von geschmolzenem Kupfer und Schlacke im TBRC-Konverter [66].....	cxvi
Abbildung 294:	Ausmauerung im TBRC-Konverter.....	cxix
Abbildung 295:	DIDURIT A87CR-6.....	cxix
Abbildung 296:	RADEX FG .....	cxix
Abbildung 297:	RADEX OX6 .....	cxix
Abbildung 298:	RADEX S .....	cxix
Abbildung 299:	DURITAL E90 .....	cxix
Abbildung 300:	DIDURIT A87CR-6.....	cxix
Abbildung 301:	Detail D1 von der Abbildung 300.....	cxix
Abbildung 302:	Detail D2 von der Abbildung 300.....	cxix
Abbildung 303:	Detail D3 von der Abbildung 300.....	cxix
Abbildung 304:	DIDURIT A87CR-6; 8 mm von der heißen Oberfläche des Steines, .....	cxix

---

Abbildung 305:	DIDURIT A87CR-6; Detail von der Abbildung 301 .....	cxxxiii
Abbildung 306:	DIDURIT A87CR-6; Detail von der Abbildung 302 .....	cxxxiii
Abbildung 307:	DIDURIT A87CR-6; 2 mm von der heißen Oberfläche .....	cxxxiii
Abbildung 308:	Detail D4 von der Abbildung 307 .....	cxxxiii
Abbildung 309:	RADEX FG; heiße Fläche .....	cxxxiv
Abbildung 310:	RADEX FG; heiße Fläche .....	cxxxiv
Abbildung 311:	RADEX FG; heiße Fläche .....	cxxxiv
Abbildung 312:	RADEX FG; 3 mm von der heißen Fläche.....	cxxxiv
Abbildung 313:	RADEX FG; 15 mm von der heißen Fläche.....	cxxxiv
Abbildung 314:	RADEX FG; Schlackensicht .....	cxxxv
Abbildung 315:	RADEX FG; Reaktionszone .....	cxxxv
Abbildung 316:	RADEX FG; Detail der Reaktionszone .....	cxxxv
Abbildung 317:	RADEX FG; 3mm von der heißen Seite .....	cxxxv
Abbildung 318:	RADEX OX6; heiße Fläche .....	cxxxvi
Abbildung 319:	RADEX OX6; 1 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvi
Abbildung 320:	RADEX OX6; 3 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvi
Abbildung 321:	RADEX OX6; 5 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvi
Abbildung 322:	RADEX OX6; 15 mm von der heißen Fläche.....	cxxxvi
Abbildung 323:	RADEX S; heiße Fläche.....	cxxxvii
Abbildung 324:	RADEX S; heiße Fläche.....	cxxxvii
Abbildung 325:	RADEX S; 3 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvii
Abbildung 326:	RADEX S; 5 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvii
Abbildung 327:	RADEX S; 30 mm von der heißen Fläche .....	cxxxvii
Abbildung 328:	RADEX S; Detail von der Schlackensicht.....	cxxxviii
Abbildung 329:	RADEX S; Detail von der Reaktionszone .....	cxxxviii
Abbildung 330:	RADEX S; 5 mm von der heißen Fläche .....	cxxxviii
Abbildung 331:	RADEX S; 20 mm von der heißen Fläche .....	cxxxviii
Abbildung 332:	DURUTAL E90; heiße Fläche .....	cxxxix

---

Abbildung 333:	DURUTAL E90; heiße Fläche .....	cxxxix
Abbildung 334:	DURUTAL E90; 3 mm von der heißen Fläche.....	cxxxix
Abbildung 335:	DURUTAL E90; 10 mm von der heißen Fläche.....	cxxxix
Abbildung 336:	DURUTAL E90; 15 mm von der heißen Fläche.....	cxxxix
Abbildung 337:	DURUTAL E90; Detail von der Schlackensicht .....	cxl
Abbildung 338:	DURUTAL E90; 3 mm von der heißen Fläche.....	cxl
Abbildung 339:	DURUTAL E90; 10 mm von der heißen Fläche.....	cxl
Abbildung 340:	DURUTAL E90; Detail von der Abbildung 339 .....	cxl

## 12. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vergleich der Eigenschaften von ETP-, FRHC- und OF-Kupfer [4] .....	9
Tabelle 2:	Definition des FRHC-Kupfers nach unterschiedlichen Normen [15] .....	10
Tabelle 3:	Hauptbestandteile des Elektronikschrottes [18].....	14
Tabelle 4:	Beispiel einer Zusammensetzung von Rohkupfer, Schlacke und Staub beim Konverterprozess [22] .....	18
Tabelle 5:	Durchschnittliche Zusammensetzung von Anodenkupfer [19] .....	19
Tabelle 6:	Schmelztemperaturen von reinen Phasen im System FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [26] .....	26
Tabelle 7:	Sauerstoffkonzentration im Kupfer abhängig von Sauerstoffpotenzial in der Atmosphäre .....	26
Tabelle 8:	Charakteristische Phasen im System FeO <sub>x</sub> -CaO [26] .....	32
Tabelle 9:	Schmelztemperaturen von Primärphasen im System CaO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> [26].....	36
Tabelle 10:	Zusammensetzung des Anodenkupfers .....	59
Tabelle 11:	Experimentelle Versuchparameter .....	68
Tabelle 12:	Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	75
Tabelle 13:	Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsschwankung .....	75
Tabelle 14:	Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen .....	81
Tabelle 15:	Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	83
Tabelle 16:	Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	83
Tabelle 17:	Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	88
Tabelle 18:	Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	88
Tabelle 19:	Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die geringste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	93

---

Tabelle 20: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	94
Tabelle 21: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	98
Tabelle 22: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	98
Tabelle 23: Niedrigste Konzentration, höchste VK, niedrigste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	103
Tabelle 24: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	103
Tabelle 25: Niedrigste Konzentration, höchste VK, kleinste RV und Einstellung der Faktoren, um die niedrigste Konzentration des jeweiligen Elementes im Regulus zu erreichen.....	108
Tabelle 26: Maximalen Kupferverluste bei definierten Bedingungen und Gewichtsverlust.....	108
Tabelle 27: Infiltrierte Fläche und Tiefe in untersuchten Steine und Masse. ....	137
Tabelle 28: Empfohlene Konzentrationsbereiche bei unterschiedlicher Fahrweise der Raffination .....	145
Tabelle 29: Unterteilung von unterschiedlichen kupferhaltigen Rohstoffen nach ISRI (Institute of Scrap Recycling Industries) [49] .....	i
Tabelle 30: Kupferschrotte [20].....	iii
Tabelle 31: Wergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xi
Tabelle 32: Kupfer und $\text{Al}_2\text{O}_3$ Konzentration % in der Schlacke nach verschiedenen Messtechniken im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xii
Tabelle 33: Konzentration der Elemente in Metall für Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xii
Tabelle 34: Berechnete Verteilungskoeffizient von Ni auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xiii
Tabelle 35: Berechnete Verteilungskoeffizient von Pb auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xiii
Tabelle 36: Berechnete Verteilungskoeffizient von Sn auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xiv

Tabelle 37:	Berechnete Verteilungskoeffizient von As auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xiv
Tabelle 38:	Berechnete Verteilungskoeffizient von Sb auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xv
Tabelle 39:	Berechnete relative Verteilung der Elemente im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ .....	xv
Tabelle 40:	Vergleich der gemessenen und berechneten Sauerstoffgehalte im Kupfer.....	xvi
Tabelle 41:	Berechnete thermodynamische Kupferverluste unter Annahme von $a_{\text{Cu}}=0,631$ und $p_{\text{O}_2}=5 \cdot 10^{-5}$ atm .....	xvi
Tabelle 42:	Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste im $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ Schlackensystem mit eingestelltem $\text{CaO/SiO}_2$ (CS) und $\text{Fe/SiO}_2$ (FS) Verhältnis und gemessener Sauerstoffkonzentration in der Schmelze ( $\text{O[Cu]}$ ) .....	xvii
Tabelle 43:	Einflussfaktoren auf die relativen Kupferverluste in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ Schlackensystem mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen Sauerstoffkonzentration in der Schmelze ( $\text{O[Cu]}$ ) .....	xviii
Tabelle 44:	Einflussfaktoren auf den Kupfergehalt in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis berechnet auf Hand von zehn thermodynamischen Berechnungen mittels Fact Sage 6.3 bei konstanten Sauerstoffpotenzial von $5 \cdot 10^{-5}$ atm .....	xviii
Tabelle 45:	Einflusseffekte auf die Konzentration; VK und RV des Ni im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen $\text{O[Cu]}$ .....	xx
Tabelle 46:	Einflusseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Pb im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen $\text{[O]Cu}$ .....	xxii
Tabelle 47:	Einflusseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Sn im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen $\text{[O]Cu}$ . Entspricht der Abbildung 152 bis Abbildung 157 .....	xxiv
Tabelle 48:	Einflusseffekte auf die Konzentration, VK und RV des As im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen $\text{[O]Cu}$ .....	xxvi
Tabelle 49:	Einflusseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Sb im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen $\text{[O]Cu}$ .....	xxviii
Tabelle 50:	Wergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxix
Tabelle 51:	Relative Konzentrationen der Elemente in Metall % im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxix

---

Tabelle 52:	Kupfer und $\text{Al}_2\text{O}_3$ Konzentration % in der Schlacke nach verschiedenen Messtechniken im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxx
Tabelle 53:	Berechneter Verteilungskoeffizient von Ni auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxx
Tabelle 54:	Verteilungskoeffizient von Pb berechnet für mehreren analytischen Methoden der Schlacke im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxi
Tabelle 55:	Verteilungskoeffizient von Sn berechnet für mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxii
Tabelle 56:	Verteilungskoeffizient von As berechnet für mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxii
Tabelle 57:	Verteilungskoeffizient von Sb berechnet für mehrere analytische Methoden der Schlacke .....	xxxii
Tabelle 58:	Relative Verteilung der Elemente in Metall % im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxiii
Tabelle 59:	Einfluss des SM Verhältnisses, konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ Verhältnis von 0,3 und Variation des $\text{CaO}/\text{SO}_3$ Verhältnisses im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxv
Tabelle 60:	Relative Konzentrationen der Elemente in Metall %, bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ Verhältnis von 0,3 und Variation des $\text{CaO}/\text{SO}_3$ im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxv
Tabelle 61:	VK der Elemente, bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ Verhältnis von 0,3 und Variation des $\text{CaO}/\text{SO}_3$ im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxv
Tabelle 62:	RV der Elemente in Metall % bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten $[\text{O}]\text{Cu}$ , konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$ Verhältnis von 0,3 und Variation des $\text{CaO}/\text{SO}_3$ im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxvi
Tabelle 63:	Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ Schlackensystem .....	xxxvi
Tabelle 64:	Effekte die den gelösten Schwefelgehalt im Kupfer beeinflussen .....	xxxvi
Tabelle 65:	Einflussfaktoren auf die Kupferkonzentration in der Schlacke im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxvii
Tabelle 66:	Effekte und ihre Wirkung auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxviii
Tabelle 67:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xxxix
Tabelle 68:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xli

---

---

Tabelle 69:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xliii
Tabelle 70:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xliv
Tabelle 71:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xlvi
Tabelle 72:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xlviii
Tabelle 73:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	xlix
Tabelle 74:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	li
Tabelle 75:	Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ .....	liii
Tabelle 76:	Wergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	liv
Tabelle 77:	Konzentration der Elemente im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	liv
Tabelle 78:	Verteilungskoeffiziente von Ni, Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	liv
Tabelle 79:	Verteilungskoeffiziente von Ni,Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lv
Tabelle 80:	Verteilungskoeffiziente von Ni,Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lv
Tabelle 81:	Relative Verteilung der Elemente ins Metall im $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ Schlackensystem.....	lv
Tabelle 82:	Varianzanalyse des CB Faktors vor und nach dem Experiment .....	lvii
Tabelle 83:	Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lvii
Tabelle 84:	Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration in der Schlacke .....	lvii
Tabelle 85:	Einfluss der Effekten auf die relativen Kupferverluste .....	lviii
Tabelle 86:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Nickels im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lix
Tabelle 87:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Bleis im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lx
Tabelle 88:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Zinns im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	lxii

---

Tabelle 89:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Arsens im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixiv
Tabelle 90:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Antimons im Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixvi
Tabelle 91:	Eingestellte und gemessene $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ Verhältnis, Gewichtsunterschiede und gemessener Sauerstoff im Kupfer nach dem Experiment .....	Ixvii
Tabelle 92:	Konzentration der Elemente im Metallregulus für Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixvii
Tabelle 93:	Konzentration der Elemente im der Schlacke für unterschiedliche Analytik des Kupfers und Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixviii
Tabelle 94:	Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixviii
Tabelle 95:	Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixviii
Tabelle 96:	Relative Verteilung von Elementen im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixix
Tabelle 97:	Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixix
Tabelle 98:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration des Kupfers und die relativen Kupferverluste im die Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixix
Tabelle 99:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Nickels im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixxi
Tabelle 100:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Bleis im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixxiii
Tabelle 101:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Zinns im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixxv
Tabelle 102:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Arsens im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixxvii
Tabelle 103:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Antimons im Schlackensystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	Ixxviii
Tabelle 104:	Eingestellte und gemessene $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ Verhältnis, Gewichtsunterschiede und gemessener Sauerstoff im Kupfer nach dem Experiment .....	Ixxix
Tabelle 105:	Konzentration der Elemente im Metallregulus für Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	Ixxix
Tabelle 106:	Konzentration der Elemente im der Schlacke für unterschiedliche Analytik des Kupfers und Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	Ixxix
Tabelle 107:	Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	Ixxx
Tabelle 108:	Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	Ixxx

Tabelle 109:	Relative Verteilung von Elementen im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxx
Tabelle 110:	Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxi
Tabelle 111:	Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration und relative Kupferverluste in die Schlacke im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxi
Tabelle 112:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxiii
Tabelle 113:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxiv
Tabelle 114:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxvi
Tabelle 115:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxviii
Tabelle 116:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .....	lxxxix
Tabelle 117:	Eingestellte und gemessene Daten, Gewichtsverluste und gemessene $[\text{O}]\text{Cu}$ im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-CaO .....	xc
Tabelle 118:	Gemessene Konzentration von Elementen im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-CaO .....	xc
Tabelle 119:	Gemessene Konzentration von Elementen in der Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO .....	xc
Tabelle 120:	Verteilungskoeffizient im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xci
Tabelle 121:	Relative Verteilung der Elemente in den Metallregulus für Schlackensystem NHMP-CaO .....	xci
Tabelle 122:	Varianzanalyse des $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ Verhältnisses vor und nach dem Experiment .....	xci
Tabelle 123:	Varianzanalyse des $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ Verhältnisses vor und nach dem Experiment, .....	xcii
Tabelle 124:	Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xcii
Tabelle 125:	Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration und relative Kupferverluste in die Schlacke im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xciii
Tabelle 126:	Einfluss von $\text{Cu}_2\text{O}$ und des $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ Verhältnisses auf den $[\text{O}]\text{Cu}$ .....	xciii
Tabelle 127:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xcv

---

Tabelle 128:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xcvii
Tabelle 129:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-CaO .....	xcix
Tabelle 130:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration und RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-CaO .....	c
Tabelle 131:	Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-CaO .....	ci
Tabelle 132:	Eingestellte und gemessene Daten, Gewichtsverluste und gemessener Sauerstoffpotenzial im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	ci
Tabelle 133:	Gemessene Konzentration von Elementen im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cii
Tabelle 134:	Gemessene Konzentration von Elementen in der Schlacke für Schlackensystem NHMP- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,.....	cii
Tabelle 135:	Verteilungskoeffizient im Schlackensystem NHMP- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	ciii
Tabelle 136	Relative Verteilung der Elemente in den Metallregulus für Schlackensystem NHMP- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	ciii
Tabelle 137:	Einflusseffekte auf die Gewichtsverluste und Kupferverluste im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cv
Tabelle 138:	Auswertung der Effekte von der Konzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cvii
Tabelle 139:	Effekte-Auswertung im Verhalten der Bleikonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cx
Tabelle 140:	Effekte-Auswertung im Verhalten der Zinnkonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,.....	cxii
Tabelle 141:	Effekte-Auswertung im Verhalten der Arsenkonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cxiv
Tabelle 142:	Effekte-Auswertung im Verhalten der Antimonkonzentration und RV im Schlackensystem NHMP-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	cxv
Tabelle 143:	Daten von dem Vorversuch .....	cxvii
Tabelle 144:	Daten von dem Versuch 1 .....	cxvii
Tabelle 145:	Daten von dem Versuch 2 .....	cxviii
Tabelle 146:	Daten von dem Versuch 3 .....	cxviii
Tabelle 147:	Daten von dem Versuch 4 .....	cxviii
Tabelle 148:	Daten von dem Versuch 5 .....	cxix

---

Tabelle 149:	Daten von dem Versuch 6 .....	cxix
Tabelle 150:	Daten von dem Versuch 7 .....	cxx
Tabelle 151:	Daten von dem Versuch 8 .....	cxx
Tabelle 152:	Versuchsablauf Vorversuch .....	cxxi
Tabelle 153:	Versuchsablauf Versuch 1 .....	cxxii
Tabelle 154:	Versuchsablauf Versuch 2 .....	cxxiii
Tabelle 155:	Versuchsablauf Versuch 3 .....	cxxiv
Tabelle 156:	Versuchsablauf Versuch 4 .....	cxxv
Tabelle 157:	Versuchsablauf Versuch 5 .....	cxxvi
Tabelle 158:	Versuchsablauf Versuch 6 .....	cxxvii
Tabelle 159:	Versuchsablauf Versuch 7 .....	cxxviii
Tabelle 160:	Versuchsablauf Versuch 8 .....	cxxix
Tabelle 161:	SEM-EDX Analyse .....	cxxxiii
Tabelle 162:	SEM-EDX Analyse .....	cxxxv
Tabelle 163:	SEM-EDX Analyse .....	cxxxviii
Tabelle 164:	SEM-EDX Analyse .....	cxl

## 13. Abkürzungsverzeichnis

SX-EW	Solvent-Extraktion und Electrowinning (Gewinnungselektrolyse)
TSL	Top Submerged Lance
FRHC	Fire Refined High Conductivity
RT	Rekristallisationstemperatur
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
ETP	Electrolytic Tough Pitch
OF	Oxygen Free
IACS	International Annealed Copper Standard
ISRI	Institute of Scrap Recycling Industries
$K_T$	Gleichgewichtskonstante bei konstanter Temperatur
G	Gibbs-Energie
$\mu_i$	Chemischer Potential der Komponente i
$n_i$	Stoffmenge der Komponente i
$G_m^\varphi$	Molare Gibbs-Energie für die Phase $\varphi$
$n_i^\varphi$	Stoffmenge der Komponente i in der Phase $\varphi$
$b_j$	Mohlzahl der Systemkomponente j
Mj	Chemischer Potential von Systemkomponente j in Gleichgewicht
$a_{(i,j)}$	stöchiometrischer Koeffizient von n Mol Element i
T	Temperatur
P	Druck
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient vom Element i
$p_{O_2}$	Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffs
$x_i$	Mohlenbruch vom Element i
$a_i$	Aktivität vom Element i
$D \frac{\text{Schlacke}}{\text{Metall}}$	Verteilungskoeffizient
$(w_M)$	Massenbruch des jeweiligen Elementes in der Schlacke
$[w_M]$	Massenbruch des jeweiligen Elementes im Metall

FS-Schlacken	Fayalit-Schlacken
FCS-Schlacken	Olivin-Schlacken
FC-Schlacken	Kalцийferrit-Schlacken
$a_{\text{Cu}}$	Aktivität vom Kupfer
[O]Cu	gelöster Sauerstoff im Kupfer
$\Delta M$	Gewichtsverlust
$R^2$	Bestimmtheits-Maß
$Q^2$	Press-Maß
Val	Modellgültigkeit
Rep	Reproduzierbarkeit
REM	Rasterelektronenmikroskop
K	Konzentration
RK	Relative Kupferverluste
$RV_{\text{EL}}$	Relative Verteilung des Elementes (EL)
S/M	Schlacke- zu Metallgewicht im Verhältnis
CS	CaO/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis
FS	Fe/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis
CB	CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verhältnis
NB	Na <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verhältnis
SB	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verhältnis
NP	Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Verhältnis
CP	CaO/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Verhältnis
NH/P	NHMP/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Verhältnis
MWB	Montanwerke Brixlegg AG

## 14. Anhang

## 14.1 Tabellen und Bilder

Tabelle 29: Unterteilung von unterschiedlichen kupferhaltigen Rohstoffen nach ISRI (Institute of Scrap Recycling Industries) [49]

Schrottbezeichnung	Kodierung	Hauptmerkmale
<b>N.1, Kupferdraht</b>	Barley	Unlegierter Cu-Draht, > 1,6 mm in L. und D.
<b>N.1, Kupferdraht</b>	Berry	Unlegierter Cu-Draht, > 1,6 mm, L. und D.
<b>N.2, Kupferdraht</b>	Birch	Unlegierter Cu-Draht, min. 94 % Cu, nominal 96 % Cu, sollte frei von Pb, Sn, Messing, Bronze, Öl, Fe, usw.
<b>N.1, Schweres Kupfer</b>	Candy	Unlegierte Cu, Schneidereste, Ausstanzungen, Barren, Draht nicht kleiner als 1/16 der Stärke, Kupferrohre, usw.
<b>N.2, Kupfer</b>	Cliff	Kupferschrott mit min. 94 % Cu, nominal 96 % Cu, sollte nicht stark mit: Pb, Sn, Messing, Bronze, Öl, Fe, Nichtmetallen, usw.
<b>Kupfernötchen</b>	Clove	Unlegierte Kupferdrahtnötchen, geschnitten oder geschreddert, frei von Pb, Sn, Messing, Bronze, Öl, Fe, Nichtmetallen, min 99 % Cu > 1,6 mm, L. und D.
<b>N.2, Granulat aus Kupferdraht</b>	Cobra	N2. Kupferdraht, geschnitten oder geschreddert, min. 97 % Cu, >0,5 % Al, < 1 % von anderen Metallen oder Isolation,
<b>Granulat aus Kupferdraht</b>	Cocoa	Unlegierte Kupferdrahtnötchen, geschnitten oder geschreddert, min 99 % Cu, max.: Al 0,05 %, Sn 0,25 %, Ni 0,05 %, Sb 0,01 %, Fe 0,05 %
<b>Glänzendes Kupfer</b>	Dream	Unlegierte Kupferschrott, nominal 92 % Cu, 88 % min, Platten, Wasserrinnen, Kessel usw.
<b>Raffiniertes Messing</b>	Drink	min. 61,3 % Cu, max. 5 % Fe, Messing, Bronze,
<b>Isoliertes Schrott aus Kupferdraht</b>	Droid	N.2 Kupferdraht, (Birch), mit unterschiedliche Isolationen,
<b>Kupferhaltiges Schrott</b>	Drove	Abgeschliffenes Material, Aschen, Schäume, Eisenbronze, Kupferrückstände, Schlacken,
<b>Schrott aus Kupferdraht mit Isolation</b>	Druid	Barley, mit unterschiedlicher Isolation, usw.
<b>Mischung oder rotes Messing</b>	Ebony	Roter Bronze, Ventile, Lager, usw.
<b>Hochwertige, niedrig Pb-haltige Bronze/ Messing Feststoffe</b>	Eland	Sollte nach Analyse verkauft werden
<b>Lagermetall, Messinggehäuse</b>	Elder	Roter Messing, Lagerschalen, Lagern, sollte min. 12% hoch Sn haltige Legierung beinhalten.
<b>Hoch Pb-haltige Späne und Feststoffe aus Bronze</b>	Elias	Sollte nach Analyse verkauft werden
<b>Späne aus roten Messing</b>	Enerv	Drehspan aus der Bearbeitung von rote Messing.
<b>Maschinen und Feststoffe aus Hartmessing</b>	Engel	> 75 % Cu, > 6 % Sn, > 6 % Pb, < 11 % Unreinheiten (Zn, Sb < 0,5 %, Ni < 0,75 %) usw.
<b>Maschinen und Späne aus Hartmessing</b>	Erin	>75 % Cu, > 6 % Sn, > 6 % Pb, < 11 % Unreinheiten (Zn, Sb<0,5 %, Ni< 0,75 %) usw.
<b>Umgeschichtete Lagergehäuse aus Schienenwagen</b>	Fence	Lagerbolzen, Lagergehäusen von der Eisenbahn ohne Fütterung, Gleitlager von Autos ohne Fütterung usw.
<b>Lagergehäuse aus Schienenwagen</b>	Ferry	Lagergehäusen von der Eisenbahn mit Fütterung, Gleitlager von Autos mit Fütterung
<b>Armaturen</b>	Grape	Mix aus roten und gelben Messing, mit Cr und Ni Platten, frei von Al, Zn- basierenden Gasventilen, min. 35 % Mittelroten Messing

<b>Schrott aus gelben Messing</b>	Honey	Mix von gelber Messing, Messinggus, Messingdraht, Messingrohren, Messingbleche, musst frei von Mn-Messing, Al-Messing, usw.
<b>Gussteile aus gelben Messing</b>	Ivory	Messing Gus in Tiegelform nicht grösser als 30 cm, frei von Si-, Mn-, Al- Messing, nicht mehr als 15% Nickelplatten
<b>Neue Schneidereste aus Messing</b>	Label	Schneidereste aus gelben Messingblech, nicht mehr als 10 % Stanzteile aus Messing kleiner als 0,635 cm, ohne muntz und naval Messing
<b>Messinghülsen ohne Zündpatrone</b>	Lace	70/30 Messinghülsen frei von Zündpatronen
<b>Messinghülsen mit Zündpatrone</b>	Lady	70/30 Messinghülsen mit Zündpatronen
<b>Messing aus Kleinwaffen, Patronenhülsen, rein Abgebrannt</b>	Lake	Kleine Patronenhülsen aus 70/30 Messing ohne Kugeln und Fe und anderen Fremdmaterial,
<b>Messing aus Kleinwaffen, Patronenhülsen, verpackt</b>	Lamb	Eingehüllte Kleine Patronenhülsen aus 70/30 Messing ohne Kugeln und Fe und anderen Fremdmaterial.
<b>Gelbe Messingpatronenhülsen</b>	Lark	Gebrannte oder ungebrannte Zündpatrone, frei von Fe und anderen Unreinheiten
<b>Mix aus Neusilberschnitt</b>	Maize	Neusilberlegierung mit spezifizierten Ni-Gehalt, frei von Cr und anderen Platinmetallen, usw.
<b>Neuer Neusilberschnitt und Feststoffe</b>	Major	Neusilberlegierung in Form von, Platten, Draht, gewalzten Profilen, frei from Cr und anderen Platinmetallen, usw. Musst verkauft werden nach der Ni Konzentration des Ni, usw.
<b>Neuer getrennter Neusilberschnitt</b>	Malar	Eine spezifizierte Neusilberlegierung
<b>Altes Neusilber</b>	Malic	Neusilberlegierung in Form von Blech, Rohren, Draht, gelötet oder nicht gelötet, musst frei von Fe und anderen Fremdstoffen sein.
<b>Messingrohre</b>	Melon	Messingrohre, frei von beschichteten oder gelöteten Materialien,
<b>Späne aus Neusilber</b>	Naggy	Separate Verpackung und Verkauf.
<b>Späne aus Neusilber</b>	Niece	Verkauft nach Analyse oder Probe
<b>Drehspäne aus gelben Messingdraht</b>	Night	Hauptsächlich von Stangenspäne, frei von Al, Mn, Muntzmetall usw. < 3 % Fe, < 0,3 % Sn, < 0,15 % legierten Eisen, usw.
<b>Neue Endstücke aus gelben Messing</b>	Noble	Endstücke von Messingdrähten, < 0,3 % Sn, < 0,15 % legiertes Eisen, frei von Muntzmetall, Marine Messing, usw.
<b>Drehspäne aus gelben Messing</b>	Nomad	Späne aus gelben Messing, frei von Al, Mn, < 3 % Fe usw.
<b>Mix aus Autokühlern</b>	Ocean	Gemischte Autokühler, frei von Aluminiukühler
<b>Kondensatorrohre aus Messing</b>	Pales	Kondensator Röhre, beschichtet oder nicht, frei von stark korrodiertem Material, usw.
<b>Kondensatorrohre aus Al-Messing</b>	Pallu	Kondensator Röhre, frei von Ni-Legierung
<b>Muntzmetall Rohre</b>	Palms	Muntzmetall, frei von Ni-,Al-Legierung, korrodiertem Material
<b>Mn-Bronze</b>	Parch	> 55% Cu, > 1% Pb, frei von Al-, Si- Bronze

Tabelle 30: Kupferschrotte [20]

Materialtyp	Kupfergehalt (%)	Quelle
Gemixte Kupferschlemme	2 – 25 %	Galvanotechnik
Komputerschrott	15 – 20 %	Elektronikindustrie
Separate Kupferschlemme	2 – 40 %	Galvanotechnik
Cu-Fe Materialien (Armaturen, Rotoren)	10 – 20 %	Elektroindustrie
Messing, Aschen und Schlacken	10 – 40 %	Gießereien und Halbzeugherzeuger
Rotmessing, Aschen und Schlacken	10 – 40 %	Gießereien und Halbzeugherzeuger
Shreddermaterial	30 – 80 %	Shredderanlagen
Kupfer-Messing Radiatoren	60 – 65 %	Autos
Gemixter Rotmessingschrott	70 – 85 %	Maschinenkomponenten, Getriebeteile, Lagerboxen, Schiffschrauben
Leichtkupferschrott	88 – 92 %	Kupferblechen, Rinnen, Wasserboiler...
Schwerer Kupferschrott	90 – 98 %	Gleitschienen, Draht, Rohren, Blechen
Gemixter Kupferschrott	90 – 95 %	Leichter und schwerere Kupferschrott
Kupfergranulat	90 – 98 %	Kommunikationskabeln
Reines Kupferschrott No.1	99 %	Halbzeug, Draht, Schnitte, Streifen

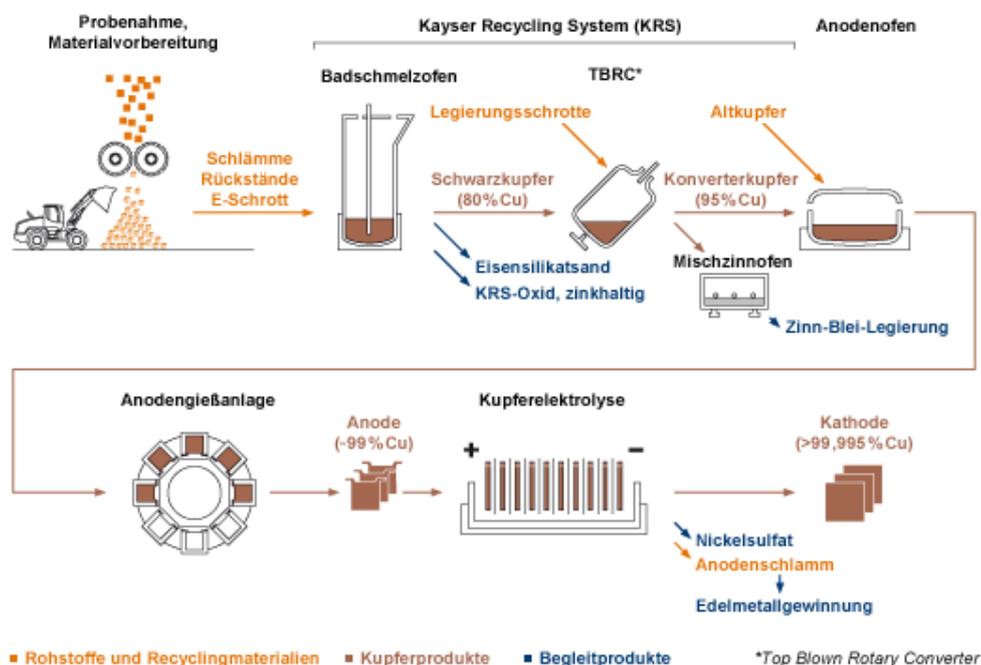


Abbildung 124: Produktion in der sekundären Hütte in Aurubis [50]

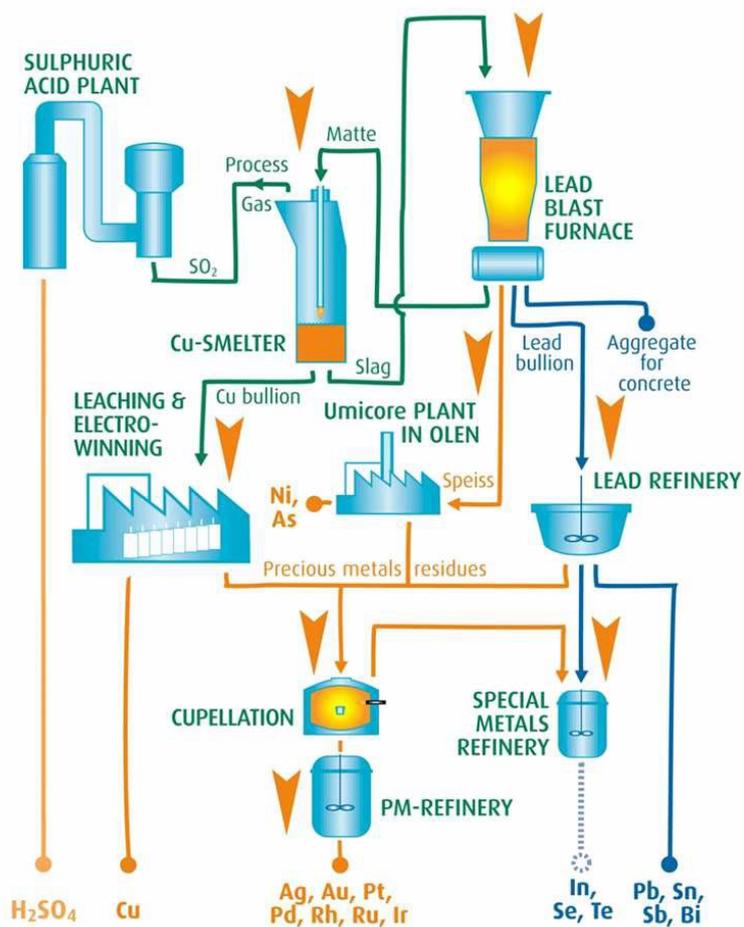


Abbildung 125: Produktionsschema bei Umicor [51]

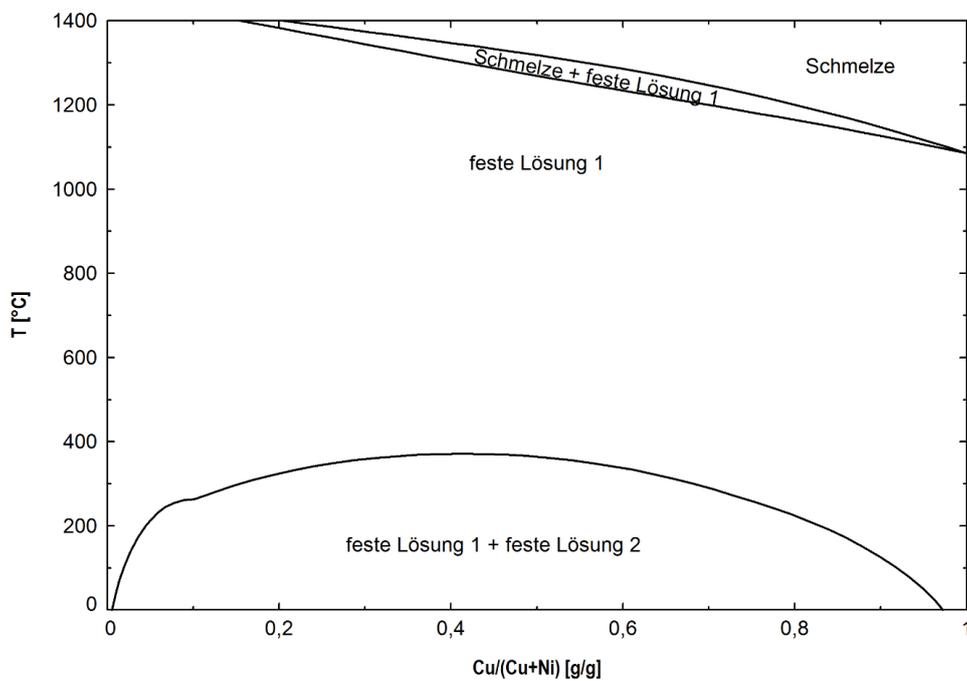


Abbildung 126: Phasendiagramm von Cu – Ni [52]



Abbildung 127 120 ml Aluminiumsinter Tiegeln (Estcom CZ – oxidová keramika , a.s)

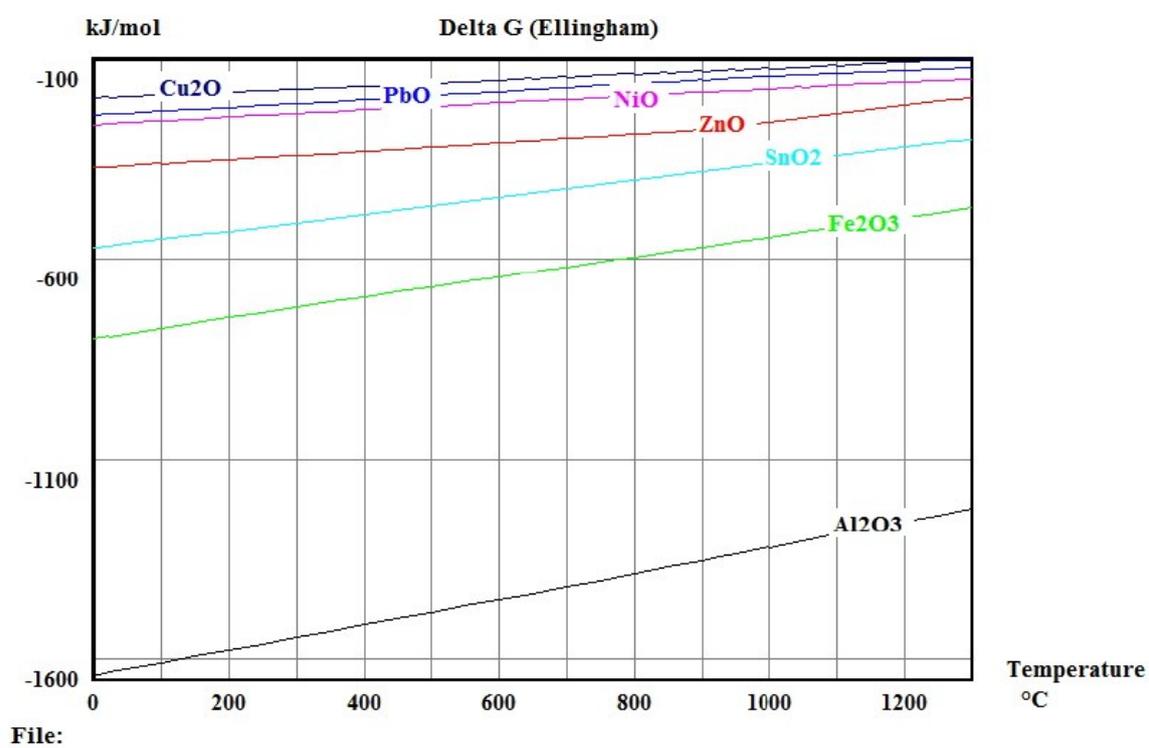


Abbildung 128: Freie Reaktionsenthalpien der Verschlackungsreaktionen [26]

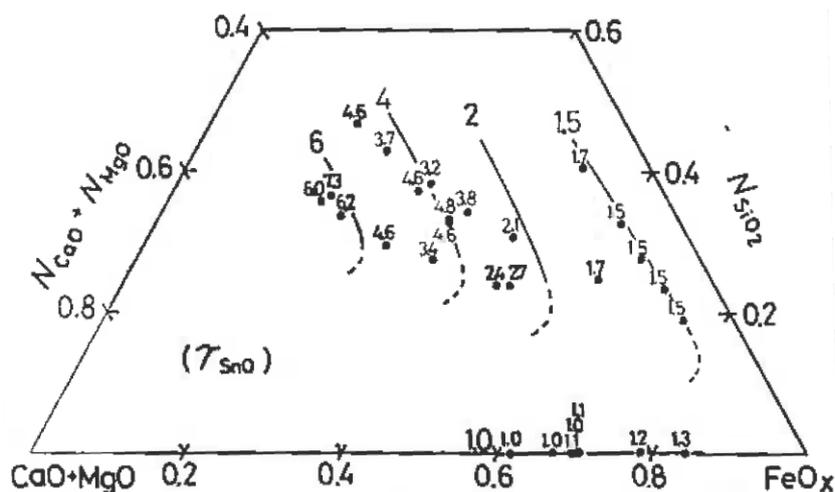


Abbildung 129: Aktivitätskoeffizient von SnO(l) in der Schmelze  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-(CaO+MgO)}$  [45]

## 14.2 Durchführung der Experimente

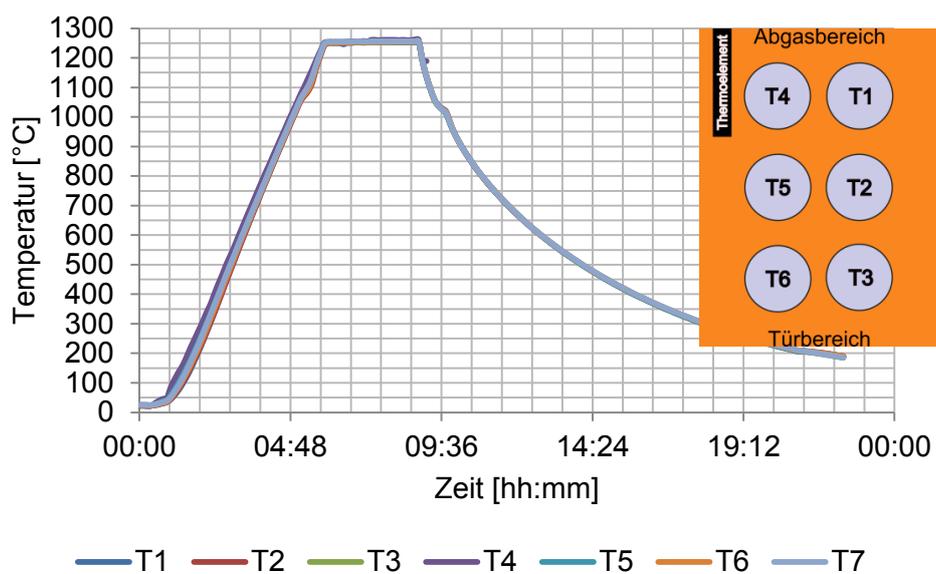


Abbildung 130: Temperaturverlauf von sechs Tiegeln gemessen jeweils in der Mitte des Tiegels

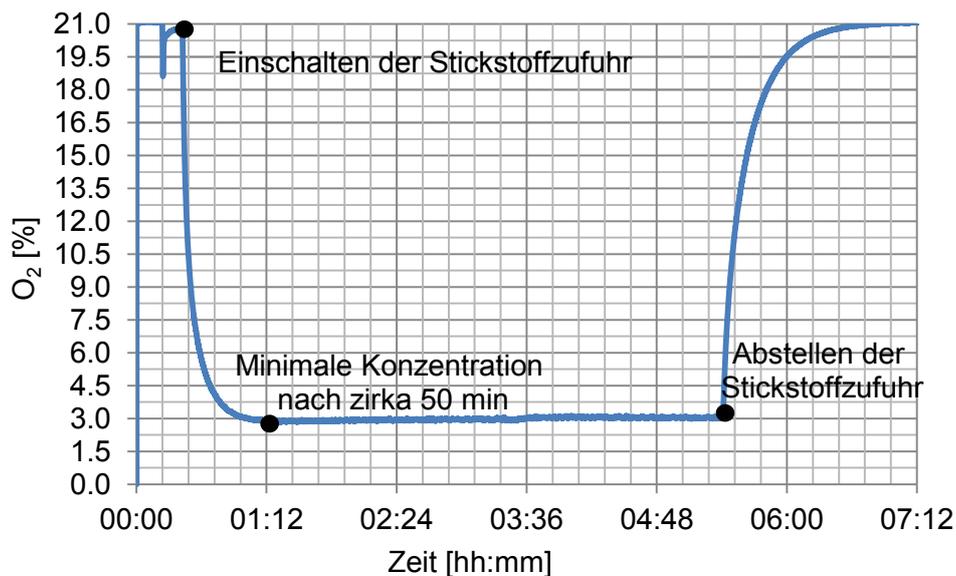
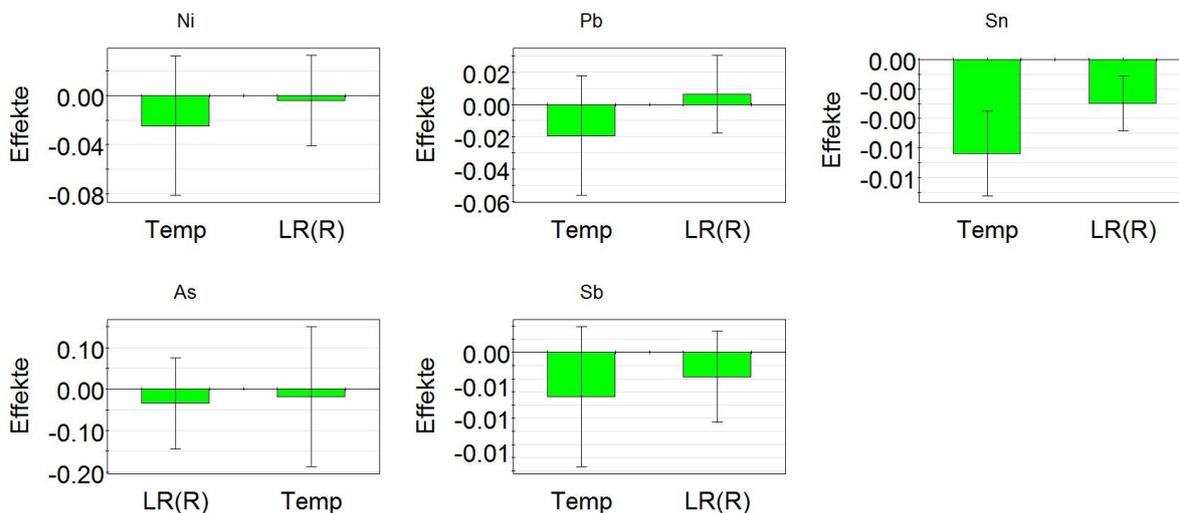


Abbildung 131: Zeitlicher Verlauf der Konzentration vom Restsauerstoff in der Ofenatmosphäre



Bemerkung: Temp – Temperatur (1.252 – 1.256 °C)

LR(R) – Linke und Rechte Seite des Ofens (siehe Abbildung 134)

Abbildung 132: Einfluss von Ofenraum und Temperaturunterschiede auf die Konzentration der Elemente im Metall

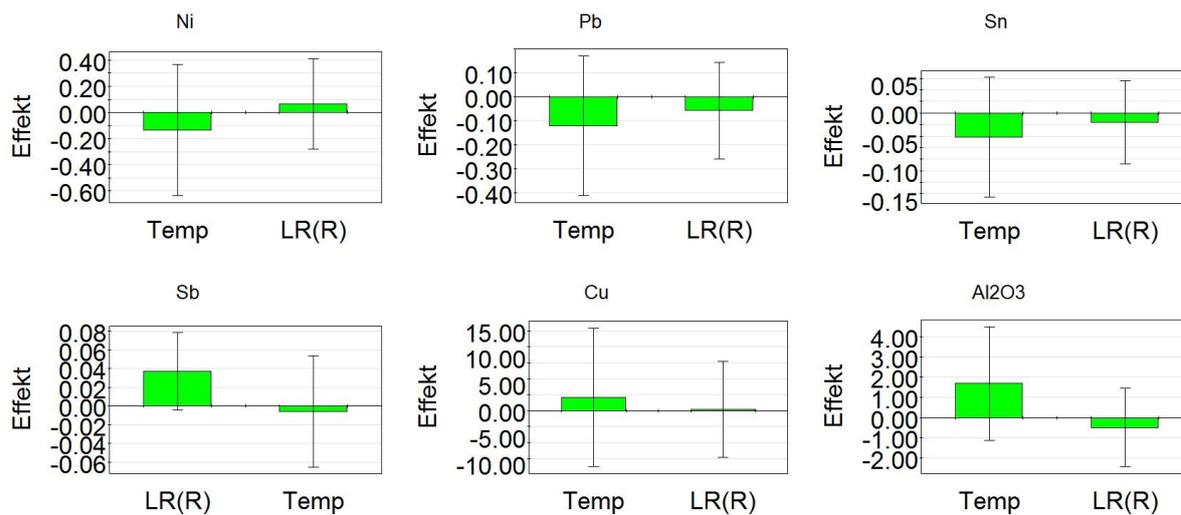


Abbildung 133: Einfluss von Ofenraum und kleinen Temperaturunterschiede auf die Konzentration der Elemente in der Schlacke

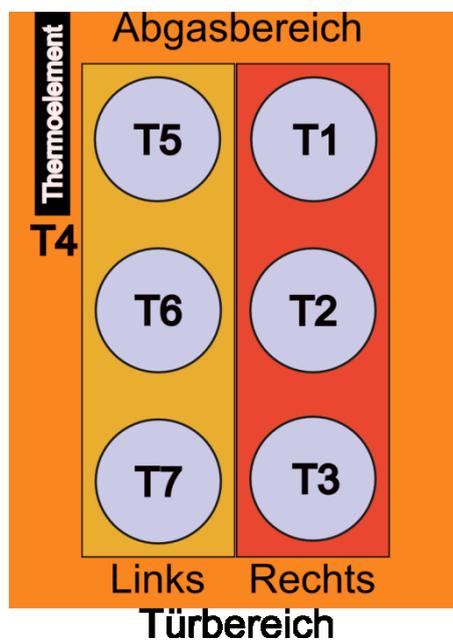


Abbildung 134: Position der Tiegel im Ofen bei der Untersuchung des Einflusses von Ofenraum und Temperaturschwankung

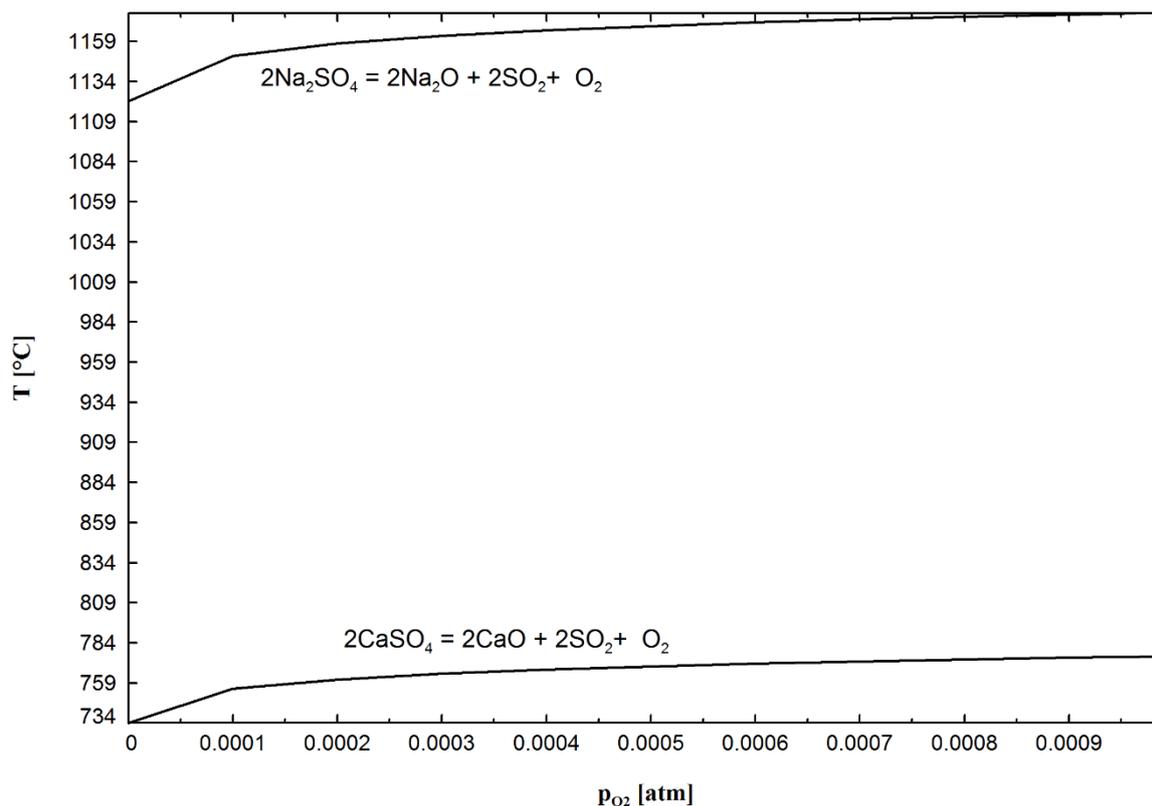


Abbildung 135: Thermodynamisch berechnete Zersetzungstemperatur des  $CaSO_4$  und  $Na_2SO_4$  abhängig von  $p_{O_2}$  bei einem konstanten  $p_{SO_2} = 1 \cdot 10^{-9}$  atm.

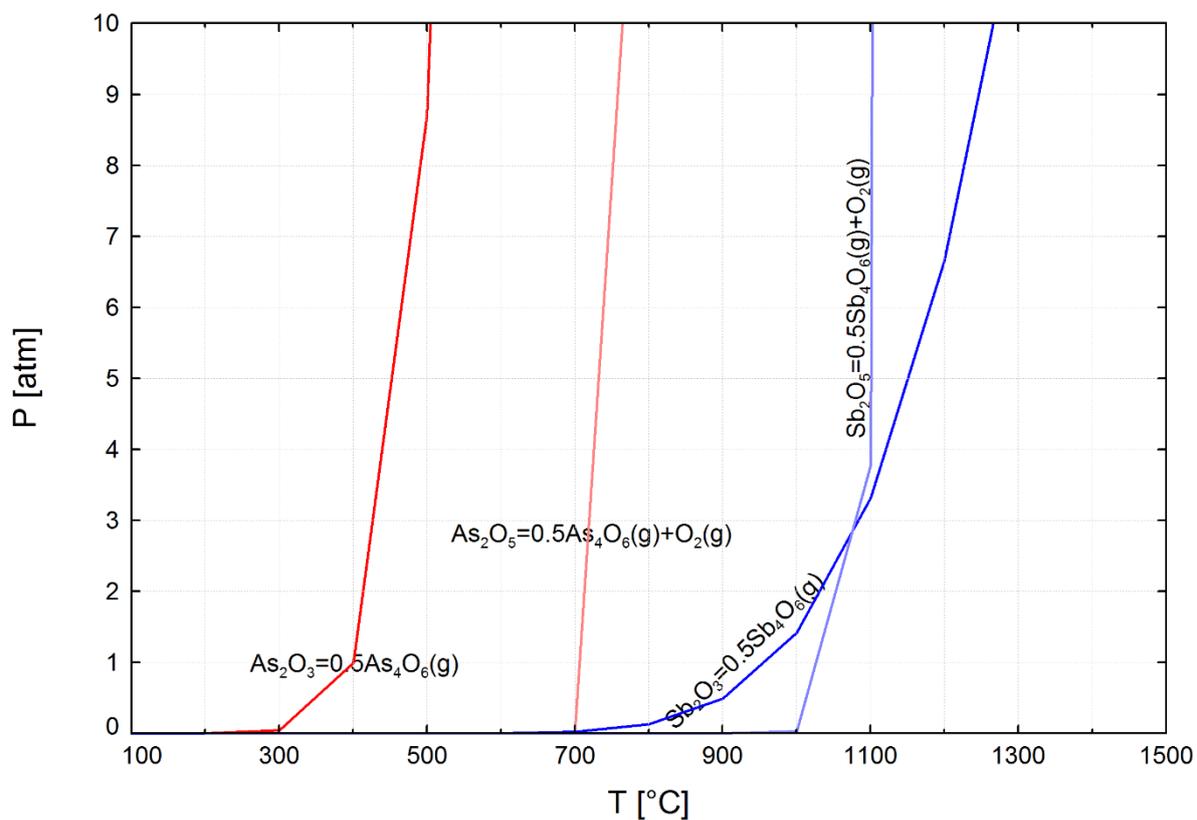


Abbildung 136: Dampfdruck der Gasphasen ( $As_x-Sb_x-O_y$ ) abhängig von der Temperatur

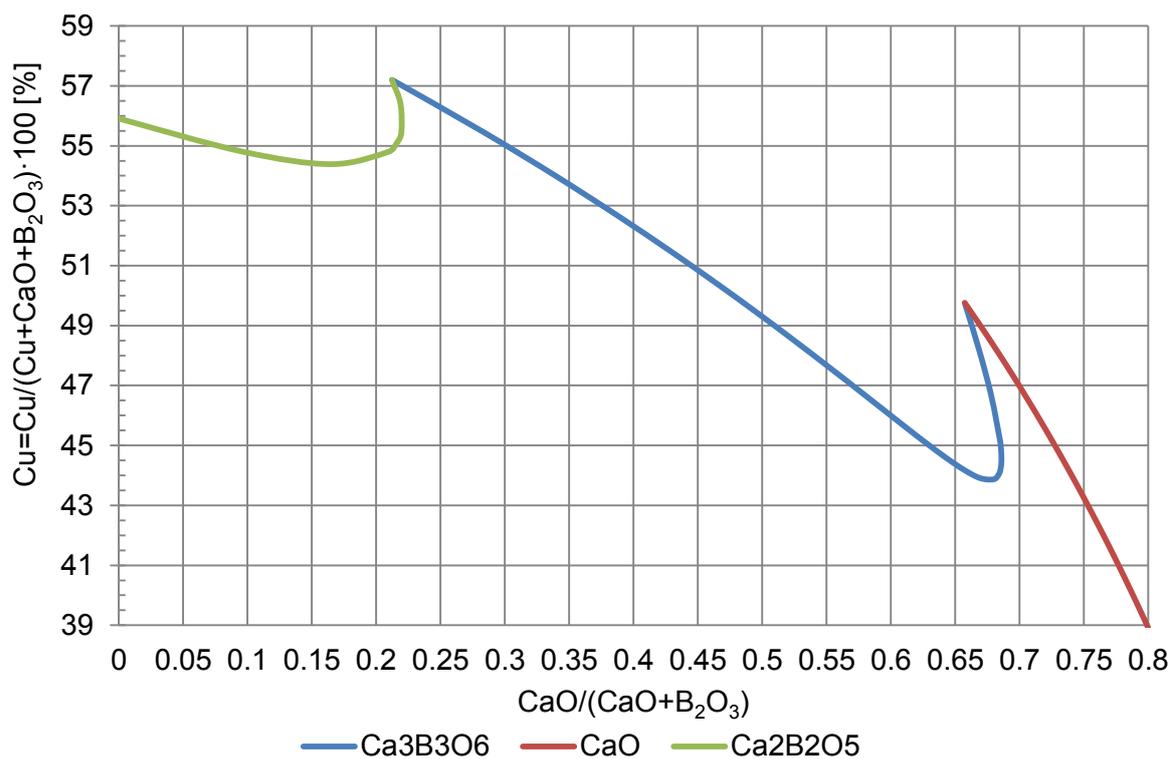


Abbildung 137: Nachberechnete thermodynamische Kupferverluste im Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO bei 1.250 °C und einem Sauerstoffpotenzial von  $5 \cdot 10^{-5}$  atm

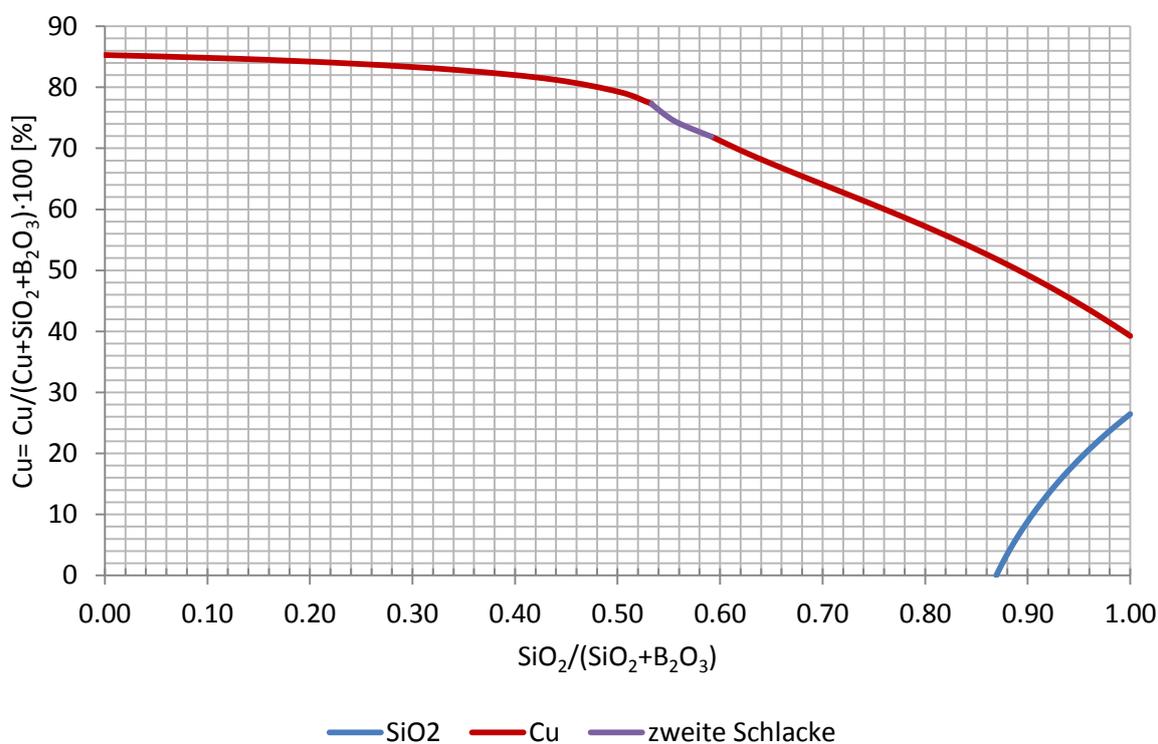


Abbildung 138: Nachberechnete thermodynamische Kupferverluste im Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> bei 1.250 °C und einem Sauerstoffpotenzial von  $5 \cdot 10^{-5}$  atm

## 14.3 Experimentelle Daten

### 14.3.1 Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Tabelle 31: Wergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Anzahl	Experimente- Nummer	Eiggestellt vor dem Experiment		Gemessene nach dem Experiment		Cu <sub>2</sub> O g	Gewichtsverluste Input – Output g
		CaO/SiO <sub>2</sub>	Fe/SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	Fe/SiO <sub>2</sub>		
1	A1290212	0,4	0,5	0,31	0,45	5	-0,9
2	A2290212	0,4	0,5	0,41	0,52	20	-0,8
3	A3290212	0,4	0,5	0,41	0,48	35	-0,7
4	B1290212	1	0,7	1,07	0,79	5	-0,8
5	B2290212	1	0,7	0,98	0,62	20	-1
6	B3290212	1	0,7	0,98	0,69	35	-0,1
7	C1290212	1,6	1	1,54	0,91	5	-0,8
8	C2290212	1,6	1	1,54	1,06	20	-0,8
9	C3290212	1,6	1	1,55	0,99	35	-0,3
10	A1290212WH	0,4	0,5	0,45	0,79	5	-0,7
11	A2290212WH	0,4	0,5	0,41	0,46	20	-0,2
12	A3290212WH	0,4	0,5	0,41	0,46	35	-0,1
13	B1290212WH	1	0,7	0,98	0,75	5	-0,6
14	B2290212WH	1	0,7	1,06	0,71	20	-0,5
15	B3290212WH	1	0,7	1	0,63	35	-0,4
16	N2290212Z	1,6	0,5			5	-0,4
17	N3290212Z	0,4	1			5	-0,7
18	N6290212Z	1,6	0,5			35	0,4
19	N7290212Z	0,4	1			35	0,2
20	N10290212Z	1	0,75			20	-0,1
21	N11290212Z	1	0,75			20	0,3

Tabelle 32: Kupfer und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Konzentration % in der Schlacke nach verschiedenen Messtechniken im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	Cu ICP FLO	Cu ICP SO	Cu G	Cu RFA CRB	Relative Kupfer- verluste	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RFA CRB
A1290212	9,72	8,36	3,48	7,55	1,7	6,59
A2290212	25,77	-	17,82	20,79	2,4	11,5
A3290212	29,47	-	28,42	29,46	4,3	11,63
B1290212	6,75	8,25	3,4	8,05	1,2	10,56
B2290212	8,98	17,2	12,52	15,85	2	10,37
B3290212	18,55	23,25	15,22	19,82	2,5	10,34
C1290212	10,69	12,9	6,72	7,08	2,2	5,45
C2290212	18,03	18,35	10,54	14,97	1,7	7,31
C3290212	31,51	26,05	16,94	19,08	2	7,61
A1290212WH	17,24	-	9,94	7,72	0,3	11,99
A2290212WH	17,46	-	7,07	15,76	1	10,44
A3290212WH	27,76	-	25,5	25,69	2,6	8,66
B1290212WH	8,28	6,76	3,61	6,37	0,9	12,97
B2290212WH	27,23	-	-	13,61	1,4	9,57
B3290212WH	29,71	29,55	25,33	22,53	2,3	8,32
N2290212Z	-	-	-	-	1,4	-
N3290212Z	3,07	-	-	-	0,7	-
N6290212Z	28,00	-	-	-	1,6	-
N7290212Z	26,38	-	-	-	2,9	-
N10290212Z	12,25	-	-	-	1,2	-
N11290212Z	9,92	-	-	-	1,1	-

Tabelle 33: Konzentration der Elemente in Metall für Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb	[O]Cu %
A1290212	0,3857	0,1429	0,0308	0,0164	0,0267	0,1773
A2290212	0,3092	0,0379	0,0133	0,0146	0,0186	0,4489
A3290212	0,2815	0,0364	0,0309	0,0132	0,0129	0,78
B1290212	0,3841	0,1565	0,0404	0,0176	0,026	0,1174
B2290212	0,3402	0,0784	0,0333	0,013	0,0189	0,7422
B3290212	0,2304	0,0455	0,0055	0,0095	0,0101	0,882
C1290212	0,3945	0,1573	0,0294	0,0158	0,0253	0,1942
C2290212	0,3614	0,1005	0,011	0,0087	0,0156	0,6463
C3290212	0,3163	0,0588	0,0043	0,004	0,0064	0,8674
A1290212WH	0,398	0,1165	0,0406	0,0162	0,0228	0,1012
A2290212WH	0,3285	0,0362	0,0252	0,0146	0,0188	0,3235
A3290212WH	0,2327	0,0273	0,0194	0,0123	0,0116	0,8597
B1290212WH	0,4237	0,1732	0,0332	0,0147	0,0242	0,0959
B2290212WH	0,3289	0,1155	0,0157	0,0132	0,0214	0,5493
B3290212WH	0,2332	0,0562	0,006	0,0093	0,0105	0,9946
N2290212Z	0,503	0,128	0,036	0,015	0,012	0,18784
N3290212Z	0,465	0,232	0,045	0,011	0,017	0,02229
N6290212Z	0,396	0,103	0,003	0,003	0,006	0,93136
N7290212Z	0,291	0,044	0,013	0,01	0,012	0,57385
N10290212Z	0,341	0,115	0,005	0,01	0,016	0,39193
N11290212Z	0,354	0,129	0,006	0,011	0,017	0,41775

Tabelle 34: Berechnete Verteilungskoeffizient von Ni auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB
A1290212	4,5	1,4	2,3
A2290212	6,7	-	4,3
A3290212	6,5	-	4,9
B1290212	3,5	1,7	2,4
B2290212	5,2	1,9	3,9
B3290212	6,8	1,9	5,5
C1290212	2,4	1,9	2,1
C2290212	4,7	3,2	3,6
C3290212	7,4	2,9	4,3
A1290212WH	5	-	2
A2290212WH	4,8	-	3,3
A3290212WH	9	-	6,2
B1290212WH	3,4	1,2	2
B2290212WH	6,2	-	3,5
B3290212WH	8,3	1,8	5,6
N3290212Z	0,7	-	-
N6290212Z	2,6	-	-
N7290212Z	4,8	-	-
N10290212Z	4,2	-	-
N11290212Z	4,6	-	-

Tabelle 35: Berechnete Verteilungskoeffizient von Pb auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA- CRB
A1290212	7,3	4,4	7,6
A2290212	51,7	-	44,9
A3290212	40,1	-	38,2
B1290212	3,4	3,7	4,6
B2290212	12,9	15,3	15,7
B3290212	26,2	26,2	29,9
C1290212	1,9	2,6	2,4
C2290212	7,4	7,4	7,6
C3290212	19,7	17,7	16,3
A1290212WH	14,2	-	8,2
A2290212WH	48,1	-	47
A3290212WH	62,6	-	62,3
B1290212WH	2,9	3,2	3
B2290212WH	15,6	-	9,4
B3290212WH	25,4	26,2	24,7
N3290212Z	1,2	-	-
N6290212Z	5,9	-	-
N7290212Z	28	-	-
N10290212Z	7,8	-	-
N11290212Z	5,7	-	-

Tabelle 36: Berechnete Verteilungskoeffizient von Sn auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA- CRB
A1290212	5,5	-	10,4
A2290212	39,1	-	63,9
A3290212	15,9	-	39,8
B1290212	3,5	-	14,9
B2290212	14,1	-	36,9
B3290212	105,5	-	294,5
C1290212	7,1	-	21,5
C2290212	52,7	-	117,3
C3290212	183,7	-	444,2
A1290212WH	10,8	-	5,7
A2290212WH	15,5	-	19,8
A3290212WH	29,4	-	50
B1290212WH	4,2	-	7,2
B2290212WH	46,5	-	66,2
B3290212WH	108,3	-	281,7
N3290212Z	0	-	-
N6290212Z	86,7	-	-
N7290212Z	21,5	-	-
N10290212Z	50	-	-
N11290212Z	48,3	-	-

Tabelle 37: Berechnete Verteilungskoeffizient von As auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA- CRB
A1290212	3	-	0
A2290212	1,4	-	0
A3290212	0	-	0
B1290212	0	-	0
B2290212	0,8	-	3,1
B3290212	2,1	-	5,1
C1290212	0,6	-	0
C2290212	6,9	-	10,3
C3290212	22,5	-	24
A1290212WH	0	-	0
A2290212WH	0,7	-	0
A3290212WH	0,8	-	0
B1290212WH	0,7	-	0
B2290212WH	1,5	-	3,3
B3290212WH	5,4	-	5,4
N3290212Z	0	-	-
N6290212Z	13,3	-	-
N7290212Z	0	-	-
N10290212Z	0	-	-
N11290212Z	0	-	-

Tabelle 38: Berechnete Verteilungskoeffizient von Sb auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA- CRB
A1290212	0,4	-	0
A2290212	3,8	-	6
A3290212	7	-	20,2
B1290212	0,4	-	2,4
B2290212	1,6	-	9,6
B3290212	5	-	28,3
C1290212	0,8	-	2,4
C2290212	2,6	-	15,1
C3290212	20,3	-	70
A1290212WH	1,8	-	0
A2290212WH	2,7	-	2,3
A3290212WH	7,8	-	12,2
B1290212WH	2,5	-	0
B2290212WH	0,5	-	6
B3290212WH	16,2	-	38,9
N3290212Z	0	-	-
N6290212Z	28,3	-	-
N7290212Z	0	-	-
N10290212Z	0	-	-
N11290212Z	0	-	-

Tabelle 39: Berechnete relative Verteilung der Elemente im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>

Experimente- nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1290212	87,3	81,6	66,7	98,9	100
A2290212	73,1	22,6	30,1	91,9	75,9
A3290212	68,5	22,3	71,9	85,5	54,2
B1290212	87,3	89,7	87,9	100	100
B2290212	80,8	46,9	75,7	82,2	77,5
B3290212	57,1	28,5	13,1	62,8	43,3
C1290212	88,8	89,3	63,3	94,7	98,4
C2290212	86	60,3	25,1	55,2	64,1
C3290212	78,8	36,9	10,3	26,5	27,5
A1290212WH	91,3	67,4	89,2	99	90,4
A2290212WH	78,9	21,9	57,9	93,4	78
A3290212WH	57,6	17,1	46	81,2	49,6
B1290212WH	96,7	99,7	72,5	89,3	95,4
B2290212WH	78,5	69,6	35,9	84	88,3
B3290212WH	57,9	35,2	14,3	61,5	45,1
N2290212Z	114,1	73,3	78,2	90,7	47,0
N3290212Z	106,2	133,7	98,4	66,9	67,1
N6290212Z	99,0	65,0	7,2	20,0	25,90
N7290212Z	71,8	27,40	30,7	65,7	51,1
N10290212Z	81,6	69,4	11,4	63,7	66,1
N11290212Z	84,8	77,9	13,8	70,2	70,3

Tabelle 40: Vergleich der gemessenen und berechneten Sauerstoffgehalte im Kupfer

Experimente- Nummer	Cu <sub>2</sub> O g	Berechnet aus der Gleichung 28	Gemessen %	Berechnet - Gemessen
A1290212	5	0,26	0,18	0,08
A2290212	20	0,61	0,45	0,16
A3290212	35	0,98	0,78	0,20
B1290212	5	0,26	0,12	0,14
B2290212	20	0,61	0,74	-0,13
B3290212	35	0,98	0,88	0,10
C1290212	5	0,26	0,19	0,06
C2290212	20	0,61	0,65	-0,04
C3290212	35	0,98	0,87	0,11
A1290212WH	5	0,26	0,10	0,16
A2290212WH	20	0,61	0,32	0,28
A3290212WH	35	0,98	0,86	0,12
B1290212WH	5	0,26	0,10	0,16
B2290212WH	20	0,61	0,55	0,06
B3290212WH	35	0,98	0,99	-0,01
N2290212Z	5	0,26	0,19	0,07
N3290212Z	5	0,26	0,02	0,24
N6290212Z	35	0,98	0,93	0,05
N7290212Z	35	0,98	0,57	0,41
N10290212Z	20	0,61	0,39	0,22
N11290212Z	20	0,61	0,42	0,19

Tabelle 41: Berechnete thermodynamische Kupferverluste unter Annahme von  $a_{\text{Cu}}=0,631$  und  $p_{\text{O}_2}=5 \cdot 10^{-5}$  atm

Berechnungsnummer	CaO/SiO <sub>2</sub>	Fe/SiO <sub>2</sub>	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	Fe %	Cu %
1	0,33	0,11	0,23	0,69	0,53	25,397
2	0,33	0,43	0,19	0,57	0,62	19,753
5	0,33	1	0,14	0,43	0,71	20,846
8	0,33	1,86	0,10	0,31	0,79	22,898
3	0,66	0,43	0,32	0,48	0,84	16,858
6	0,66	1	0,25	0,38	0,87	18,958
9	0,66	1,86	0,19	0,28	0,90	21,423
4	1,33	0,43	0,48	0,36	1,12	16,181
7	1,33	1	0,40	0,30	1,10	17,792
10	1,33	1,86	0,32	0,24	1,08	19,728

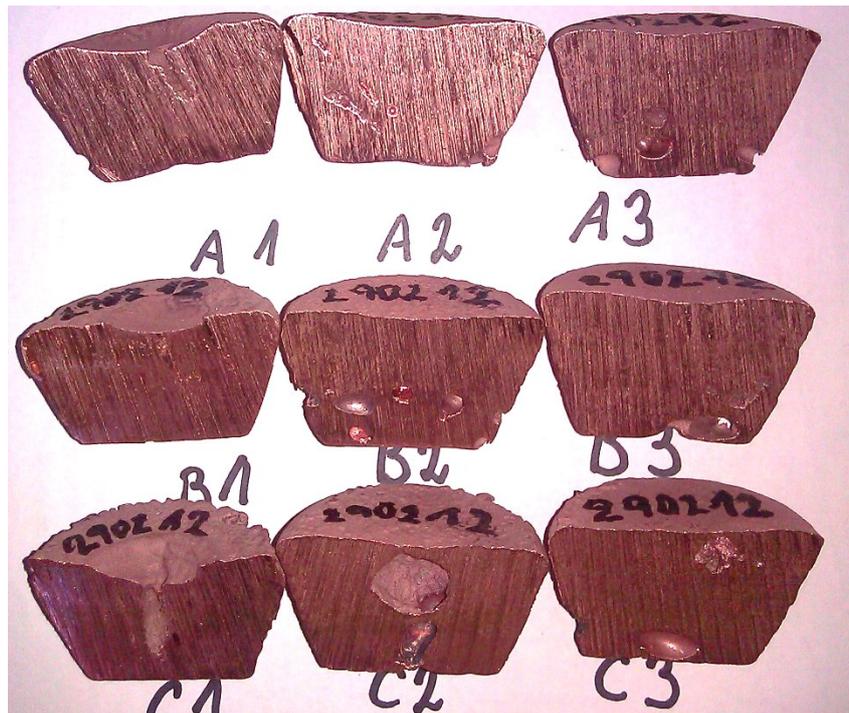


Abbildung 139: Geschnittene und gereinigte Kupferproben, vorbereitet für die Funkenspektrometrie

### 14.3.2 Modellableitungen im Schlackensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$

Tabelle 42: Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste im  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$  Schlackensystem mit eingestelltem  $\text{CaO/SiO}_2$  (CS) und  $\text{Fe/SiO}_2$  (FS) Verhältnis und gemessener Sauerstoffkonzentration in der Schmelze ( $\text{O[Cu]}$ )

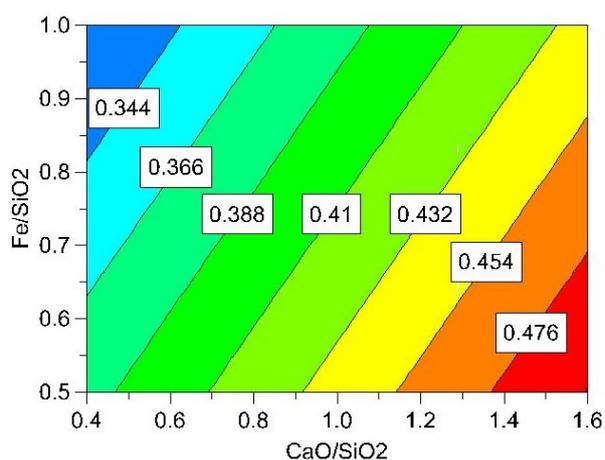
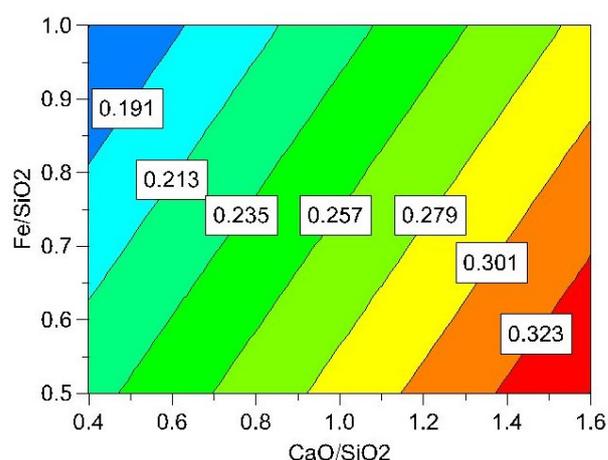
Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall( $\pm$ )
$\text{O[Cu]}$	0,532	0,283
$\text{Fe/SiO}_2 \cdot \text{CaO/SiO}_2$	-0,483	0,277
$\text{CaO/SiO}_2$	0,335	0,291
$\text{Fe/SiO}_2$	-0,199	0,284
$R^2$		0,848
$Q^2$		0,611
Validität		0,874
Reproduzierbarkeit		0,819
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		-1,972
$\text{Fe/SiO}_2$		1,281
$\text{CaO/SiO}_2$		1,429
$\text{O[Cu]}$		0,591
$\text{Fe/SiO}_2 \cdot \text{CaO/SiO}_2$		-1,610

Tabelle 43: Einflussfaktoren auf die relativen Kupferverluste in CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> Schlackensystem mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen Sauerstoffkonzentration in der Schmelze (O[Cu])

Kupferverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall(±)
O[Cu]	1,955	0,717
CaO/SiO <sub>2</sub>	-1,042	0,751
Fe/SiO <sub>2</sub>	0,440	0,637
R <sup>2</sup>		0,712
Q <sup>2</sup>		0,475
Validität		0,422
Reliabilität		0,958
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		0,668
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,880
CaO/SiO <sub>2</sub>		-0,868
O[Cu]		2,172

Tabelle 44: Einflussfaktoren auf den Kupfergehalt in CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis berechnet auf Hand von zehn thermodynamischen Berechnungen mittels Fact Sage 6.3 bei konstanten Sauerstoffpotenzial von 5·10<sup>-5</sup> atm

Kupferverluste (berechnet)	Effekt	95 % Konfidenzintervall(±)
Fe/SiO <sub>2</sub>	4,575	0,884
CaO/SiO <sub>2</sub>	-3,265	0,727
(CaO/SiO <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	2,281	1,451
R <sup>2</sup>		0,984
Q <sup>2</sup>		0,940
Validität		-
Reliabilität		-
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		21,378
Fe/SiO <sub>2</sub>		2,614
CaO/SiO <sub>2</sub>		-10,837
(CaO/SiO <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>		4,561

Abbildung 140: Konzentration von Nickel abhängig von eingestellten CF und FS Verhältnis bei einem [O]Cu im Kupfer von **0,1 %**Abbildung 141: Konzentration von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,4422 %**

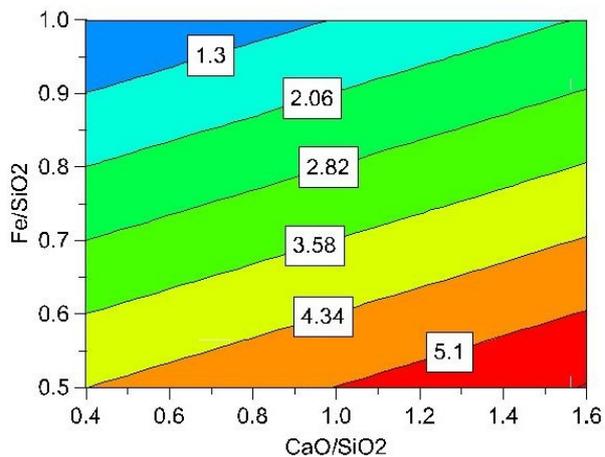


Abbildung 142: Verteilungskoeffizient von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

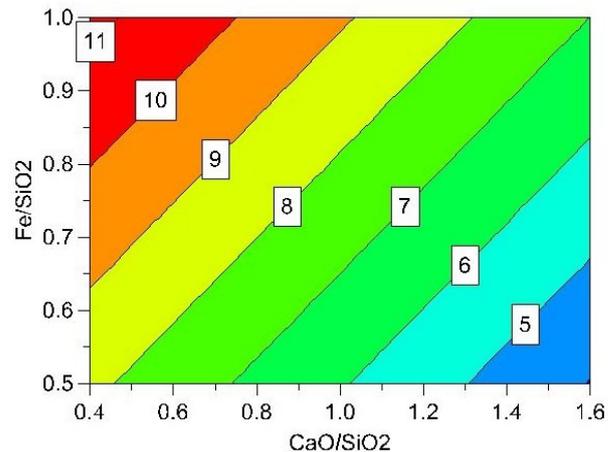


Abbildung 143: Verteilungskoeffizient von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

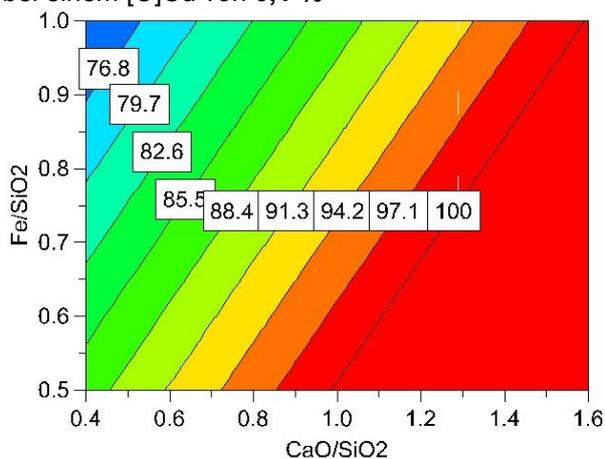


Abbildung 144: Relative Verteilung von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

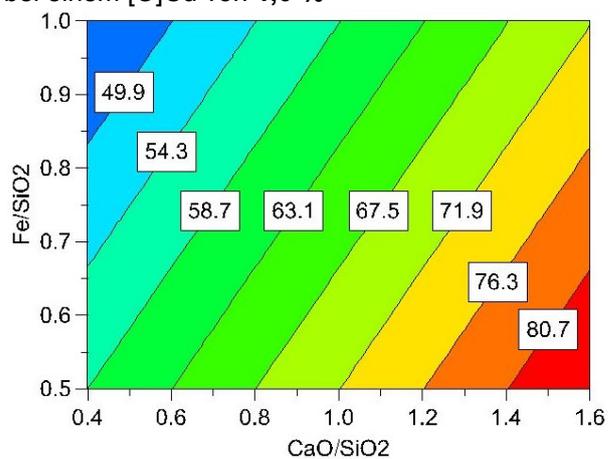


Abbildung 145: Relative Verteilung von Nickel abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnissen bei einem [O]Cu von **1 %**

Tabelle 45: Einflüsseffekte auf die Konzentration; VK und RV des Ni im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen O[Cu]

<b>Ni Konzentration</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
O[Cu]	-0,153	0,041
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,117	0,040
Fe/SiO <sub>2</sub>	-0,059	0,042
R <sup>2</sup>	0,853	
Q <sup>2</sup>	0,703	
Validität	0,738	
Reliabilität	0,916	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,419	
Fe/SiO <sub>2</sub>	-0,119	
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,098	
O[Cu]	-0,170	
<b>Verteilungskoeffizient von Ni</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
O[Cu]	4,416	1,552
Fe/SiO <sub>2</sub> O[Cu]	3,413	1,877
CaO/SiO <sub>2</sub> O[Cu]	-2,903	1,98
CaO/SiO <sub>2</sub>	-1,059	1,552
Fe/SiO <sub>2</sub>	-0,712	1,484
R <sup>2</sup>	0,827	
Q <sup>2</sup>	0,346	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	7,719	
Fe/SiO <sub>2</sub>	-9,098	
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,837	
O[Cu]	-1,133	
Fe/SiO <sub>2</sub> O[Cu]	15,170	
CaO/SiO <sub>2</sub> O[Cu]	-5,377	
<b>Relative Verteilung von Ni</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
O[Cu]	-28,450	10,326
CaO/SiO <sub>2</sub>	26,299	10,236
Fe/SiO <sub>2</sub>	-13,247	10,628
R <sup>2</sup>	0,787	
Q <sup>2</sup>	0,544	
Validität	0,720	
Reliabilität	0,888	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	94,7945	
Fe/SiO <sub>2</sub>	-26,4935	
CaO/SiO <sub>2</sub>	21,9161	
O[Cu]	-31,6116	

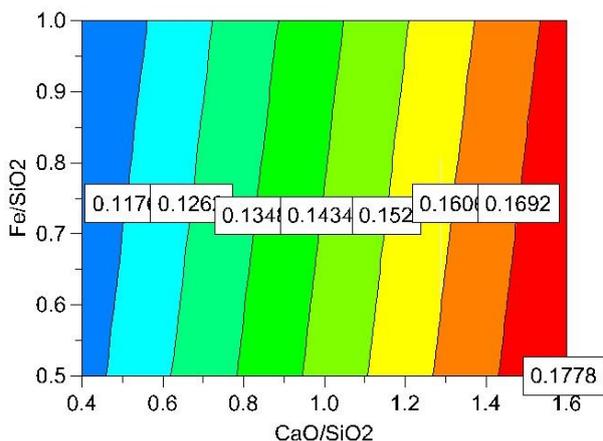


Abbildung 146: Konzentration von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

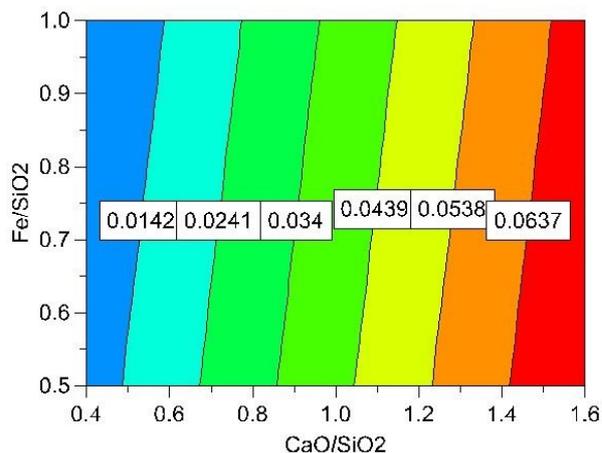


Abbildung 147: Konzentration von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

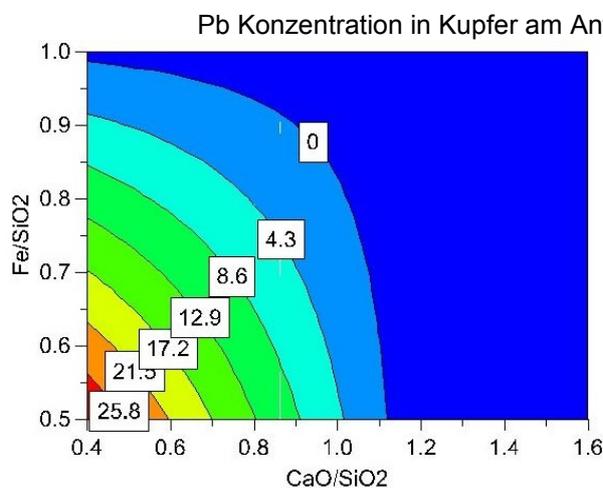


Abbildung 148: VK von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

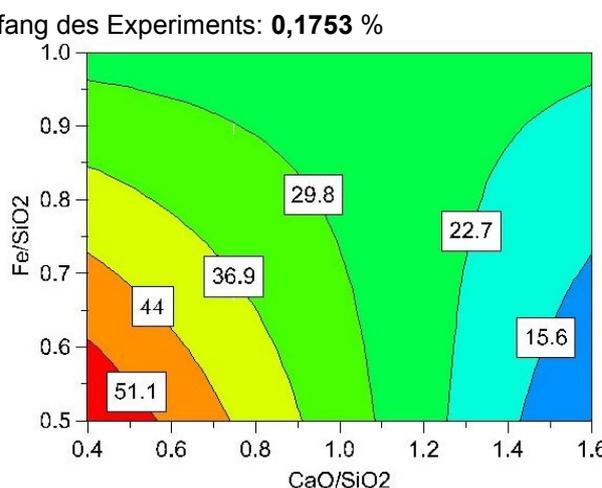


Abbildung 149: VK von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

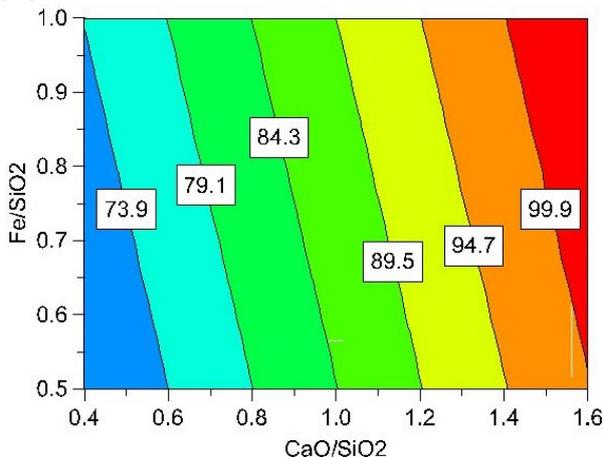


Abbildung 150: Relative Verteilung von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

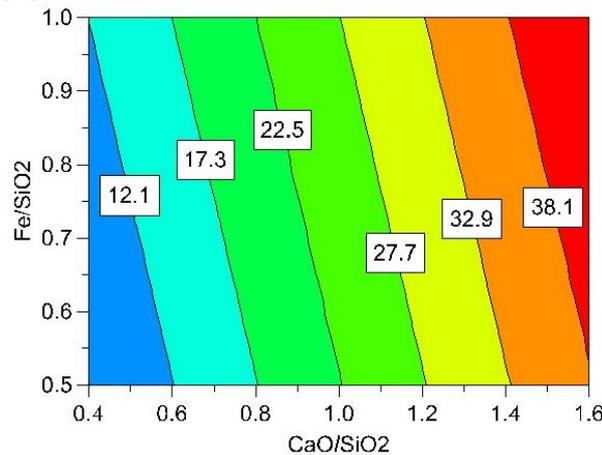


Abbildung 151: Relative Verteilung von Blei abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

Tabelle 46: Einflüsseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Pb im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen [O]Cu

<b>Pb Konzentration</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]</b>	-0,105	0,037
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	0,064	0,037
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,005	0,038
R <sup>2</sup>	0,746	
Q <sup>2</sup>	0,569	
Validität	0,523	
Reliabilität	0,945	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,091	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,003	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	0,032	
<b>O[Cu]</b>	-0,052	
<b>Verteilungskoeffizient von Pb</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall(±)</b>
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-29,069	13,938
<b>O[Cu]</b>	28,358	13,620
<b>Fe/SiO<sub>2</sub> CaO/SiO<sub>2</sub></b>	22,974	12,616
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-11,035	13,737
R <sup>2</sup>	0,824	
Q <sup>2</sup>	0,628	
Validität	0,057	
Reliabilität	0,994	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	88,570	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-91,395	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-79,443	
<b>O[Cu]</b>	31,509	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub>·CaO/SiO<sub>2</sub></b>	76,580	
<b>Relative Verteilung von Pb</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall(±)</b>
<b>O[Cu]</b>	-61,8808	21,9843
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	30,8882	21,0731
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	5,30687	20,7979
R <sup>2</sup>	0,713	
Q <sup>2</sup>	0,499	
Validität	0,510	
Reliabilität	0,942	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	60,014	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	10,614	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	25,740	
<b>O[Cu]</b>	-68,756	

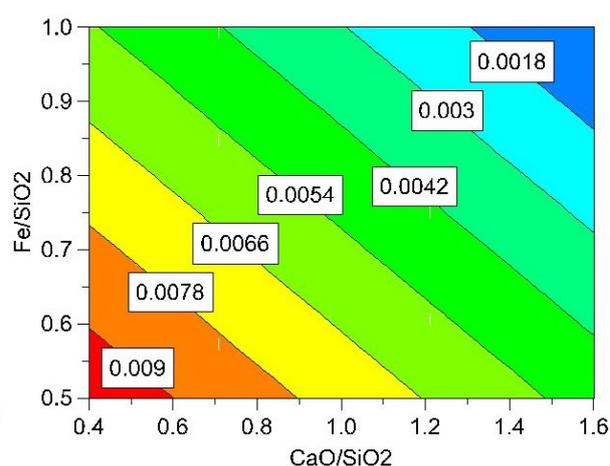
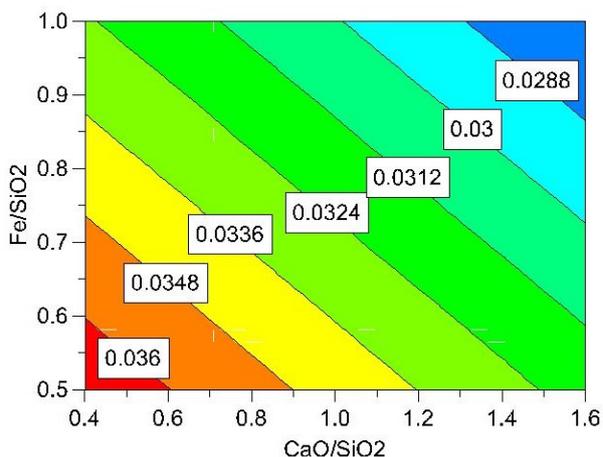


Abbildung 152: Konzentration von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von 0,1 %

Abbildung 153: Konzentration von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnissen bei einem [O]Cu von 1,0 %

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: 0,0462 %

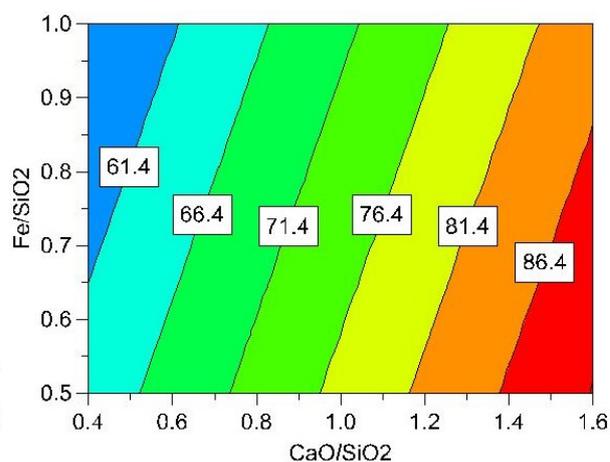
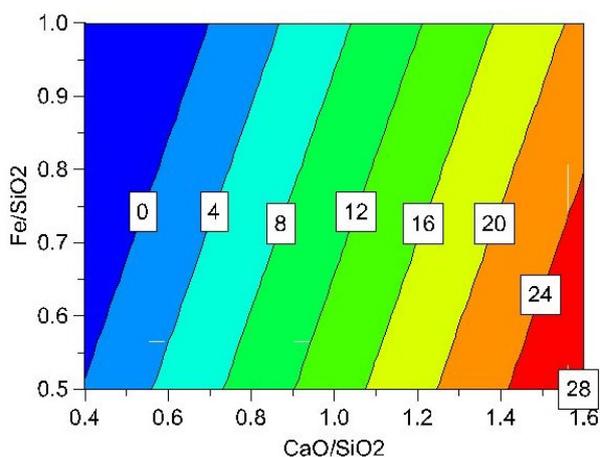


Abbildung 154: VK von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von 0,1 %

Abbildung 155: VK von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von 1,0 %

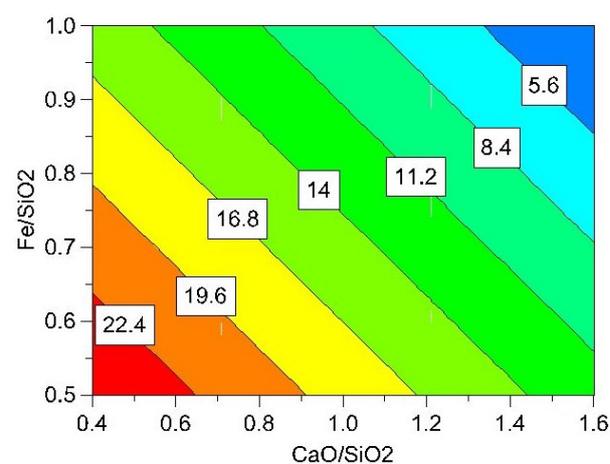
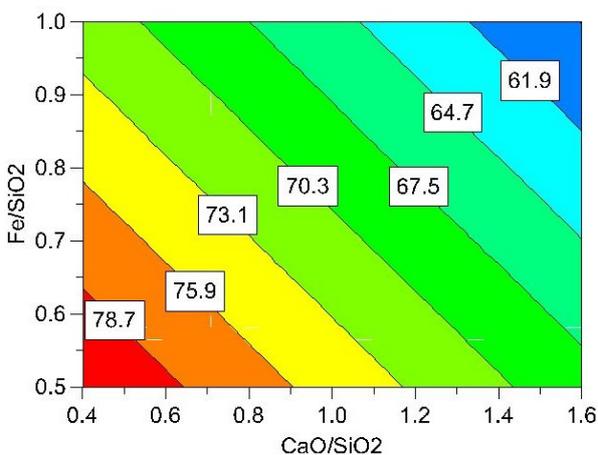


Abbildung 156: Relative Verteilung von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von 0,1 %

Abbildung 157: Relative Verteilung von Zinn abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von 1,0 %

Tabelle 47: Einflüsseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Sn im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen [O]Cu. Entspricht der Abbildung 152 bis Abbildung 157

<b>Sn Konzentration</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]</b>	-0,027	0,014
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,005	0,013
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,004	0,013
R <sup>2</sup>	0,548	
Q <sup>2</sup>	0,375	
Validität	0,486	
Reliabilität	0,918	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,046	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,009	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,004	
<b>O[Cu]</b>	-0,030	
<b>Verteilungskoeffizient von Sn</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall(±)</b>
<b>O[Cu]</b>	69,104	31,928
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	29,175	32,238
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-6,785	31,038
R <sup>2</sup>	0,713	
Q <sup>2</sup>	0,608	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	-10,987	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-13,571	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	24,312	
<b>O[Cu]</b>	76,782	
<b>Relative Verteilung von Sn</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall(±)</b>
<b>O[Cu]</b>	-56,245	30,981
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-12,694	29,697
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-9,516	29,309
R <sup>2</sup>	0,526	
Q <sup>2</sup>	0,346	
Validität	0,468	
Reliabilität	0,920	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	101,261	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-19,032	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-10,578	
<b>O[Cu]</b>	-62,495	

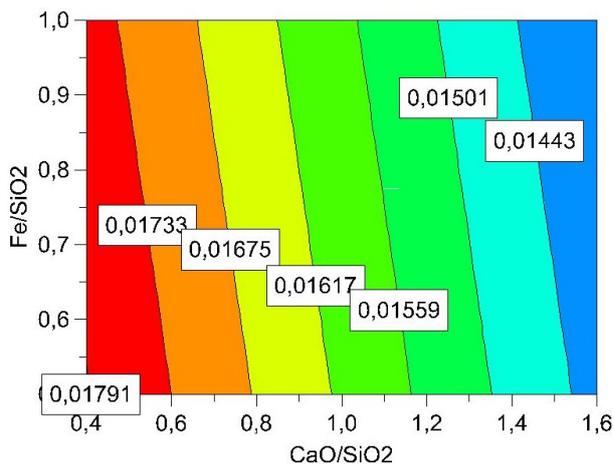


Abbildung 158: Konzentration von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

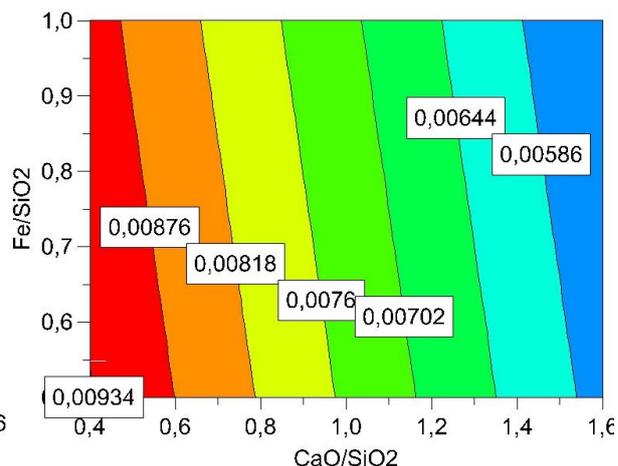


Abbildung 159: Konzentration von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0166 %**

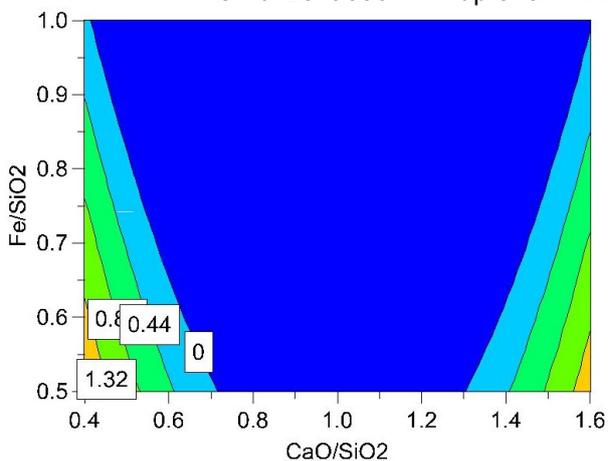


Abbildung 160: VK von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

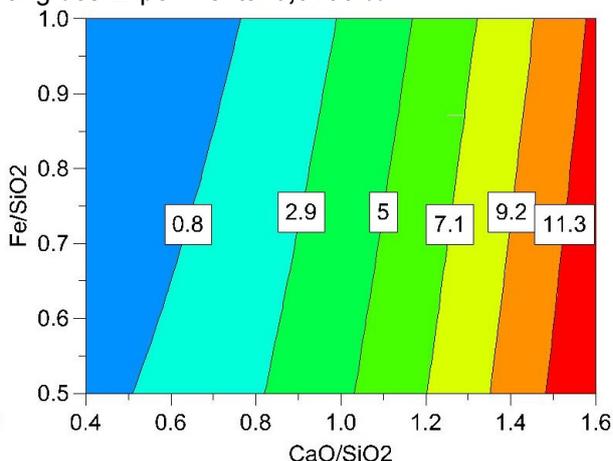


Abbildung 161: VK von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

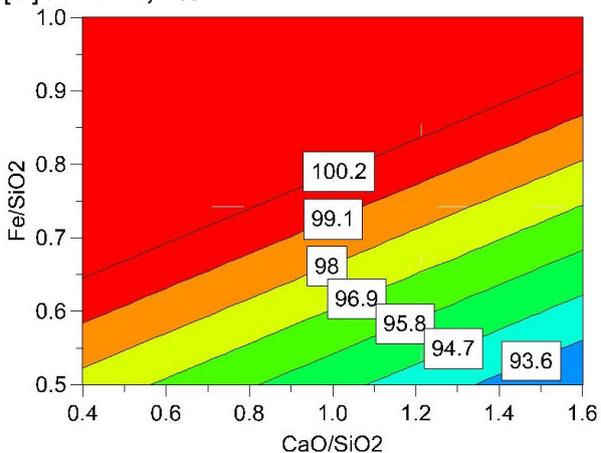


Abbildung 162: Relative Verteilung von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

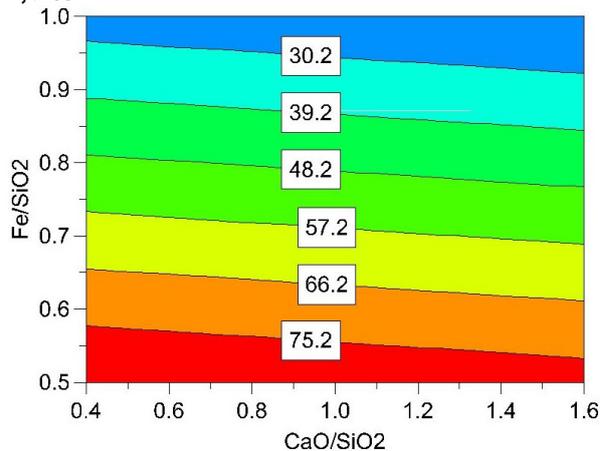


Abbildung 163: Relative Verteilung von Arsen abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

Tabelle 48: Einflüsseffekte auf die Konzentration, VK und RV des As im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen [O]Cu

<b>As Konzentration</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]</b>	-0,0086	0,0031
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0037	0,0029
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0004	0,0029
R <sup>2</sup>	0,757	
Q <sup>2</sup>	0,611	
Validität	0,768	
Reliabilität	0,842	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,0205	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0008	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0031	
<b>O[Cu]</b>	-0,0095	
<b>Verteilungskoeffizient von As</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>CaO/SiO<sub>2</sub>·O[Cu]</b>	6,579	2,594
<b>CaO/SiO<sub>2</sub>·CaO/SiO<sub>2</sub></b>	4,380	2,619
<b>O[Cu]</b>	3,446	2,015
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	3,200	2,018
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-1,639	1,899
R <sup>2</sup>	0,905	
Q <sup>2</sup>	0,656	
Validität	0,415	
Reliabilität	0,984	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	7,964	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-3,277	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-13,510	
<b>O[Cu]</b>	-6,431	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub>·CaO/SiO<sub>2</sub></b>	6,083	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub>·O[Cu]</b>	12,183	
<b>Relative Verteilung von As</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-28,719	9,420
<b>O[Cu]</b>	-18,168	9,979
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-5,568	9,990
R <sup>2</sup>	0,847	
Q <sup>2</sup>	0,770	
Validität	0,852	
Reliabilität	0,879	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	131,191	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-57,439	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-4,640	
<b>O[Cu]</b>	-20,187	

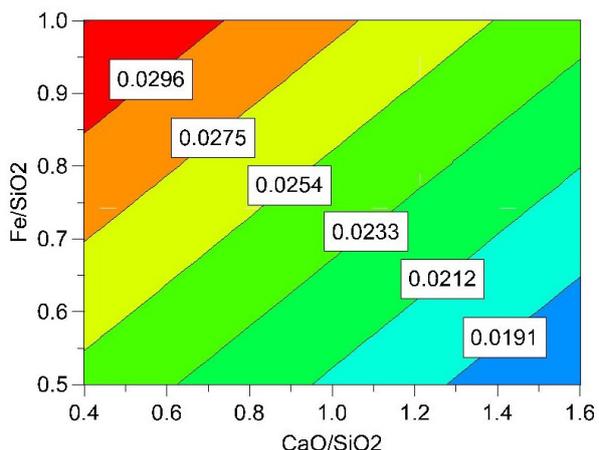


Abbildung 164: Konzentration von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

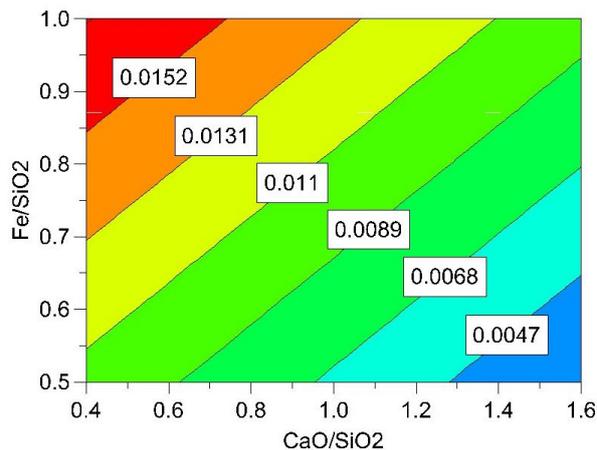


Abbildung 165: Konzentration von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

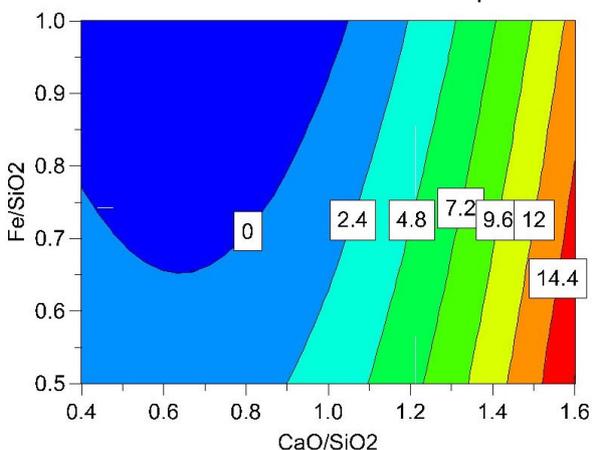


Abbildung 166: VK von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

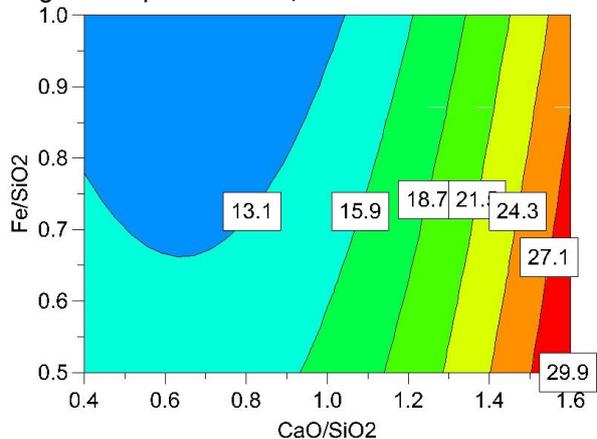


Abbildung 167: VK von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

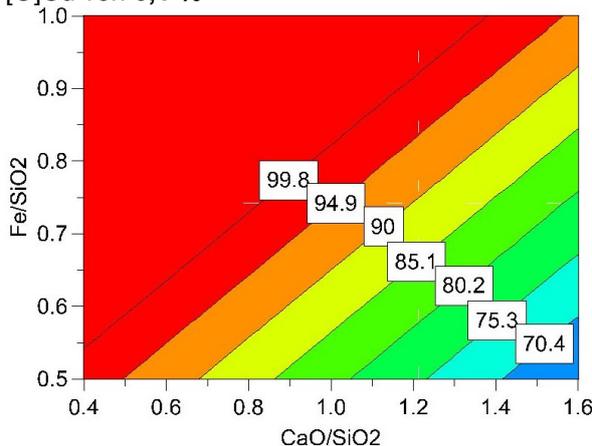


Abbildung 168: Relative Verteilung von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **0,1 %**

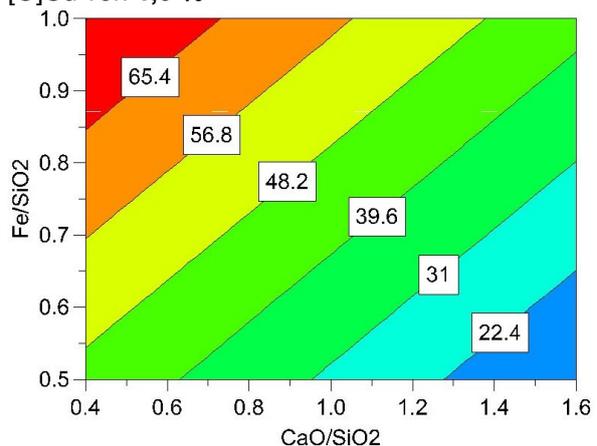


Abbildung 169: Relative Verteilung von Antimon abhängig von eingestellten CS und FS Verhältnis bei einem [O]Cu von **1,0 %**

Tabelle 49: Einflüsseffekte auf die Konzentration, VK und RV des Sb im Schlackensystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> mit eingestellten CS und FS Verhältnis und gemessenen [O]Cu

<b>Sb Konzentration</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]</b>	-0,0144	0,0047
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0077	0,0056
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	0,0070	0,0061
R <sup>2</sup>	0,789	
Q <sup>2</sup>	0,598	
Validität	0,484	
Reliabilität	0,961	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,0219	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	0,0141	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-0,0064	
<b>O[Cu]</b>	-0,0160	
<b>Verteilungskoeffizient von Sb</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]·O[Cu]</b>	12,250	4,645
<b>CaO/SiO<sub>2</sub> CaO/SiO<sub>2</sub></b>	12,221	4,405
<b>O[Cu]</b>	9,273	3,244
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	5,534	3,495
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-4,104	2,555
R <sup>2</sup>	0,976	
Q <sup>2</sup>	0,946	
Validität	0,642	
Reliabilität	0,988	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	13,8479	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	-8,20831	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-21,698	
<b>O[Cu]</b>	-18,629	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub> CaO/SiO<sub>2</sub></b>	16,9742	
<b>O[Cu]·O[Cu]</b>	30,2467	
<b>Relative Verteilung von Sb</b>	<b>Effekt</b>	<b>95 % Konfidenzintervall [±]</b>
<b>O[Cu]</b>	-51,698	17,677
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-31,933	21,307
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	28,484	23,080
R <sup>2</sup>	0,783	
Q <sup>2</sup>	0,589	
Validität	0,401	
Reliabilität	0,971	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	85,3072	
<b>Fe/SiO<sub>2</sub></b>	56,9677	
<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	-26,6107	
<b>O[Cu]</b>	-57,4418	

### 14.3.3 Schlackensystem $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Tabelle 50: Vergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Anzahl	Experimentennummer	Eigestellt vor dem Experiment		Gemessene nach dem Experiment		Eingestellter Gehalt %		Gewichtsverluste Input – Output [g]	[O]Cu %
		CaO/SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	CaO/SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O		
1	A1070312	0,4	0,4	0,34	0,39	22,8	23,9	0,9	0,4722
2	A2070312	0,4	0,4	0,45	0,25	22,8	23,9	1	0,8721
3	A3070312	0,4	0,4	0,41	0,29	22,8	23,9	1,3	1,255
4	B1070312	0,6	0,4	-	-	28,6	22,1	0,9	0,4235
5	B2070312	0,6	0,4	-	-	28,6	22,1	1,2	0,7432
6	B3070312	0,6	0,4	-	-	28,6	22,1	1,4	1,3001
7	C1070312	0,8	0,4	-	-	34,4	20,3	0,8	0,4778
8	C2070312	0,8	0,4	-	-	34,4	20,3	0	0,8292
9	C3070312	0,8	0,4	-	-	34,4	20,3	1,2	1,2106
10	B1070312WH	0,6	0,4	0,33	0,4	28,6	22,1	1,2	0,3732
11	B2070312WH	0,6	0,4	0,38	0,41	28,6	22,1	1,4	0,8876
12	B3070312WH	0,6	0,4	0,35	0,39	28,6	22,1	1,7	1,1574
13	C1070312WH	0,8	0,4	0,33	0,41	34,4	20,3	0,9	0,5375
14	C2070312WH	0,8	0,4	0,58	0,4	34,4	20,3	1,4	0,7849
15	C3070312WH	0,8	0,4	0,36	0,39	34,4	20,3	2	1,0392

Tabelle 51: Relative Konzentrationen der Elemente in Metall % im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Experimentennummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1070312	0,3011	0,2043	0,0039	0,0004	0,0086
A2070312	0,4860	0,1927	0,0019	0,0002	0,0039
A3070312	0,4845	0,1593	0,0012	0,0002	0,0049
B1070312	0,3312	0,2041	0,0022	0,0003	0,0037
B2070312	0,5417	0,1954	0,0008	0,0002	0,0005
B3070312	0,4693	0,1692	0,0003	0,0001	0,0022
C1070312	0,3206	0,2039	0,0029	0,0004	0,0061
C2070312	0,4550	0,1758	0,0004	0,0001	0,0001
C3070312	0,5747	0,1151	0,0001	0,0001	0,0001
B1070312WH	0,4333	0,1767	0,0040	0,0001	0,0100
B2070312WH	0,4733	0,1633	0,0001	0,0001	0,0001
B3070312WH	0,5033	0,1367	0,0001	0,0007	0,0001
C1070312WH	0,3253	0,1867	0,0023	0,0001	0,0070
C2070312WH	0,4753	0,1587	0,0003	0,0001	0,0001
C3070312WH	0,4500	0,1133	0,0001	0,0001	0,0001

Tabelle 52: Kupfer und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Konzentration % in der Schlacke nach verschiedenen Messtechniken im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Experimente- Nummer	Cu ICP FLO	Cu ICP SO	Cu G	Cu RFA CRB	Relative Kupfer- verluste	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RFA CRB
A1070312	1,98	1,26	0	0,52	-0,5	0
A2070312	1,39	1,37	0	2,02	0,5	0,43
A3070312	5,97	4,35	1,5	3,16	-0,3	0,43
B1070312	8,06	7,5	4,63	-	9	-
B2070312	1,28	1,35	0	-	0,2	-
B3070312	17,5	18,7	15,22	-	0,7	-
C1070312	8,55	1,04	0	-	-0,9	-
C2070312	37,65	37,65	24,4	-	1,2	-
C3070312	9,44	9,44	4,18	-	0,4	-
B1070312WH	-	-	-	0,24	-1,5	0
B2070312WH	-	-	-	1,61	-0,9	0
B3070312WH	-	-	-	0,68	-0,1	0,274
C1070312WH	-	-	-	0,5	-1,9	0
C2070312WH	-	-	-	6,43	-0,7	0,229
C3070312WH	-	-	-	3,16	0,7	-

Tabelle 53: Berechneter Verteilungskoeffizient von Ni auf Hand von mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-UNI	RFA-CRB
A1070312	1,6	0,1	-	1,6
A2070312	1,5	0,1	-	2,5
A3070312	3,6	0,3	-	3,7
B1070312	2,1	0,5	-	-
B2070312	0,6	0,1	-	-
B3070312	2,8	0,4	1,6	-
C1070312	7,4	0,4	3,2	-
C2070312	2,3	0,6	-	-
C3070312	1	0,2	-	-
B1070312WH	-	-	-	0,4
B2070312WH	-	-	-	1,2
B3070312WH	-	-	-	0
C1070312WH	-	-	-	3,6
C2070312WH	-	-	-	1,9
C3070312WH	-	-	-	0,4

Tabelle 54: Verteilungskoeffizient von Pb berechnet für mehreren analytischen Methoden der Schlacke im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-UNI	RFA-CRB
A1070312	0,4	0,6	-	0
A2070312	0,4	0,6	-	0
A3070312	0,8	0,9	-	1,4
B1070312	0,5	0,6	-	-
B2070312	0,4	0,6	-	-
B3070312	1,3	1,5	-	-
C1070312	0,4	0,4	-	-
C2070312	1,6	2	-	-
C3070312	2,1	2,4	-	-
B1070312WH	-	-	-	0
B2070312WH	-	-	-	1
B3070312WH	-	-	-	1,1
C1070312WH	-	-	-	0
C2070312WH	-	-	-	1,8
C3070312WH	-	-	-	1,9

Tabelle 55: Verteilungskoeffizient von Sn berechnet für mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-UNI	RFA-CRB
A1070312	79,5	-	-	74,4
A2070312	236,8	-	-	89,5
A3070312	816,7	-	-	600
B1070312	245,5	-	-	-
B2070312	625	-	-	-
B3070312	2.466,7	-	4.533,3	-
C1070312	365,5	-	386,2	-
C2070312	1.825	-	-	-
C3070312	7.222,2	-	-	-
B1070312WH	-	-	-	42,5
B2070312WH	-	-	-	6.444,4
B3070312WH	-	-	-	1.444,4
C1070312WH	-	-	-	273,9
C2070312WH	-	-	-	2.266,7
C3070312WH	-	-	-	1.888,9

Tabelle 56: Verteilungskoeffizient von As berechnet für mehreren analytischen Methoden im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

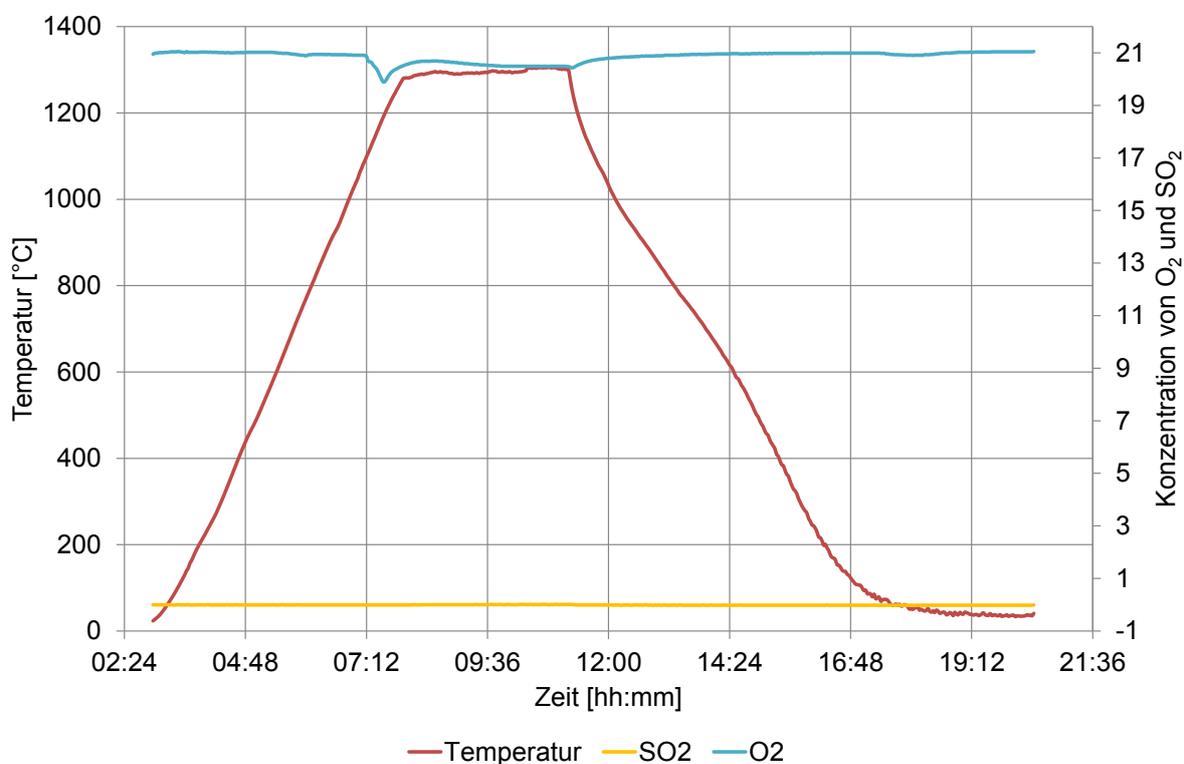
Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-UNI	RFA-CRB
A1070312	400	-	-	475
A2070312	950	-	-	1.350
A3070312	1.250	-	-	1.550
B1070312	633,3	-	-	-
B2070312	1.050	-	-	-
B3070312	1.900	-	2.350	-
C1070312	825	-	597,5	-
C2070312	1.600	-	-	-
C3070312	2.444,4	-	-	-
B1070312WH	-	-	-	2.333,3
B2070312WH	-	-	-	2.111,1
B3070312WH	-	-	-	314,3
C1070312WH	-	-	-	2.555,6
C2070312WH	-	-	-	1.888,9
C3070312WH	-	-	-	2.111,1

Tabelle 57: Verteilungskoeffizient von Sb berechnet für mehrere analytische Methoden der Schlacke

Experimente- Nummer	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-UNI	RFA-CRB
A1070312	4,7	-	-	0
A2070312	12,8	-	-	0
A3070312	26,5	-	-	0
B1070312	62,2	-	-	-
B2070312	360	-	-	-
B3070312	118,2	-	244,1	-
C1070312	4,9	-	24,3	-
C2070312	2.777,8	-	-	-
C3070312	1.666,7	-	-	-
B1070312WH	-	-	-	0
B2070312WH	-	-	-	6.111,1
B3070312WH	-	-	-	4.444,4
C1070312WH	-	-	-	0
C2070312WH	-	-	-	8.444,4
C3070312WH	-	-	-	3.444,4

Tabelle 58: Relative Verteilung der Elemente in Metall % im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

Experimentennummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1070312	69,6	119,2	8,6	2,5	34,4
A2070312	117,2	117,2	4,4	1,3	16,2
A3070312	123,5	102,5	2,9	1,4	21,6
B1070312	76,6	119,1	4,9	1,8	14,8
B2070312	130,9	119,1	1,9	1,3	2,1
B3070312	118,5	107,8	0,7	0,7	9,6
C1070312	74,5	119,5	6,4	2,5	24,5
C2070312	108,8	106,1	0,9	0,6	0,4
C3070312	145,5	73,5	0,2	0,6	0,4
B1070312WH	101,3	104,2	8,9	0,6	40,4
B2070312WH	115,7	100,7	0,2	0,6	0,4
B3070312WH	128,1	87,8	0,2	4,7	0,4
C1070312WH	76,3	110,4	5,2	0,6	28,3
C2070312WH	115,9	97,6	0,7	0,6	0,4
C3070312WH	113,6	72,2	0,2	0,6	0,4

Abbildung 170: Abgas-Analytik und Temperaturmessung im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$  für Schlackenzusammensetzung C3070312

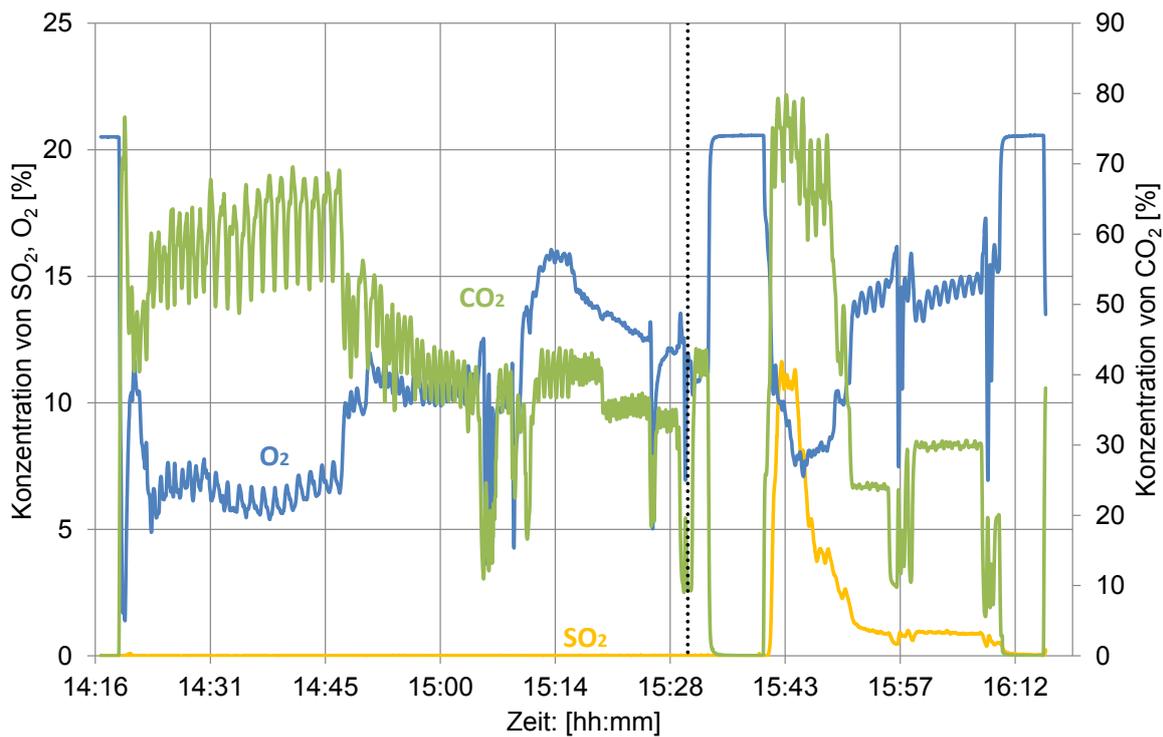


Abbildung 171: Abgasmessung bei TBRC-Versuch 5

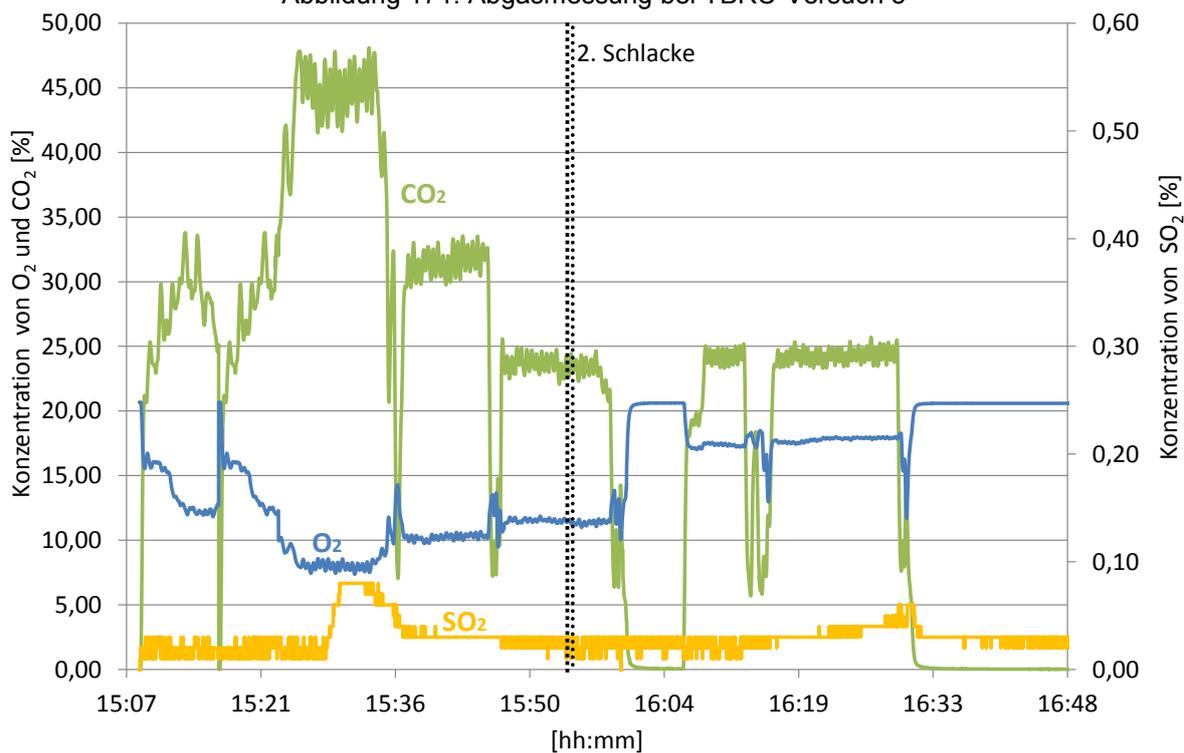


Abbildung 172: Abgasmessung bei TBRC-Versuch 4

Tabelle 59: Einfluss des SM Verhältnisses, konstanten [O]Cu, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> Verhältnis von 0,3 und Variation des CaO/SO<sub>3</sub> Verhältnisses im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Nummer	Experimente- Nummer	Eiggestellt vor dem Experiment		Gemessene Gehalt nach Experiment		SM %	Gewichtsverluste Input – Output [g]	[O]Cu %
		CaO/ SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/ SO <sub>3</sub>	CaO/SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>			
1	N1070912	0,44	0,30	0,48	0,26	5	2,1	1,166
2	N2070912	0,49	0,30	0,47	0,28	5	1,9	1,093
3	N3070912	0,44	0,30	0,48	0,26	15	5,8	1,123
4	N4070912	0,49	0,30	0,49	0,27	15	5,8	1,042
5	N5070912	0,44	0,30	0,35	0,37	10	1,8	1,118
6	N6070912	0,49	0,30	0,35	0,37	10	1,6	1,196
7	N7070912	0,47	0,30	0,48	0,27	5	2,1	1,065
8	N8070912	0,47	0,30	0,35	0,36	15	2,8	1,08
9	N9070912	0,47	0,30	0,48	0,27	10	4	1,076
10	N10070912	0,47	0,30	0,47	0,28	10	4,1	1,098
11	N11070912	0,47	0,30	0,48	0,28	10	4	1,096

Tabelle 60: Relative Konzentrationen der Elemente in Metall %, bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten [O]Cu, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> Verhältnis von 0,3 und Variation des CaO/SO<sub>3</sub> im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1070912	0,494	0,131	0,0079	0,0015	0,028
N2070912	0,484	0,145	0,0089	8,00E-04	0,019
N3070912	0,486	0,125	0,0059	0,001	0,022
N4070912	0,54	0,16	0,0065	7,00E-04	0,015
N5070912	0,51	0,14	0,0078	0,0011	0,026
N6070912	0,487	0,145	0,0028	0,0011	0,018
N7070912	0,481	0,153	0,012	0,0011	0,025
N8070912	0,52	0,138	0,0052	8,00E-04	0,02
N9070912	0,435	0,144	0,0066	9,00E-04	0,021
N10070912	0,438	0,133	0,0072	9,00E-04	0,018
N11070912	0,417	0,141	0,0089	0,001	0,021

Tabelle 61: VK der Elemente, bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten [O]Cu, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> Verhältnis von 0,3 und Variation des CaO/SO<sub>3</sub> im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1070912	1,0	1,6	70,9	126,7	0,0
N2070912	3,3	1,4	89,9	212,5	20,5
N3070912	0,4	1,2	27,1	50,0	9,5
N4070912	0,4	0,0	35,4	85,7	9,3
N5070912	1,2	1,1	66,7	136,4	0,0
N6070912	2,2	0,0	225,0	127,3	8,9
N7070912	2,9	1,4	66,7	163,6	14,8
N8070912	0,8	0,0	65,4	112,5	0,0
N9070912	1,8	1,2	72,7	100,0	14,3
N10070912	1,4	0,0	45,8	100,0	0,0
N11070912	1,4	3,0	44,9	90,0	9,0

Tabelle 62: RV der Elemente in Metall % bei der Untersuchung des Einflusses von SM, konstanten [O]Cu, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> Verhältnis von 0,3 und Variation des CaO/SO<sub>3</sub> im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1070912	114,8	78,1	16,9	9,8	60,1
N2070912	112,3	86,4	19,1	5,2	40,7
N3070912	112,4	74,2	12,6	6,5	47
N4070912	125,2	95,3	13,9	4,6	32,1
N5070912	121,5	85,6	17,2	7,4	57,2
N6070912	112,8	86,2	6	7,2	38,5
N7070912	111,5	91,1	25,7	7,2	53,5
N8070912	120,5	82,1	11,1	5,2	42,8
N9070912	100,8	85,6	14,1	5,9	44,9
N10070912	101,4	79,1	15,4	5,9	38,5
N11070912	96,9	84,1	19,1	6,6	45

### 14.3.4 Modellableitungen im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

Tabelle 63: Einflussfaktoren auf die Gewichtsverluste in CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO Schlackensystem

Faktor	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,717	0,270
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,479	0,319
O[Cu]	-0,365	0,239
R <sup>2</sup>	0,928	
Q <sup>2</sup>	0,876	
Validität	0,549	
Reliabilität	0,956	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	2,691	
CaSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,019	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,043	
O[Cu]	-0,393	

Tabelle 64: Effekte die den gelösten Schwefelgehalt im Kupfer beeinflussen

Faktor	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0039	0,0030
Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	-0,0030	0,0021
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,0027	0,0027
R <sup>2</sup>	0,549	
Q <sup>2</sup>	0,452	
Validität	0,895	
Reliabilität	0,410	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,0229	
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,0067	
Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	-0,0296	
O[Cu]	-0,0042	

Tabelle 65: Einflussfaktoren auf die Kupferkonzentration in der Schlacke im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Faktor	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	6,836	3,007
CaO/SO <sub>3</sub>	6,744	3,782
Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	1,674	3,135
R <sup>2</sup>	0,945	
Q <sup>2</sup>	0,865	
Validität	0,817	
Reliabilität	0,932	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	-19,838	
CaO/SO <sub>3</sub>	16,860	
Na <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub>	16,744	
O[Cu]	7,375	

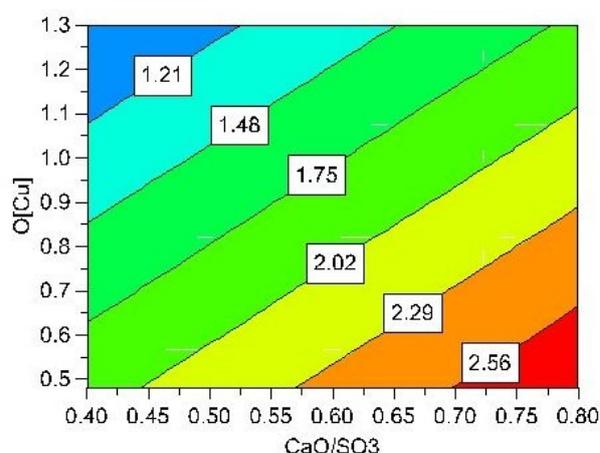
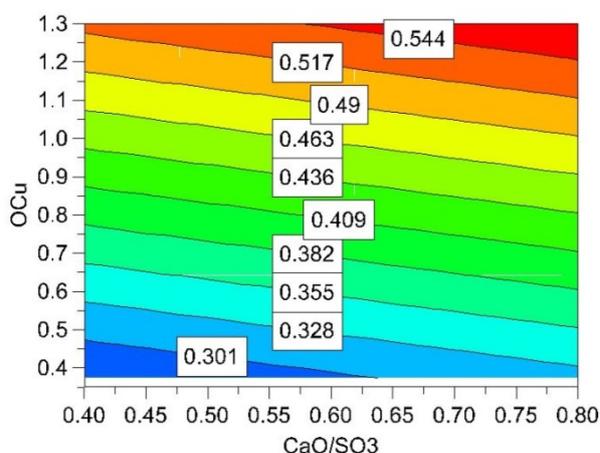


Abbildung 173: **Konzentration** des Nickels abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4  
 Abbildung 174: **VK** des Nickels abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4

Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,4422 %**

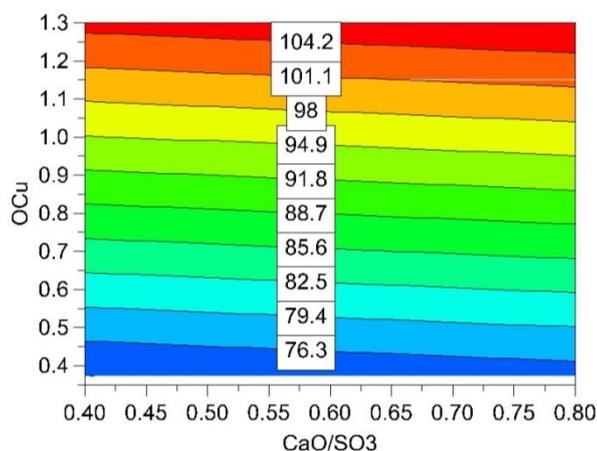
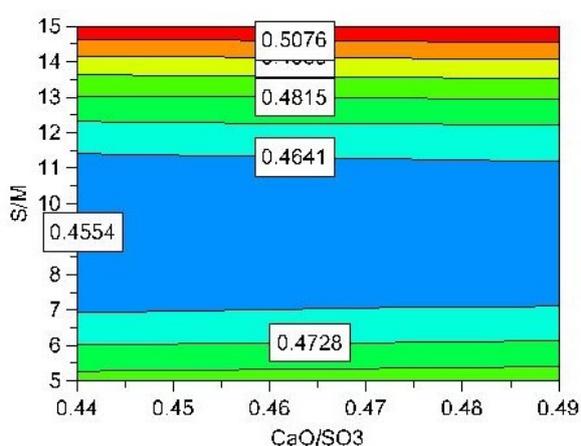
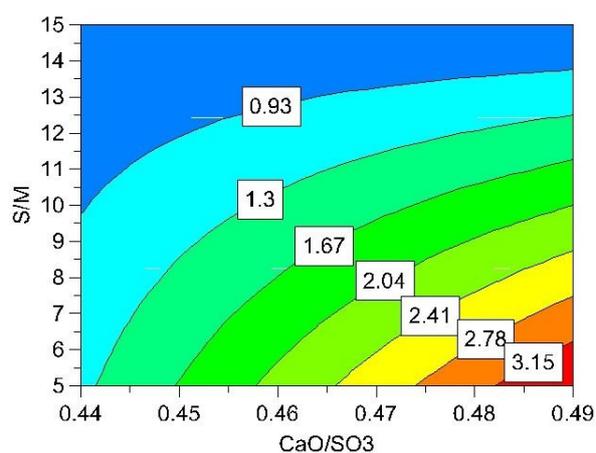


Abbildung 175: **RV** des Nickels abhängig von eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,4

Tabelle 66: Effekte und ihre Wirkung auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KNi	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	0,250	0,077
CaO/SO <sub>3</sub>	0,045	0,065
R <sup>2</sup>	0,877	
Q <sup>2</sup>	0,751	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,128	
CaO/SO <sub>3</sub>	0,113	
O[Cu]	0,270	
VKNi	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-1,052	3,083
CaO/SO <sub>3</sub>	0,854	2,896
R <sup>2</sup>	0,078	
Q <sup>2</sup>	0,000	
Validität	0,477	
Reliabilität	0,970	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	1,648	
CaO/SO <sub>3</sub>	2,136	
O[Cu]	-1,200	
RVNi	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	31,961	12,900
CaO/SO <sub>3</sub>	1,811	10,940
R <sup>2</sup>	0,777	
Q <sup>2</sup>	0,596	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	58,487	
CaO/SO <sub>3</sub>	4,527	
O[Cu]	34,481	

Abbildung 176: Einfluss des eingestellten S/M und CaO/SO<sub>3</sub> auf die **Konzentration** des Nickels, bei konstanten [O]Cu von zirka 1 % und konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3Abbildung 177: Einfluss des eingestellten S/M und CaO/SO<sub>3</sub> auf den **Verteilungskoeffizienten** des Nickels, bei [O]Cu von zirka 1,0 % und konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,4422 %**

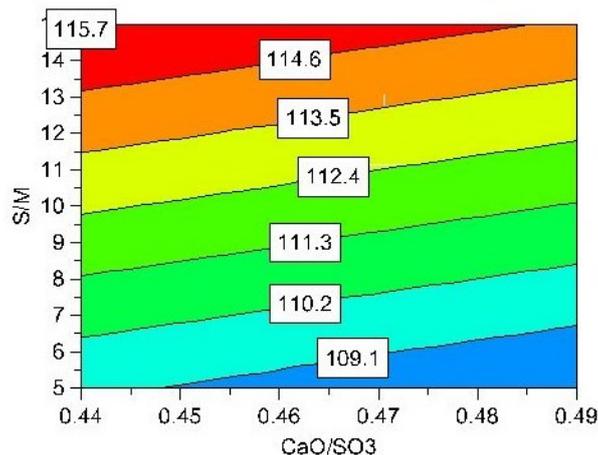


Abbildung 178: Einfluss des eingestellten S/M und CaO/SO<sub>3</sub> auf die **relative Verteilung** des Nickels, bei konstanten [O]Cu von zirka 1 % und konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3

Tabelle 67: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem CaSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaO

KNi	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M·S/M	0,087	0,095
S/M	0,029	0,064
CaO/SO <sub>3</sub>	0,001	0,064
R <sup>2</sup>		0,453
Q <sup>2</sup>		0,094
Validität		0,372
Reliabilität		0,909
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		0,589
CaO/SO <sub>3</sub>		0,029
S/M		-0,032
S/M·S/M		0,002
VKNi	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-1,789	0,532
CaO/SO <sub>3</sub> ·S/M	-1,158	0,645
CaO/SO <sub>3</sub>	1,124	0,525
R <sup>2</sup>		0,942
Q <sup>2</sup>		0,738
Validität		0,790
Reliabilität		0,941
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		-28,723
CaO/SO <sub>3</sub>		68,792
S/M		1,975
CaO/SO <sub>3</sub> ·S/M		-4,632
RVNi	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	6,500	18,172
CaO/SO <sub>3</sub>	-1,312	18,009
R <sup>2</sup>		0,081
Q <sup>2</sup>		0,000
Validität		0,236
Reliabilität		0,926
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		117,588
CaO/SO <sub>3</sub>		-26,238
S/M		0,650

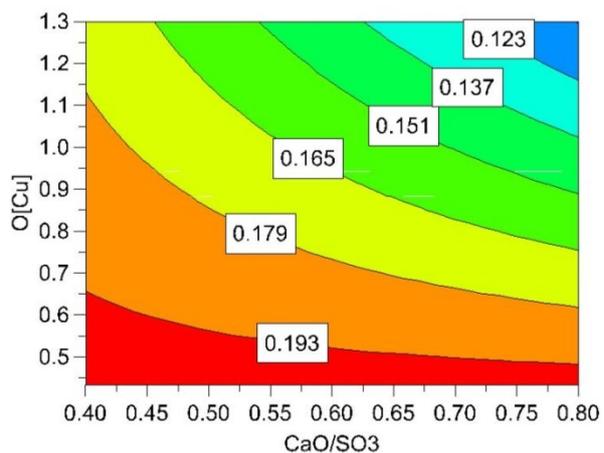


Abbildung 179: **Konzentration** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

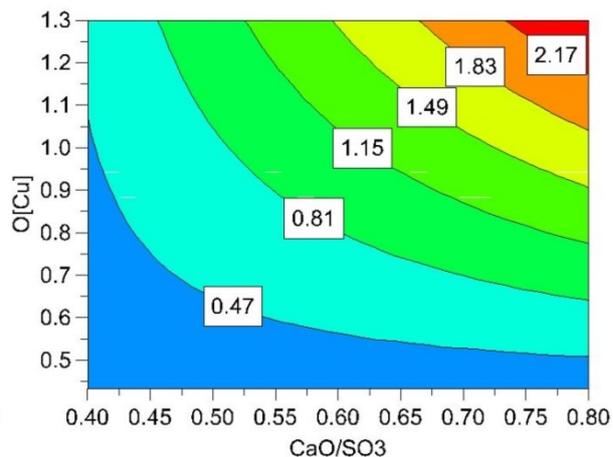


Abbildung 180: **VK** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

Pb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,1753 %**

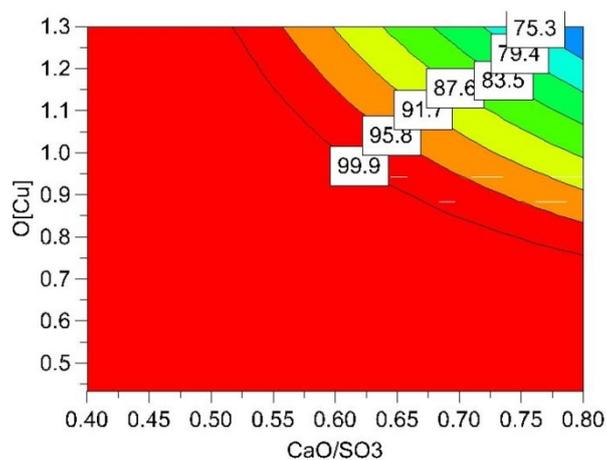


Abbildung 181: **RV** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

Tabelle 68: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KPb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,068	0,030
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	-0,034	0,042
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,030	0,026
R <sup>2</sup>	0,739	
Q <sup>2</sup>	0,541	
Validität	0,871	
Reliabilität	0,739	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,182	
CaO/SO <sub>3</sub>	0,077	
O[Cu]	0,045	
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	-0,185	
VKPb	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1,443	0,536
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	0,998	0,759
CaO/SO <sub>3</sub>	0,878	0,503
R <sup>2</sup>	0,823	
Q <sup>2</sup>	0,721	
Validität	0,812	
Reliabilität	0,898	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	1,169	
CaO/SO <sub>3</sub>	-2,497	
O[Cu]	-1,998	
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	5,694	
RVPb	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-31,295	17,022
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	-22,078	24,105
CaO/SO <sub>3</sub>	-17,988	15,057
R <sup>2</sup>	0,685	
Q <sup>2</sup>	0,519	
Validität	0,843	
Reliabilität	0,759	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	97,272	
CaO/SO <sub>3</sub>	53,193	
O[Cu]	42,458	
O[Cu]·CaO/SO <sub>3</sub>	-119,096	

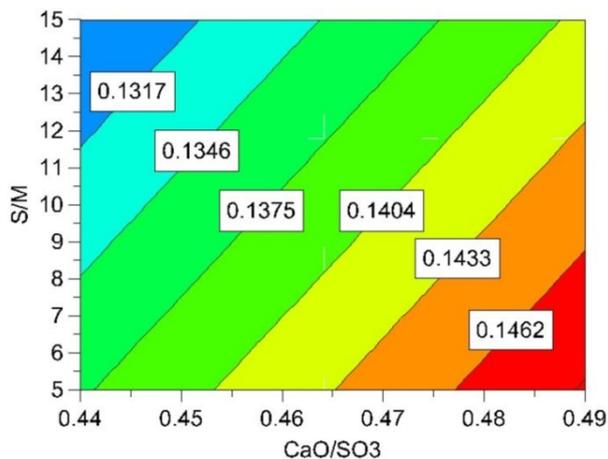


Abbildung 182 Einfluss des eingestellten S/M und  $\text{CaO/SO}_3$  auf die **Konzentration** des Bleis, bei konstanten  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,3

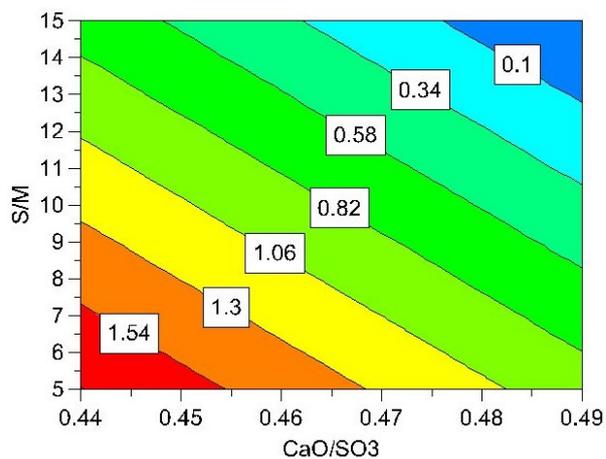


Abbildung 183: Einfluss des eingestellten S/M und  $\text{CaO/SO}_3$  auf den **Verteilungskoeffizienten** des Bleis, bei konstanten  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,3

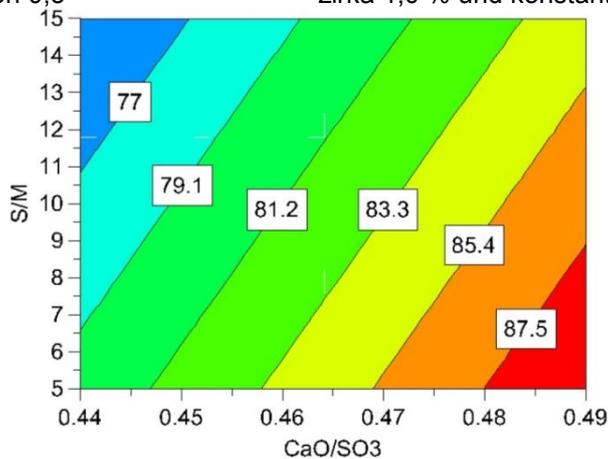


Abbildung 184: Einfluss des eingestellten S/M und  $\text{CaO/SO}_3$  auf die **relative Verteilung** des Bleis, bei konstanten  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer von zirka 1,0 % und konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,3

Tabelle 69: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KPb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	0,012	0,013
S/M	-0,008	0,013
R <sup>2</sup>	0,554	
Q <sup>2</sup>	0,329	
Validität	0,829	
Reliabilität	0,504	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,034	
CaO/SO <sub>3</sub>	0,243	
S/M	-0,001	
VKPb	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-1,067	0,895
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,857	0,888
R <sup>2</sup>	0,653	
Q <sup>2</sup>	0,318	
Validität	0,985	
Reliabilität	-0,200	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	9,861	
CaO/SO <sub>3</sub>	-17,139	
S/M	-0,107	
RVPb	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	9,546	8,372
S/M	-4,937	7,656
R <sup>2</sup>	0,676	
Q <sup>2</sup>	0,509	
Validität	0,854	
Reliabilität	0,565	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-1,659	
CaO/SO <sub>3</sub>	190,926	
S/M	-0,494	

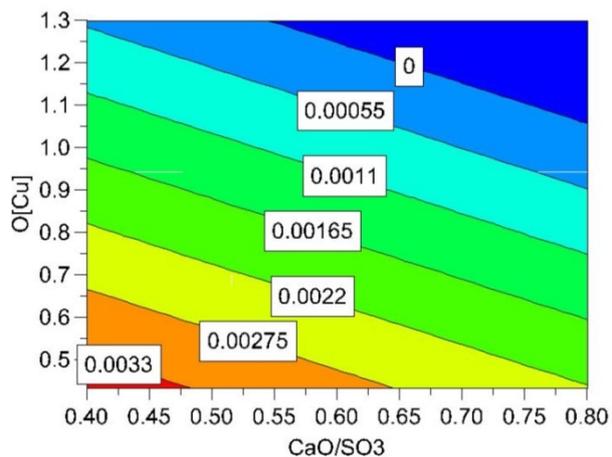


Abbildung 185: Konzentration von Sn bei eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4 und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer

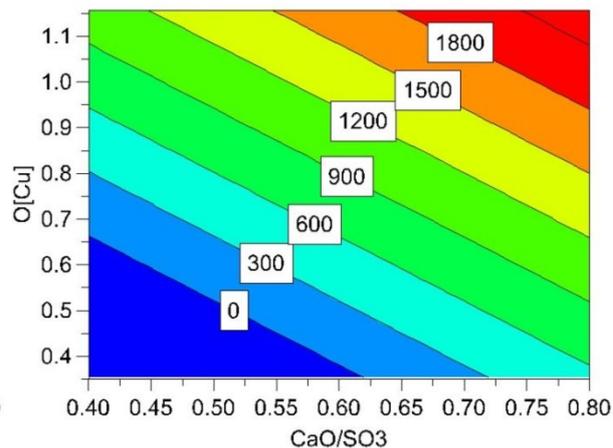


Abbildung 186: Verteilungskoeffizient von Sn beim eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4 und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0462 %**

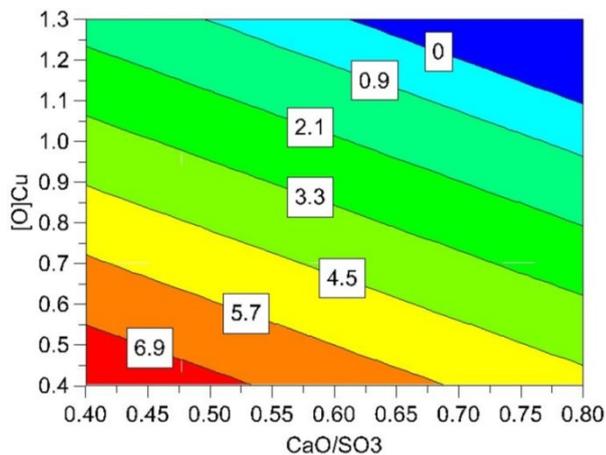
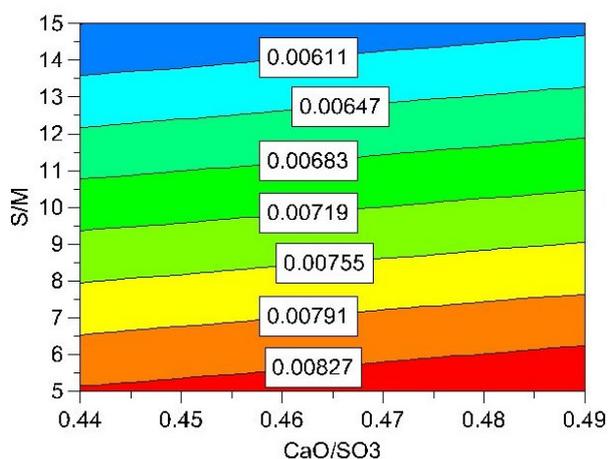
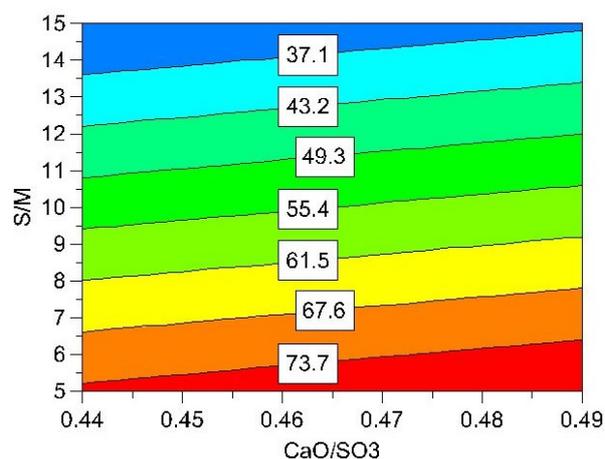


Abbildung 187: Relative Verteilung von Sn beim eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4 und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  im Kupfer

Tabelle 70: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KSn	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0033	0,0012
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,0014	0,0011
R <sup>2</sup>	0,765	
Q <sup>2</sup>	0,650	
Validität	0,576	
Reliabilität	0,983	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0065	
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,0034	
O[Cu]	-0,0036	
KVSn	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1.779,443	785,007
CaO/SO <sub>3</sub>	1.207,463	762,903
R <sup>2</sup>	0,767	
Q <sup>2</sup>	0,611	
Validität	0,852	
Reliabilität	0,817	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-2.627,482	
CaO/SO <sub>3</sub>	3.018,658	
O[Cu]	2.141,327	
RVSn	Effekte	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-7,294	2,762
CaO/SO <sub>3</sub>	-3,114	2,453
R <sup>2</sup>	0,765	
Q <sup>2</sup>	0,650	
Validität	0,566	
Reliabilität	0,984	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	14,554	
CaO/SO <sub>3</sub>	-7,784	
O[Cu]	-7,869	

Abbildung 188: **Konzentration** von Sn beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %Abbildung 189: **Verteilungskoeffizient** von Sn beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub> und S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %

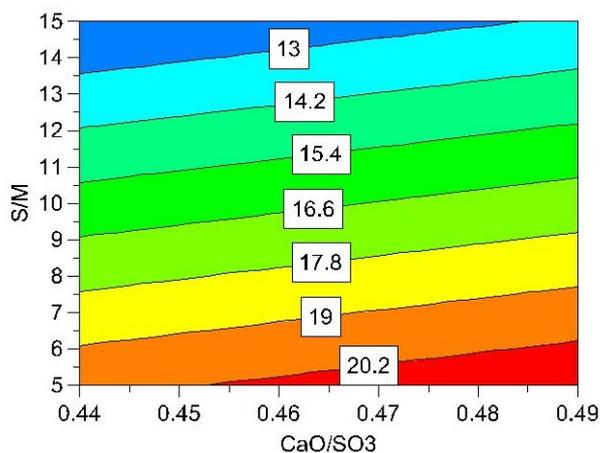


Abbildung 190: Relative Verteilung von Sn beim eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und  $\text{S}/\text{M}$  Verhältnis, konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,3 und möglichst konstanten  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 1,0 %

Tabelle 71: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

KSn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-0,0026	0,0015
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	0,0003	0,0014
$R^2$	0,802	
$Q^2$	0,626	
Validität	0,794	
Reliabilität	0,873	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0071	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	0,0056	
S/M	-0,0003	
VKSn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-43,624	27,902
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	5,171	27,170
$R^2$	0,715	
$Q^2$	0,510	
Validität	0,936	
Reliabilität	0,402	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	50,953	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	103,427	
S/M	-4,362	
RVSn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-8,033	5,553
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	1,300	5,965
$R^2$	0,631	
$Q^2$	0,535	
Validität	0,818	
Reliabilität	0,614	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	12,453	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	26,000	
S/M	-0,803	

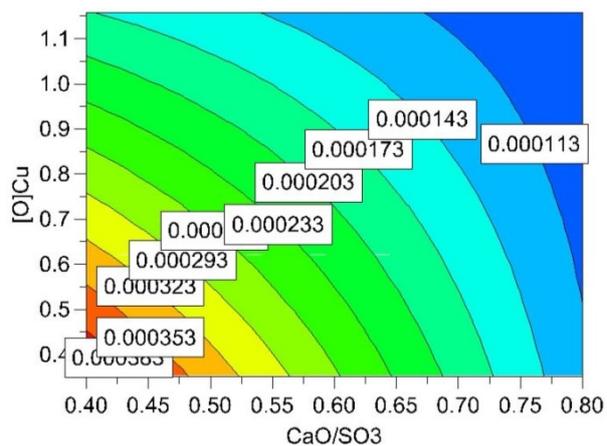


Abbildung 191: **Konzentration** von As abhängig von eingestellten  $\text{CaO/SO}_3$ , gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  und konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,4

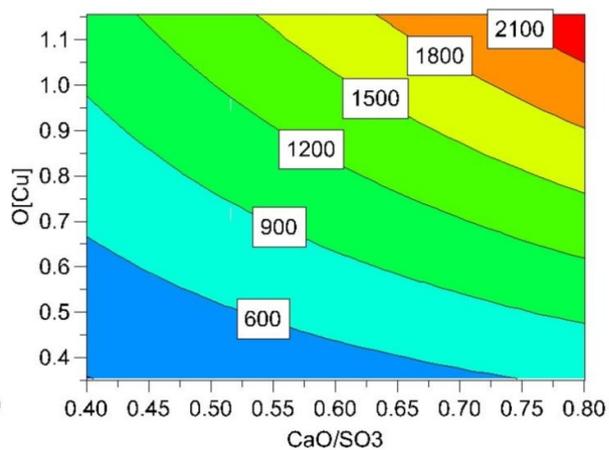


Abbildung 192: **Verteilungskoeffizient** von As abhängig von eingestellten  $\text{CaO/SO}_3$ , gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  und konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,4

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0166 %**

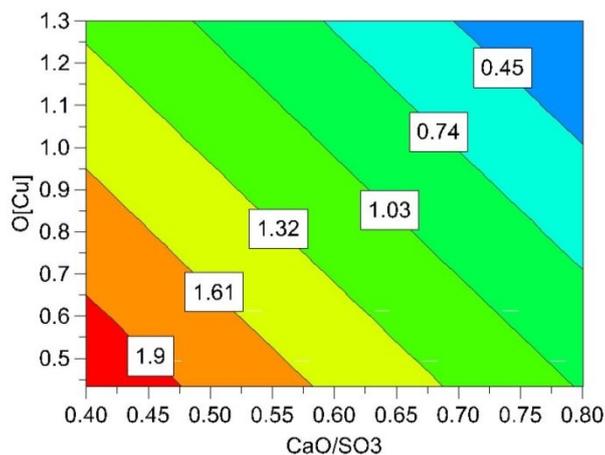
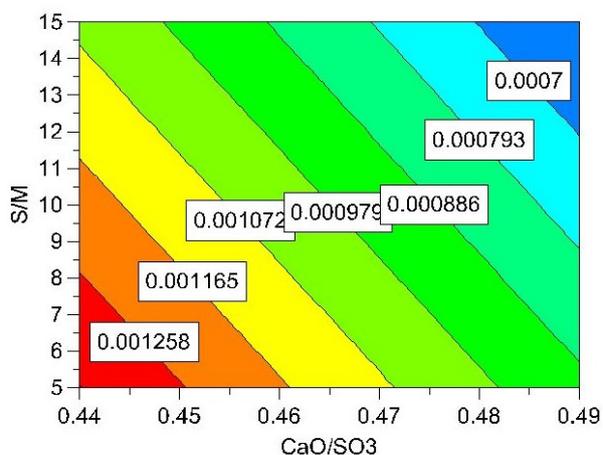
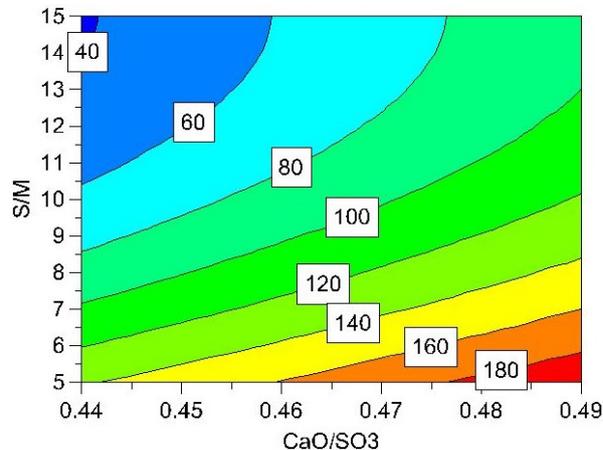


Abbildung 193: **Relative Verteilung** von As abhängig von eingestellten  $\text{CaO/SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/SO}_3$  von 0,4

Tabelle 72: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,00016	0,00008
O[Cu]	-0,00012	0,00009
CaO/SO <sub>3</sub> O[Cu]	0,00010	0,00011
R <sup>2</sup>	0,856	
Q <sup>2</sup>	0,537	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,00090	
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,00095	
O[Cu]	-0,00055	
CaO/SO <sub>3</sub> O[Cu]	0,00063	
VKAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1.374,09	134,47
CaO/SO <sub>3</sub>	921,38	145,09
CaO/SO <sub>3</sub> O[Cu]	465,52	173,19
R <sup>2</sup>	0,995	
Q <sup>2</sup>	0,952	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-3,547	
CaO/SO <sub>3</sub>	-108,717	
O[Cu]	-151,511	
CaO/SO <sub>3</sub> O[Cu]	2.800,935	
RVAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	-1,102	0,521
O[Cu]	-0,905	0,678
R <sup>2</sup>	0,785	
Q <sup>2</sup>	0,685	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	3,638	
CaO/SO <sub>3</sub>	-2,756	
O[Cu]	-0,976	

Abbildung 194: **Konzentration** von As beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %Abbildung 195: **Verteilungskoeffizient** von As beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1,0 %

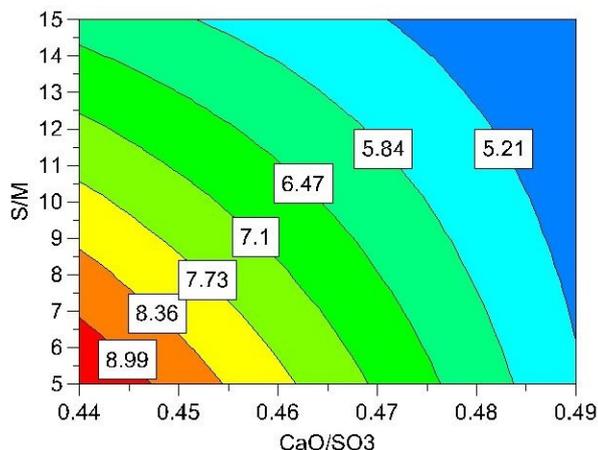


Abbildung 196: **Relative Verteilung** von As beim eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$ , S/M Verhältnis, konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,3 und möglichst konstanten  $[\text{O}]\text{Cu}$  von 1,0 %

Tabelle 73: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

KAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-0,00045	0,00020
S/M	-0,00030	0,00018
$R^2$	0,864	
$Q^2$	0,727	
Validität	0,650	
Reliabilität	0,934	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,00543	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-0,00892	
S/M	-0,00003	
VKAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	-110,61	30,53
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	57,56	31,49
S/M · S/M	48,45	46,70
$R^2$	0,954	
$Q^2$	0,876	
Validität	0,461	
Reliabilität	0,985	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-245,974	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	1151,109	
S/M	-29,365	
S/M · S/M	0,969	
RVAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-2,981	0,758
S/M	-2,049	0,708
$\text{CaO}/\text{SO}_3$ S/M	1,332	0,859
$R^2$	0,962	
$Q^2$	0,650	
Validität	0,904	
Reliabilität	0,926	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	60,982	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-112,910	
S/M	-2,683	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$ S/M	5,329	

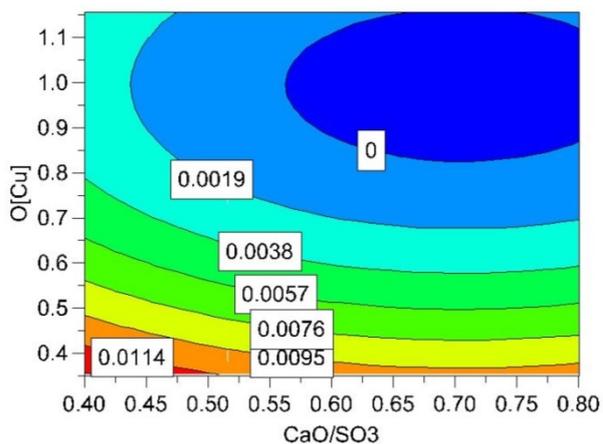


Abbildung 197: **Konzentration** des Antimons abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

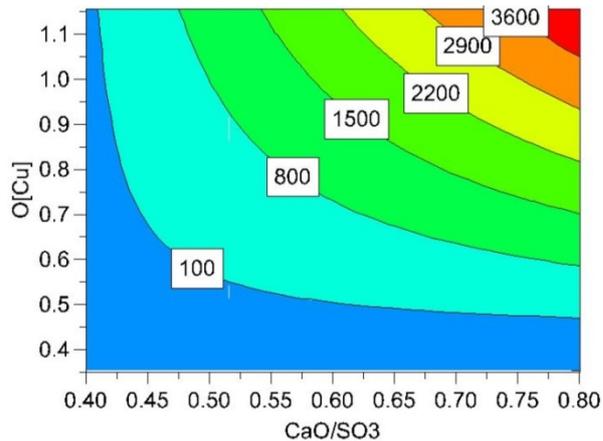


Abbildung 198: **Verteilungskoeffizienten** des Antimons abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

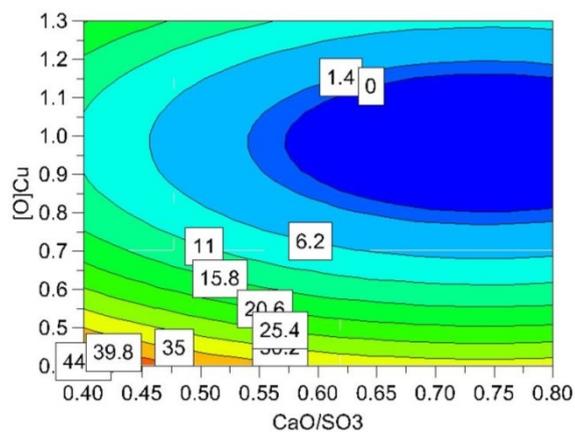


Abbildung 199: **Relative Verteilung** des Antimons abhängig von eingestellten  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  von 0,4

Tabelle 74: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{O}[\text{Cu}] \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	0,0090	0,0027
$\text{O}[\text{Cu}]$	-0,0062	0,0019
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	0,0030	0,0025
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{CaO}/\text{SO}_3$	-0,0018	0,0016
$R^2$	0,950	
$Q^2$	0,849	
Validität	0,632	
Reliabilität	0,993	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,043	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-0,052	
$\text{O}[\text{Cu}]$	-0,052	
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{CaO}/\text{SO}_3$	0,037	
$\text{O}[\text{Cu}] \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	0,026	
VKSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{O}[\text{Cu}]$	2.820,00	945,83
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	2.445,48	1.137,50
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	1.578,05	746,83
$R^2$	0,939	
$Q^2$	0,871	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	2.369,92	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-6.388,44	
$\text{O}[\text{Cu}]$	-5.729,24	
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	14.714,09	
RVSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{O}[\text{Cu}] \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	45,359	11,498
$\text{O}[\text{Cu}]$	-20,565	5,827
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	9,355	8,205
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{CaO}/\text{SO}_3$	-8,682	6,113
$R^2$	0,977	
$Q^2$	0,873	
Validität	0,687	
Reliabilität	0,994	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	163,04	
$\text{CaO}/\text{SO}_3$	-173,72	
$\text{O}[\text{Cu}]$	-207,51	
$\text{CaO}/\text{SO}_3 \cdot \text{CaO}/\text{SO}_3$	116,93	
$\text{O}[\text{Cu}] \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	105,59	

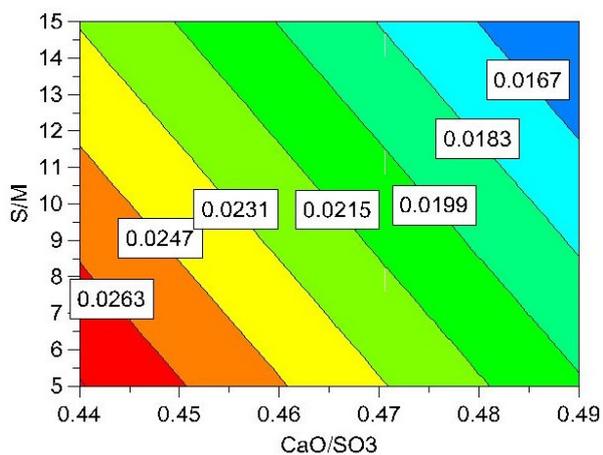


Abbildung 200: **K** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 %

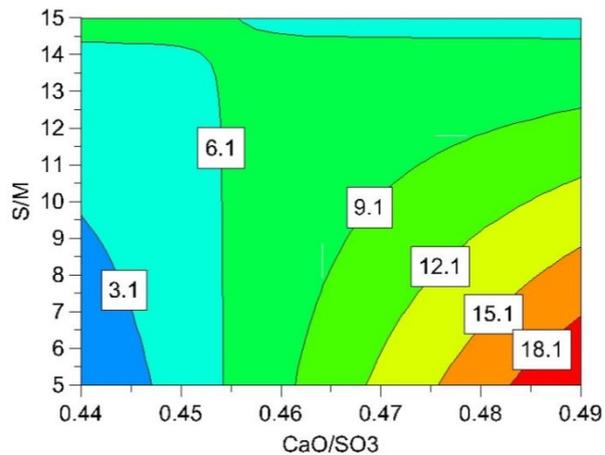


Abbildung 201: **VK** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 %

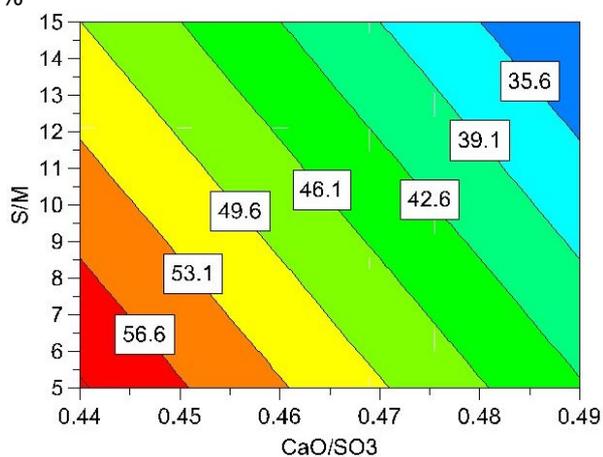


Abbildung 202: **RV** von Sb beim eingestellten CaO/SO<sub>3</sub>, S/M Verhältnis, konstanten Na<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub> von 0,3 und möglichst konstanten [O]Cu von 1 %

Tabelle 75: Effekte und ihre Signifikanz auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$ 

KSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	-0,0079	0,0027
S/M	-0,0050	0,0027
R <sup>2</sup>		0,890
Q <sup>2</sup>		0,858
Validität		0,926
Reliabilität		0,800
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		0,100
CaO/SO <sub>3</sub>		-0,158
S/M		-0,001
VKSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub> -S/M	-11,131	10,789
CaO/SO <sub>3</sub>	9,815	8,798
S/M	-5,649	8,897
R <sup>2</sup>		0,729
Q <sup>2</sup>		0,547
Validität		0,851
Reliabilität		0,710
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		-285,315
CaO/SO <sub>3</sub>		641,529
S/M		20,227
CaO/SO <sub>3</sub> -S/M		-44,522
RVSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/SO <sub>3</sub>	-17,529	5,922
S/M	-10,800	5,976
R <sup>2</sup>		0,889
Q <sup>2</sup>		0,856
Validität		0,917
Reliabilität		0,809
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		220,094
CaO/SO <sub>3</sub>		-350,571
S/M		-1,080

### 14.3.5 Schlackensystem $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Tabelle 76: Vergleich der Gewichtsunterschiede bei eingestellten und gemessenen Verhältnissen im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Experimente- Nummer	Eigestellt vor dem Experiment		Gemessen nach dem Experiment		Gewichtsverluste Input – Output g	[O]Cu %
	$\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$		
A1150312	0,89	0,28	1,22	0,74	4,3	0,3531
A2150312	0,89	0,28	1,15	0,7	4	0,8567
A3150312	0,89	0,28	1,08	0,66	4	1,1841
B1150312	0,89	1,08	0,61	2,76	3,1	0,4126
B2150312	0,89	1,08	1,14	2,11	3,3	0,9428
B3150312	0,89	1,08	1,15	1,83	3,4	1,168
C1150312	0,89	2,51	0,58	3,84	2,2	0,3548
C2150312	0,89	2,51	0,73	4,64	2,4	0,8722
C3150312	0,89	2,51	1,22	4,52	2,5	1,1757

Tabelle 77: Konzentration der Elemente im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Funkenspektrometrie in Montanwerke Brixlegg (MWB)					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1150312	0,403	0,141	0,0158	0,0085	0,0207
A2150312	0,457	0,103	0,0075	0,0033	0,0098
A3150312	0,3508	0,0497	0,0023	0,0019	0,0033
B1150312	0,4042	0,1427	0,0113	0,0044	0,0185
B2150312	0,4264	0,1084	0,0046	0,0017	0,0079
B3150312	0,3574	0,0646	5,00E-04	5,00E-04	0,0011
C1150312	0,4812	0,1545	0,0036	0,0014	0,0081
C2150312	0,4243	0,1143	0,0011	7,00E-04	0,0028
C3150312	0,3813	0,0884	3,00E-04	1,00E-04	1,00E-04

Tabelle 78: Verteilungskoeffiziente von Ni, Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Metallanalyse (MWB), Schlackenanalyse (Röntgenfluorezenzanalyse, CRB GmbH)					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1150312	2,7	6,7	29,7	18,8	0
A2150312	3,7	15,6	109,3	69,7	0
A3150312	5	37,4	491,3	78,9	0
B1150312	4,6	8,3	80,5	90,9	37,3
B2150312	3	7,7	219,6	100	69,6
B3150312	3,8	20,3	1900	160	0
C1150312	2,5	3,4	158,3	128,6	60,5
C2150312	4	7,6	963,6	242,9	260,7
C3150312	3,6	11	3266,7	900	7100

Tabelle 79: Verteilungskoeffiziente von Ni,Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

Metallanalyse (MWB), Schlackenanalyse (ICP-FLO, MWB)					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1150312	2,7	2,8	25,9	11,8	0
A2150312	3,9	8,5	113,3	45,5	15,3
A3150312	5,5	22,3	382,6	73,7	78,8
B1150312	3,8	2,3	56,6	38,6	8,1
B2150312	3,6	5,1	200	111,8	32,9
B3150312	4,6	17,2	1680	300	272,7
C1150312	2,1	1,1	150	100	13,6
C2150312	3,1	2,8	636,4	214,3	75
C3150312	8,8	11	3166,7	1600	2800

Tabelle 80: Verteilungskoeffiziente von Ni,Pb, Sn As, Sb im Schlackensystem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

Metallanalyse (MWB), Schlackenanalyse (ICP-SO, MWB)					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1150312	1,3	3,3	-	-	-
A2150312	1,4	7,6	-	-	-
A3150312	1,6	19,3	-	-	-
B1150312	1,4	6,7	-	-	-
B2150312	1,5	5	-	-	-
B3150312	2,4	15,5	-	-	-
C1150312	1,5	1,8	-	-	-
C2150312	2,1	3,7	-	-	-
C3150312	2,6	8,3	-	-	-

Tabelle 81: Relative Verteilung der Elemente ins Metall im Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Schlackensystem

Anode, Redulus gefunkt in MWB					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1150312	93	82,1	34,9	52,3	82,5
A2150312	100	62,7	17,3	21,2	40,8
A3150312	88,4	31,6	5,5	12,7	14,4
B1150312	92,9	82,7	24,9	26,9	73,4
B2150312	100	66,1	10,6	11	33
B3150312	89,9	41	1,2	3,3	4,8
C1150312	100	87,8	7,8	8,4	31,5
C2150312	100	69,6	2,5	4,5	11,7
C3150312	96	56,1	0,7	0,7	0,4

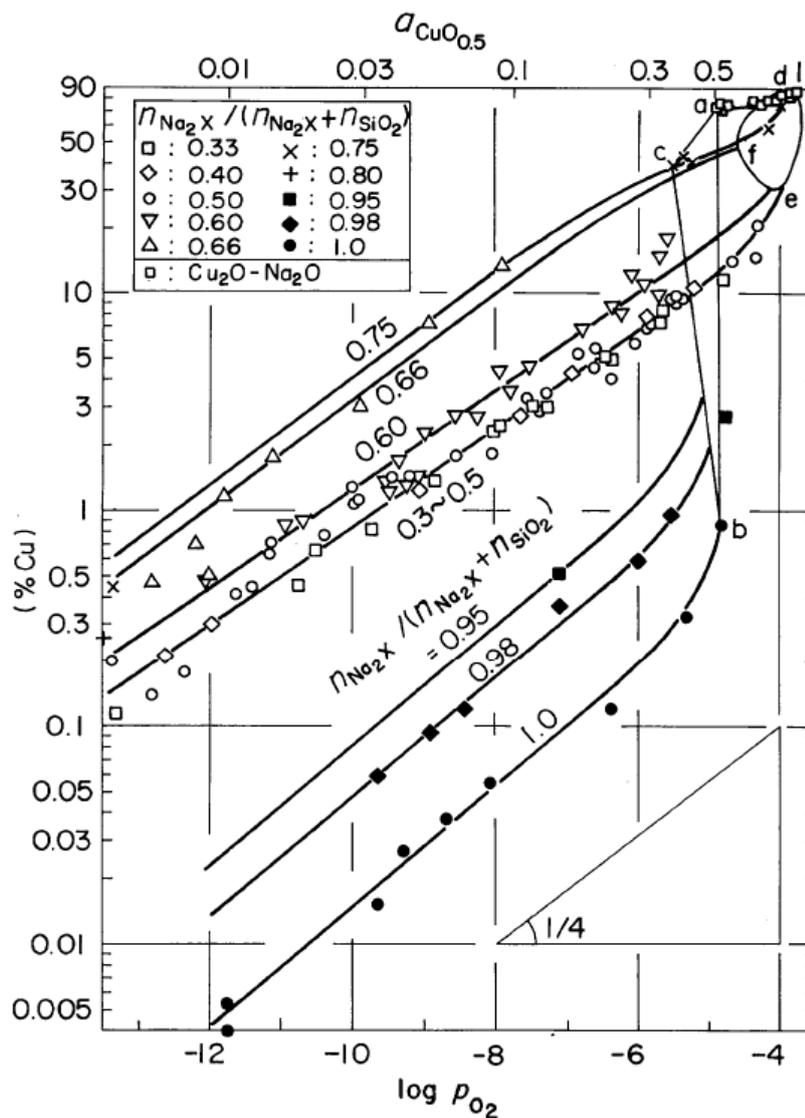


Abbildung 203: Kupferlöslichkeit in Natriumsilikatschlacke und Natriumkarbonat Schlacke bei 1523 K [34]

### 14.3.6 Modellableitungen im Schlackensystem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

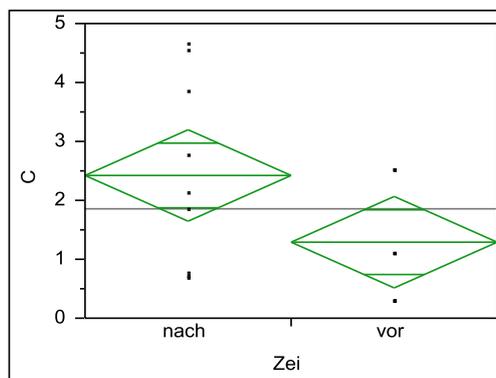
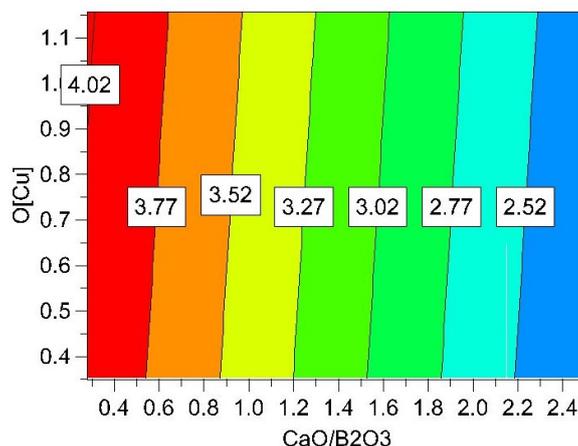


Abbildung 204: Vergleich der Mittelwerte von CB Verhältnis vor und nach dem Experiment

Tabelle 82: Varianzanalyse des CB Faktors vor und nach dem Experiment

Quelle	Freiheitsgrade	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert	Wahrsch. > F
Vor und nach dem Experiment	1	5,768672	5,76867	3,2442	0,0906
Fehler	16	28,450756	1,77817		
K. Summe	17	34,219428			

Abbildung 205: Einfluss von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und  $[\text{O}]\text{Cu}$  auf die GewichtsverlusteTabelle 83: Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 

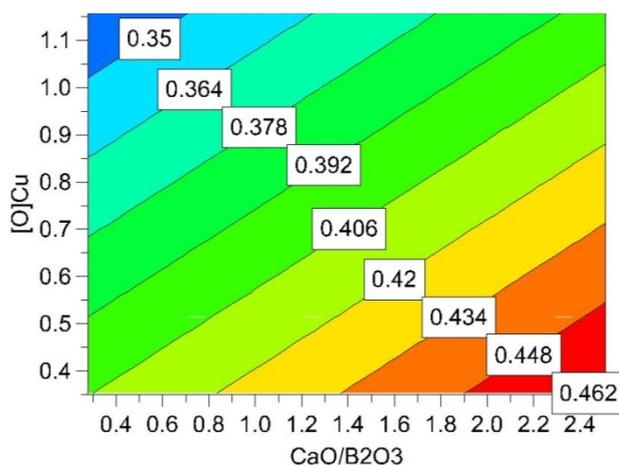
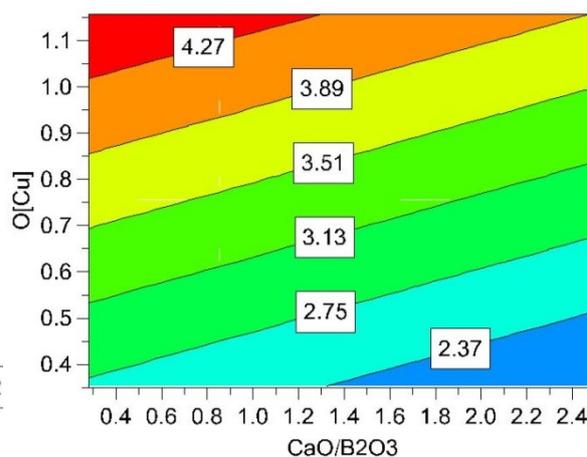
Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall $[\pm]$
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-1,694	0,387
$[\text{O}]\text{Cu}$	0,078	0,400
$R^2$		0,950
$Q^2$		0,862
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		4,148
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$		-0,760
$[\text{O}]\text{Cu}$		0,094

Tabelle 84: Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration in der Schlacke

KCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall $[\pm]$
$[\text{O}]\text{Cu}$	21,67	7,29
$[\text{O}]\text{Cu} \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	18,61	14,43
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-0,69	7,02
$R^2$		0,928
$Q^2$		0,793
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		20,763
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$		-0,308
$[\text{O}]\text{Cu}$		-56,767
$[\text{O}]\text{Cu} \cdot [\text{O}]\text{Cu}$		53,895

Tabelle 85: Einfluss der Effekten auf die relativen Kupferverluste

RKCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1,114	0,704
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	0,675
R2		0,784
Q2		0,569
Validität		-
Reliabilität		-
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		-0,7231
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0051
O[Cu]		1,3407

Abbildung 206: **Konzentration** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89Abbildung 207: **VK** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89

Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,4422 %**

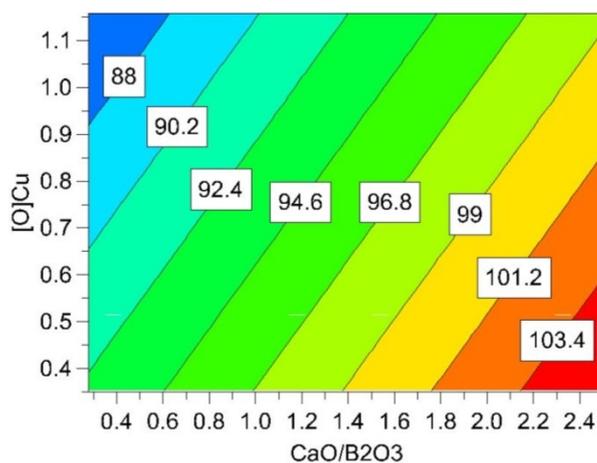
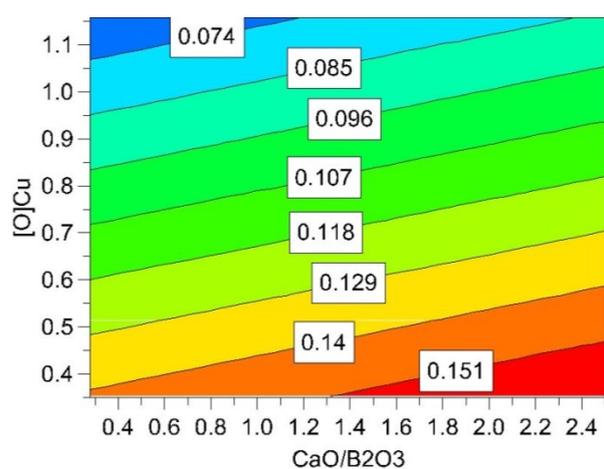
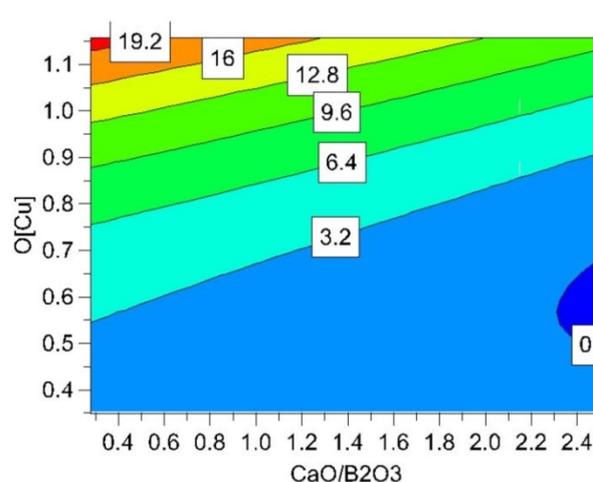
Abbildung 208: **RV** von Ni abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,89

Tabelle 86: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Nickels im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 

K Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,069	0,038
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,058	0,039
R <sup>2</sup>	0,912	
Q <sup>2</sup>	0,691	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,427	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026	
O[Cu]	-0,083	
RV Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1,955	0,757
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,720	0,668
R <sup>2</sup>	0,966	
Q <sup>2</sup>	0,881	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	1,967	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,323	
O[Cu]	2,352	
RV Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,74	7,71
O[Cu]	-6,96	7,34
R <sup>2</sup>	0,872	
Q <sup>2</sup>	0,583	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	94,095	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,713	
O[Cu]	-8,373	

Abbildung 209: **Konzentration** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89Abbildung 210: **VK** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89Pb Konzentration in Kupfer am Angang des Experiments: **0,1753 %**

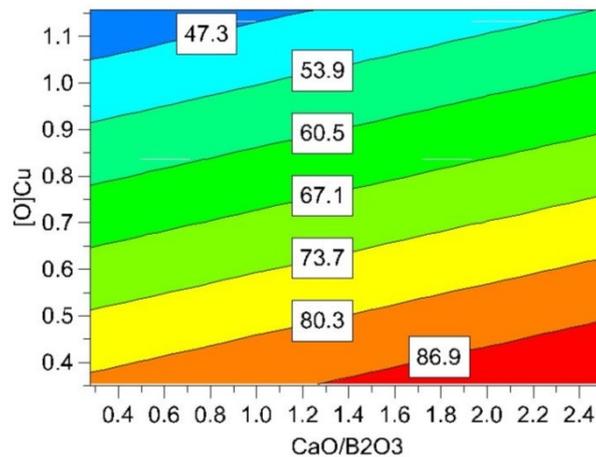


Abbildung 211: **RV** von Pb abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89

Tabelle 87: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Bleis im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

KPb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,078	0,021
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	0,021	0,020
$R^2$	0,939	
$Q^2$	0,873	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,1720	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	0,0093	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0942	
VK Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	14,590	1,419
$[\text{O}]\text{Cu} \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	11,335	3,052
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-5,907	1,363
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3 \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	-4,473	1,657
$R^2$	0,998	
$Q^2$	0,973	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	8,156	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	1,062	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-26,173	
$[\text{O}]\text{Cu} \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	32,829	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3 \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	-4,827	
RV Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-40,859	13,639
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	12,125	13,222
$R^2$	0,908	
$Q^2$	0,793	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	97,387	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	5,437	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-49,168	

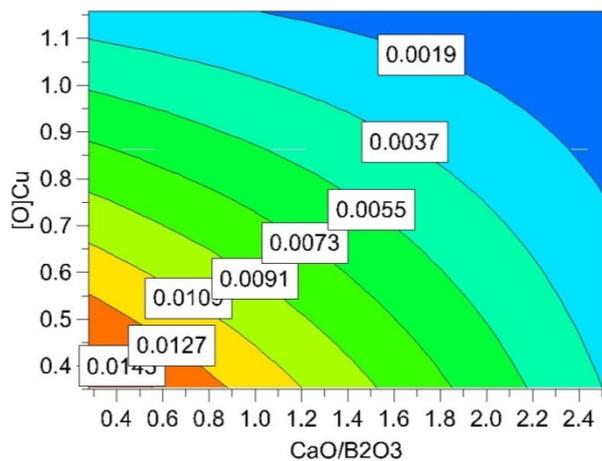


Abbildung 212: **Konzentration** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

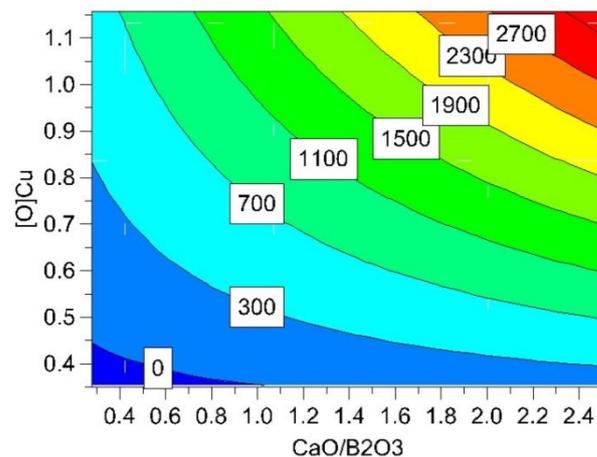


Abbildung 213: **VK** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0462 %**

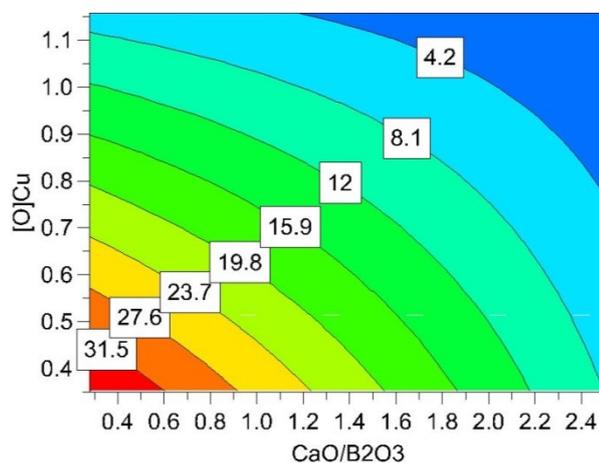


Abbildung 214: **RV** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

Tabelle 88: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Zinns im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 

KSn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0086	0,0008
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0073	0,0008
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0051	0,0009
R <sup>2</sup>	0,998	
Q <sup>2</sup>	0,992	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0240	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0075	
O[Cu]	-0,0181	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0055	

VK Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1.961,78	679,382
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.528,15	731,401
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	1.316,57	794,962
R <sup>2</sup>	0,980	
Q <sup>2</sup>	0,759	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-231,691	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-406,847	
O[Cu]	378,570	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	1.420,915	

RV Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-18,67	1,74
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-16,45	1,57
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	11,11	1,92
R <sup>2</sup>	0,998	
Q <sup>2</sup>	0,992	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	52,766	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-16,592	
O[Cu]	-39,189	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	11,986	

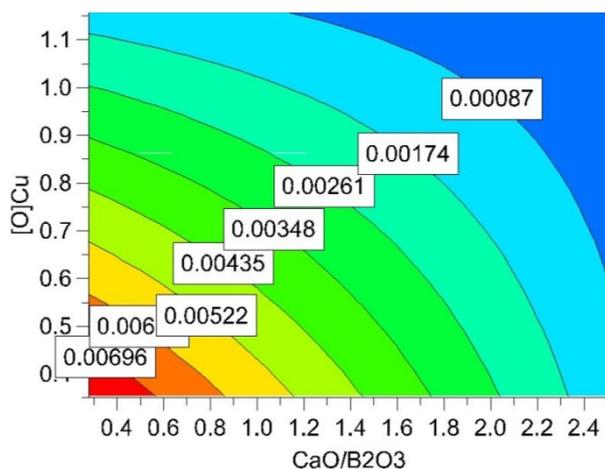


Abbildung 215: **Konzentration** von As abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89

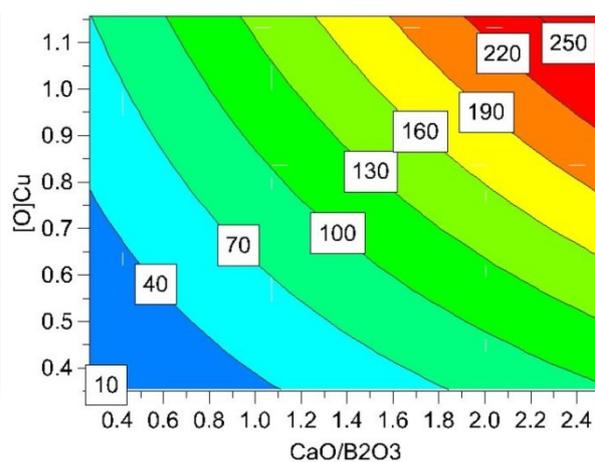


Abbildung 216: **VK** von As abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0166 %**

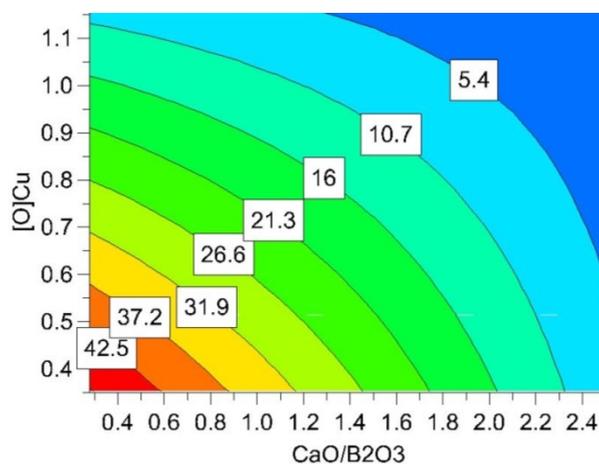


Abbildung 217: **RV** von As abhängig von **eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$**  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$  bei konstanten  $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  von 0,89

Tabelle 89: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Arsens im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 

KAs	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0039	0,0014
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0039	0,0014
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0027	0,0017
R <sup>2</sup>	0,961	
Q <sup>2</sup>	0,798	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0117	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0040	
O[Cu]	-0,0088	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0029	
VK As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150,62	20,31
O[Cu]	124,84	24,15
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	59,59	26,83
R <sup>2</sup>	0,995	
Q <sup>2</sup>	0,935	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-26,565	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,107	
O[Cu]	60,506	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	64,317	
RV As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-24,44	8,47
O[Cu]	-23,55	8,75
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	16,34	10,32
R <sup>2</sup>	0,960	
Q <sup>2</sup>	0,796	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	71,879	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-24,514	
O[Cu]	-52,945	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	17,636	

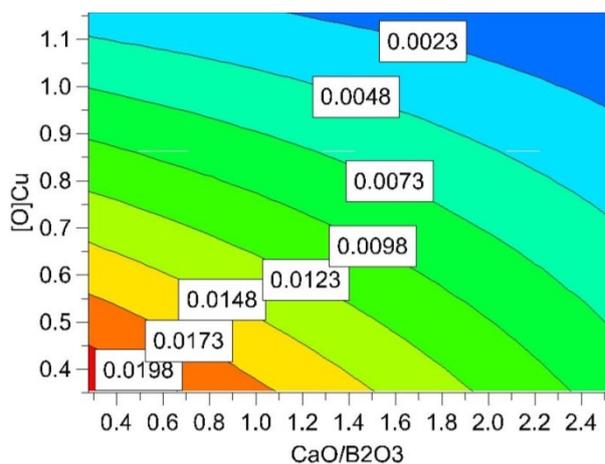


Abbildung 218 : **Konzentration** von Sb abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

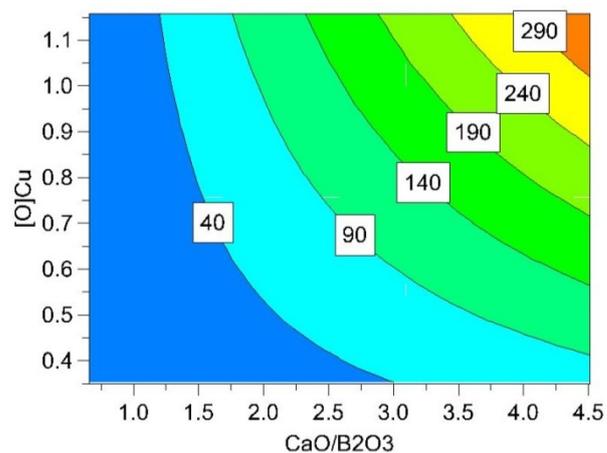


Abbildung 219 : **VK** von Sb abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

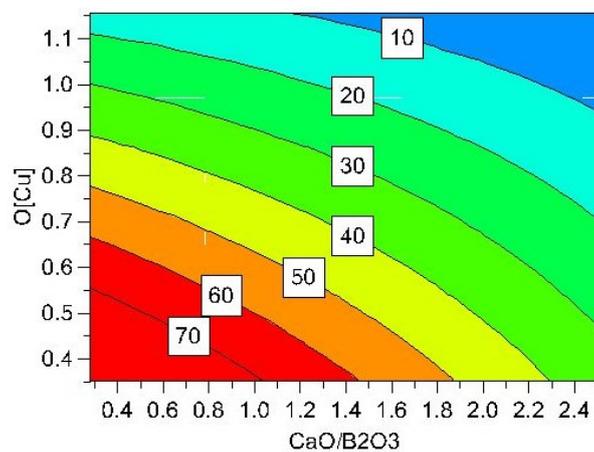


Abbildung 220: **RV** von Sb abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/B_2O_3$  von 0,89

Tabelle 90: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Antimons im Schlackensystem  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 

KSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0141	0,0033
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0082	0,0032
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0050	0,0039
R <sup>2</sup>	0,973	
Q <sup>2</sup>	0,861	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0323	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0078	
O[Cu]	-0,0244	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0054	
VK Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	216,85	55,43
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	154,64	73,23
O[Cu]	145,06	65,92
R <sup>2</sup>	0,982	
Q <sup>2</sup>	0,793	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	13,807	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-31,029	
O[Cu]	-58,246	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	166,891	
RV Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-54,86	13,49
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-33,65	13,05
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	19,68	15,90
R <sup>2</sup>	0,971	
Q <sup>2</sup>	0,849	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	128,569	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-31,415	
O[Cu]	-95,647	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	21,243	

### 14.3.7 Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

Tabelle 91: Eingestellte und gemessene CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verhältnis, Gewichtsunterschiede und gemessener Sauerstoff im Kupfer nach dem Experiment

Anzahl	Experimente- Nummer	Eigestellt vor dem Experiment	Gemessen nach dem Experiment	Gewichtsverluste Input – Output g	[O]Cu %
		CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	A1250312WH	4	-	0,5	0,3452
2	A2250312WH	4	-	0,5	1,1295
3	A3250312WH	4	-	0,5	1,3982
4	A1250312	4	8,86	1,1	0,17
5	A2250312	4	8,32	1,0	0,9278
6	A3250312	4	6,02	1,0	1,2515
7	B1250312	1,5	2,65	1,9	0,442
8	B2250312	1,5	2,56	1,9	0,8816
9	B3250312	1,5	2,4	2,0	1,2118
10	C1250312	0,7	1,24	2,6	0,2591
11	C2250312	0,7	1,2	2,7	0,7565
12	C3250312	0,7	1,18	2,5	1,1416

Tabelle 92: Konzentration der Elemente im Metallregulus für Schlackensystem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

MWB-Funkenspektrometrie					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1250312WH	0,4003	0,1799	0,0113	0,0064	0,014
A2250312WH	0,923	0,0826	2,00E-04	1,00E-04	9,00E-05
A3250312WH	0,4124	0,0442	9,00E-05	3,00E-04	9,00E-05
A1250312	0,4846	0,1838	0,0029	8,00E-04	0,0092
A2250312	0,3762	0,1189	4,00E-04	3,00E-04	9,00E-05
A3250312	0,3652	0,0997	1,00E-04	2,00E-04	3,00E-04
B1250312	0,5062	0,1465	0,0321	0,0108	0,0239
B2250312	0,4388	0,1058	0,0086	0,004	0,0123
B3250312	0,3364	0,0935	0,0045	0,0026	0,0073
C1250312	0,3353	0,0754	0,0233	0,0154	0,0221
C2250312	0,2184	0,0436	0,0109	0,0129	0,0128
C3250312	0,1865	0,0384	0,0058	0,0109	0,0089

Tabelle 93: Konzentration der Elemente im der Schlacke für unterschiedliche Analytik des Kupfers und Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

Experimente- Nummer	% $Al_2O_3$	% Cu ICP	% Cu SO	% Cu G	% Cu RFA	Relative Kupferverluste
A1250312WH	-	30,46	-	-	-	-3,4
A2250312WH	-	14,67	17,25	7,07	-	1,1
A3250312WH	-	44,51	43,45	43,23	-	3,6
A1250312	2,57	41,79	40,9	32,07	36,99	2,7
A2250312	0,952	14,39	-	-	17,18	-3,4
A3250312	23,1	15,38	15,35	6,47	18,37	1,1
B1250312	22,4	7,83	6,86	1,99	7,61	0,7
B2250312	14,8	11,37	8,87	2,16	13,5	0,6
B3250312	14,1	10,75	8,87	3,25	13,34	0,1
C1250312	27,4	9,51	9,12	3,01	11,1	0,3
C2250312	18,7	13,07	12,95	4,99	17,5	1,3
C3250312	22,6	21	21,9	12,39	23,73	1,7

Tabelle 94: Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

Experimente- Nummer	Ni			Pb		
	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB
A1250312WH	2,6	-	-	0,9	-	-
A2250312WH	1,9	1,2	-	4,5	6,2	-
A3250312WH	4,4	2,8	-	18,1	20,1	-
A1250312	1,8	0,6	1,3	1,4	2,2	3,5
A2250312	2,2	-	2,9	1,1	-	0
A3250312	3,8	3,2	4,3	4,6	4,6	6,9
B1250312	2,5	1,6	2,2	1,9	2,7	3,5
B2250312	3,6	2,2	4,4	4,7	5,6	10,4
B3250312	4,9	2,9	5,5	6,7	6,3	12,2
C1250312	5,4	1,9	5,5	16,6	17	21,9
C2250312	13,1	2,4	15,6	37,4	38,8	61,2
C3250312	14	2	13,8	40,4	40,1	50,5

Tabelle 95: Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

Experimente- Nummer t	Sn			As			Sb		
	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB
A1250312WH	7,1	-	-	14,1	-	-	2,9	-	-
A2250312WH	2,800	-	-	1,000	-	-	1,333,3	-	-
A3250312WH	3,777,8	-	-	166,7	-	-	1,555,6	-	-
A1250312	41,4	-	89,7	75	-	0	0	-	0
A2250312	575	-	1,825	300	-	166,7	222,2	-	0
A3250312	6,400	-	9,700	500	-	350	500	-	2,300
B1250312	10,9	-	16,8	5,6	-	3,7	0	-	0
B2250312	73,3	-	125,6	25	-	37,5	2,4	-	0
B3250312	200	-	246,7	42,3	-	215,4	5,5	-	0
C1250312	8,6	-	16,3	0	-	0	0	-	0
C2250312	45	-	73,4	0	-	0	0	-	0
C3250312	96,6	-	129,3	0,9	-	0	0	-	0

Tabelle 96: Relative Verteilung von Elementen im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1250312WH	95,3	108,0	25,7	40,6	57,6
A2250312WH	221,0	49,9	0,5	0,6	0,4
A3250312WH	101,1	27,3	0,2	2,0	0,4
A1250312	108,6	103,9	6,2	4,8	35,6
A2250312	94,3	75,1	1,0	2,0	0,4
A3250312	91,8	63,2	0,2	1,3	1,3
B1250312	115,6	84,4	70,2	65,7	94,3
B2250312	105,7	64,3	19,8	25,7	51,2
B3250312	85,4	59,9	10,9	17,6	32,0
C1250312	76,9	43,6	51,2	94,1	87,6
C2250312	52,2	26,3	24,9	82,2	52,9
C3250312	46,6	24,2	13,9	72,6	38,4

### 14.3.8 Modellableitungen im Schlackensystem $B_2O_3$ -CaO

Tabelle 97: Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,73	0,35
O[Cu]	-0,15	0,48
R <sup>2</sup>		0,934
Q <sup>2</sup>		0,875
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		2,955
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,525
O[Cu]		-0,122

Tabelle 98: Einfluss der Effekten auf die Konzentration des Kupfers und die relativen Kupferverluste im die Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

KCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	16,90	8,92
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,84	6,05
R <sup>2</sup>		0,925
Q <sup>2</sup>		0,807
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		5,572
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-1,768
O[Cu]		13,762
RVCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	1,77	0,87
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,70	0,59
R <sup>2</sup>		0,934
Q <sup>2</sup>		0,876
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		0,244
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,212
O[Cu]		1,444

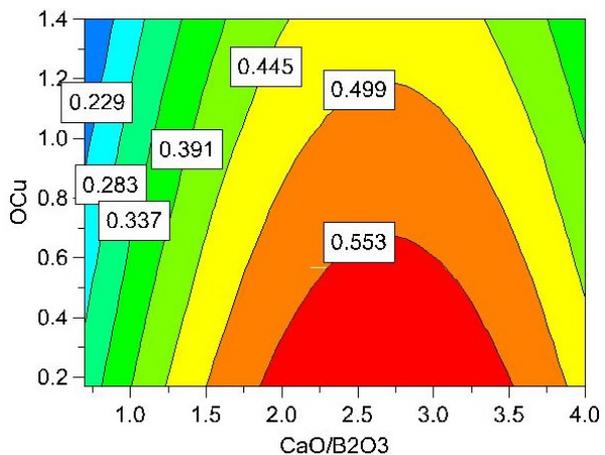


Abbildung 221: Konzentration von Ni abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

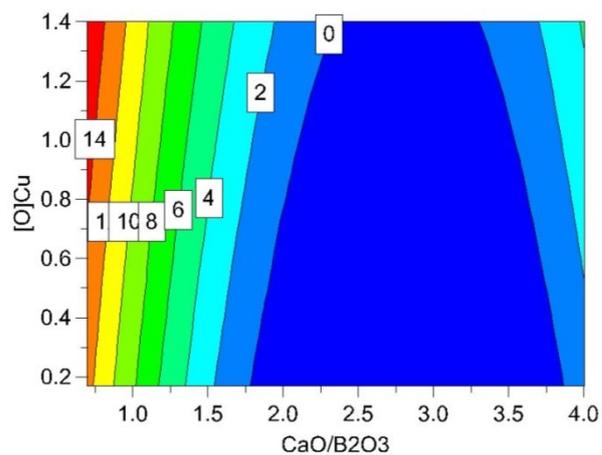


Abbildung 222: Verteilungskoeffizient von Ni abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Ni Konzentration in Kupfer am Angang des Experiments: 0,4422 %

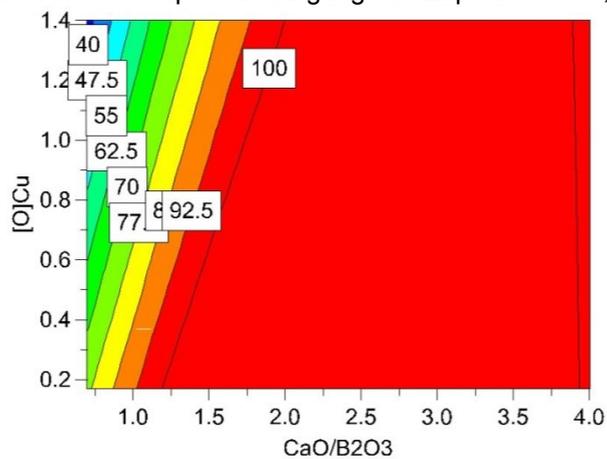


Abbildung 223: Relative Verteilung von Ni abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Tabelle 99: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Nickels im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

K Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,41	0,22
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,08
O[Cu]	-0,13	0,10
R <sup>2</sup>	0,849	
Q <sup>2</sup>	0,661	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,073	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,409	
O[Cu]	-0,106	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,076	
VK Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,07	5,84
O[Cu]	3,15	2,59
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,54	2,20
R <sup>2</sup>	0,961	
Q <sup>2</sup>	0,886	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	24,913	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-20,812	
O[Cu]	2,562	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,687	
RV Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-82,45	23,12
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,42	8,19
O[Cu]	-19,65	10,92
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O[Cu]	19,12	11,59
R <sup>2</sup>	0,958	
Q <sup>2</sup>	0,855	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	35,464	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,024	
O[Cu]	-38,164	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-15,143	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O[Cu]	9,433	

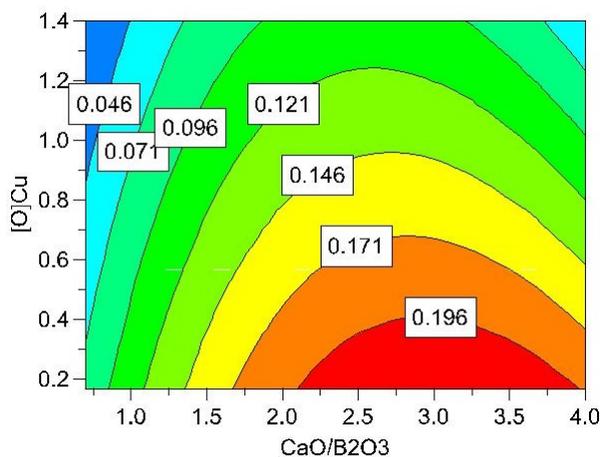


Abbildung 224: **Konzentration** von Pb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen  $[O]_{Cu}$

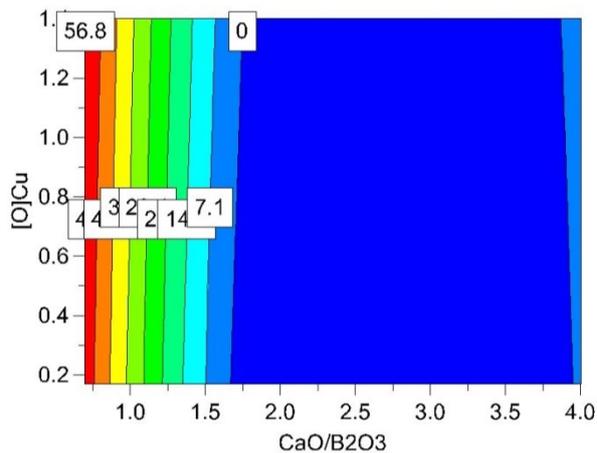


Abbildung 225: **Verteilungskoeffizient** von Pb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen  $[O]_{Cu}$

Pb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,1753 %**

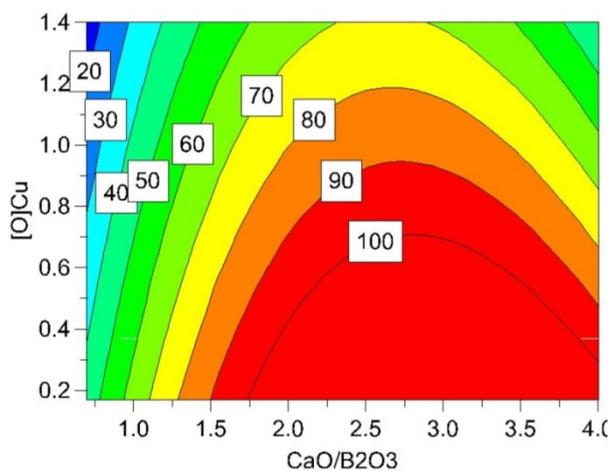


Abbildung 226: **Relative Verteilung** von Pb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen  $[O]_{Cu}$

Tabelle 100: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Bleis im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

K Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,141	0,047
O[Cu]	-0,100	0,022
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,074	0,017
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-0,042	0,024
R <sup>2</sup>	0,980	
Q <sup>2</sup>	0,932	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-0,014	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,161	
O[Cu]	-0,032	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,026	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-0,021	
VK Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,36	32,82
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-51,97	13,94
O[Cu]	3,07	18,55
R <sup>2</sup>	0,970	
Q <sup>2</sup>	0,869	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	112,514	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-96,335	
O[Cu]	2,496	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,146	
RV Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-84,17	44,54
O[Cu]	-47,12	21,05
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,00	15,78
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-18,10	22,34
R <sup>2</sup>	0,923	
Q <sup>2</sup>	0,811	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-9,158	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92,986	
O[Cu]	-17,378	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-15,457	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-8,931	

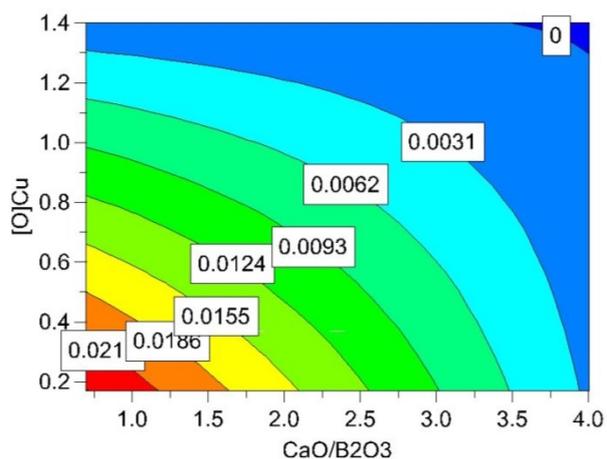


Abbildung 227: **Konzentration** von Sn abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu

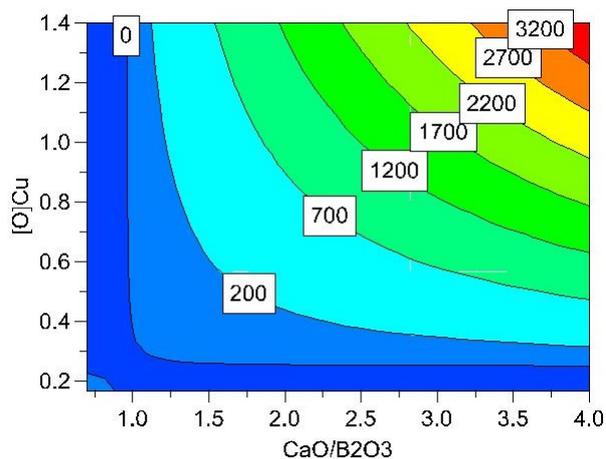


Abbildung 228: **Verteilungskoeffizient** von Sn abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0462 %**

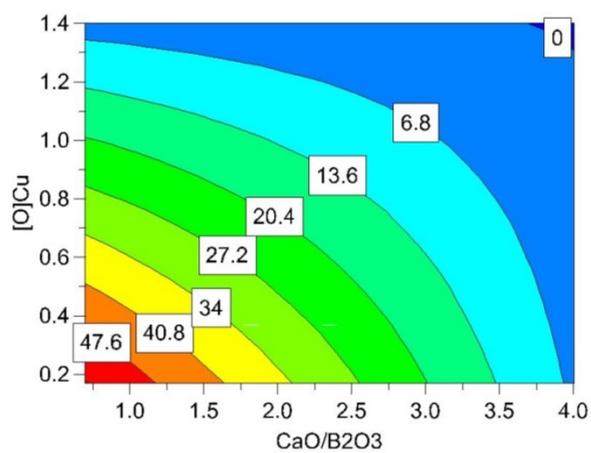


Abbildung 229: **Relative Verteilung** von Sn abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]Cu

Tabelle 101: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Zinns im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

K Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0132	0,0013
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0119	0,0010
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0103	0,0014
R <sup>2</sup>	0,997	
Q <sup>2</sup>	0,977	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0335	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0076	
O[Cu]	-0,0228	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	0,0051	
VK Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	2.110,66	765,75
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.834,67	531,40
O[Cu]	1.785,34	713,70
R <sup>2</sup>	0,968	
Q <sup>2</sup>	0,901	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	243,036	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-260,692	
O[Cu]	-993,945	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	1.041,517	
RV Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-28,18	2,84
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-26,99	2,08
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	21,93	2,90
R <sup>2</sup>	0,997	
Q <sup>2</sup>	0,983	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	73,303	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-16,663	
O[Cu]	-48,370	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	10,820	

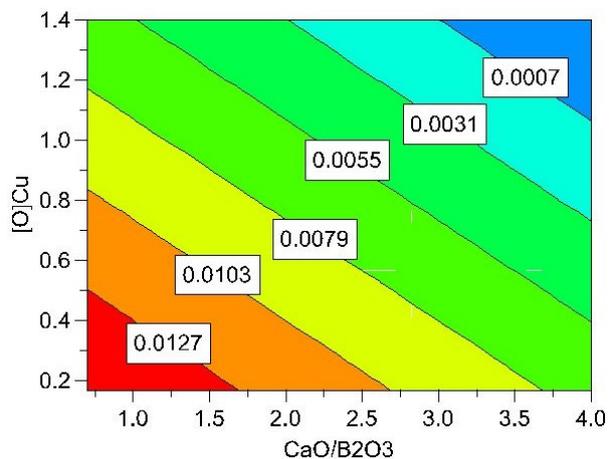


Abbildung 230: **Konzentration** von As abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$

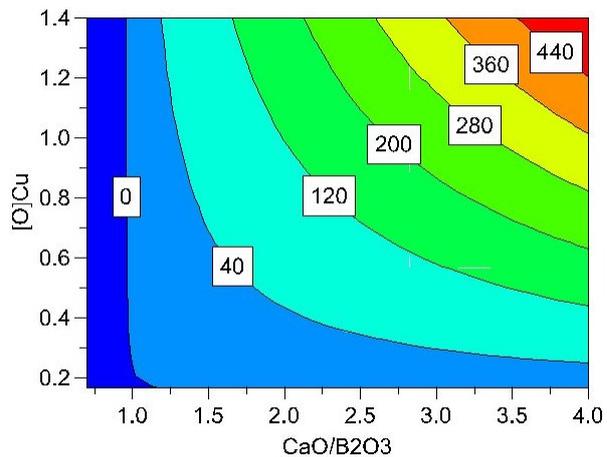


Abbildung 231: **Verteilungskoeffizient** von As abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0166 %**

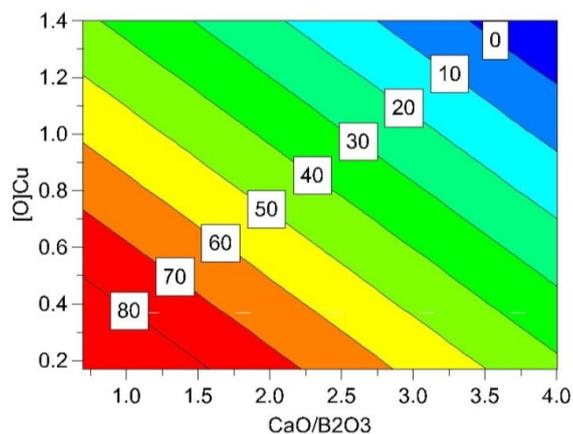
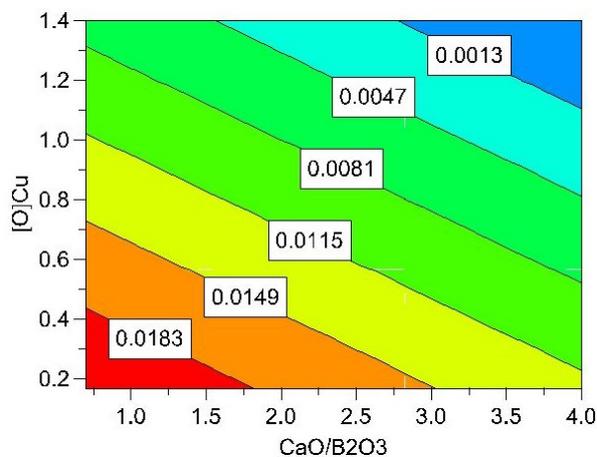
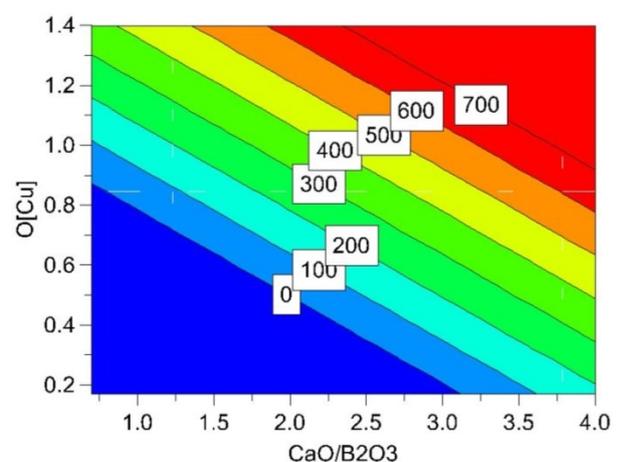


Abbildung 232: **Relative Verteilung** von As abhängig von eingestellten  $CaO/B_2O_3$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$

Tabelle 102: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Arsens im Schlackensystem  $B_2O_3$ -CaO

K As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0088	0,0058
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0080	0,0039
R <sup>2</sup>	0,862	
Q <sup>2</sup>	0,764	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0180	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0024	
O[Cu]	-0,0072	
VK As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285,98	91,06
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	277,79	138,68
O[Cu]	235,15	126,53
R <sup>2</sup>	0,940	
Q <sup>2</sup>	0,749	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	19,302	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-20,821	
O[Cu]	-130,670	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	137,076	
RV As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-51,74	37,33
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-51,33	25,36
R <sup>2</sup>	0,853	
Q <sup>2</sup>	0,742	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	111,702	
CaO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-15,556	
O[Cu]	-42,129	

Abbildung 233: **Konzentration** von Sb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]CuAbbildung 234: **Verteilungskoeffizient** von Sb abhängig von eingestellten CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gemessenen [O]CuSb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

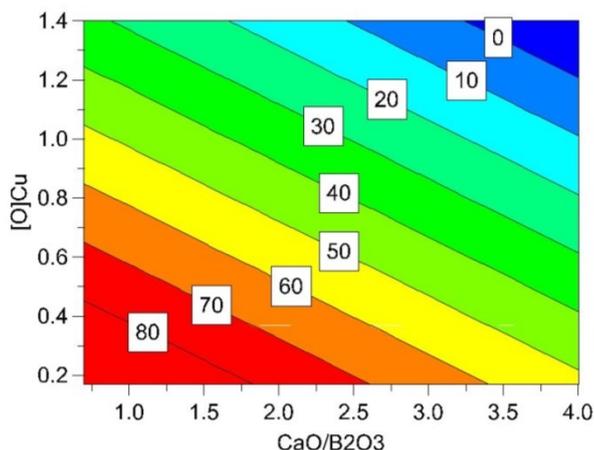


Abbildung 235: **Relative Verteilung** von Sb abhängig von eingestellten  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Tabelle 103: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und der RV des Antimons im Schlackensystem  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

K Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0143	0,0053
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-0,0092	0,0038
$R^2$	0,904	
$Q^2$	0,792	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0254	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-0,0028	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0116	
VK Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	856,79	796,19
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	666,84	616,78
$R^2$	0,635	
$Q^2$	0,265	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-749,522	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	202,073	
$[\text{O}]\text{Cu}$	697,597	
RV Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-61,97	26,13
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-41,86	19,39
$R^2$	0,870	
$Q^2$	0,754	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	111,705	
$\text{CaO/B}_2\text{O}_3$	-12,684	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-50,453	

### 14.3.9 Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$

Tabelle 104: Eingestellte und gemessene  $SiO_2/B_2O_3$  Verhältnis, Gewichtsunterschiede und gemessener Sauerstoff im Kupfer nach dem Experiment

Experimente- Nummer	Eigestellt vor dem Experiment	Gemessen nach dem Experiment	Gewichtsverluste Input – Output g	[O]Cu %
	$SiO_2/B_2O_3$	$SiO_2/B_2O_3$		
A1050412	1	1,51	1,8	0,3452
A2050412	1	1,26	1,8	1,1295
A3050412	1	1,14	1,7	1,3982
B1050412	2,3	3,69	1	0,17
B2050412	2,3	3,23	1,3	0,9278
B3050412	2,3	3,19	0,8	1,2515
C1050412	9	37,3	-0,1	0,442
C2050412	9	23,57	-0,2	0,8816
C3050412	9	14,51	0,1	1,2118

Tabelle 105: Konzentration der Elemente im Metallregulus für Schlackensystem  $SiO_2$ - $B_2O_3$

MWB-Funkenspektrometrie					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1050412	0,3989	0,021	0,0195	0,0141	0,0224
A2050412	0,2764	0,011	0,0099	0,0141	0,0147
A3050412	0,1941	0,0044	0,0065	0,0129	0,0063
B1050412	0,4322	0,025	0,0296	0,0142	0,023
B2050412	0,2885	0,0109	0,0088	0,0155	0,0178
B3050412	0,2178	0,0056	0,0067	0,0131	0,0071
C1050412	0,4327	0,0686	0,0338	0,016	0,0217
C2050412	0,305	0,0147	0,0178	0,0104	0,0094
C3050412	0,2185	0,0141	0,0067	0,0116	0,0073

Tabelle 106: Konzentration der Elemente im der Schlacke für unterschiedliche Analytik des Kupfers und Schlackensystem  $SiO_2$ - $B_2O_3$

Experimente- Nummer	$Al_2O_3$ %	Cu ICP-FLO %	Cu ICP-SO %	Cu G %	Cu RFA %	Relative Kupferverluste
A1050412	9,45	19,92	20,4	16,95	34,91	2,1
A2050412	14,7	32,27	34,4	25,4	39,78	3,3
A3050412	14,9	36,98	42,65	35,05	44,9	5,9
B1050412	3,73	22,96	25,95	16,12	25,24	2,2
B2050412	11,1	27,9	31,8	22,84	36,27	3,2
B3050412	13,6	37,52	42,1	34,72	43,22	5,9
C1050412	0,759	39,25	32,9	22,25	16,78	2,9
C2050412	3,19	44,81	41,65	30,41	27,72	4,7
C3050412	9,61	43,6	38,5	28,03	39,62	6,1

Tabelle 107: Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Experimente- Nummer	Ni			Pb		
	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB
A1050412	3,3	2,8	4,8	97,6	100,5	203,3
A2050412	7,6	6	7,5	125,5	137,3	172,7
A3050412	10,1	8	9,4	259,1	293,2	350
B1050412	2,5	1,3	2,3	58,4	50,8	98,4
B2050412	6,8	5	6,3	168,8	143,1	174,3
B3050412	9,4	6,3	7,5	223,2	223,2	251,8
C1050412	1,5	0,4	0,8	10,8	9,5	10,1
C2050412	4,6	0,4	2,8	81	37,4	66,7
C3050412	7,3	1,1	5,7	91,5	22,7	92,9

Tabelle 108: Verteilungskoeffiziente im Schlackensystem SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Experimente- Nummer	Sn			As			Sb		
	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB	ICP-FLO	ICP-SO	RFA-CRB
A1050412	9,7	-	29,7	0	-	0	0	-	0
A2050412	23,2	-	51,5	0	-	0	0	-	0
A3050412	40	-	78,5	0	-	0	0	-	0
B1050412	2,7	-	7,8	0	-	0	0	-	0
B2050412	37,5	-	59,1	0	-	0	0	-	0
B3050412	44,8	-	70,1	0	-	0	0	-	0
C1050412	0	-	3,3	0	-	0	0	-	0
C2050412	11,8	-	16,3	0	-	0	0	-	0
C3050412	49,3	-	65,7	0	-	0	0	-	0

Tabelle 109: Relative Verteilung von Elementen im Schlackensystem SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1050412	89,8	11,9	42	84,6	87,2
A2050412	64,7	6,5	22,2	88	59,5
A3050412	46,4	2,7	14,9	82,2	26
B1050412	97,3	14,2	63,8	85,2	89,4
B2050412	67,6	6,4	19,7	96,8	72,1
B3050412	52,1	3,4	15,3	83,5	29,3
C1050412	96,7	38,7	72,3	95,2	83,7
C2050412	70,4	8,6	39,3	63,9	37,5
C3050412	52,2	8,5	15,3	73,8	30,1

### 14.3.10 Modellableitungen im Schlackensystem $B_2O_3$ - $SiO_2$

Tabelle 110: Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem  $SiO_2$ - $B_2O_3$ 

Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [ $\pm$ ]
$SiO_2/B_2O_3$	-1,74	0,36
O[Cu]	0,27	0,49
$R^2$	0,968	
$Q^2$	0,933	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	1,685	
$SiO_2/B_2O_3$	-0,217	
O[Cu]	0,221	

Tabelle 111: Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration und relative Kupferverluste in die Schlacke im Schlackensystem  $SiO_2$ - $B_2O_3$ 

Cu Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [ $\pm$ ]
O[Cu]	17,62	3,36
$SiO_2/B_2O_3$	16,19	2,87
$R^2$	0,989	
$Q^2$	0,919	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	14,470	
$SiO_2/B_2O_3$	2,024	
O[Cu]	14,349	
Relative Kupferverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [ $\pm$ ]
O[Cu]	3,65	2,03
$SiO_2/B_2O_3$	1,15	1,50
$R^2$	0,835	
$Q^2$	0,636	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,765	
$SiO_2/B_2O_3$	0,143	
O[Cu]	2,971	

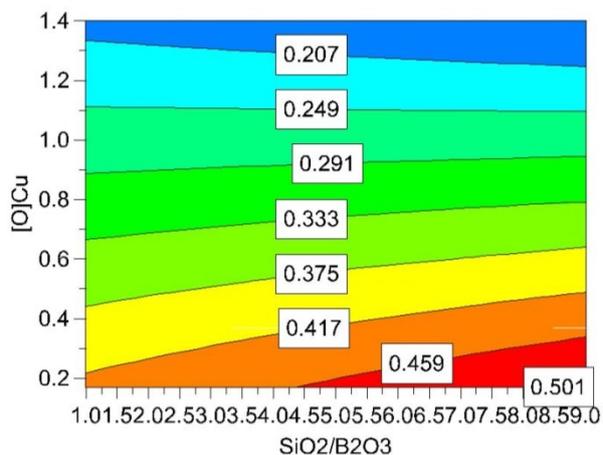


Abbildung 236: **Konzentration** von Ni abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

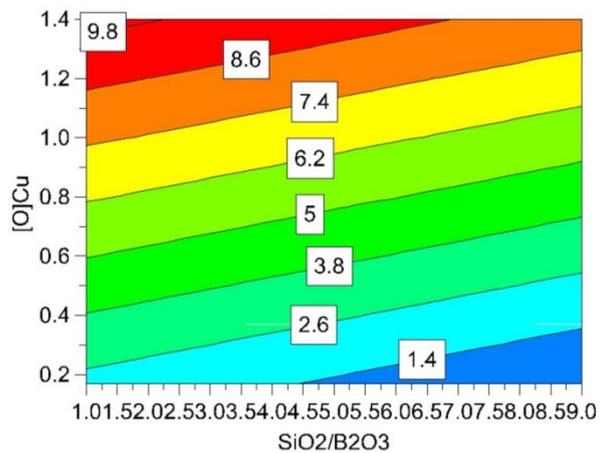


Abbildung 237: **Verteilungskoeffizient** von Ni abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,4422 %**

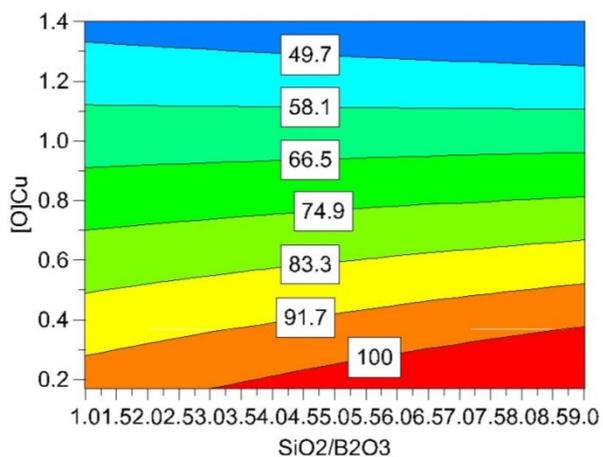
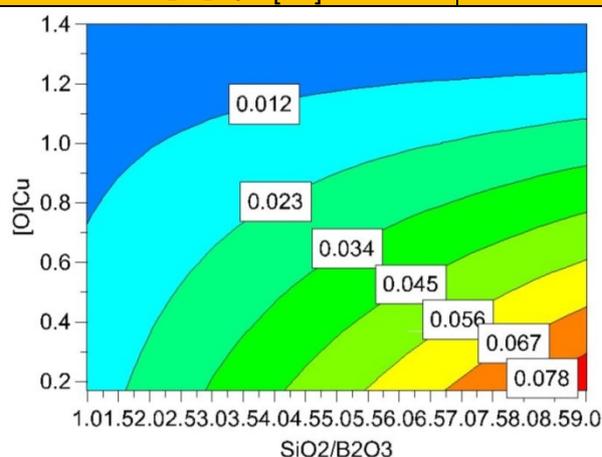
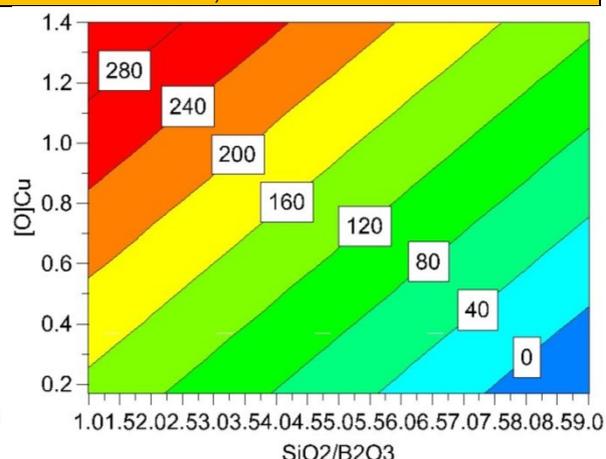


Abbildung 238: Relative Verteilung von Ni abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Tabelle 112: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 

Ni Konzentration		Effekt	95 % Konfidenzintervall $\pm$
O[Cu]		-0,279	0,018
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$		-0,054	0,020
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		0,021	0,012
$R^2$		0,998	
$Q^2$		0,801	
Validität		-	
Reliabilität		-	
Gleichungskoeffiziente			
Konstante		0,446	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		0,012	
O[Cu]		-0,177	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$		-0,011	
Verteilungskoeffizient von Ni		Effekt	95 % Konfidenzintervall $\pm$
O[Cu]		7,84	1,28
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		-2,07	0,99
$R^2$		0,977	
$Q^2$		0,947	
Validität		-	
Reliabilität		-	
Gleichungskoeffiziente			
Konstante		1,460	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		-0,258	
O[Cu]		6,380	
Relative Verteilung von Ni		Effekt	95 % Konfidenzintervall $\pm$
O[Cu]		-59,77	3,78
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$		-10,78	4,30
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		5,07	2,59
$R^2$		0,998	
$Q^2$		0,992	
Validität		-	
Reliabilität		-	
Gleichungskoeffiziente			
Konstante		100,441	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$		2,355	
O[Cu]		-37,690	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$		-2,194	

Abbildung 239: Konzentration von Pb abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen [O]CuAbbildung 240: Verteilungskoeffizient von Pb abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen [O]Cu

Pb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: 0,1753 %

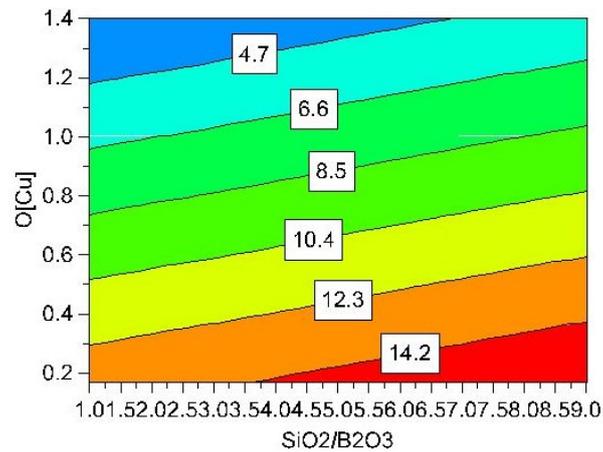


Abbildung 241: Relative Verteilung von Pb abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Tabelle 113: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Pb Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ $[\text{O}]\text{Cu}$	-0,036	0,015
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,035	0,013
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	0,028	0,010
$R^2$	0,979	
$Q^2$	0,340	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0096	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	0,0099	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0029	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ $[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0074	
Verteilungskoeffizient von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-187,74	66,53
$[\text{O}]\text{Cu}$	166,51	83,87
$R^2$	0,939	
$Q^2$	0,850	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	148,924	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-23,467	
$[\text{O}]\text{Cu}$	135,570	
Relative Verteilung von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-10,54	3,42
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	2,59	2,85
$R^2$	0,927	
$Q^2$	0,786	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	14,492	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	0,324	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-8,580	

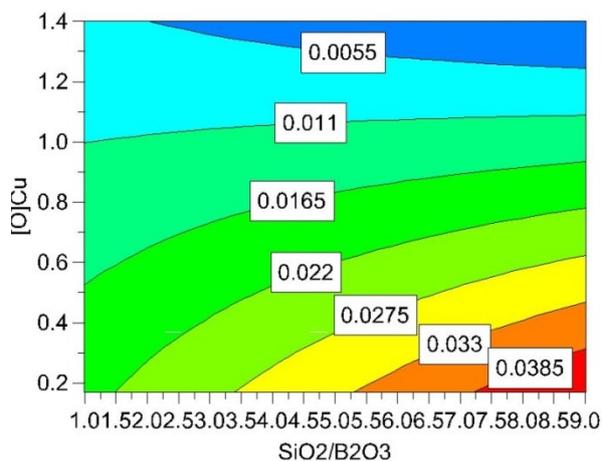


Abbildung 242: Konzentration von Sn abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

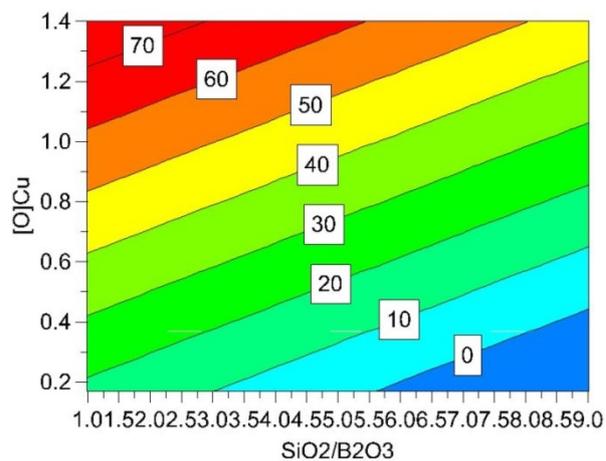


Abbildung 243: Verteilungskoeffizient von Sn abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0462 %**

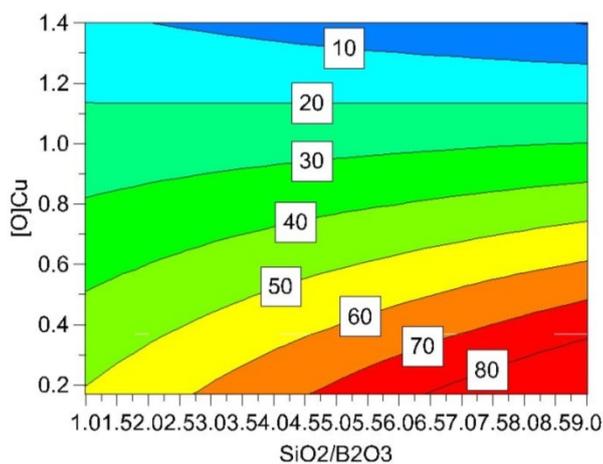
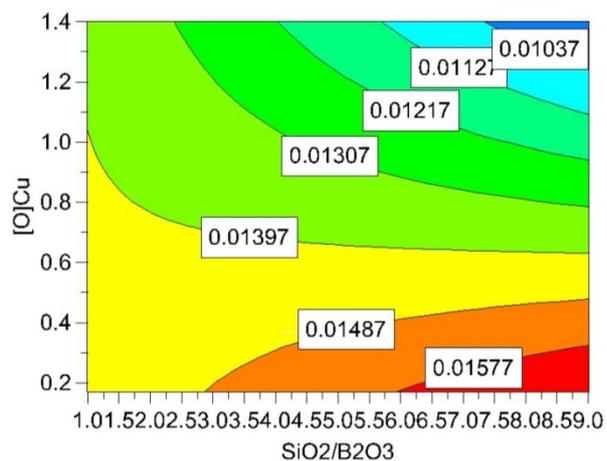


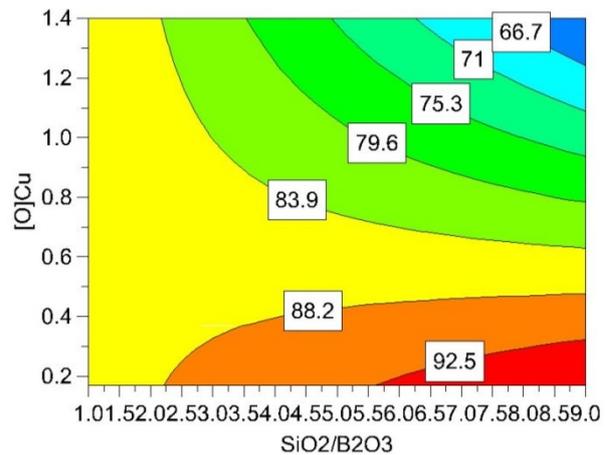
Abbildung 244: **Relative Verteilung** von Sn abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

Tabelle 114: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sn Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0275	0,0037
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-0,0147	0,0038
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0044	0,0023
R <sup>2</sup>	0,996	
Q <sup>2</sup>	0,937	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,0192	
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0034	
O[Cu]	-0,0086	
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-0,0030	
Verteilungskoeffizient von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	59,45	22,96
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-31,03	19,51
R <sup>2</sup>	0,940	
Q <sup>2</sup>	0,874	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	13,458	
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,878	
O[Cu]	48,404	
Relative Verteilug von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-66,71	15,68
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-27,50	17,79
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,65	10,39
R <sup>2</sup>	0,965	
Q <sup>2</sup>	0,903	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	49,881	
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,345	
O[Cu]	-26,323	
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·O[Cu]	-5,598	



VK=0



VK=0

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0166 %**

Tabelle 115: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Arsens im Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 

As Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0034	0,0050
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	-0,0031	0,0044
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-0,0014	0,0029
$R^2$	0,576	
$Q^2$	0,031	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,01399	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	0,00041	
O[Cu]	0,00027	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	-0,00068	
Verteilungskoeffizient von As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$	-	-
$\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	-	-
O[Cu]	-	-
$R^2$	-	
$Q^2$	-	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	-	
	-	
	-	
	-	
Relative Verteilung von As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	-17,68	31,41
O[Cu]	-12,75	27,70
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-9,82	18,35
$R^2$	0,489	
$Q^2$	0,000	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	84,670	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	1,874	
O[Cu]	4,370	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}[\text{Cu}]$	-3,599	

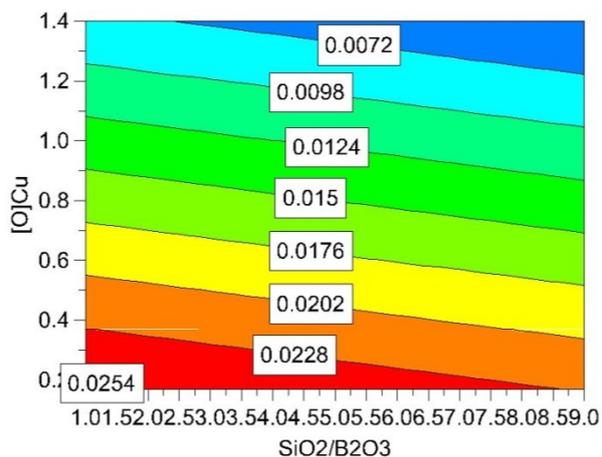


Abbildung 247: **Konzentration** von Sb abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

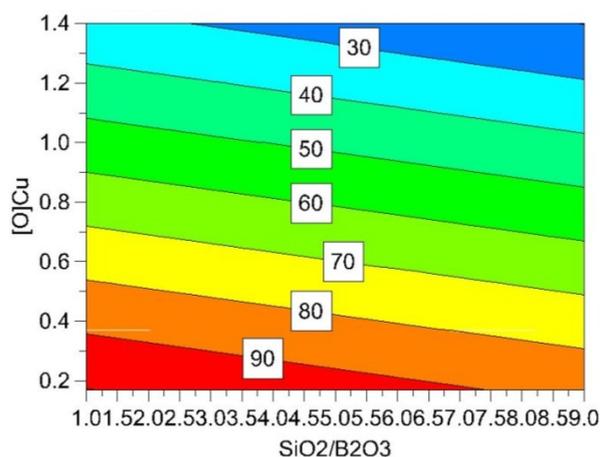


Abbildung 248: **Relative Verteilung** von Sb abhängig von eingestellten  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  und gemessenen  $[\text{O}]\text{Cu}$

VK=0  
Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

Tabelle 116: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Sb Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,0180	0,0071
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-0,0031	0,0055
$R^2$	0,867	
$Q^2$	0,748	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,02865	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-0,00039	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-0,01467	
Verteilungskoeffizient von Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$	-	-
$\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3 \cdot [\text{O}]\text{Cu}$	-	-
$[\text{O}]\text{Cu}$	-	-
$R^2$	-	
$Q^2$	-	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	-	
	-	
	-	
	-	
Relative Verteilung von Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
$[\text{O}]\text{Cu}$	-67,64	28,72
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-12,78	22,22
$R^2$	0,852	
$Q^2$	0,691	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	111,215	
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	-1,597	
$[\text{O}]\text{Cu}$	-55,069	

### 14.3.11 Schlackensystem NHMP-CaO

Tabelle 117: Eingestellte und gemessene Daten, Gewichtsverluste und gemessene [O]Cu im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-CaO

Experimente- Nummer	Eigestellt vor dem Experiment	Gemessen nach dem Experiment	Eigestellt vor dem Experiment	Gemessen nach dem Experiment	Gewichtsverlus- te Input – Output g	[O]Cu %
	Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
A1050712	0,44	0,43	0,16	0,17	-0,7	0,4369
A2050712	0,44	0,45	0,16	0,16	0	0,8207
A3050712	0,44	0,46	0,16	0,15	-0,1	1,07
B1050712	0,44	0,41	0,36	0,33	-0,3	0,4043
B2050712	0,44	0,41	0,36	0,32	0,1	0,7909
B3050712	0,44	0,45	0,36	0,32	0	1,2938
C1050712	0,44	0,41	0,62	0,59	-2,3	1,0889
C2050712	0,44	0,42	0,62	0,57	-1,8	1,3012
C3050712	0,44	0,43	0,62	0,51	-2	1,5732

Tabelle 118: Gemessene Konzentration von Elementen im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-CaO

UNI-Funkenspektrometrie					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1050712	0,391	0,035	0,042	0,012	0,035
A2050712	0,308	0,023	0,035	0,011	0,028
A3050712	0,268	0,018	0,024	0,0086	0,024
B1050712	0,39	0,056	0,036	0,013	0,038
B2050712	0,345	0,039	0,042	0,0099	0,029
B3050712	0,276	0,023	0,017	0,0082	0,025
C1050712	0,408	0,066	0,047	0,011	0,034
C2050712	0,372	0,055	0,027	0,0088	0,030
C3050712	0,353	0,036	0,028	0,0047	0,020

Tabelle 119: Gemessene Konzentration von Elementen in der Schlacke für Schlackensystem NHMP-CaO

RFA-CRB			
Experimente- Nummer	Cu %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Relative Kupferverluste
A1050712	13,6	16,38	1,5
A2050712	11,6	20,45	0,9
A3050712	10,5	22,85	0,9
B1050712	10,4	12,38	0,9
B2050712	8,09	15,58	0,8
B3050712	7,53	18,45	0,8
C1050712	1,6	20,61	1,6
C2050712	1,42	24,84	1,4
C3050712	1,26	38,19	3,2

Tabelle 120: Verteilungskoeffizient im Schlackensystem NHMP-CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1050712	5,4	56,3	6,9	0	0
A2050712	8,3	83	10,3	0	0
A3050712	10,1	105,6	16,3	0	0
B1050712	5,1	34,5	6,7	0	0
B2050712	8,2	57,9	9	0	0
B3050712	9,5	93	22,9	0	0
C1050712	3,1	25,9	5,1	0	0
C2050712	3,4	33,1	14,4	0	0
C3050712	3,2	40,8	12,1	0	0

Tabelle 121: Relative Verteilung der Elemente in den Metallregulus für Schlackensystem NHMP-CaO

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
A1050712	81,7	18,8	81	70,8	67,5
A2050712	68,1	13,1	71,5	68,7	57,2
A3050712	62,2	10,7	51,4	56,3	51,4
B1050712	82	30,2	69,9	77,2	73,7
B2050712	76,3	22,1	85,8	61,8	59,2
B3050712	64,1	13,7	36,5	53,8	53,6
C1050712	85,1	35,3	90,5	64,8	65,5
C2050712	81,8	31,1	54,8	54,7	60,9
C3050712	80,1	21	58,6	30,1	41,9

### 14.3.12 Modellableitungen im Schlackensystem NHMP-CaO

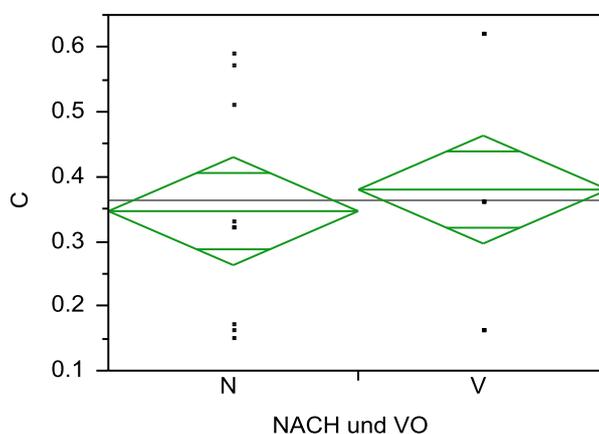


Abbildung 249: Einfaktorielle Analyse von CP vor und nach dem Experiment

Tabelle 122: Varianzanalyse des CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Verhältnisses vor und nach dem Experiment

Quelle	Freiheitsgrade	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert	Wahrsch, > F
VOR und NACH	1	0,00500000	0,005000	0,1425	0,7108
Fehler	16	0,56140000	0,035088		
K, Summe	17	0,56640000			

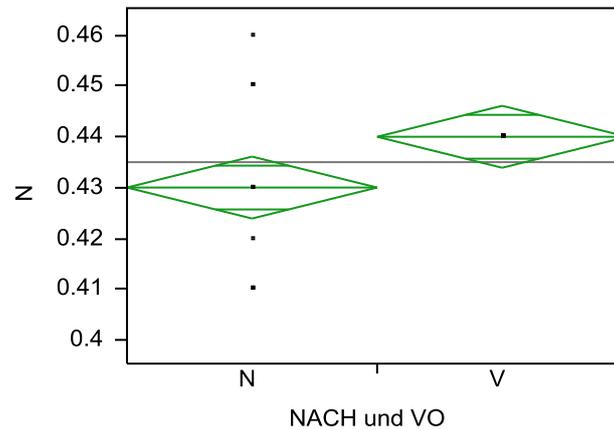


Abbildung 250: Einfaktorielle Analyse von NP vor und nach dem Experiment

Tabelle 123: Varianzanalyse des  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  Verhältnisses vor und nach dem Experiment,

Quelle	Freiheitsgrade	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert	Wahrsch, > F
VOR und NACH	1	0,00045000	0,000450	2,4000	0,1409
Fehler	16	0,00300000	0,000188		
K, Summe	17	0,00345000			

Tabelle 124: Einfluss der Effekten auf die Gewichtsverluste im Schlackensystem NHMP-CaO

Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-2,574	1,455
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1,375	1,127
O[Cu]·	0,008	1,181
R <sup>2</sup>		0,965
Q <sup>2</sup>		0,862
Validität		-
Reliabilität		-
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		-2,714
O[Cu]·		3,740
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		6,477
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-9,573

Tabelle 125: Einfluss der Effekten auf die Kupferkonzentration und relative Kupferverluste in die Schlacke im Schlackensystem NHMP-CaO

Konzentration Cu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	18,91	11,18
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17,09	14,84
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-2,46	9,00
R <sup>2</sup>	0,879	
Q <sup>2</sup>	0,351	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	29,087	
O[Cu]	-8,614	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-68,198	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63,562	
Relative Kupferverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,69	1,24
O[Cu]	0,82	0,93
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,61	0,79
R <sup>2</sup>	0,946	
Q <sup>2</sup>	0,670	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	3,666	
O[Cu]	-3,198	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-8,571	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,000	

Tabelle 126: Einfluss von Cu<sub>2</sub>O und des CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Verhältnisses auf den [O]Cu

O[Cu]	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
Cu <sub>2</sub> O	0,67	0,28
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,56	0,28
R <sup>2</sup>	0,909	
Q <sup>2</sup>	0,805	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,066	
Cu <sub>2</sub> O	0,022	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,220	

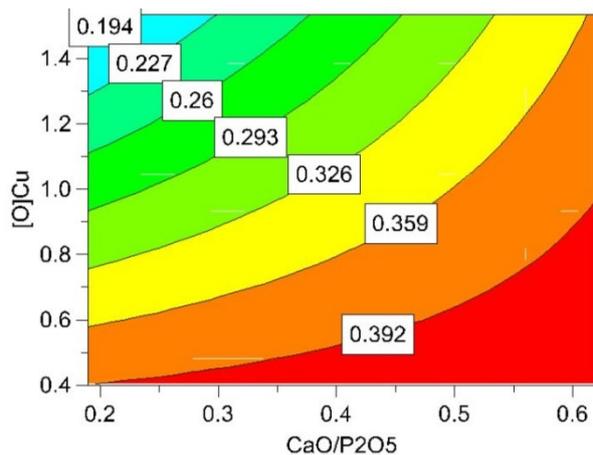


Abbildung 251: Konzentration von Ni abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44

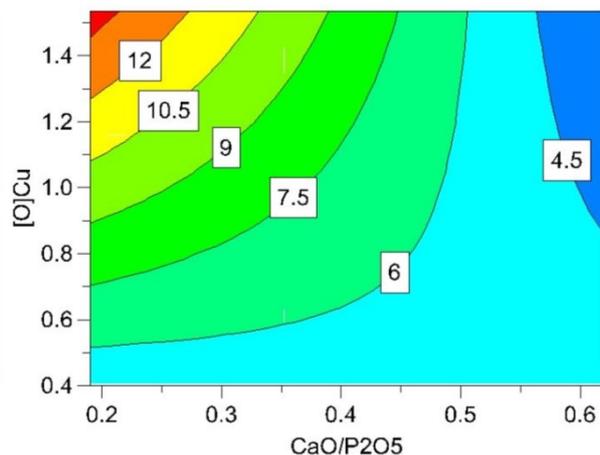


Abbildung 252: VK von Ni abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44

Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: 0,480 %

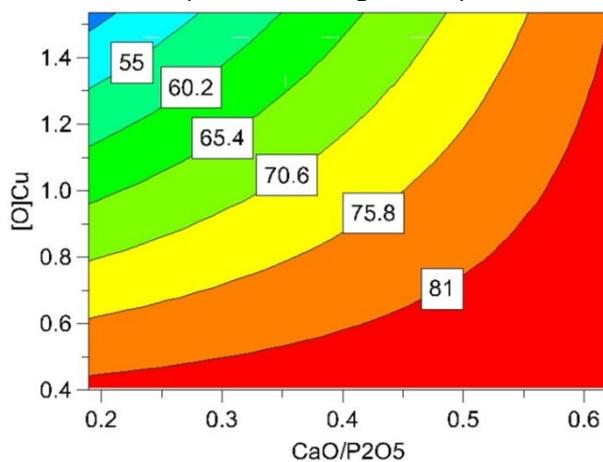


Abbildung 253: RV von Ni abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44

Tabelle 127: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-CaO

Konzentration Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,148	0,048
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,114	0,039
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,084	0,064
R <sup>2</sup>	0,952	
Q <sup>2</sup>	0,816	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,478	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,057	
O[Cu]	-0,245	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,311	
Verteilungskoeffizient von Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-6,32	4,11
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-5,92	2,49
O[Cu]	3,82	3,10
R <sup>2</sup>	0,934	
Q <sup>2</sup>	0,841	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-0,090	
O[Cu]	12,440	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,384	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-23,520	
Relative Verteilung von Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-21,39	5,83
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,15	4,69
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,96	7,74
R <sup>2</sup>	0,975	
Q <sup>2</sup>	0,902	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	97,231	
O[Cu]	-41,451	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-14,894	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59,370	

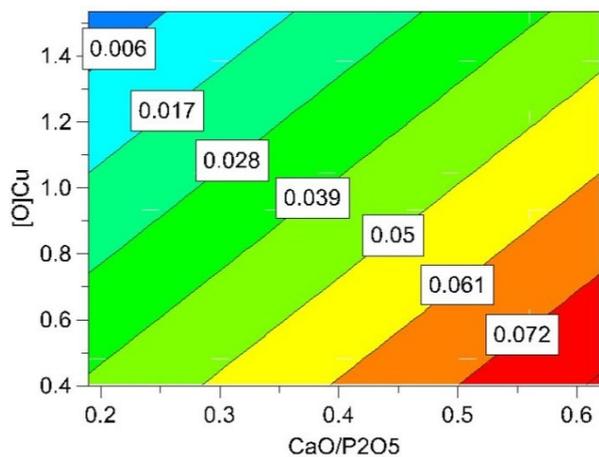


Abbildung 254: **Konzentration** von Pb abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

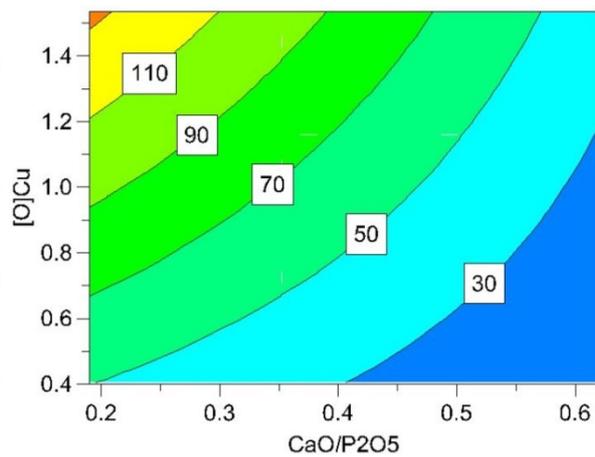


Abbildung 255: **VK** von Pb abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

Pb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,1870 %**

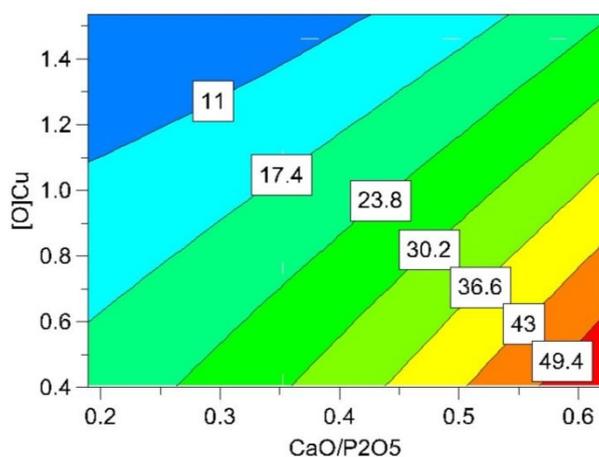


Abbildung 256: **RV** von Pb abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

Tabelle 128: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-CaO

Pb Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,047	0,012
O[Cu]	-0,042	0,016
R <sup>2</sup>	0,936	
Q <sup>2</sup>	0,892	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,035	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,102	
O[Cu]	-0,036	
Verteilungskoeffizient von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-73,54	5,96
O[Cu]	60,31	7,91
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-29,91	10,23
R <sup>2</sup>	0,997	
Q <sup>2</sup>	0,991	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	30,167	
O[Cu]	94,982	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-49,872	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-111,252	
Relative Verteilung von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,03	3,26
O[Cu]	-23,80	4,20
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-9,71	6,22
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,06	5,34
R <sup>2</sup>	0,993	
Q <sup>2</sup>	0,958	
Validität	-	
Reliabilität	-	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	16,935	
O[Cu]	-6,282	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,685	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	85,612	
O[Cu]·CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-36,110	

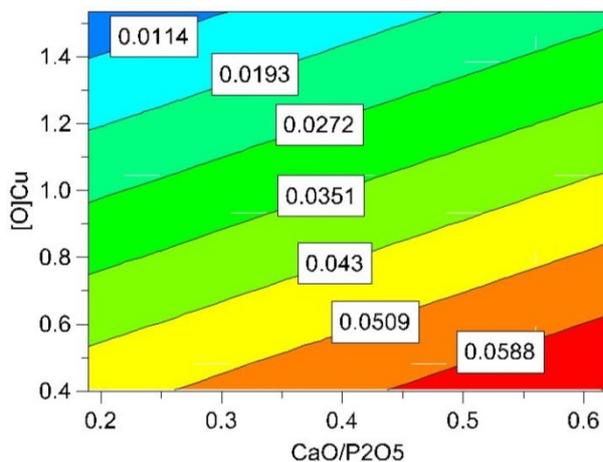


Abbildung 257: **Konzentration** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

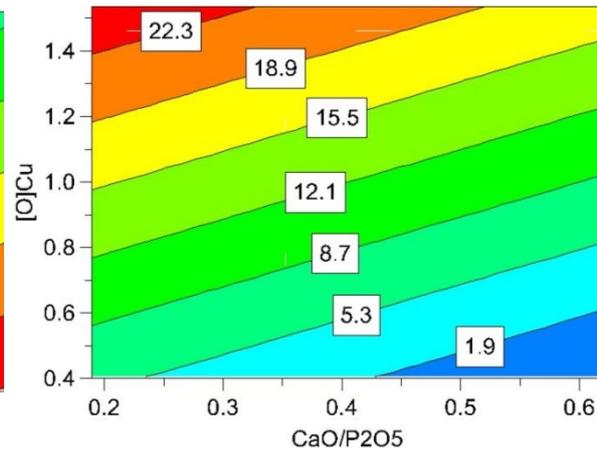


Abbildung 258: **VK** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0520 %**

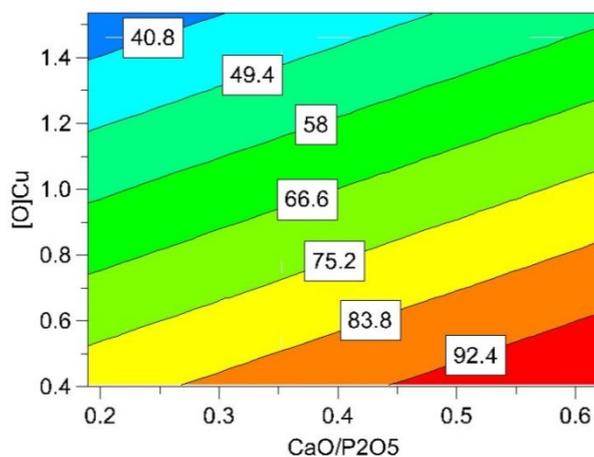
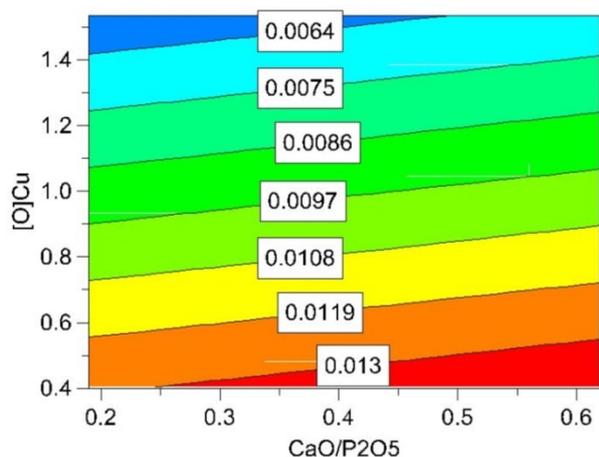
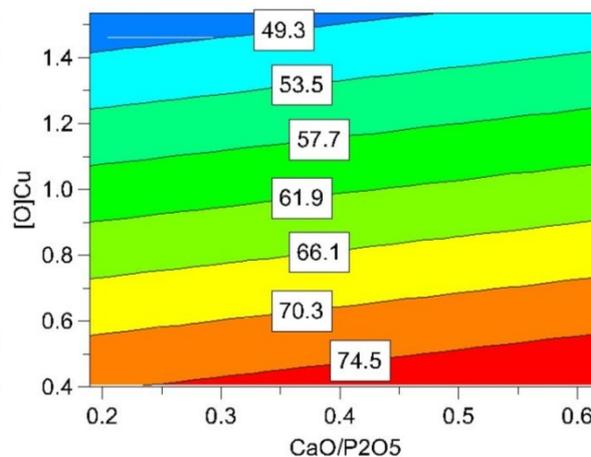


Abbildung 259: **RV** von Sn abhängig von eingestellten  $CaO/P_2O_5$  und gemessenen  $[O]_{Cu}$  bei konstanten  $Na_2O/P_2O_5$  von 0,44

Tabelle 129: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-CaO

Sn Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,043	0,025
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,021	0,016
R <sub>2</sub>		0,797
Q <sub>2</sub>		0,592
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		0,054
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,045
O[Cu]		-0,037
Verteilungskoeffizient von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	19,24	14,37
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-8,08	10,39
R <sub>2</sub>		0,706
Q <sub>2</sub>		0,165
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		2,766
O[Cu]		16,462
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-17,558
Relative Verteilung von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-46,34	47,25
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,58	36,95
R <sub>2</sub>		0,490
Q <sub>2</sub>		0,147
Validität		-
Reliabilität		-
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		86,690
O[Cu]		-39,648
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		49,093

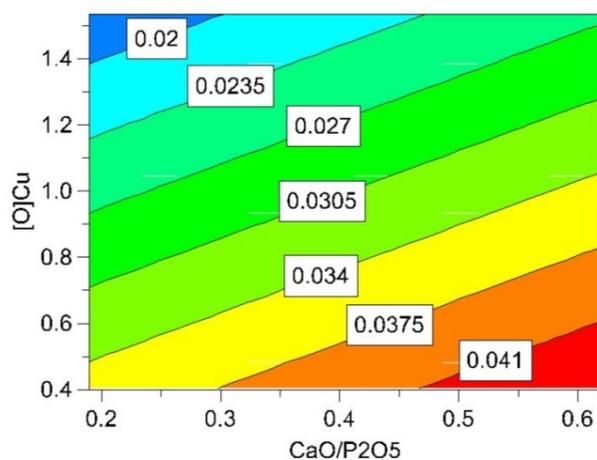
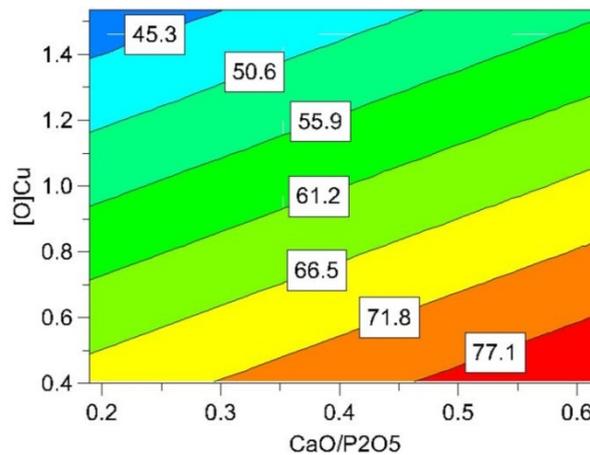
Abbildung 260: **Konzentration** von As abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44Abbildung 261: **RV** von As abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,017 %**

VK=0

VK=0

Tabelle 130: Einfluss der Effekten auf die Konzentration und RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-CaO

As Konzentration		Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]		-0,0075	0,0037
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,0011	0,0029
R <sup>2</sup>		0,838	
Q <sup>2</sup>		0,741	
Validität		-	
Reliabilität		-	
Gleichungskoeffiziente			
Konstante		0,015	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,002	
O[Cu]		-0,006	
Relative Verteilung von As		Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]		-28,62	13,68
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		4,65	9,89
R <sup>2</sup>		0,863	
Q <sup>2</sup>		0,710	
Validität		-	
Reliabilität		-	
Gleichungskoeffiziente			
Konstante		82,030	
O[Cu]		-24,486	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		10,115	

Abbildung 262: **Konzentration** von Sb abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44Abbildung 263: **RV** von Sb abhängig von eingestellten CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und gemessenen [O]Cu bei konstanten Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,44Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

VK=0

VK=0

Tabelle 131: Einfluss der Effekten auf die Konzentration, VK und RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-CaO

Sb Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,0182	0,0027
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0095	0,0019
R <sup>2</sup>	0,990	
Q <sup>2</sup>	0,972	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	0,038	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,021	
O[Cu]	-0,016	
Relative Verteilung von Sb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-27,63	2,65
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,42	1,90
R <sup>2</sup>	0,996	
Q <sup>2</sup>	0,988	
Validität	-	
Reliabilität	-	
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante	72,131	
O[Cu]	-23,634	
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31,357	

### 14.3.13 Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabelle 132: Eingestellte und gemessene Daten, Gewichtsverluste und gemessener Sauerstoffpotenzial im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nummer	Experimente- Nummer	NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O g	Gewichtsverluste Input – Output g	S/M	[O]Cu %
1	N1240912	0,05	5	0,3	5	0,1087
2	N2240912	19	5	-0,1	5	0,257
3	N3240912	0,05	35	0,2	35	0,5347
4	N4240912	19	35	0,4	35	0,8144
5	N5240912	0,05	5	23,6	5	0,0741
6	N6240912	19	5	0,2	5	0,1336
7	N7240912WH2	0,05	35	6,9	35	0,1892
8	N8240912WH	19	35	0,7	35	0,5559
9	N9240912WH	0,05	20	10,4	20	0,1637
10	N10240912	19	20	0,4	20	0,4976
11	N11240912	9,525	5	1,1	5	0,1626
12	N12240912	9,525	35	0,1	35	0,878
13	N13240912	9,525	20	0	20	0,6721
14	N14240912	9,525	20	0,8	20	0,3179
15	N15240912	9,525	20	0,9	20	0,4657
16	N16240912	9,525	20	0,3	20	0,4679
17	N17240912	9,525	20	1,4	20	0,4539

Tabelle 133: Gemessene Konzentration von Elementen im Kupferregulus für Schlackensystem NHMP- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

UNI-Funkenspektrometrie					
Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1240912	0,362	0,012	0,028	0,014	0,043
N2240912	0,364	0,041	0,039	0,014	0,042
N3240912	0,183	0,0034	0,0051	0,0095	0,015
N4240912	0,259	0,015	0,017	0,011	0,026
N5240912	0,364	0,0057	0,025	0,015	0,043
N6240912	0,274	0,02	0,029	0,013	0,039
N7240912WH2	0,196	0,0054	0,011	0,013	0,027
N8240912WH	0,184	0,0086	0,0097	0,011	0,026
N9240912WH	0,225	0,005	0,012	0,0065	0,014
N10240912	0,245	0,012	0,012	0,012	0,031
N11240912	0,304	0,024	0,028	0,014	0,042
N12240912	0,216	0,01	0,01	0,01	0,024
N13240912	0,279	0,017	0,019	0,011	0,027
N14240912	0,21	0,0091	0,013	0,012	0,032
N15240912	0,227	0,0089	0,013	0,012	0,032
N16240912	0,257	0,013	0,015	0,012	0,033
N17240912	0,245	0,014	0,019	0,013	0,033

Tabelle 134: Gemessene Konzentration von Elementen in der Schlacke für Schlackensystem NHMP- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

RFA-CRB			
Experimente- Nummer	% Cu	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Relative Kupferverluste
N1240912	25,56	16	2,6
N2240912	15,9	19,3	1,1
N3240912	41,46	20	7,1
N4240912	25,32	14,8	2,1
N5240912	20,77	15,9	4,6
N6240912	15,26	18,4	3,7
N7240912WH2	35,55	17,9	10,3
N8240912WH	23,09	15,9	6,3
N9240912WH	29,88	19,3	6,7
N10240912	20,53	17,1	2,8
N11240912	14,94	20,7	2,8
N12240912	26,6	16,3	4,8
N13240912	26,12	16	1,8
N14240912	18,93	18,8	4,8
N15240912	20,61	18,5	2,9
N16240912	22,45	17,7	3
N17240912	21,57	18,3	3,6

Tabelle 135: Verteilungskoeffizient im Schlackensystem NHMP- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1240912	4,3	185	11,8	0	0
N2240912	5,2	48,3	5,9	0	0
N3240912	10,4	326,5	52,9	0	0
N4240912	9,1	118	20,6	0	0
N5240912	3,1	298,2	11,2	0	0
N6240912	4,5	47,5	5,9	0	0
N7240912WH2	6,7	150	19,1	0	0
N8240912WH	6,9	88,4	18,6	0	0
N9240912WH	6,0	190	19,2	0	0
N10240912	6,5	90	19,2	0	0
N11240912	4,9	50,4	7,5	0	0
N12240912	7,4	108	26	0	0
N13240912	8,8	127,1	20	0	0
N14240912	6,2	90,1	13,1	0	0
N15240912	7,0	123,6	19,2	0	0
N16240912	6,5	94,6	16,7	0	0
N17240912	6,5	83,6	15,3	0	0

Tabelle 136: Relative Verteilung der Elemente in den Metallregulus für Schlackensystem NHMP- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Experimente- Nummer	Ni	Pb	Sn	As	Sb
N1240912	74,8	6,4	53,4	81,6	82
N2240912	76,4	22,1	75,5	82,9	81,3
N3240912	39,8	1,9	10,2	58,4	30,1
N4240912	59,4	8,8	36	71,2	55
N5240912	73,6	3	46,7	85,7	80,3
N6240912	56	10,5	54,7	75	73,5
N7240912WH2	41,2	2,9	21,3	77,1	52,4
N8240912WH	40,4	4,8	19,6	68,1	52,7
N9240912WH	46,8	2,7	23,1	38,2	26,9
N10240912	53,1	6,7	24	73,5	62,1
N11240912	62,7	12,7	53,3	81,5	79,9
N12240912	48,1	5,7	20,6	62,9	49,4
N13240912	61,1	9,6	38,4	68	54,6
N14240912	44,6	5	25,5	72	62,8
N15240912	49,2	4,9	26	73,4	64
N16240912	55,6	7,2	30	73,3	65,9
N17240912	52,7	7,7	37,7	78,9	65,5



Abbildung 264: Tiegeldurchbruch im Versuch 240912 N7



Abbildung 265: Starker Tiegelangriff im Versuch 240912 N8

### 14.3.14 Modellableitungen im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabelle 137: Einflüsseffekte auf die Gewichtsverluste und Kupferverluste im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gewichtsverluste	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
S/M	0,50	0,63
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,22	0,69
O[Cu]	-0,12	0,77
R <sup>2</sup>	0,301	
Q <sup>2</sup>	-0,512	
Validität	0,928	
Reliabilität	-0,200	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,151	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,012	
O[Cu]	-0,147	
S/M	0,050	
KCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-17,56	3,51
O[Cu]	16,48	4,87
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,89	5,16
S/M	2,49	3,47
R <sup>2</sup>	0,933	
Q <sup>2</sup>	0,829	
Validität	0,505	
Reliabilität	0,984	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	25,959	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,613	
O[Cu]	20,506	
S/M	0,249	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,089	
RKCu	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,77	0,93
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,62	1,26
S/M	4,07	0,88
O[Cu]	2,44	1,22
R <sup>2</sup>	0,973	
Q <sup>2</sup>	0,927	
Validität	0,793	
Reliabilität	0,973	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	3,572	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,901	
O[Cu]	3,041	
S/M	0,407	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,031	

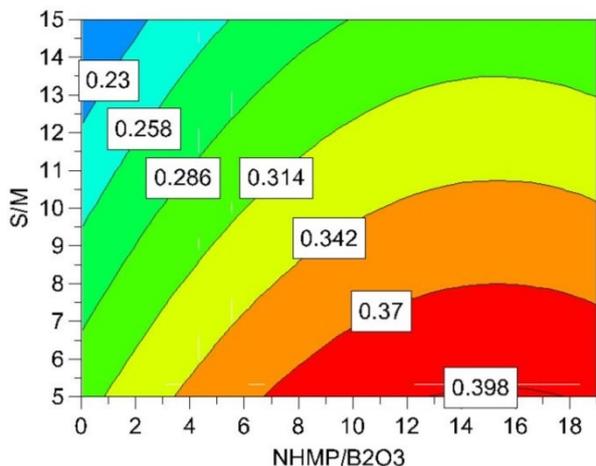


Abbildung 266: Konzentration des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

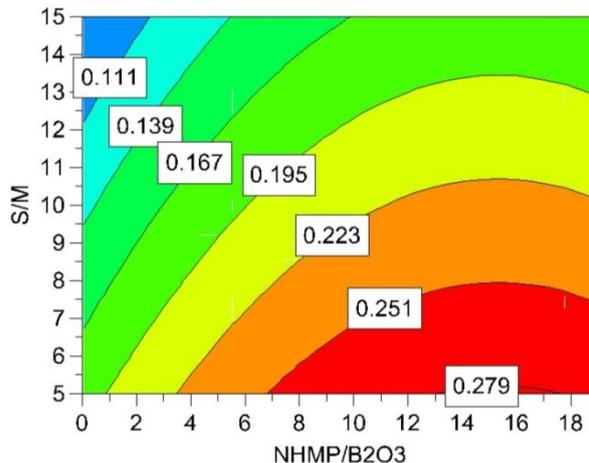


Abbildung 267: Konzentration des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Ni Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: 0,4422 %

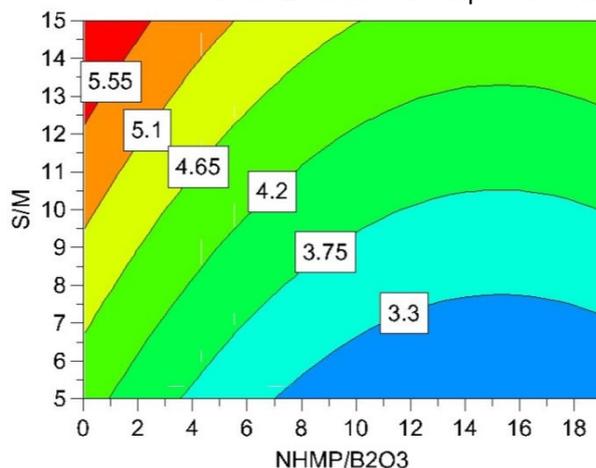


Abbildung 268: VK des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

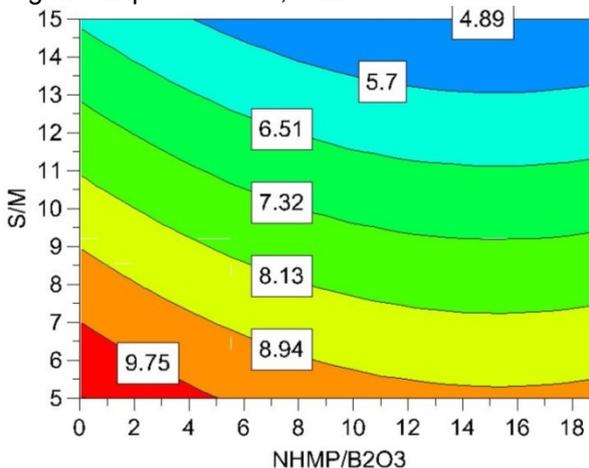


Abbildung 269: VK des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

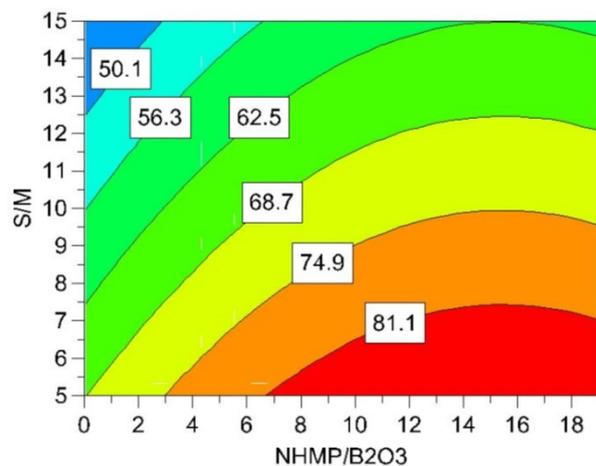


Abbildung 270: RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

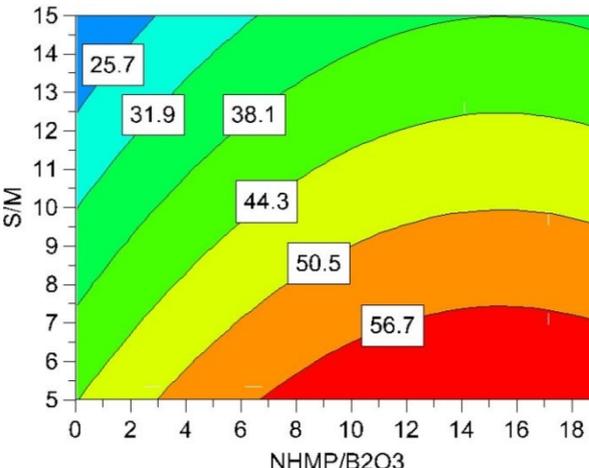
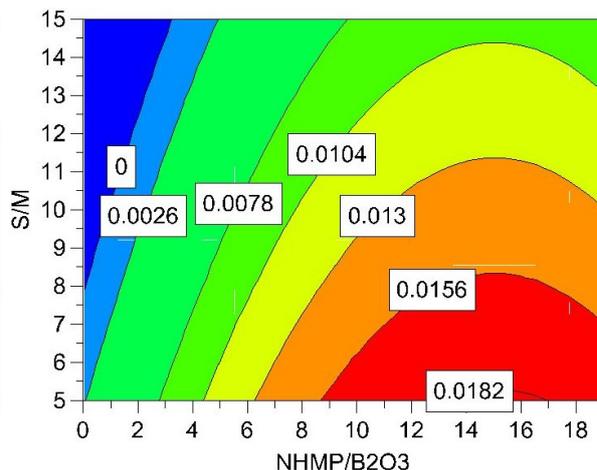
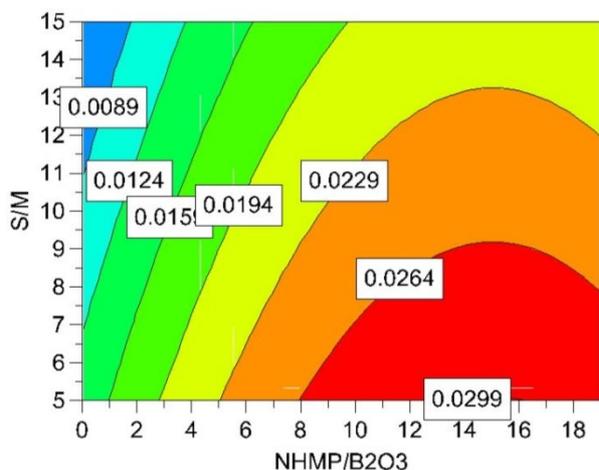


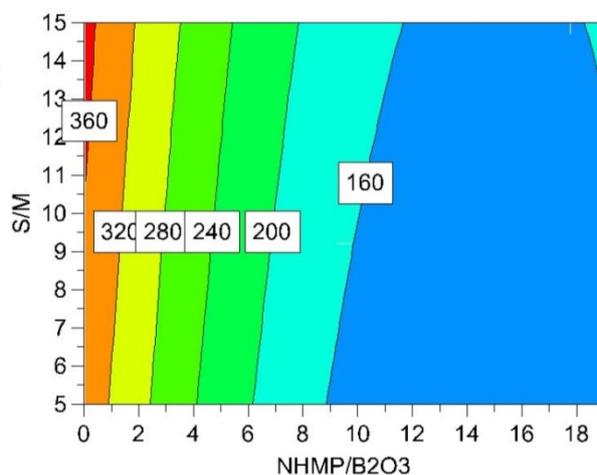
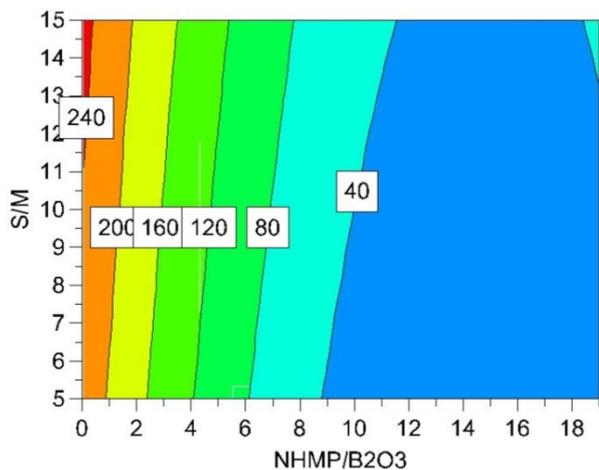
Abbildung 271: RV des Nickels im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Tabelle 138: Auswertung der Effekte von der Konzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ni Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,135	0,038
S/M	-0,102	0,028
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,091	0,027
O[Cu]·O[Cu]	0,076	0,056
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,074	0,039
R <sup>2</sup>	0,934	
Q <sup>2</sup>	0,781	
Validität	0,858	
Reliabilität	0,901	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,3913	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0127	
O[Cu]	-0,3917	
S/M	-0,0102	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0004	
O[Cu]·O[Cu]	0,2355	
Verteilungskoeffizient von Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	3,96	0,93
O[Cu]·O[Cu]	-2,72	1,46
S/M·O[Cu]	-2,59	1,07
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,43	0,74
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	1,02
S/M	-0,80	0,70
R <sup>2</sup>	0,962	
Q <sup>2</sup>	0,800	
Validität	0,762	
Reliabilität	0,960	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	1,711	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,200	
O[Cu]	19,384	
S/M	0,227	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007	
O[Cu]·O[Cu]	-8,406	
S/M·O[Cu]	-0,645	
Relative Verteilung von Ni	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-26,50	9,90
S/M	-24,67	7,07
O[Cu]·O[Cu]	19,73	14,78
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,53	7,18
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-14,03	10,66
R <sup>2</sup>	0,898	
Q <sup>2</sup>	0,695	
Validität	0,755	
Reliabilität	0,915	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	89,302	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,413	
O[Cu]	-91,086	
S/M	-2,467	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,078	
O[Cu]·O[Cu]	61,046	



Pb Konzentration in Kupfer am Angang des Experiments: **0,1753 %**



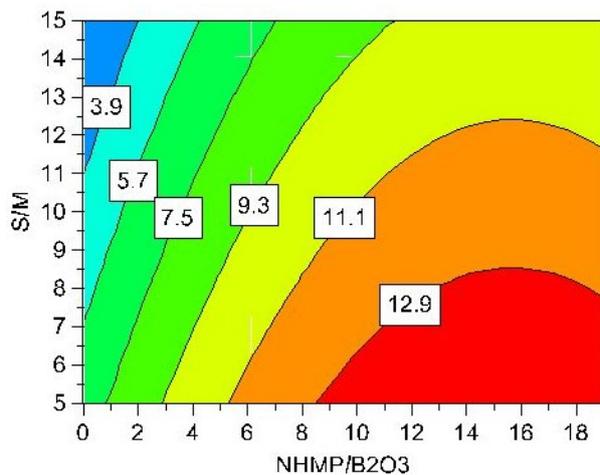


Abbildung 276: RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

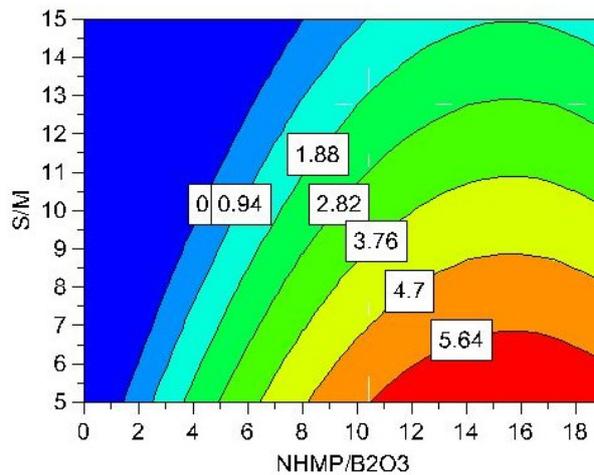


Abbildung 277: RV des Bleis im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Tabelle 139: Effekte-Auswertung im Verhalten der Bleikonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pb Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0148	0,0046
O[Cu]	-0,0141	0,0064
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,0127	0,0061
O[Cu]·O[Cu]	0,0103	0,0081
S/M	-0,0086	0,0045
R <sup>2</sup>		0,871
Q <sup>2</sup>		0,704
Validität		0,886
Reliabilität		0,785
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		0,02270
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,00214
O[Cu]		-0,04778
S/M		-0,00086
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,00007
O[Cu]·O[Cu]		0,03180
Verteilungskoeffizient von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-205,81	56,60
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178,97	82,57
O[Cu]	107,86	77,28
S/M	26,24	56,00
R <sup>2</sup>		0,875
Q <sup>2</sup>		0,696
Validität		0,657
Reliabilität		0,941
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		198,896
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-29,849
O[Cu]		134,166
S/M		2,624
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,997
Relative Verteilung von Pb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46	3,09
O[Cu]	-7,19	4,34
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,77	3,99
S/M	-4,65	3,04
R <sup>2</sup>		0,771
Q <sup>2</sup>		0,513
Validität		0,813
Reliabilität		0,771
<b>Gleichungskoeffiziente</b>		
Konstante		9,897
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,006
O[Cu]		-8,942
S/M		-0,465
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,032

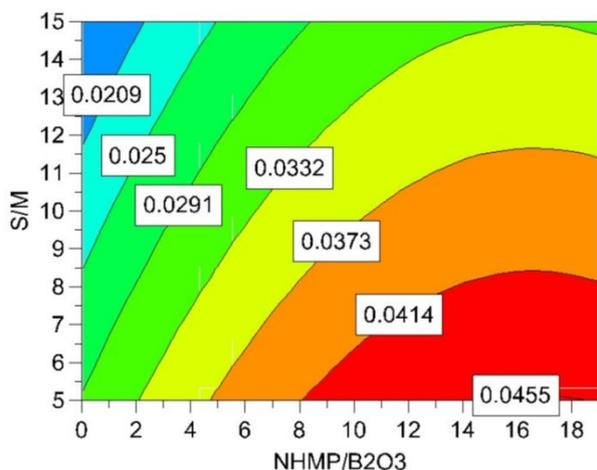


Abbildung 278: Konzentration des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

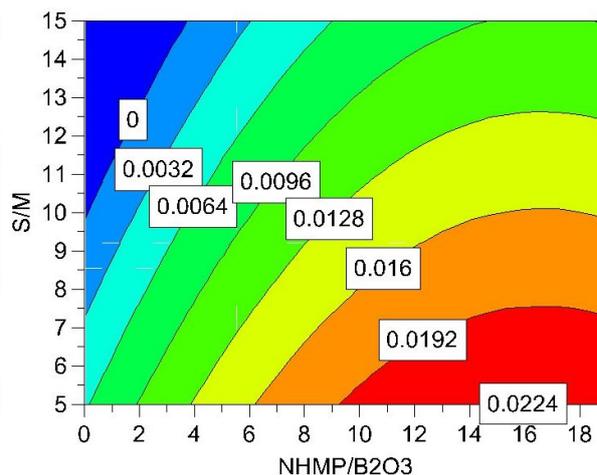


Abbildung 279: Konzentration des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Sn Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0520 %**

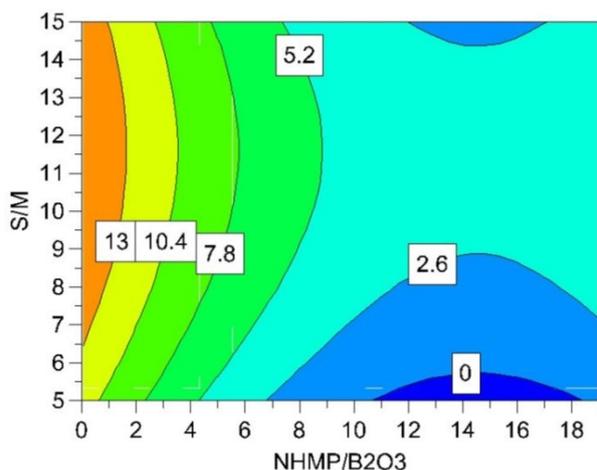


Abbildung 280: VK des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

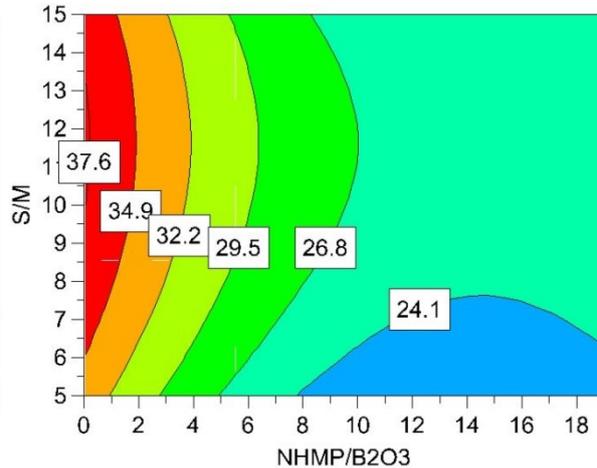


Abbildung 281: VK des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

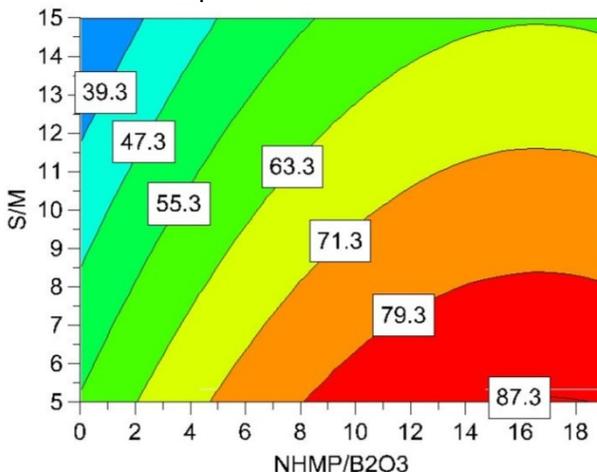


Abbildung 282: RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

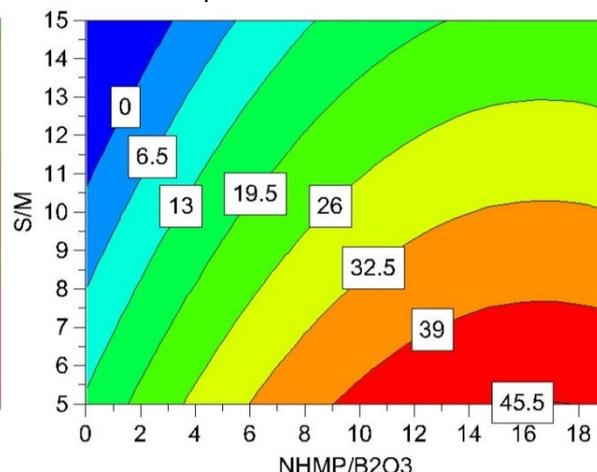


Abbildung 283: RV des Zinns im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Tabelle 140: Effekte-Auswertung im Verhalten der Zinnkonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Sn Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,028	0,009
O[Cu]·O[Cu]	0,020	0,012
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016	0,006
S/M	-0,013	0,006
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,011	0,009
R <sup>2</sup>	0,871	
Q <sup>2</sup>	0,711	
Validität	0,744	
Reliabilität	0,902	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,04456	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00197	
O[Cu]	-0,09556	
S/M	-0,00126	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,00006	
O[Cu]·O[Cu]	0,06338	
Verteilungskoeffizient von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	22,55	3,61
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-11,05	2,90
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,48	4,39
O[Cu]·O[Cu]	-7,13	5,53
S/M·S/M	-4,80	3,89
S/M	3,10	2,36
R <sup>2</sup>	0,962	
Q <sup>2</sup>	0,902	
Validität	0,937	
Reliabilität	0,900	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	-2,005	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,696	
O[Cu]	49,063	
S/M	2,229	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,058	
O[Cu]·O[Cu]	-22,071	
S/M·S/M	-0,096	
Relative Verteilung von Sn	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-51,74	16,82
O[Cu]·O[Cu]	38,64	23,80
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,93	11,82
S/M	-24,78	11,41
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-20,51	17,96
R <sup>2</sup>	0,865	
Q <sup>2</sup>	0,698	
Validität	0,753	
Reliabilität	0,894	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	84,934	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,808	
O[Cu]	-178,205	
S/M	-2,478	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,114	
O[Cu]·O[Cu]	119,569	

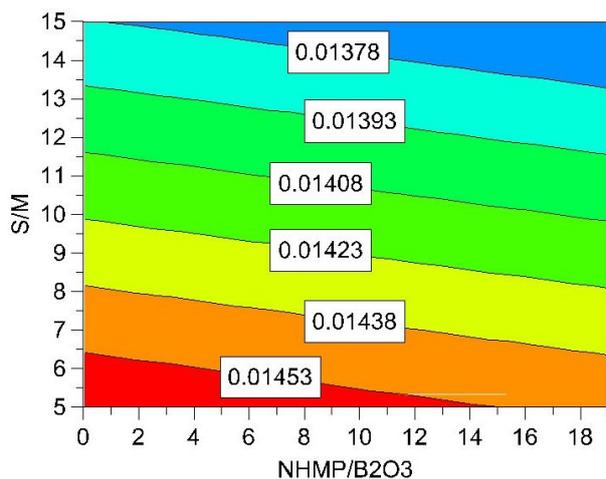


Abbildung 284: Konzentration des Arsens im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

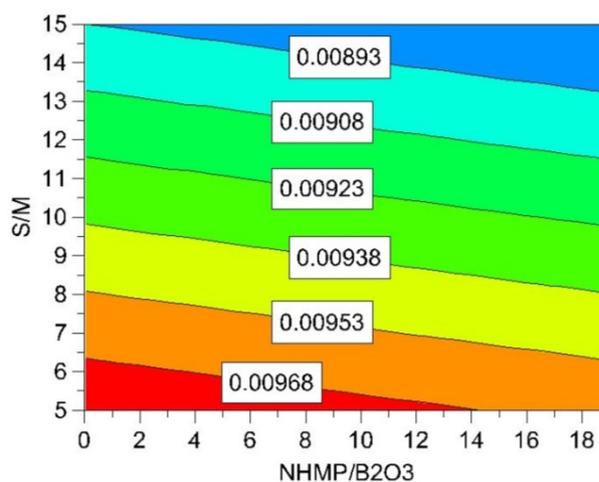


Abbildung 285: Konzentration des Arsens im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

As Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,017 %**

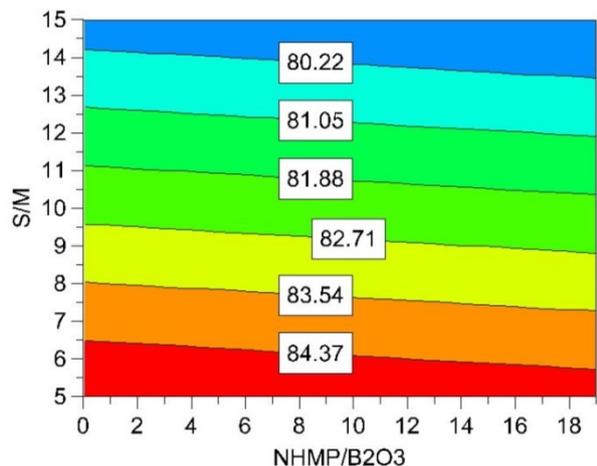


Abbildung 286: RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

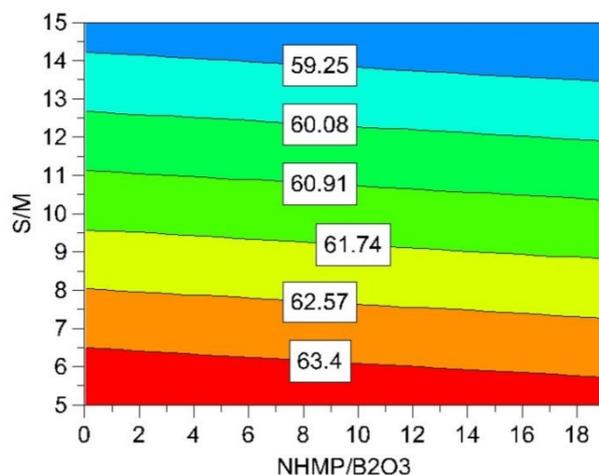
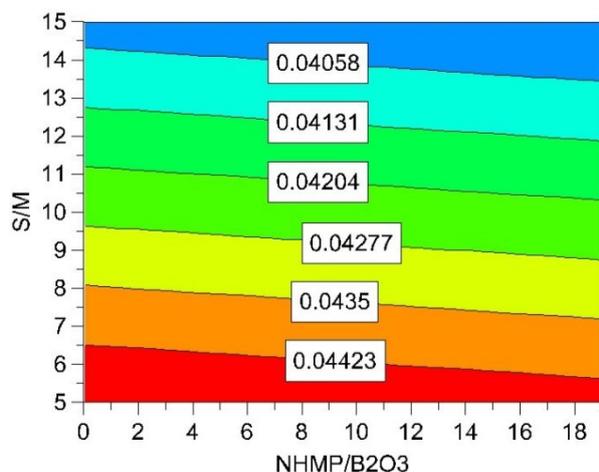
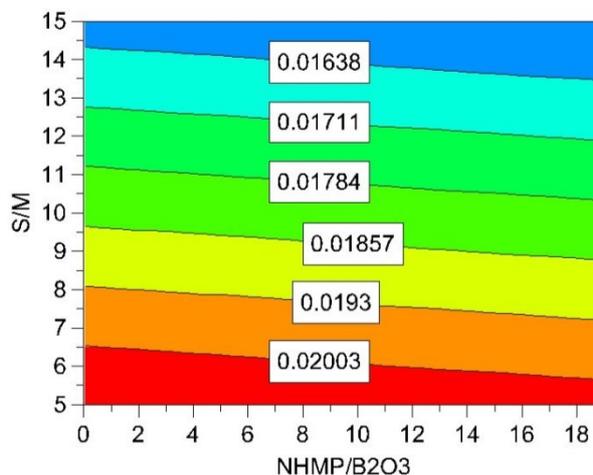


Abbildung 287: RV des Arsens im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Tabelle 141: Effekte-Auswertung im Verhalten der Arsenkonzentration, VK und RV im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As Konzentration	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,00434	0,00118
S/M	-0,00087	0,00086
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,00015	0,00095
R <sup>2</sup>	0,881	
Q <sup>2</sup>	0,744	
Validität	0,863	
Reliabilität	0,854	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	0,01562	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,00001	
O[Cu]	-0,00540	
S/M	-0,00009	
Relative Verteilung von As	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-18,73	6,84
S/M	-5,37	5,01
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,41	5,53
R <sup>2</sup>	0,799	
Q <sup>2</sup>	0,563	
Validität	0,852	
Reliabilität	0,769	
Gleichungskoeffiziente		
Konstante	90,184	
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,022	
O[Cu]	-23,298	
S/M	-0,537	

Abbildung 288: Konzentration des Antimons im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im KupferAbbildung 289: Konzentration des Antimons im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Sb Konzentration in Kupfer am Anfang des Experiments: **0,0256 %**

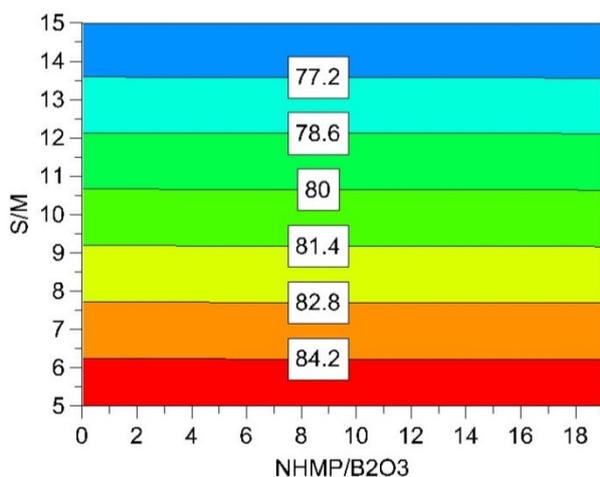


Abbildung 290: RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 0,1 % Sauerstoff im Kupfer

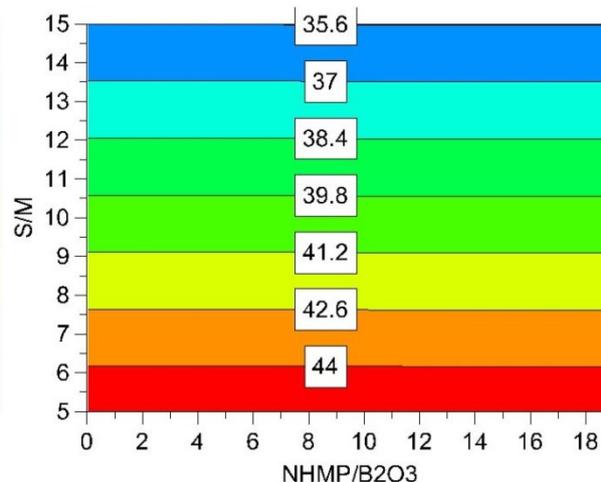


Abbildung 291: RV des Antimons im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig von dem NHMP/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und S/M Verhältnis bei 1,0 % Sauerstoff im Kupfer

Tabelle 142: Effekte-Auswertung im Verhalten der Antimonkonzentration und RV im Schlackensystem NHMP-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

KSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-0,02161	0,00389
S/M	-0,00468	0,00298
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,00041	0,00341
R <sup>2</sup>		0,947
Q <sup>2</sup>		0,863
Validität		0,334
Reliabilität		0,994
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		0,04997
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,00002
O[Cu]		-0,02688
S/M		-0,00047

RVSb	Effekt	95 % Konfidenzintervall [±]
O[Cu]	-35,97	6,81
S/M	-9,52	5,21
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,02	5,96
R <sup>2</sup>		0,941
Q <sup>2</sup>		0,853
Validität		0,364
Reliabilität		0,992
Gleichungskoeffiziente		
Konstante		94,619
NHMP/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0,001
O[Cu]		-44,743
S/M		-0,952

## 14.4 TBRC-Versuche

### 14.4.1 Durchführung der TBRC-Versuche

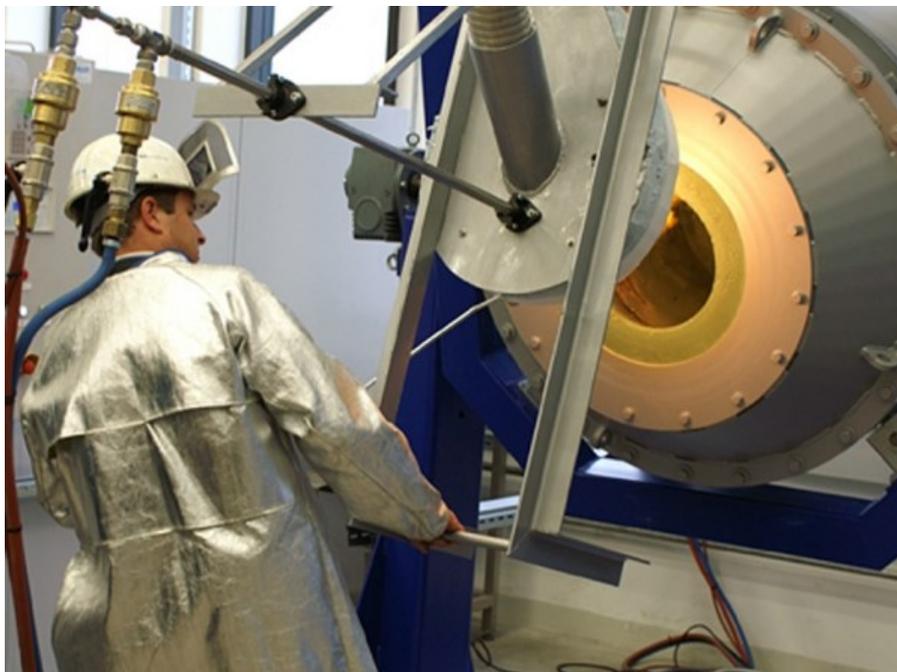


Abbildung 292: TBRC – Konverter

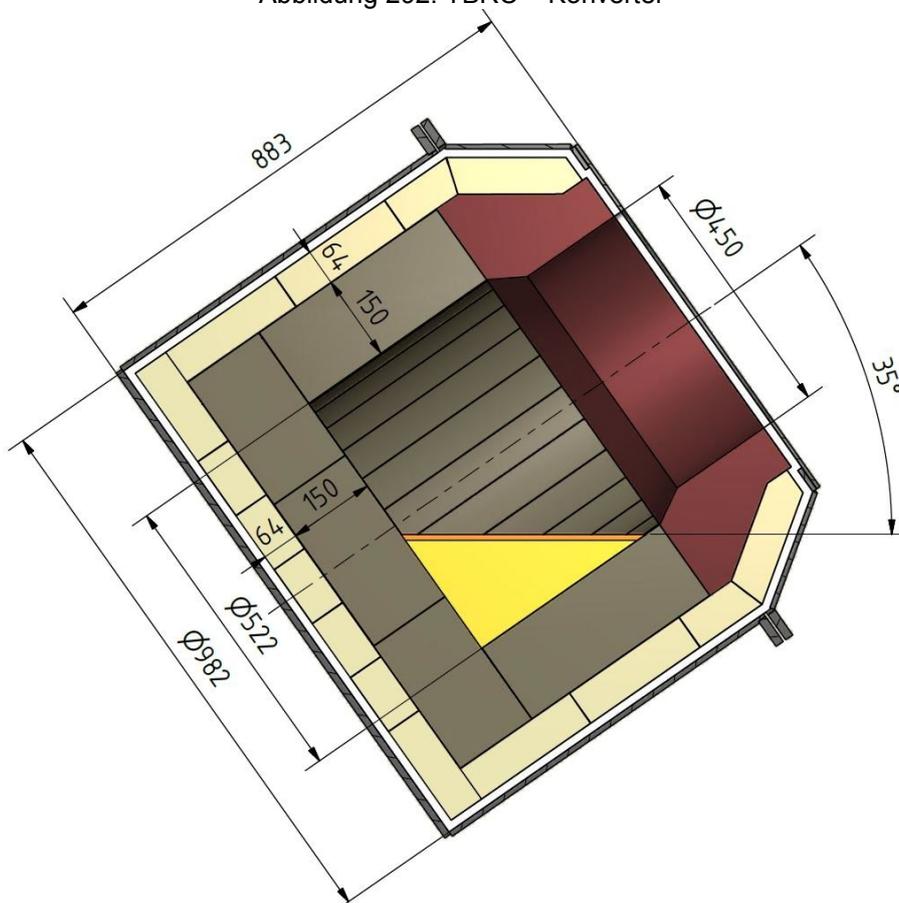


Abbildung 293: Darstellung von geschmolzenem Kupfer und Schlacke im TBRC-Konverter [66].

Tabelle 143: Daten von dem Vorversuch

<b>Anodenzusammensetzung</b>							
%							
Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb
99,3182	0,0092	0,3169	0,1024	0,0628	0,0328	0,0067	0,0300
Vorversuch, Anodenkupfer – Olivin neutral							
Schlackenbildner 1	15	kg				CaO	22 %
Anodenkupfer	70	kg				SiO <sub>2</sub>	53 %
Schlackenbildner 2	3,5	kg				Fe	25 %
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,42						
Fe/SiO <sub>2</sub>	0,47						
Schlackenbildner 1				Schlackenbildner 2			
CaO	3,3	kg		CaO	0,770	[kg]	
SiO <sub>2</sub>	7,95	kg		SiO <sub>2</sub>	1,855	kg	
Fe	3,75	kg		Fe	0,875	kg	
CaCO <sub>3</sub>	5,890	kg		CaCO <sub>3</sub>	1,374	kg	

Tabelle 144: Daten von dem Versuch 1

<b>Versuch 1, Anodenkupfer – Olivin sauer – Sulfat</b>					
Anodenkupfer	70	kg			
Schlackenbildner 1	3,5	kg		CaO	13 %
				SiO <sub>2</sub>	62 %
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,2			Fe	25 %
Fe/SiO <sub>2</sub>	0,4				
CaO	0,455	kg		Schlackenbildner 2	3,5 kg
				CaSO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
				CaO	10 %
				CaO	0,350 kg
SiO <sub>2</sub>	2,170	kg		CaSO <sub>4</sub>	1,300 kg
Fe	0,875	kg		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,850 kg
CaCO <sub>3</sub>	0,810	kg		CaCO <sub>3</sub>	0,625 kg

Tabelle 145: Daten von dem Versuch 2

<b>Versuch 2, Anodenkupfer – Olivin basisch – Silikat</b>					
Anodenkupfer	70	kg	CaO	46	%
Schlackenbildner 1	3,5	kg	SiO <sub>2</sub>	29	%
			Fe	25	%
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,6				
Fe/SiO <sub>2</sub>	0,9		Schlackenbildner 2	3,5	kg
CaO	1,610	kg	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	
SiO <sub>2</sub>	1,015	kg			
Fe	0,880	kg	SiO <sub>2</sub>	1,750	kg
CaCO <sub>3</sub>	2,873	kg	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,750	kg
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,150	kg			

Tabelle 146: Daten von dem Versuch 3

<b>Versuch 3, Anodenkupfer – Olivin basisch – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>					
Anodenkupfer	70	kg	CaO	46	%
Schlackenbildner 1	3,5	kg	SiO <sub>2</sub>	29	%
			Fe	25	%
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,6				
Fe/SiO <sub>2</sub>	0,9		Schlackenbildner 2	3,5	kg
CaO	1,610	kg	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,500	kg
SiO <sub>2</sub>	1,015	kg			
Fe	0,875	kg			
CaCO <sub>3</sub>	2,873	kg			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,100	kg			

Tabelle 147: Daten von dem Versuch 4

<b>Versuch 4, 97 % Cu – Olivin basisch – Sulfat</b>							
Legierung, Elemente in kg							
Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb	Anode
-	-	0,071	1,147	0,3275	-	-	68,45
Legierung		70	kg	CaO	46	%	
Schlackenbildner 1		3,5	kg	SiO <sub>2</sub>	29	%	
				Fe	25	%	
CaO/SiO <sub>2</sub>		1,6		Schlackenbildner 2	3,5	kg	
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,9		CaSO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7		
CaO		1,610	kg	CaO	21	%	
				CaO	0,735	kg	
SiO <sub>2</sub>		1,015	kg	CaSO <sub>4</sub>	1,140	kg	
Fe		0,875	kg	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,625	kg	
CaCO <sub>3</sub>		2,873	kg	CaCO <sub>3</sub>	1,312	kg	

Tabelle 148: Daten von dem Versuch 5

<b>Versuch 5, 95 % Cu – Olivin sauer – Sulfat</b>							
Legierung, Elemente in [kg]							
Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb	Anode
-	-	0,630	0,657	0,325	-	-	68,450
Legierung		70	kg	CaO		13	%
Schlackenbildner 1		3,5	kg	SiO <sub>2</sub>		62	%
				Fe		25	%
				Schlackenbildner 2		3,5	kg
CaO/SiO <sub>2</sub>		0,2		CaSO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0,7	
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,4		CaO		10	%
CaO		0,455	kg	CaO		0,350	kg
SiO <sub>2</sub>		2,170	kg	CaSO <sub>4</sub>		1,295	kg
Fe		0,875	kg	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1,850	kg
CaCO <sub>3</sub>		0,812	kg	CaCO <sub>3</sub>		0,625	kg

Tabelle 149: Daten von dem Versuch 6

<b>Versuch 6, 97 % Cu – Olivin basisch – Silikat</b>							
Legierung, Elemente in [kg]							
Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb	Anoden
-	-	0,630	0,657	0,326	0,0004	0,0009	68,5
Legierung		70	kg	CaO		46	%
Schlackenbildner 1		3,5	kg	SiO <sub>2</sub>		29	%
				Fe		25	%
CaO/SiO <sub>2</sub>		1,6					
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,9					
CaO		1,610	kg	Schlackenbildner 2		3,5	kg
				SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	
SiO <sub>2</sub>		1,015	kg				
Fe		0,875	kg	SiO <sub>2</sub>		1,750	kg
CaCO <sub>3</sub>		2,873	kg	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,750	kg
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,100	kg				

Tabelle 150: Daten von dem Versuch 7

<b>Versuch 7, 97 % Cu – Olivin basisch – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>							
Legierung, Elemente in [kg]							
Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb	Anode
-	-	0,631	0,660	0,3275	-	-	68,45
Legierung		70	kg	CaO		46	%
Schlackenbildner 1		3,5	kg	SiO <sub>2</sub>		29	%
				Fe		25	%
CaO/SiO <sub>2</sub>		1,6					
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,9		Schlackenbildner 2		3,5	kg
CaO		1,610	kg	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,500	kg
SiO <sub>2</sub>		1,015	kg				
Fe		0,875	kg				
CaCO <sub>3</sub>		2,873	kg				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,185	kg				

Tabelle 151: Daten von dem Versuch 8

<b>Versuch 8, 97 % Cu – Olivin sauer – Silikat</b>							
Legierung, Elemente in [kg]							
Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	As	Sb	Anode
-	-	1,33	0,0017	0,3276	-	-	68,4
Legierung		70	kg	CaO		13	%
Schlackenbildner 1		3,5	kg	SiO <sub>2</sub>		62	%
				Fe		25	%
CaO/SiO <sub>2</sub>		0,2					
Fe/SiO <sub>2</sub>		0,4					
CaO		0,460	kg	Schlackenbildner 2		3,5	kg
				SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	
SiO <sub>2</sub>		2,180	kg				
Fe		0,879	kg	SiO <sub>2</sub>		1,750	kg
CaCO <sub>3</sub>		0,821	kg	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,750	kg

Tabelle 152: Versuchsablauf Vorversuch

02,09,2013 Vorversuch					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm
05:00	480	TBRC 1 U/min; Start Aufheizen 2 Feuerfeststeine sind locker in der Ausmauerung; Zurückdrücken der Steine mittels Metallstab			
13:15	105	Zugabe 15 kg Schlackenbildner			
14:26		1,400 °C im Ofenraum, Schlacke sehr teigig			
15:00		Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,400 °C)	1,091		
15:00		Abschlacken von 12,08 kg flüssige Schlacke			
15:15	35	Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,2$			
15:50		Flüssige Charge; Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,190 °C)	1,180	245	9,959
16:10	125	Metallprobe M1VV			
16:20		Schlackenprobe S1VV; (zu viel Metall in der Probe: 74 g Metall, 33 g Schlacke)			
16:30		Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,215 °)	1,200	236	9,751
17:00		Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,226 °C)	1,214	238	10,941
17:15		Metallprobe M2VV			
17:30		Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,201 °C)	1,190	246	10,725
18:00		Celoxmessung (Ofenraumtemperatur 1,194 °C)	1,189	-15	Fehler
18:00		Metallprobe M3VV, M4VV			
18:02		Celoxmessung	1,188	-16	Fehler
18:15		Abgießen; (Ofenraumtemperatur 1,220 °C) Metallmenge: 50,92 kg			
-	Schlackenprobe (Kokille) S2VV, S2VV'				
Summe	745				

Tabelle 153: Versuchsablauf Versuch 1

03,09,2013 Versuch 1					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] [pm]
07:15	195	Start Aufheizen			
10:30	72	Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,05$	1,300		
11:18		1, Celoxmessung	1,183	235	8,648
11:20		Metallprobe M1V1			
11:31		2, Celoxmessung	1,189	237	9,264
11:40		Metallprobe M2V1			
11:41		Schlackenprobe S1V1			
11:42		Start des Abschlackens			
11:43		01	Ende des Abschlackens Schlackenmenge: 1,59 kg		
11:44	51	Zugabe 0,7 kg Schlackenbildner			
11:45		Zugabe 2,8 kg Schlackenbildner			
11:47		Wechsel Methanflasche			
11:48		$\lambda = 1,00$			
11:50		Metallprobe M3V1			
12:05		3, Celoxmessung	1,168	248	9,706
12:13		nicht aufgelöstes Stahlstück in Schlacke 1 entdeckt			
12:32		4, Celoxmessung	1,193	254	12,426
12:32		Metallprobe M4V1			
12:33		Schlackenprobe S2V1			
12:35		Start der Entleerung Metallmenge: 66,3 kg			
12:37		Ende der Entleerung			
		Schlackenprobe (Kokille) S3V1 Metallprobe (Kokille) M5V1			
Summe		322			

Tabelle 154: Versuchsablauf Versuch 2

03,09,2013 Versuch 2						
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm	
13:30		Restschmelze von Versuch 1 entfernt Schlackenmenge: 1,725 kg	1,300			
13:35	1440	Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,00$				
13:40		Start Aufzeichnung Gasanalyse				
14:05		Flüssige Charge mit festen Schlackenbestandteilen				
14:13		TBRC 3 U/min (max, Einstellung)				
14:26		Celoxmessung	1,207	234	9,857	
14:26		Metallprobe erfolglos				
14:27		Metallprobe: M1V2				
14:34		Zugabe 150 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
14:45		Celoxmessung	1216	234	1,0402	
14:45		Metallprobe: M2V2				
14:47		Start des Abschlackens				
14:48		01	Ende des Abschlackens; Schlackenmenge: 2,455 kg			
14:50			Schlackenprobe (Kokille) S1V2			
14:58	43	Zugabe 3,5 kg Schlackenbildner	1,205			
15:12		Schlacke vollständig geschmolzen	1,195			
15:18		Celoxmessung	1,196	244	10,800	
15:19		Metallprobe M3V2				
15:37		Celoxmessung	1,208	254	13,567	
15:38		Metallprobe M4V2				
15:39		Schlackenprobe S2V2				
15:41		Start der Entleerung; Metallmenge: 63,76 kg				
15:43	02	Ende der Entleerung				
		Schlackenprobe (Kokille) S3V2 Metallprobe (Kokille) M5V2				
Summe	186					

Tabelle 155: Versuchsablauf Versuch 3

04,09,2013 Versuch 3					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm
07:45	222	Start Aufheizen			
11:26		Restschmelze von Versuch 2 entfernt Schlackenmenge: 1,845 kg	1,300		
11:26		Start Aufzeichnung Gasanalyse			
11:27	78	Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,00$			
11:58		TBRC 3 U/min (max, Einstellung)			
12:16		Zugabe 100 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,181		
12:18		Celoxmessung	1,197	230	8,710
12:18		Metallprobe M1V3			
12:36		Schlackenprobe S1V3 (5 g Metall, 12 g Schlacke)			
12:37		Celoxmessung	1,189	238	9,413
12:40		Metallprobe M2V3			
12:45		Start des Abschlackens			
12:46		01	Ende des Abschlackens nicht aufgelöstes Stahlstück ersichtlich		
12:47	42	Zugabe 3,5 kg Schlackenbildnern			
13:00		Chargieröffnung durch Schlackenbildner verlegt Probenahme nicht möglich Reinigung der Chargieröffnung			
13:09		Celoxmessung	1,167	240	8,479
13:11		$\lambda = 1,10$			
13:21		Schlackenprobe S2V3			
13:22		Celoxmessung	1,179	241	9,285
13:22		Metallprobe M3V3			
13:29		Start der Entleerung Metallmenge: 58,660 kg			
13:31	02	Ende der Entleerung			
		Schlackenprobe (Kokille) S3V3 Metallprobe (Kokille) M4V3			
Summe	346				

Tabelle 156: Versuchsablauf Versuch 4

07,10,2013 Versuch 4					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm
15:00	30	Restschmelze von Versuch 8 entfernt Schlackenmenge: 0,306 kg	1,212		
15:01		Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,00$			
15:30		Flüssige Charge			
15:39	14	Schlackenprobe S1V4	1,187		
15:40		Celoxmessung	1,230	226	9,983
15:40		Metallprobe M1V4			
15:51		Schlackenprobe S2V4	1,161		
15:52		Celoxmessung	1,242	226	10,712
15:52		Metallprobe M2V4			
15:53		Abschlacken Schlackenmenge: 1,890 kg			
15:55	30	Zugabe 3,5 kg Schlackenbildnern Brenner 10 m3			
16:02		Brenner 12 m3			
16:07		Schlackenprobe S3V4	1,120		
16:08		Celoxmessung	1,176	243	9,411
16:08		Metallprobe M3V4			
16:22		Schlackenprobe S4V4	1,140		
16:23		Celoxmessung	1,195	239	9,919
16:23		Metallprobe M4V4			
16:25		Entleerung Metallmenge: 63 kg			
			Schlackenprobe (Kokille) S5V4 Metallprobe (Kokille) M5V4		
Summe	74				

Tabelle 157: Versuchsablauf Versuch 5

04,09,2013 Versuch 5					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm
13:31	42	Ende der Entleerung des Versuch 3			
14:11		Restschmelze von Versuch 3 entfernt Schlackenmenge 1,620 kg	1,300		
14:12		Start Aufzeichnung Gasanalyse			
14:13	75	Zugabe 70 kg Metall und 3,5 kg Schlackenbildner; $\lambda = 1,00$			
14:58		Schlackenprobe S1V5 (34 g Schlacke, 11 g Metall)			
14:59		Metallprobe M1V5			
15:02		Celoxmessung	1,186	218	6,723
15:03		$\lambda = 1,10$			
15:19		Celoxmessung	1,186	240	9,540
15:23		Schlackenprobe S2V5			
15:24		Metallprobe M2V5			
15:28		Start des Abschlackens			
15:31		03	Ende des Abschlackens (viel Metall in der Schlacke)		
15:31	32	Zugabe 3,5 kg Schlackenbildner			
15:50		Schlackenprobe S3V5			
15:50		Celoxmessung	1,172	244	9,329
15:51		Metallprobe M3V5			
16:01		Schlackenprobe S4V5			
16:01		Celoxmessung	1,186	230	8,137
16:02		Metallprobe M4V5			
16:03		Start der Entleerung Metallmenge: 56,07 kg			
16:06	03	Ende der Entleerung			
		Schlackenprobe (Kokille) S5V5 Metallprobe (Kokille) M5V5			
Summe	155				

Tabelle 158: Versuchsablauf Versuch 6

04,09,2013 Versuch 6						
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm	
16:06	24	Ende der Entleerung von Versuch 5				
16:27		Restschmelze von Versuch 5 entfernt Schlackenmenge: 2,440 kg	1,300			
16:28		Start Aufzeichnung Gasanalyse				
16:30	68	Zugabe 70 kg Cu und 3,5 kg Schlackenbildner $\lambda = 1,00$				
16:43		$\lambda = 1,10$				
17:18		Schlackenprobe S1V6				
17:18		Celoxmessung	1,222	232	10,449	
17:19		M1V6				
17:19		$\lambda = 1,00$				
17:32		Schlackenprobe S2V6				
17:33		Celoxmessung	1,193	244	10,607	
17:33		Metallprobe M2V6				
17:38		Start des Abschlackens				
17:39		01	Ende des Abschlackens (viel Metall in der Schlacke)			
17:39		42	Zugabe von Schlackenbildnern			
17:50	Schlackenprobe S3V6					
17:51	Celoxmessung (fehlgeschlagen)					
17:52	Entnahme einer Metallprobe: M3V6					
17:53	Celoxmessung (fehlgeschlagen)					
17:55	Celoxmessung		1,165	243	8,788	
17:56	$\lambda = 1,05$					
18:11	Schlackenprobe S4V6					
18:12	Celoxmessung		1,205	270	17,141	
18:12	Metallprobe (fehlgeschlagen)					
18:13	Metallprobe (fehlgeschlagen)					
18:15	Metallprobe (fehlgeschlagen)					
18:17	Metallprobe M4V6					
18:21	Start der Entleerung					
18:23	02	Ende der Entleerung Metallmenge: 44,855 kg				
		Schlackenprobe (Kokille) S5V6 Metallprobe (Kokille) M5V6				
Summe	137					

Tabelle 159: Versuchsablauf Versuch 7

07,10,2013 Versuch 7						
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm	
16:54	46	Restschmelze von Versuch 4 entfernt Schlackenmenge: 5,465 kg	1,220			
16:56		Zugabe 70 kg Cu und 3,5 kg Schlackenbildner Brenner 18 m3				
17:40		Schlackenprobe S1V7	1,167			
17:40	20	Metallprobe M1V7				
17:41		Celoxmessung	1,245	251	5,975	
17:42		$\lambda = 0,90$ Brenner 11 m3				
17:46		Zugabe 70 g B2O3				
17:52		Schlackenprobe S2V7	1,230			
17:52		Metallprobe M2V7				
17:54		Celoxmessung $\lambda = 1,00$	1,201	232	9,211	
18:00		Abschlacken Schlackenmenge: 1,980 kg				
18:01		28	Zugabe 3,5 kg Schlackenbildner Brenner 12 m3			
18:07			Brenner 10 m3			
18:10	Schlackenprobe S3V7		1,055			
18:11	Celoxmessung Metallprobe M3V7		1,145	248	8,398	
18:12	Brenner 12,5 m3					
18:23	Schlackenprobe S4V7		1,102			
18:24	Celoxmessung		1,179	242	9,434	
18:24	Metallprobe M4V7					
18:29	Entleerung					
		Schlackenmenge: 1,850 kg				
		Metallmenge: 57 kg				
		Schlackenprobe (Kokille) S5V7 Metallprobe (Kokille) M5V7				
Summe	94					

Tabelle 160: Versuchsablauf Versuch 8

07,10,2013 Versuch 8					
Uhrzeit	Dauer min	Ereignis	Temp, °C	EMK mV	[O] ppm
12:32	45	Restschmelze von Versuch 6 entfernt Schlackenmenge: 3,04 kg	1,254		
12:33		Zugabe 70 kg Cu und 3,5 kg Schlackenbildner Brenner 19 m <sup>3</sup> ; $\lambda = 1,0$	830		
13:17		Flüssige Charge	1,220		
13:20	35	Schlackenprobe S1V8	1,209		
13:21		Celoxmessung	1,217	147	2,609
13:22		Metallprobe M1V8			
13:23		$\lambda = 1,10$			
13:41		Schlackenprobe S2V8	1,177		
13:42		Metallprobe M2V8			
13:43		Celoxmessung	1,209	206	6,435
13:55		Abschlacken; Schlackenmenge: 2,140 kg	1,183		
13:56		Zugabe 3,5 kg Schlackenbildner			
13:57	$\lambda = 1,00$				
14:11	34	Schlackenprobe S3V8	1,186		
14:12		Metallprobe M3V8			
14:13		Celoxmessung	1,202	220	7,673
14:14		$\lambda = 1,10$			
14:19		Schlackenprobe S4V8	1,186		
14:20		Metallprobe M4V8			
14:21		Celoxmessung	1,215	226	8,127
14:21		$\lambda = 1,00$			
14:30		Entleerung	1,184		
14:50		Schlackenprobe S5V8 (1, Schlacke)			
		Metallmenge: 59,46 kg			
		Schlackenprobe (Kokille) S6V8 Metallprobe (Kokille) M5V8			
Summe	114				





Abbildung 295: DIDURIT A87CR-6

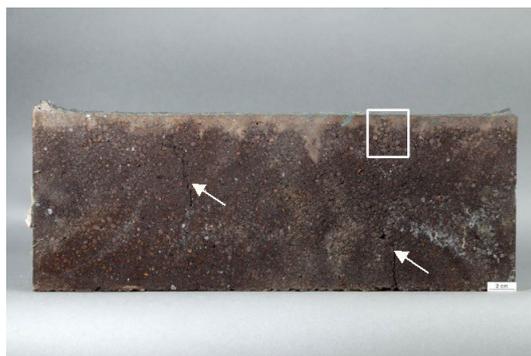


Abbildung 296: RADEX FG



Abbildung 297: RADEX OX6



Abbildung 298: RADEX S

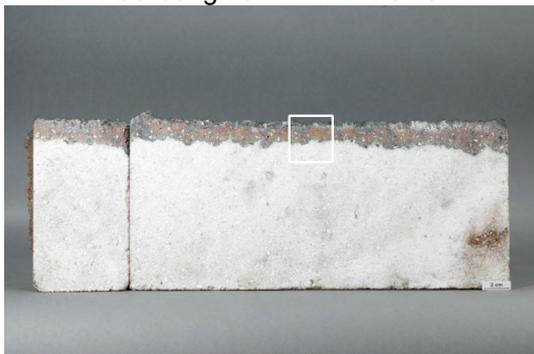


Abbildung 299: DURITAL E90

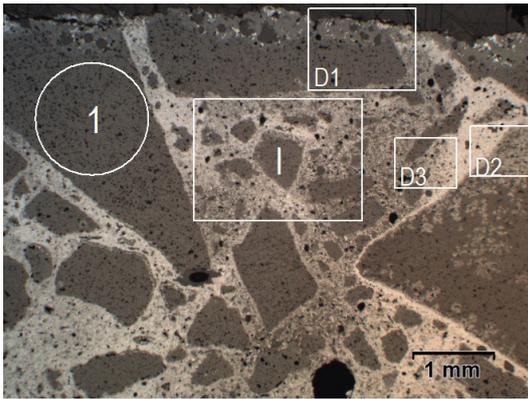


Abbildung 300: DIDURIT A87CR-6

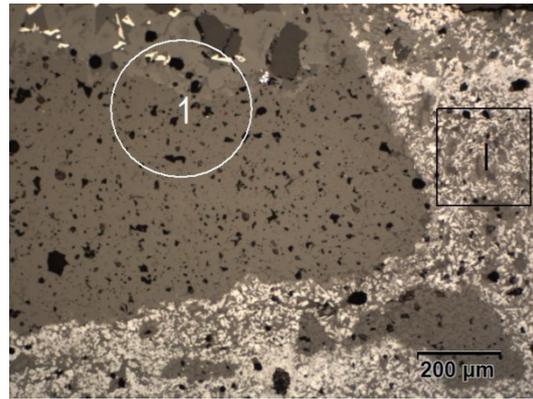


Abbildung 301: Detail D1 von der Abbildung 300

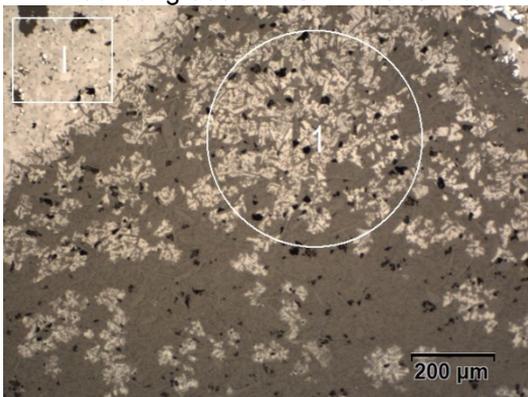


Abbildung 302: Detail D2 von der Abbildung 300

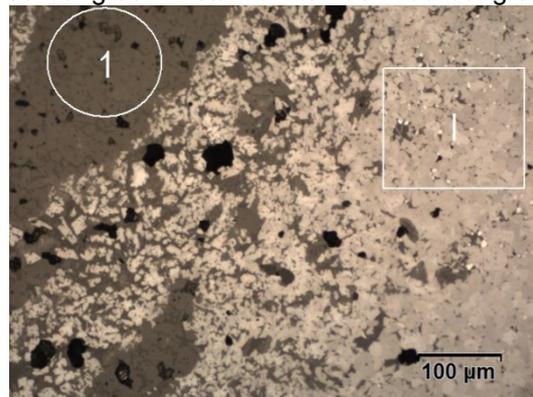


Abbildung 303: Detail D3 von der Abbildung 300

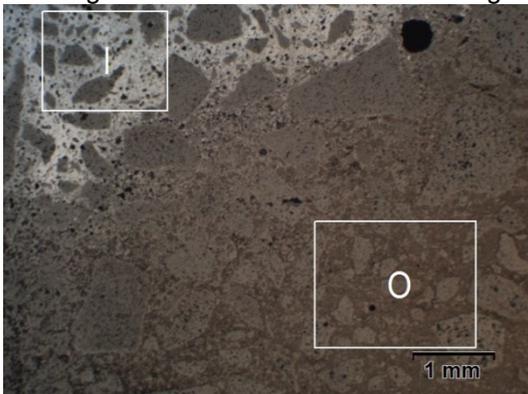


Abbildung 304: DIDURIT A87CR-6; 8 mm von der heißen Oberfläche des Steines,

I-infiltrierte und korodierte Mikrostruktur  
 1-korrodiertes Tabularkorund  
 O-nicht infiltrierte Mikrostruktur

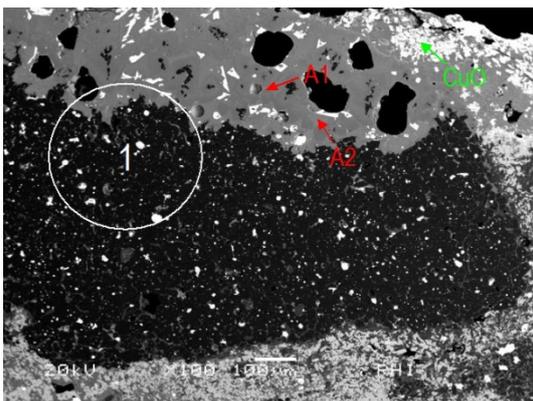


Abbildung 305: DIDURIT A87CR-6; Detail von der Abbildung 301

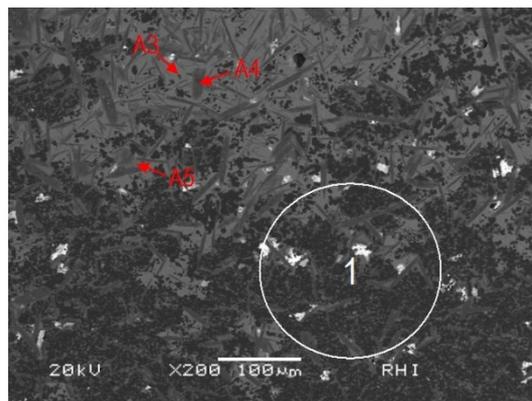


Abbildung 306: DIDURIT A87CR-6; Detail von der Abbildung 302

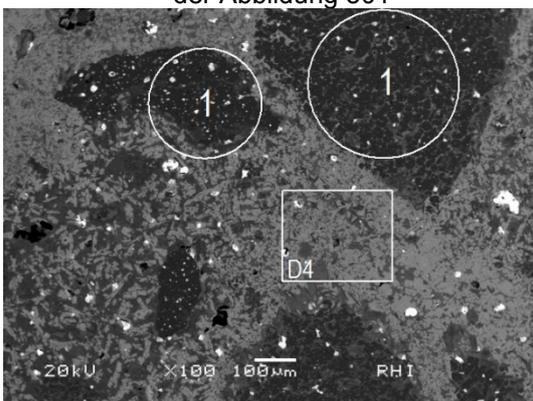


Abbildung 307: DIDURIT A87CR-6; 2 mm von der heißen Oberfläche  
1-korrodierte gesinterte Alumina

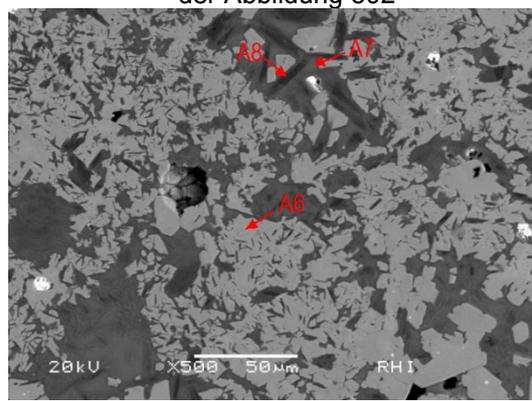


Abbildung 308: Detail D4 von der Abbildung 307

Tabelle 161: SEM-EDX Analyse

Abbildung	Fläche	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO
Einheit		%											
Abbildung 305	A1		4,3	56,7			0,7	4,0	4,3	22,1	7,9		
	A2		2,0	64,2		5,2		3,9	0,8	9,3	2,3	12,3	
Abbildung 306	A3			35,8				2,0		61,1		1,1	
	A4	0,8	1,0	71,8	0,9	6,1	0,5	2,7		5,4	1,4	9,4	
	A5	4,0	0,8	25,3	26,5	15,3		0,7		9,5		2,6	15,3
Abbildung 308	A6			26,9			11,5	2,4		59,2			
	A7	2,8		29,0	26,5	23,7		1,3		6,2			10,5
	A8			89,4		8,6				2,0			

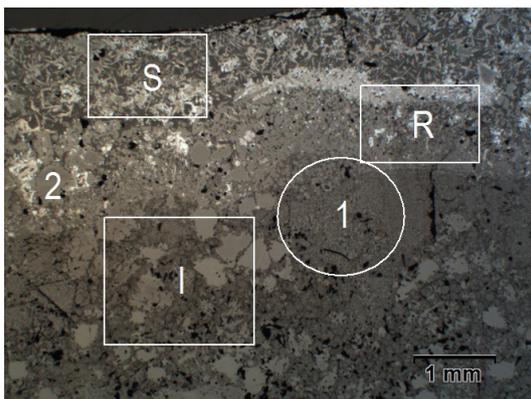


Abbildung 309: RADEX FG; heiße Fläche

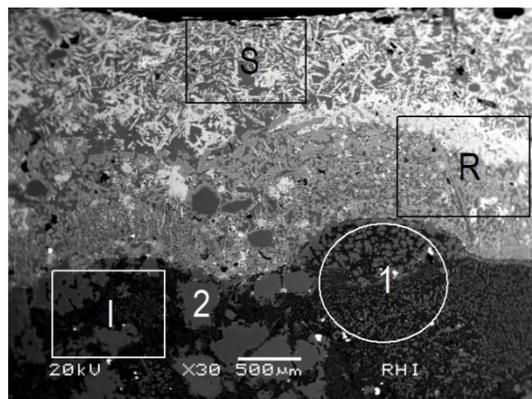


Abbildung 310: RADEX FG; heiße Fläche

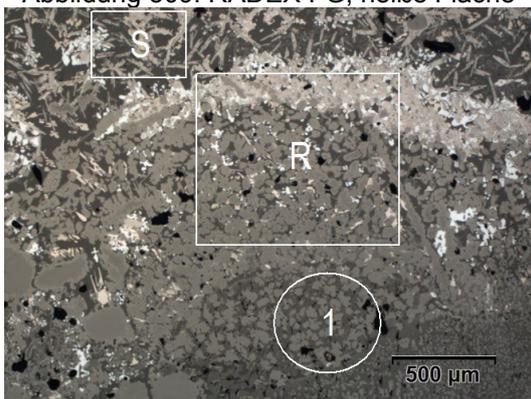


Abbildung 311: RADEX FG; heiße Fläche

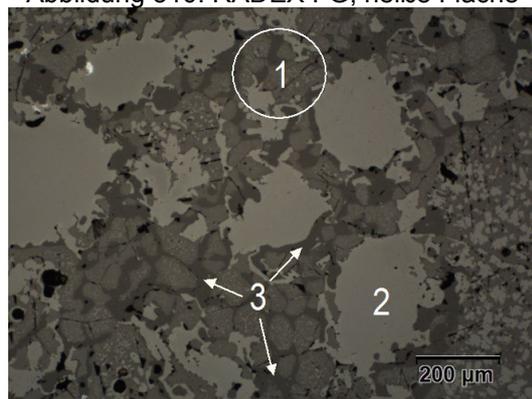


Abbildung 312: RADEX FG; 3 mm von der heißen Fläche

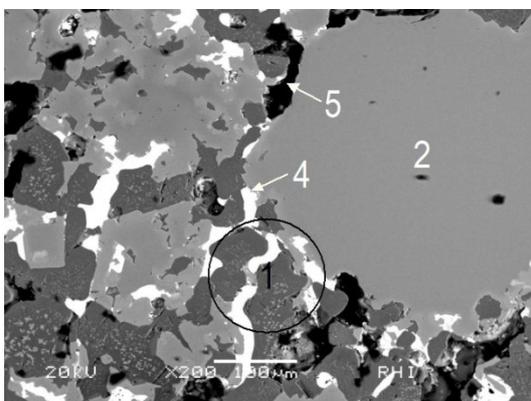


Abbildung 313: RADEX FG; 15 mm von der heißen Fläche

S-dünne Schlackenschicht unmittelbar auf der heißen Seite des Steines,

R-1 – 2 mm dünne Reaktionszone,

I-korrodierte und infiltrierte Mikrostruktur

1-korrodiertes geschmolzenes MgCr-Material

2-Chromit bzw. präzipitierter Chromit

3 – Ca-Mg-Silikate von Typ Monticellit

4- Cu-Oxid

5 - Poren

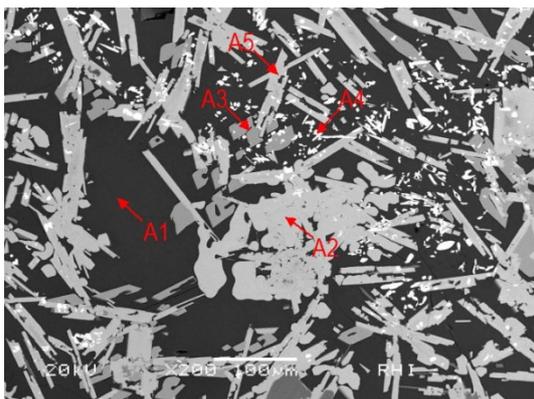


Abbildung 314: RADEX FG; Schlackensicht

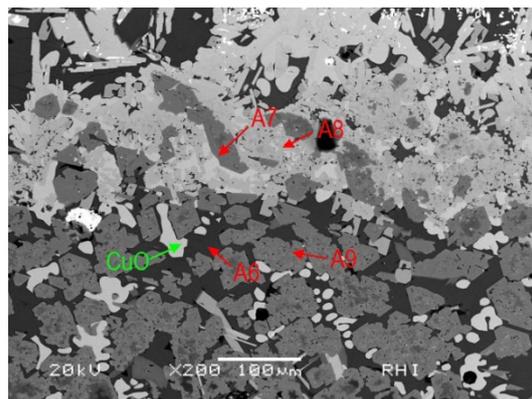


Abbildung 315: RADEX FG; Reaktionszone

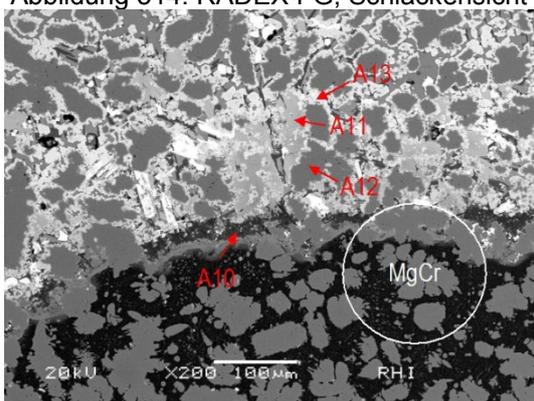


Abbildung 316: RADEX FG; Detail der Reaktionszone

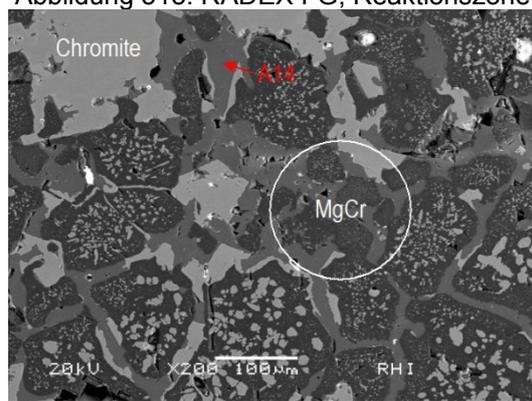


Abbildung 317: RADEX FG; 3mm von der heißen Seite

1 – korrodiertes geschmolzenes MgCr-Material

Tabelle 162: SEM-EDX Analyse

Abbildung	Bereich	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO
%												
Abbildung 314	A1	8,8	4,1	20,3	30,0		3,2		18,0	4,6	2,2	8,8
	A2						0,5		99,5			
	A3								100			
	A4								3,7		96,3	
	A5	3	0,8			1,3	9,8	2	52,1		31	
Abbildung 315	A6	11,7	2,8	20,5	30,7		2,9		17,7	2,7	1,6	9,4
	A7	8,4	3,1			43,4	12,6	4,1	10,8	8,9	8,7	
	A8	2,2	1,2			15,2	9,6	2,5	50,5		18,8	
	A9	9,1	4,5			34,8	15,3	4,9	8,9	10,8	11,7	
Abbildung 316	A10	44,8	0,8	33,5	2,2	4	4,2	1,6	6,5	1,5	0,9	
	A11	29,7	0,9			3,9	7,5	4,7	26,1	1,6	25,6	
	A12	22,7	15,8			48,7	12,8					
	A13	14,8	3,7			18,8	20,3	5,2	5,9	6,8	24,5	
Abbildung 317	A14	28,2		38,2	33,6							

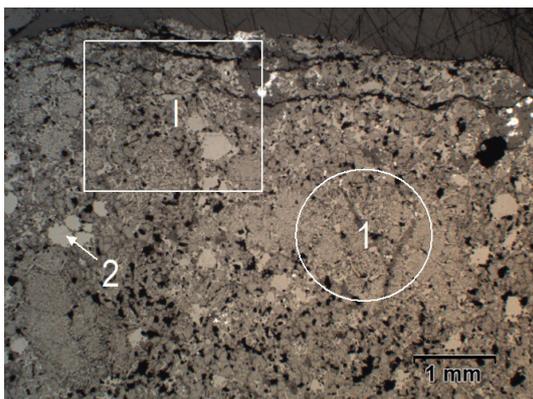


Abbildung 318: RADEX OX6; heiße Fläche

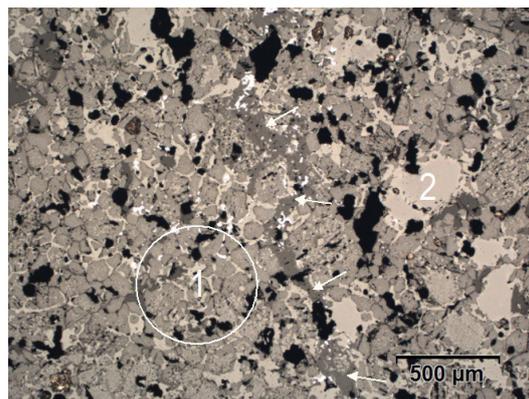


Abbildung 319: RADEX OX6; 1 mm von der heißen Fläche

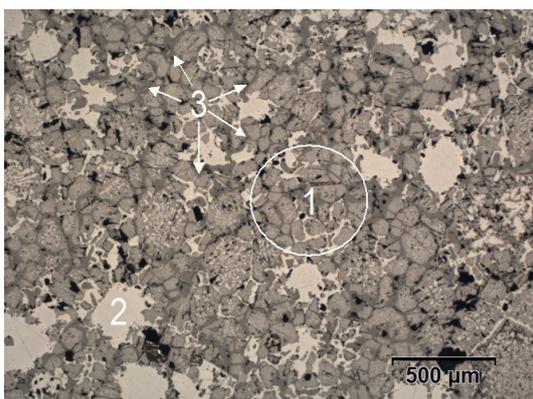


Abbildung 320: RADEX OX6; 3 mm von der heißen Fläche

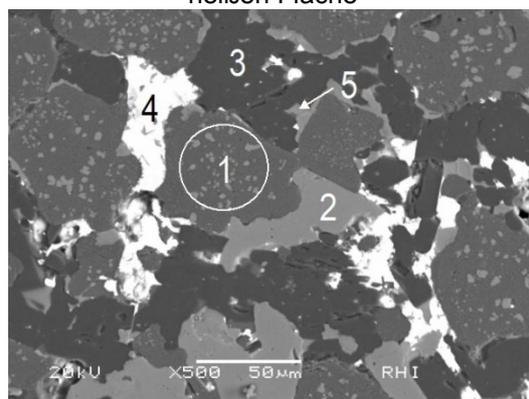


Abbildung 321: RADEX OX6; 5 mm von der heißen Fläche

I-korrodierte und infiltrierte Mikrostruktur

1-korrodiertes MgCr-Material

2-Chromit

3-Mg-Silikate von Typ Forsterit

4-Cu-Oxid

5-Cu-Pb-Ca-Mg-Fe-Si-Oxid

O-ursprüngliche Mikrostruktur des Steines

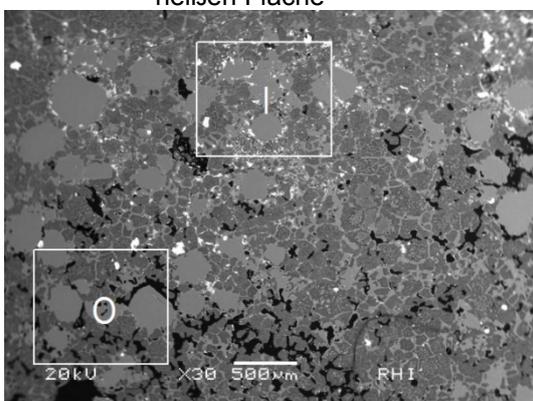


Abbildung 322: RADEX OX6; 15 mm von der heißen Fläche

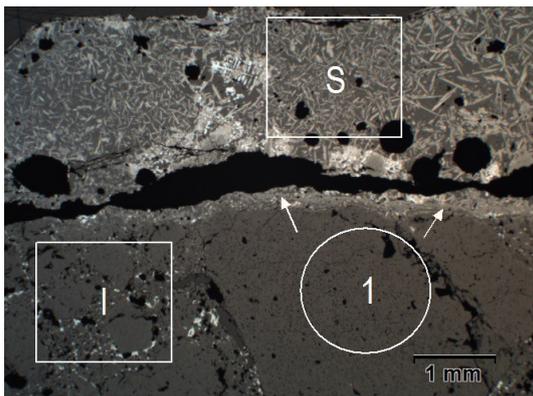


Abbildung 323: RADEX S; heiße Fläche

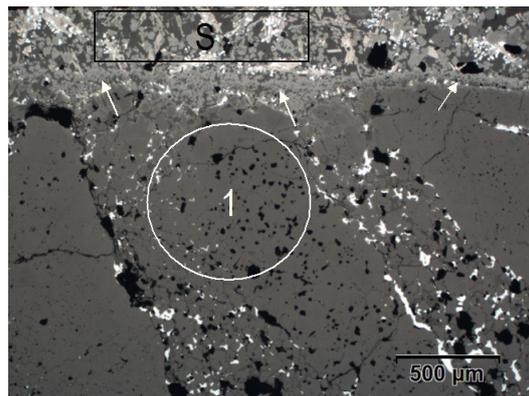


Abbildung 324: RADEX S; heiße Fläche

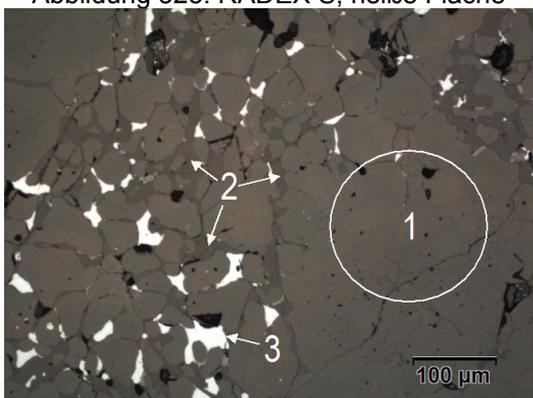


Abbildung 325: RADEX S; 3 mm von der heißen Fläche

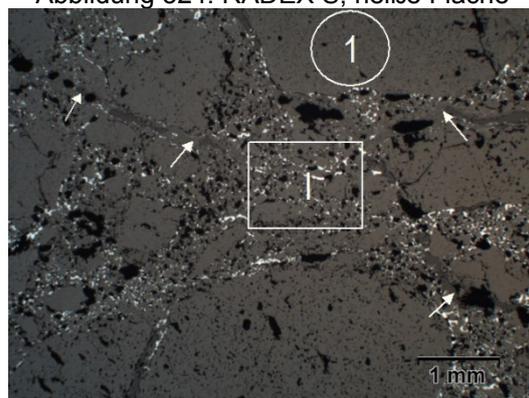


Abbildung 326 RADEX S; 5 mm von der heißen Fläche

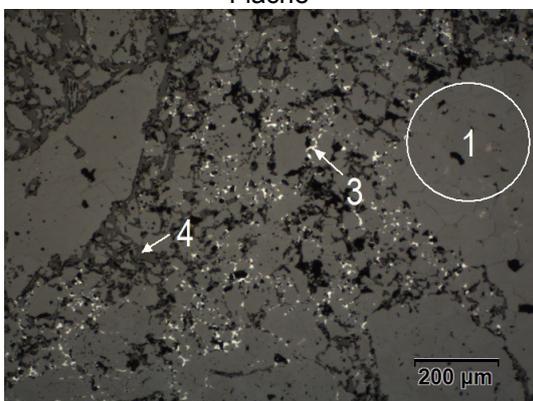


Abbildung 327: RADEX S; 30 mm von der heißen Fläche

- S-dünne Schlackensicht
- I-korrodierte und infiltrierte Mikrostruktur
- Feile-dünne Reaktionsschicht
- 1-korrodierte, Sintermagnesia
- 2-Infiltrierte Silikate
- 3-Cu-Oxid
- 4-Poren gefüllt mit Harz

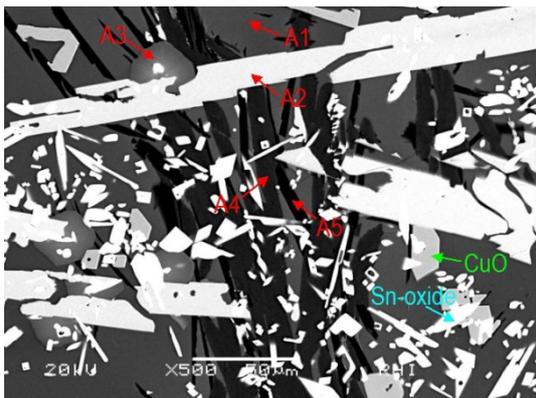


Abbildung 328: RADEX S; Detail von der Schlackensicht

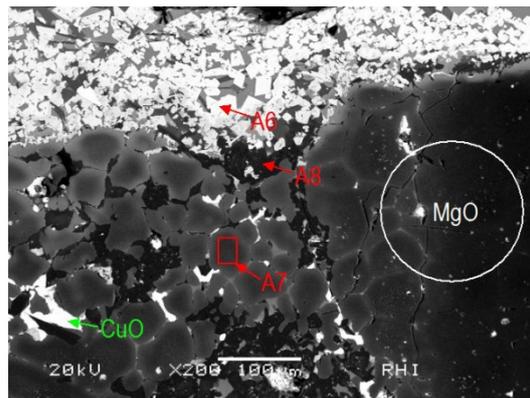


Abbildung 329: RADEX S; Detail von der Reaktionszone

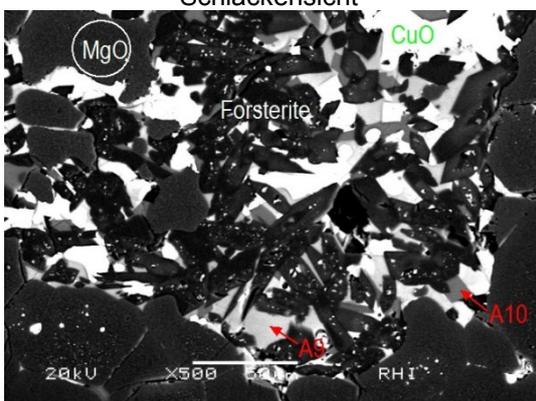


Abbildung 330: RADEX S; 5 mm von der heißen Fläche  
1 – korrodiertes geschmolzenes MgCr-Material

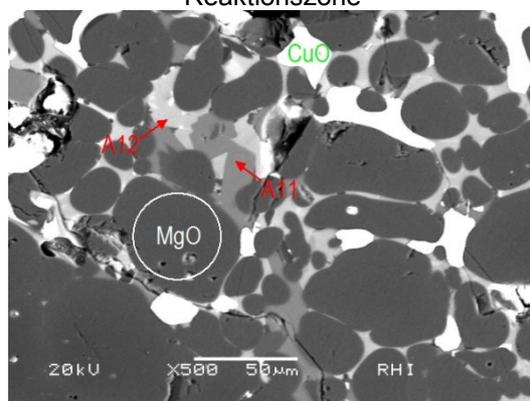


Abbildung 331: RADEX S; 20 mm von der heißen Fläche

Tabelle 163: SEM-EDX Analyse

Abbildung	Bereich	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO
Abbildung 328	A1		7,3	2,1	23,9	30,4		3,1		19,8	4,6	2,1	6,7
	A2		2,9				0,5	14,9	2,8	51,4		27,5	
	A3		3,1	1,1	25,9	28,1		14,2		1,4		26,2	
	A4		5,6	2,7	38,6	42,4		2		2,1	6,6		
	A5	39,4	1,8		4,2	52,1				0,9		1,6	
Abbildung 329	A6		15	1,1			0,9	20	6,4	6,8	8,9	40,9	
	A7		83,9					3,1	0,7	9,9	2,4		
	A8		54		40,2	2,4		0,6	0,5	1,5	0,7		
Abbildung 330	A9		18,2	1,5	3,3	62,2		0,9		1,8			12,1
	A10		26,4		36,7	34,5		1,1		1,3			
Abbildung 331	A11		28,6		36,3	32,9				0,9		1,3	
	A12		17,4	3	4,6	57,9				1,7			15,4

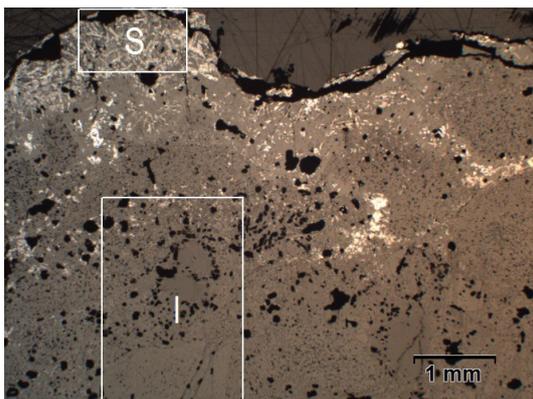


Abbildung 332: DURUTAL E90; heiße Fläche

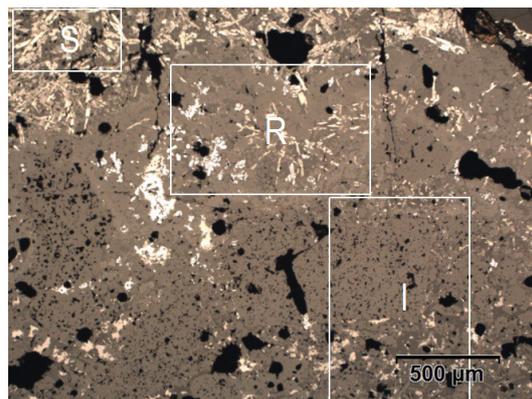


Abbildung 333: DURUTAL E90; heiße Fläche

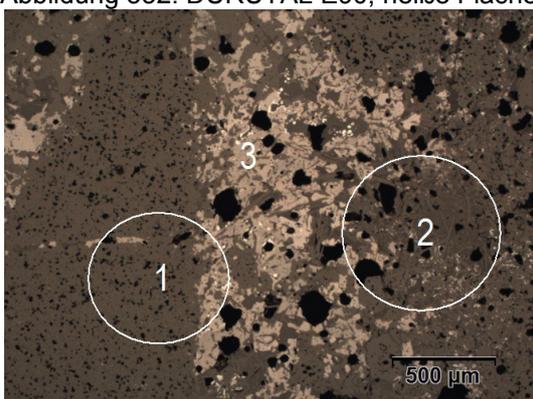


Abbildung 334: DURUTAL E90; 3 mm von der heißen Fläche

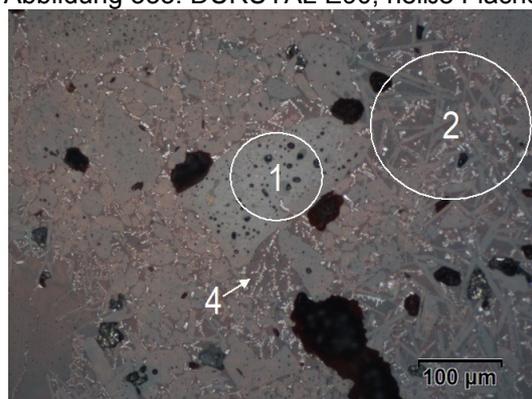


Abbildung 335 DURUTAL E90; 10 mm von der heißen Fläche

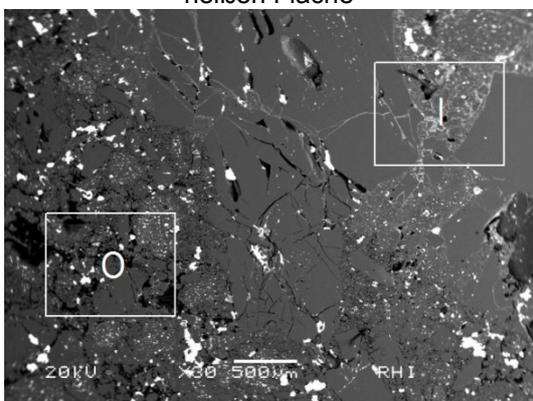


Abbildung 336: DURUTAL E90; 15 mm von der heißen Fläche

- S-dünne Schlackensicht
- R-Reaktionszone,
- I-korrodierte und infiltrierte Mikrostruktur
- 1-korrodierte Sinteralumina
- 2-korrodiertes Mullit
- 3-Cu-Al-Oxid
- 4-infiltrierte Silikate
- O-ursprüngliche Mikrostruktur

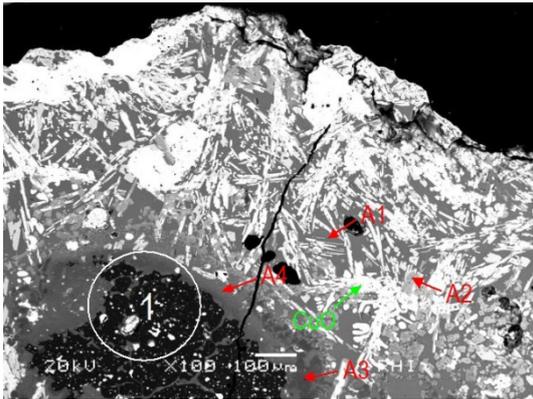


Abbildung 337: DURUTAL E90; Detail von der Schlackensicht

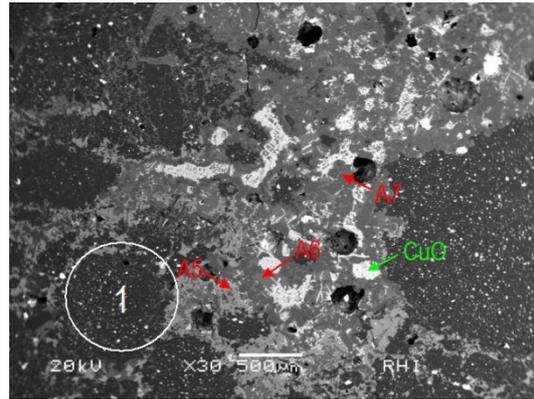


Abbildung 338: DURUTAL E90; 3 mm von der heißen Fläche

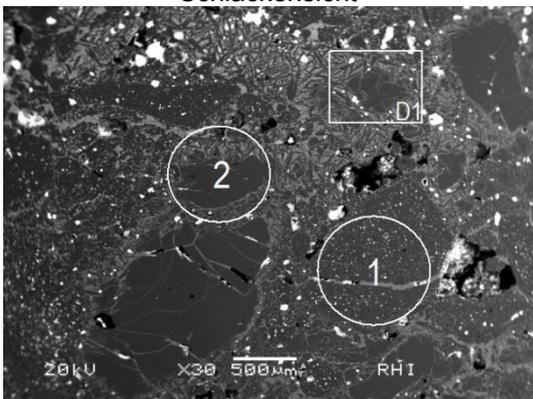


Abbildung 339: DURUTAL E90; 10 mm von der heißen Fläche

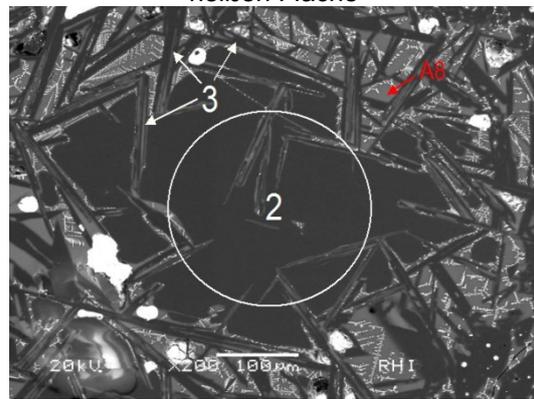


Abbildung 340: DURUTAL E90; Detail von der Abbildung 339

1 – korrodierte Sinteralumina; 2-korrodiertes Mullit; 3- neuer precipitierter Korund (Nadeln),

Tabelle 164: SEM-EDX Analyse

Abbildung	Bereich	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	SnO <sub>2</sub>	PbO
%													
Abbildung 337	A1		6,8	8,2	22,5	30,2		2,7		16,9	3,0	1,7	8,0
	A2		5,6	15,4			18,0	23,2	9,6	8,2	11,8	8,2	
	A3		11,6	60,9				4,2	3,5	11,0	8,8		
	A4		7,8	57,9				3,7	3,7	16,3	10,6		
Abbildung 338	A5			36,3				1,9		61,8			
	A6	2,0	3,8	17,0	23,1	29,1		1,5		15,0	1,3		7,2
	A7		11,6	61,5		0,4		4,6	1,5	14,7	5,7		
Abbildung 339	A8	2,1	1,1	27,7	44,0	7,3		1,7		16,1			