

Spülgasbehandlung in der Kupfer- und Aluminiumsekundärmetallurgie

T. Prietl, H. Antrekowitsch

Christian Doppler Laboratorium für Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle, Leoben, Österreich

A. Filzwieser, K. Gamweger

RHI Non-Ferrous Metals Engineering GmbH, Leoben, Österreich

KURZFASSUNG: Das Christian Doppler Labor für Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle und die RHI Non-Ferrous Metals GmbH untersuchen mittels Experimenten und mathematischer Modellierungen den Einfluss von Spülgasen in den unterschiedlichen Aggregaten der Kupfer- und Aluminiumindustrie. Hierbei zeigen sich starke Verbesserungen hinsichtlich höher Reaktionsgeschwindigkeiten, Schlacken- und Krätzeminimierung sowie eine Homogenisierung hinsichtlich Temperatur und Elementverteilung. Alle diese Verbesserungen sind gleichzusetzen mit einem geringeren Betriebsmittelverbrauch, einer Produktionszeitverkürzung und einer geringeren wiederaufzubereitenden oder zu deponierenden Reststoffmenge. Hieraus ergeben sich nicht nur ökonomische sondern auch ökologische Vorteile z.B. bzgl. Emissionen.

1 EINLEITUNG

Die Sekundärmetallurgie der Nichteisenmetalle stellt sowohl eine ökonomische als auch ökologische Notwendigkeit dar. Hierbei kommt der Verarbeitung von Schrotten sowie Reststoffen unterschiedlicher Verbindungen eine wesentliche Rolle zu. Das Recycling von Nichteisenmetallen ist ein unerlässliches Verfahren zur Minimierung der Produktions- und Entsorgungskosten (Deponiekosten), soll das Abhängigkeitsrisiko zum Rohstofflieferanten vermindern und den laufenden Verschärfungen gesetzlicher Rahmenbedingungen Rechnung tragen. Hierbei kommt es häufig zu einer Vernetzung der Primär- und Sekundärmetallurgie, da immer mehr Schrotte in den Konzentrathütten eingesetzt werden. Durch die Vielfalt der Einsatzstoffe wird ein sortenreines Recycling immer schwieriger, sodass den Raffinationsprinzipien wie selektive Verbindungsbildung, selektive Verdampfung, Raffinationselektrolyse und natürlich der Spültechnik steigende Relevanz zukommt, um hochwertige Produkte auf sekundärmetallurgischem Weg herzustellen. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elementen sowie der Einfluss von Atmosphäre, Druck und Temperatur des Verarbeitungsprozesses bestimmen im Wesentlichen die physikalischen-chemischen Reaktionen. Hierbei kommt der Badbewegung sowie der Reaktion von Gasen mit der Schmelze eine besondere Bedeutung zu. Experimentelle Untersuchungen sowie mathematische Modellierung haben gezeigt, dass der Einsatz einer Spülgasbehandlung zu einer enormen Verbesserung bei den Abläufen und Reaktionen in den Schmelz- und Raffinationsaggregaten führt.

2 SPÜLGASBEHANDLUNG

Bereits seit mehr als 30 Jahren werden Spülsteine in der Metallindustrie eingesetzt. Die erste weitverbreitete Anwendung lag in der Behandlung von flüssigen Stahl in den Stahlgießpfannen während des Transportes zur Stranggussanlage. Hierbei wurde erkannt, dass das Spülen mit Inertgasen (Stickstoff, Argon) die Eigenschaften des Stahls für die Weiterverarbeitung in den Stranggussanlagen grundlegend verbessert. Auch in der Kupfer- und Aluminiumindustrie hat man die Vorteile einer Spülgasbehandlung erkannt und sich zu Nutzen gemacht. Die Spülgase können dabei sowohl als Reaktionsgase, zur Unterstützung des metallurgischen Prozesses, sowie als Inertgase zur Erhöhung der Badbewegung durch die aufsteigenden Gasblasen, verwendet werden. Welches Spülgas (N_2 , Ar, Cl,...) letztendlich zum Einsatz kommt hängt vom Ag-

gregat, der Produktionsstufe und dem gewünschten metallurgischen Endresultat ab. Heutzutage wird die Spülgastechnologie bereits in folgenden Aggregaten und Transporteinrichtungen der Nichteisenindustrie erfolgreich eingesetzt:

- Schmelzöfen (Al)
- Halteöfen (Al, Cu)
- Anodenöfen (Cu)
- Peirce-Smith Konverter (Cu)
- Gießöfen (Al)
- Pfannen (Al)
- Rinnen (Al, Cu)

In der Kupfer- und Aluminiumsekundärindustrie werden als Gaseinleitungsmedien vorwiegend poröse Spülsteine oder Röhrchenspüler eingesetzt. Poröse Spülsteine werden aus MgO, MgO-Cr, oder Al₂O₃-Cr gefertigt und besitzen eine ungerichtete Porosität. Sie werden bei Prozessen, bei denen die Bildung von kleinen Blasen einen wesentlichen Einfluss auf den Entgasungsvorgang hat (Kupfer: Entschwefelung, Aluminium: Entfernung von Wasserstoff) verwendet. Röhrchenspüler besitzen im Gegensatz zu den porösen Spülern eine gerichtete Porosität (Stahlröhrchen sind in das feuerfeste Material eingepresst) und werden vorwiegend bei Produktionsstufen eingesetzt bei denen eine verstärkte Badbewegung gefordert wird. Durch die möglichen höheren Gaseinleitungsdrücke bei diesen Spülsteinen können Reaktionsgase wie Ammoniak oder Erdgas als Spülgase verwendet werden (z.B. Anodenofen). Abbildung 1 zeigt zur Veranschaulichung ein Spülsteinarrangement.

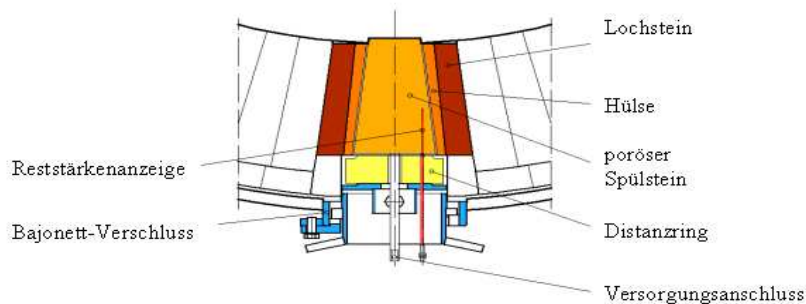


Abb. 1: Aufbau eines porösen Spülsteins in der NE-Industrie

2.1 Vorteile durch den Einsatz der Spültechnik

Grundsätzlich werden mit der Spülgastechnologie mehrere Ziele verfolgt die natürlich mit den verwendeten Aggregaten und Raffinationsprozessen variieren können.

- In Folge der Rührwirkung der aufsteigenden Gasblasen kann eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Schmelzbad erreicht werden. Dies führt durch die erhöhte Konvektion und den ansteigenden Wärmeübergang zu einer geringeren Schlackenüberhitzung verbunden mit einem geringeren Brennstoffverbrauch. Weiter können in die Schmelze eingebrachte Legierungselemente homogen im Bad verteilt und eine einheitliche Produktqualität gewährleistet werden, und Verschleiß von feuerfesten Material im Bereich der Schlackenzone.
- Durch eine optimale Positionierung der Spülsteine im Aggregat kann durch die Ausbildung eines Strömungsprofils der Schlacke zur Abstichöffnung die Schlackenarbeit beschleunigt und erleichtert werden.
- Die Entfernung von unerwünschten Begleitelementen wie Blei, Zink, Zinn, Arsen und Antimon in der Kupfermetallurgie und von Natrium und Magnesium in der Aluminiummetallurgie wird durch eine Spülgasbehandlung, sei es mit Inertgasen oder mit Reaktionsgasen, begünstigt.

- Durch eine Absenkung des Partialdrucks für Elemente oder Verbindungen im Schmelzbad, in Folge der aufsteigenden Gasblasen, können einzelne Prozessschritte unterstützt und beschleunigt werden. So kann in der Kupfermetallurgie der Entschwefelungsvorgang z.B. im Konverter optimiert und mit einem geringeren Sauerstoffbedarf realisiert werden. Analoges gilt für den Chlorverbrauch in der Aluminiummetallurgie, welches für die Wasserstoffreduktion eingesetzt wird und in größeren Mengen zu gesundheitlichen Schäden führen kann.
- Sowohl in der kupfer- als auch in der aluminiumerzeugenden Industrie ergeben sich Prozesszeitverkürzungen in den einzelnen Produktionsstufen bzw. Aggregaten.

Mit einer perfekt auf einen Produktionsschritt abgestimmten Spülgasbehandlung (Position und Durchflussmenge) können eine Reihe weitere Vorteile erzielt und eine Prozessverbesserung erreicht werden.

2.2 Vorgänge bei der Entgasung

Prinzipiell ist bei einer Entgasung von Schmelzen zwischen Oberflächenentgasung und Blasenentgasung zu unterscheiden. Während die Oberflächenentgasung, d. h. die Entgasung über die Oberfläche einer ruhenden Schmelze, z. B. bei einer Abstehbehandlung, wenig wirkungsvoll ist und langsam verläuft, wird die Entgasungsgeschwindigkeit unter Beteiligung von Blasen stark erhöht. Blasen können dabei spontan in der Schmelze selbst entstehen, z. B. bei einer Vakuumbehandlung bei entsprechender Übersättigung durch (homogene oder) heterogene Keimbildung, oder von außen bei einer Spülgasbehandlung in die Schmelze eingebracht werden. Das Spülgas wirkt dabei auf folgende Weise:

- Erhöhung der Konvektion und Turbulenz in der Schmelze, dadurch
- Verbesserung des Stoffaustauschs Schmelze/Blase
- Vergrößerung der Stoffaustauschfläche Gas/Schmelze und
- Abtransport des Stoffs nach Aufnahme

Anhand der Wasserstoffentfernung in Aluminiumschmelzen soll der Vorgang der Entgasung kurz angerissen werden. Während die Gasblase in der Schmelze aufsteigt, vergrößert sich ihr Volumen, da so lange Wasserstoff aufgenommen wird, bis das Gleichgewicht mit dem Wasserstoff in der Schmelze erreicht ist und weiters der auf der Blase lastende metallostatistische Druck abnimmt (siehe Abbildung 2).

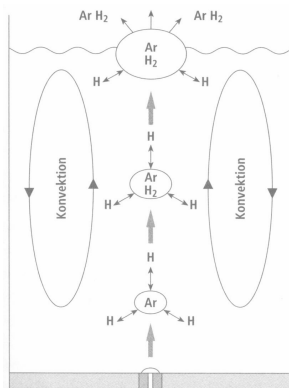


Abb. 2: Wasserstoffaufnahme einer aufsteigenden Stickstoffblase

Der Stofftransport in der Schmelze ist durch die Intensität der Schmelzebewegung bestimmt, bei richtiger Auslegung des verwendeten Einleitungssystems hinreichend schnell und erfolgt dann überwiegend durch Konvektion. Der Stofftransport in der Gasphase ist durch die Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen in der Schmelze, die im gleichen Geschwindigkeitsbereich liegen, bestimmt. Während zur Verbesserung der Konvektion möglichst hohe Geschwindigkeitswerte anzustreben sind, gibt es bei der Blasenauftiegs geschwindigkeit Optimalwerte, die von der Schmelzbadtiefe und der Blasengröße abhängig sind. Der aufsteigenden Gasblase muss

ausreichend Zeit zur Verfügung stehen, um sich während der Aufstiegzeit mit Wasserstoff zu sättigen bzw. auszureagieren, wenn reaktive Gase verwendet werden. Der Stofftransport Schmelze-Gasblase ist durch Diffusion von Wasserstoff durch die schmelzseitige Diffusionsgrenzschicht geschwindigkeitsbestimmt, da die Reaktionen an der Phasengrenze (Adsorption, Reaktion und Desorption) schnell ablaufen.

Einen ebenfalls großen Einfluss auf den Prozess der Entgasung haben die vorhin erwähnte Blasengröße, Blasenauftiegs geschwindigkeit und Blasenform. Auf diese Parameter näher einzugehen würde den Rahmen dieses Artikels sprengen.

3 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

In einer Kupferhütte in Schweden konnten anhand von zahlreich durchgeführten Experimenten gute Verbesserungen erreicht werden. So konnte z.B. im Konverter der Schwefelgehalt im Blisterkupfer um 27 %, im Vergleich zu den Konvertern ohne Spülsystem, gesenkt werden bei einer gleichzeitig um 18,5 % kürzeren Entschwefelungszeit in der letzten Blasperiode. Weiter konnte die Menge an kupferoxidreicher Schlacke im Versuchskonverter von 25 auf 19 Tonnen reduziert werden.

Ebenfalls gute Ergebnisse konnten mit dem Einsatz dieser Technologie in einem Halteofen der Aluminiumindustrie erzielt werden. Hier konnte der Wasserstoffgehalt von 0,24 auf 0,10 $\text{cm}^3/100\text{g}_{\text{Al}}$ gesenkt werden. Die anfallende Krätzemenge konnte von 31,5 auf 16,8 $\text{kg}/\text{t}_{\text{Al}}$ reduziert werden. Ein sehr bedeutender Punkt ist, dass der Chlorgehalt im Spülgas von 15 % auf 5 % reduziert werden konnte, mit dem selben Reinigungseffekt. Dadurch konnten natürlich die Chloremissionen erheblich gesenkt werden.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Produktion von Nichteisenmetallen auf primär- und sekundärmetallurgischen Weg erfordert aufgrund der sich ändernden Einsatzstoffe sowie diversen Randbedingungen eine Optimierung der bestehenden Verfahren. Durch den Einsatz der Spülgastechnologie können Vorteile in der Prozessführung erzielt, Rohstoffe effektiver eingesetzt und Abfallprodukte minimiert werden. Daraus ergeben sich nicht nur ökonomische sondern auch ökologische Vorteile bzgl. Emissionen und Deponieraum. Heute wird in fortschrittlichen Hütten die Spültechnik, aufgrund der erzielten Ergebnisse, immer stärker eingesetzt.

LITERATUR

- Antrekowitsch, H. & Prietl, T. & Filzwieser, A. (2004) Spülgastechnik in der Kupferindustrie. In: BHM Heft 5/04, 186-192.
- Filzwieser, A. & Prietl, T. (2003) Implementation of the RHI COP KIN System in Peirce-Smith-Converters. In: RHI Bulletin 1/2003, 13-15.
- Filzwieser, A. & Wallner, S. & Caulfield, K. (2003) The COP KIN System – Performance and Benefits; a world wide overview In: Proc. of Copper, Cobre 2003.
- Filzwieser, A. & Kleicker, J. & Caulfield, K. (2003) MET KIN – A Gas Purging System for Metallurgical Smelting Furnaces. In: Proc. of the European Metallurgical Conference, 16-19.
- Gamweger, K. & Filzwieser, A. (2004) AL KIN - A Gas Purging System for Furnaces in the Aluminium Industry. In: BHM Heft 1/04, 15-18.
- Krone, K. (2000) Aluminiumrecycling – Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung. Düsseldorf, Deutschland. Hrsg. Vereinigung Deutscher Schmelzhütten VDS.