



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



# MASTERARBEIT

Thema:

## **Untersuchung des Einflusses von einzelnen Parametern auf die Zinnausbringung im Konverterstaub**



Ersteller:

Florian Kaisergruber, B.Sc.

Betreuer:

Dipl.-Ing. Christoph Sorger

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Leoben, Oktober 2015

## **Untersuchung des Einflusses von einzelnen Parametern auf die Zinnausbringung im Konverterstaub**

Bei den Montanwerken Brixlegg (MWB) wird der Konverterprozess zur Raffination des Schwarzkupfers verwendet. Zweck des Konvertierens ist die Verschlackung von Verunreinigungen. In der 1. Blasphase werden vornehmlich die unedlen Elemente wie z.B. Eisen und Zink entfernt. Die 2. Konvertierungsstufe verschlackt Zinn, Blei und teilweise Nickel.

Ein weiteres Ziel stellt das Ausbringen des Zinns im Filterstaub dar, welcher einen möglichst hohen Sn-Gehalt aufweisen soll. Grundsätzlich oxidiert Zinn relativ leicht zu  $\text{SnO}_2$  (Dioxid) und verschlackt. Um es in eine flüchtige Form überzuführen, ist eine Reduktion auf SnO (Monoxid) erforderlich. Dazu wird Reduktionsmittel (z.B. Koks) auf die Schlacke chargiert. Eine ausreichende Verflüchtigung erfordert auch eine Prozesstemperatur von  $> 1300\text{ °C}$  sowie eine möglichst lange Prozessdauer. Ein wirtschaftliches Ziel beim Konverterprozess bildet der möglichst hohe Einsatz von Legierungsschrott, um die Verarbeitungskapazität für Sekundärrohstoffe zu steigern insbesondere jene von „Low-grade“-Materialien.

Aus dieser Zielsetzung resultiert die Aufgabenstellung für die Diplomarbeit:

1. Methodische Auswertung und Darstellung des Wissenstandes zum Thema
2. Versuchsplanung und -vorbereitung
3. Betreuung von Versuchskampagnen, Erfassung von Chargen-/Prozessdaten sowie Verfolgung von Proben
4. Sammeln von allen erforderlichen Daten als auch deren methodische Aufbereitung und Auswertung

Leoben, Oktober 2015

# EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Vorname Nachname

Leoben, Oktober 2015

### *Kurzfassung*

Aufgrund der steigenden Menge an Schrotten und den immer größeren Bedarf an diversen Metallen ist es notwendig, die üblich angewendeten Produktionsschritte zu verbessern, um eine hohe Ausbringung und Qualität gewährleisten zu können. Beim Kupferrecycling fallen neben dem Hauptprodukt auch Reststoffe an, welche sich in anderen Prozessen verwerten lassen. Diese Arbeit befasst sich mit dem Zinnstaub, welcher beim Konverterprozess entsteht, und wie sich durch die Veränderung diverser Parameter, z.B. des Reduktionsmittels oder durch die Zugabe von Zusatzstoffen wie Schrotten und Schlackenbildner, eine verbesserte Ausbeute von diesem Nebenprodukt erzielen lässt, ohne dabei das Ausbringen der Kupferschmelze negativ zu beeinflussen. Dabei konnten durch Versuchsreihen an Produktionsanlagen unterschiedlichste Ergebnisse erzielt werden, welche ausführlich erfasst und analysiert wurden. Des Weiteren kam es zu einem Vergleich mit bekannten Literaturstellen, um Möglichkeiten für eine Verbesserung des üblichen Konverterprozesses zu erhalten.

### *Abstract*

The increasing amount of scrap and growing demand of numerous metals require improvements in the typical recycling processes to meet customer specifications for quantity and quality. Copper recycling produces for example oxidic byproducts in addition to the Cu-melt, which can later be recovered and reduced into their metallic form. The following thesis describes the influence of various parameters during the converter process, such as the addition of reducing agents and other components like slag-formers. The main goal of the research was to increase the tin output in the off-gas during the converter process without decreasing the quality of the copper melt. As part of this thesis it was necessary to carry out experiments at the production facilities. The obtained results had to be analyzed and compared to different scientific papers, so it was possible to achieve some improvements for the typical converter process.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINES</b> .....	<b>3</b>
2.1	Bedeutung des Kupferrecyclings.....	3
2.2	Arten des Recyclingmaterials.....	3
2.3	Verwendung von Kupfer.....	4
2.4	Produktion von Kupfer.....	5
2.5	Aggregate.....	5
2.6	Konverterprozess .....	7
2.6.1	Peirce-Smith-Konverter .....	7
2.6.2	Hoboken-Konverter .....	8
2.6.3	TMC (El-Teniente-Modified-Konverter) .....	9
2.6.4	TBRC (Top-Blown-Rotary-Konverter) .....	9
2.6.5	ISASMELT-Prozess .....	10
<b>3</b>	<b>STAND DES WISSENS</b> .....	<b>12</b>
3.1	Grund für die Notwendigkeit der Zinnverflüchtigung .....	12
3.2	Auftreten von Zinn in Schlacke.....	14
3.3	Aktivitätskoeffizient von Zinn in Kupfer und Schlacke .....	16
3.4	Chemisches Verhalten von SnO .....	18
3.5	Einfluss des CO <sub>2</sub> /CO-Verhältnisses auf die Zinnausbringung .....	19
3.6	CO/CO <sub>2</sub> -Gehalt in der Praxis.....	22
3.7	Schlacke.....	23
3.8	Einfluss von CaO und SiO <sub>2</sub> in der Schlacke.....	24
<b>4</b>	<b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>26</b>
4.1	Konverterprozess .....	26
4.2	OPC-Messung.....	29
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>32</b>
5.1	Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen .....	32

---

5.1.1	„Konventionelle“ Versuchsreihe mit 200 kg Koks.....	32
5.1.2	Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ (150 kg fein + 75 kg grob).....	33
5.1.3	Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“.....	35
5.1.4	Versuchsreihe „Koksstückigkeit mit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“.....	36
5.1.5	Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“.....	37
5.1.6	Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und 2. Phase“.....	39
5.1.7	Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“.....	40
5.1.8	Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“.....	42
5.2	Analyse der Einzelstaubproben.....	43
5.3	Messung von Staub am Abgasrohr.....	44
5.4	Schlackenanalysen.....	46
5.5	Kühlerstaub.....	47
5.6	Erfassung der Mengen.....	49
<b>6</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>58</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>60</b>
<b>10</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>63</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>65</b>

# 1 Einleitung

Um dem heutigen Bedarf an Kupfer weltweit zu decken, ist nicht nur die Primärproduktion von Bedeutung, sondern auch der sekundäre Prozessweg, da dieser sowohl in ökologischer als auch ökonomischer Hinsicht eine sinnvolle Variante darstellt. [1, 2]

Als Einsatzmaterialien wird versucht vor allem Reststoffe, wie Schlacken, Stäube, Schlämme, etc. sowie eine große Variation an Schrotten einzusetzen. Um dabei die geeigneten Qualitäten zu erhalten, sind verschiedenste Produktionsschritte durchzuführen, um unerwünschte Elemente abzutrennen und somit reineres Kupfer zu erhalten. Dabei entstehen Reststoffe, welche nicht nur als Abfall anfallen, sondern auch eine Weiterverwendung für die Gewinnung von anderen Elementen ermöglichen. Eines dieser zusätzlichen Produkte stellt der Zinnstaub dar, welcher im Laufe des Konverterprozesses auftritt. Durch einen Oxidationsschritt und einer anschließenden Reduktion kann sich dieser als SnO aus SnO<sub>2</sub> oder Sn bilden. Dieses ist dann im Gegensatz zu den anderen auftretenden Sn-Verbindungen bei den vorliegenden Temperaturen im Konverter verflüchtigbar und gelangt in das Abgas, von welchem es sich durch eine Filteranlage abtrennen lässt und als gesammeltes Konzentrat der Zinnengewinnung dient. [1, 2, 3, 4]

Durch den hohen Preis von Zinn erscheint eine möglichst hohe Ausbringung des Metalls von Vorteil, um die Wirtschaftlichkeit des Konverterprozesses und somit der Kupferproduktion zu verbessern. [1]

Zur Erreichung dieses Ziels wurden im Laufe dieser Diplomarbeit verschiedenste Versuche an den Produktionsanlagen der Montanwerke Brixlegg AG durchgeführt, um die Auswirkung diverser Prozessparameter genauer untersuchen zu können und um eine Möglichkeit zu finden, die Ausbringung zu erhöhen. Dabei kam es zur Variation von verschiedenen Einsatzmaterialien, des Reduktionsmittels (Stückigkeit und Art des Einsatzstoffes) sowie der Menge und der Zusammensetzung der Schlackenbildner. Des Weiteren sollte versucht werden, die optimale Dauer für die zwei auftretenden Blasphasen zu finden, um eine hohe Verflüchtigung zu gewährleisten.

Zur Erfassung dieser Daten waren neben der Versuchsdurchführung auch über einen längerer Zeitraum verschiedenste Staubproben während des Prozesses zu entnehmen und zu analysieren, um die Auswirkung der abgeänderten Parameter genauer untersuchen zu können.

Als zusätzliches Hilfsmittel diente ein angebrachtes Gerät der Firma „Semtech“, welches zum Einsatz kam, um sowohl die Prozessdauer, als auch diverse Elementverläufe, wie die des SnO-Signals oder die Reaktivität des Koks, aufzuzeichnen und somit kontrollieren zu können.

## 2 Allgemeines

Dieses Kapitel gibt einen Überblick von der Bedeutung des Kupferrecyclings sowie die verschiedenen Möglichkeiten der Produktion von diesem Metall.

### 2.1 Bedeutung des Kupferrecyclings

Durch den ansteigenden Verbrauch an Kupfer und den länderspezifisch begrenzten Ressourcen an Erzen (48 % der Weltreserven befinden sich in Chile, Peru und den USA) nimmt das Recycling einen immer höheren Stellenwert ein. Durch die gute Recyclierbarkeit und die nicht vorhandenen Qualitätsverluste ist mehr als die Hälfte des jährlichen Kupferbedarfs in Deutschland und ein Viertel des weltweiten Verbrauchs auf diesem Weg gedeckt (Tabelle 2.1). Des Weiteren benötigt diese Wiederverwertung nur einen Bruchteil der Energie für die Produktion des Endproduktes. So sind etwa 20,5 GJ/t Cu für die Sekundärkupfererzeugung erforderlich, im Vergleich zu 56,8 (80) GJ/t Cu für das Primärmetall. Dieser Bedarf setzt sich aus der aufzubringenden Energie für den Bergbau (bis 35 GJ/t) und den Verbrauch der Kupferhütte (21,8 GJ/t) zusammen. [1, 2]

Tabelle 2.1: Weltweite Bedeutung von Sekundärkupfer [2]

Region	Einsatzquote in %
Europa	41,0
Nordamerika (USA, Kanada, Mexiko)	32,8
Asien	33,7
Rest der Welt	19,7
Insgesamt Welt	34,8
Zum Vergleich Deutschland	56,4

Trotz dieser großen Vorteile lässt sich nur ein Teil des weltweiten Kupferbedarfs durch Recycling decken, da viele Produkte erst nach jahrelanger Nutzung (z. B. Dächer 60–80 Jahre, Autos rund 10 Jahre) wieder in den Produktionszyklus zurückkehren. [1]

### 2.2 Arten des Recyclingmaterials

Schrotte unterscheiden sich sowohl in ihrem Kupfergehalt, als auch in ihrer Herkunft. So können grundsätzlich folgende Gruppen unterschieden werden: [1]

- Neu- und Produktionsschrotte (Produktionsabfälle, im Wesentlichen ohne Verunreinigungen)
- Altkupfer und Legierungsschrotte (besitzen zumeist einen hohen Kupfergehalt)
- Kupferhaltige Produktionsrückstände (z.B. Altsande, Schlämme, Krätzen oder Schlacken mit einem geringeren Metallgehalt)
- Elektronikschrott (zeichnet sich durch eine Vielfalt an Komponenten, wie anderen Metallen oder Kunststoffen aus)

## 2.3 Verwendung von Kupfer

Kupfer findet sich in vielen Bereichen des Alltags wieder. So spielt es durch seine gute elektrische Leitfähigkeit (59,5 MS/m) eine große Rolle in der Elektrotechnik. Hier kommt es in verschiedenen Geräten zum Einsatz. Darüber hinaus ist es aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit (394 W/m·K) auch für Kühler, Wärmetauscher, Klimaanlage, etc. zu gebrauchen. Weitere wichtige Eigenschaften stellen eine gute Umformbarkeit, die Korrosionsbeständigkeit (besonders in Hinblick auf die Verwendung im Meerwasser) und seine ausgezeichnete Legierbarkeit dar. Beispiele hierfür sind etwa Messing (Cu-Zn) und Bronzen (z.B. Cu-Sn). Die antibakterielle Wirkung sowie die Ästhetik hat für die Architektur entsprechende Bedeutung. [1]

Die Abbildung 2.1 zeigt die unterschiedliche Einsatzbarkeit des Metalls in den jeweiligen Branchen.

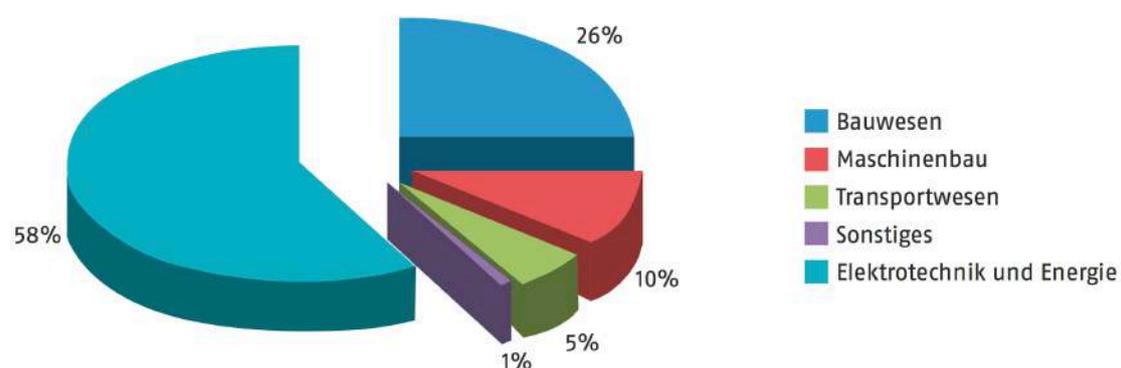


Abbildung 2.1: Einsatzgebiete des Kupfers [1]

Die Automobil-Industrie zählt als einer der größten Abnehmer von Kupfer. So befinden sich in einem Mittelklassewagen ca. 25 kg Cu, wobei etwa die Hälfte im Verbrennungsmotor und seinen Hilfsaggregaten verbaut ist. In den kommenden Jahren lässt sich jedoch ein Zuwachs

dieser Menge erwarten, da durch die Nutzung von Elektro- und Hybridfahrzeugen Kupfer immer mehr an Bedeutung gewinnen wird. [1]

## 2.4 Produktion von Kupfer

Allgemein lässt sich die Kupferproduktion in die primäre und sekundäre Route aufteilen. Erstere nutzt als Einsatzmaterialien sulfidische bzw. sulfidische und oxidische Erze mit Zugabe von Sekundärstoffen, während letztere oxidische und metallische Produkte verarbeitet. Weitere Einsatzstoffe sind Schlackenbildner, Zusätze sowie Reduktionsmittel, wie z.B. Kohle, Koks, Heizöl und Erdgas. [3]

Der Verfahrensweg der Cu-Gewinnung (siehe Abbildung 2.2) hängt vom Einsatzmaterial ab. So werden sulfidische Erze als auch Cu-Schrotte pyrometallurgisch (siehe Abbildung 2.2 und 2.3), oxidische und schwach sulfidische Erze hydrometallurgisch (siehe Abbildung 2.2) aufgearbeitet. [24]

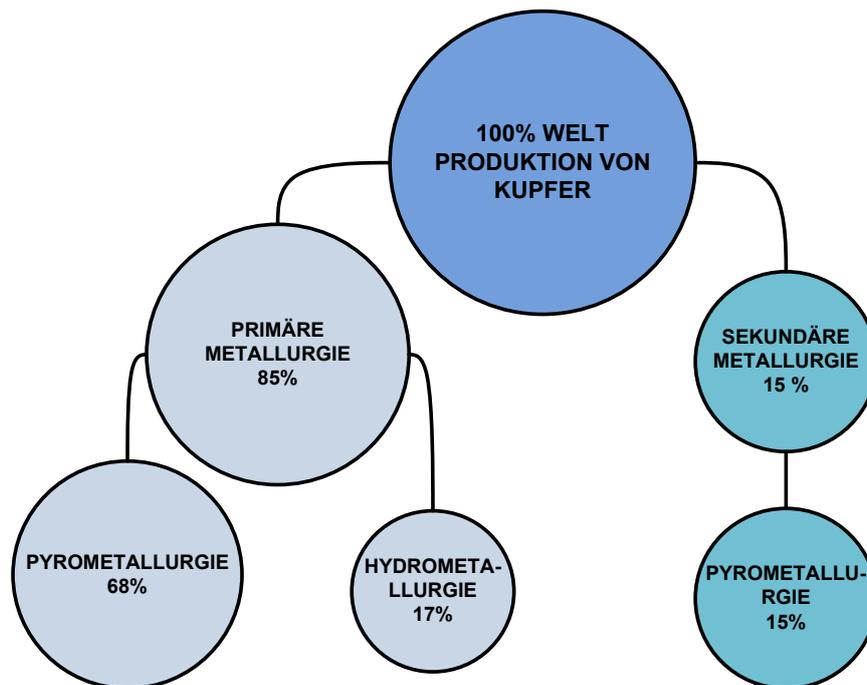


Abbildung 2.2: Bedeutung der unterschiedlichen Kupferproduktionsmöglichkeiten [24]

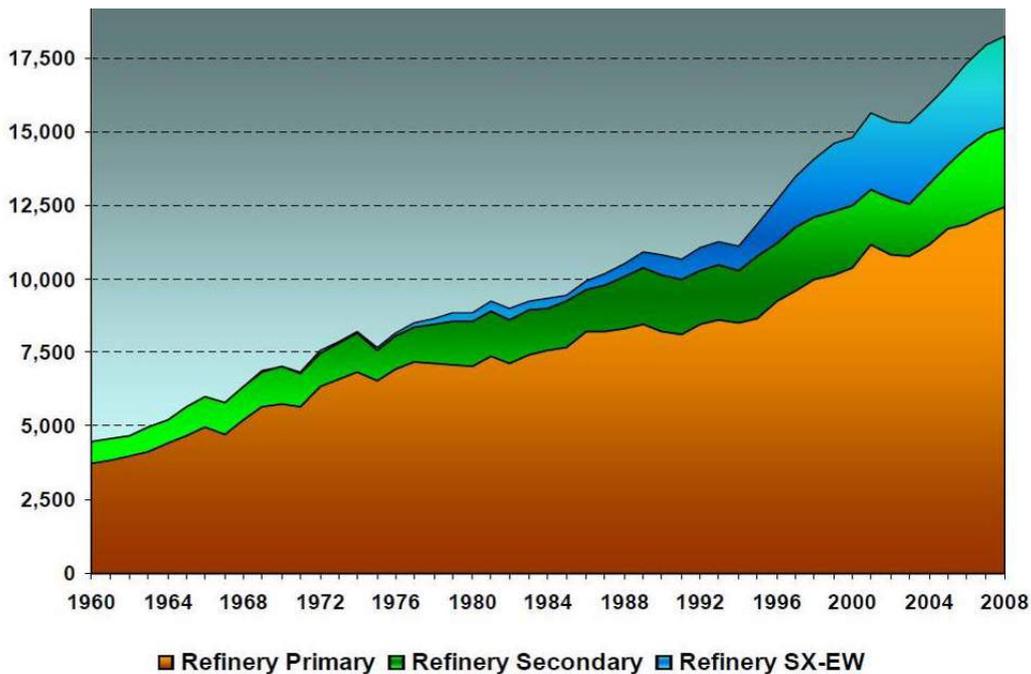


Abbildung 2.3: Verteilung des weltweit hergestellten Kupfers [24]

## 2.5 Aggregate

Für den ersten Schritt des Prozesses wird sehr häufig ein Schachtofen eingesetzt. Dieser besitzt den Vorteil, dass viele verschiedene Einsatzmaterialien Verwendung finden können. So kommt es zur Vermischung von kupferärmeren Stoffen, wie Schlacken, Schlämme, Legierungsschrotte, etc. mit Eisen, Kalk und Silika als Schlackenbildner und Koks. Die so erhaltene Schmelze und Schlacke können daraufhin getrennt abgezogen werden oder sind durch einen anschließenden Vorherd zu separieren. Einige Verunreinigungen wie Zink, Blei und Zinn lassen sich im Schachtofen zuerst reduzieren und verdampfen. Diese finden sich anschließend als Oxide im Abgas wieder. [3]

Weitere Aggregate zu Beginn des Prozesses können der TBRC (Top Blown Rotary Converter), der TSL-Konverter (Top Submerged Lance) und Elektroöfen sein. Der TBRC und insbesondere der TSL bieten den großen Vorteil der guten Baddurchmischung, während der E-Ofen eine geringere Menge an Abgas produziert. [3]

Der zweite Schritt des Verfahrensablaufes findet im Konverter (Peirce-Smith-Konverter) statt. In diesen gelangt das Schwarzkupfer sowie kupferreichere Schrotte, Bronzen, Cu-Fe-Schrotte als auch Zinnlegierungen, etc., wobei Koks und eisenreiches Material hierbei als Wärmeträger und Reduktionsmittel dienen. Mittels Düsen wird sauerstoffangereicherte Luft in den Ofen geblasen, wodurch Elemente, welche eine höhere Sauerstoffaffinität als Cu besitzen, oxidiert und somit entfernt werden können. Dazu zählen Eisen als auch Aluminium, welche in die Schlacke gelangen, sowie Zink, Zinn und Blei, die sowohl in der Schlacke als

auch im Abgas wiederzufinden sind. Es erfolgt entweder eine Rückführung dieser Reststoffe in den Prozess, wie die kupferreiche Schlacke oder die Erzeugung eines verkaufbaren Nebenprodukts (zinnreicher Staub). [3]

Anschließend ist noch eine weitere Befreiung des Kupfers von Verunreinigungen im Flammofen sowie in der Elektrolyse nötig [3]. Die Abbildung 2.4 stellt den Prozessverlauf des Recyclings in einem Fließdiagramm dar.

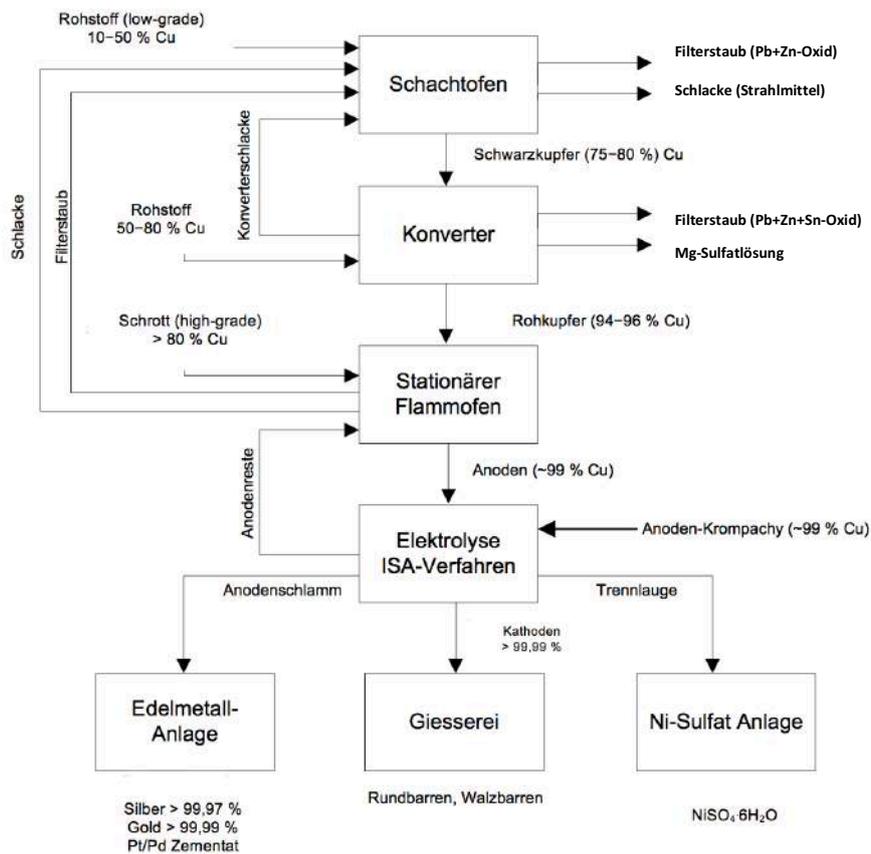


Abbildung 2.4: Verfahrensablauf bei der Sekundärerzeugung von Kupfer [5]

## 2.6 Konverterprozess

Im Jahre 1880 erfanden Mabhes und David den Konverterprozess für die Kupferindustrie, welcher bis dato nur noch für die Erzeugung von Stahl üblich ist. Heutzutage gibt es verschiedene nachfolgend beschriebene Konstruktionen. [6]

### 2.6.1 Peirce-Smith-Konverter

Weltweit finden sich über tausend Öfen dieser Art wieder und somit gilt dieser als das am häufigsten verwendete Aggregat. Es handelt sich hierbei um einen horizontalen Zylinder,

welcher sich während des Prozesses drehen lässt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.5 angeführt. [6]

Die Ofenabmessung kann bis zu 11 m Länge bei einem Durchmesser von 4,5 m betragen. Zusätzlich verfügt dieses Aggregat über Blasdüsen, die für eine gute Baddurchmischung und die Oxidation sorgen sollen. Darüber hinaus ist ein Brenner montierbar, der für eine zusätzliche Wärmezufuhr sorgen kann. [6]

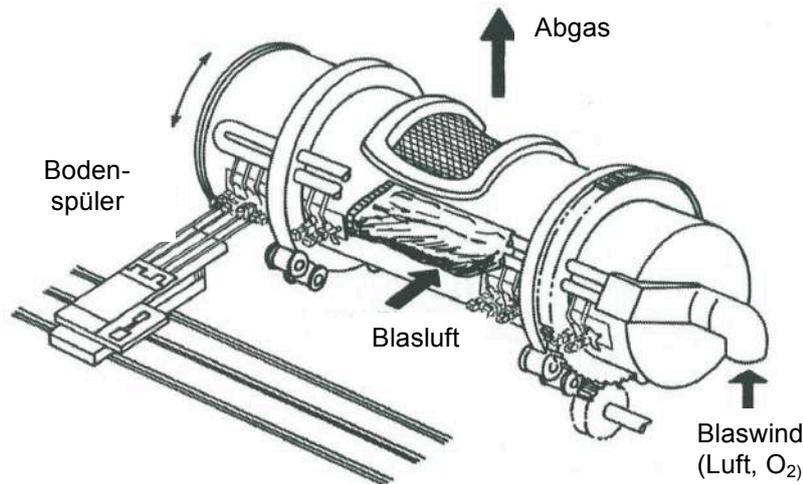


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Peirce-Smith-Konverters [7]

## 2.6.2 Hoboken-Konverter

Diese veränderte Version des Peirce-Smith-Konverters, welche in verschiedensten Ländern weltweit verwendet wird, entwickelte „Metallurgie Hoboken N.V.“, in Belgien. Der wesentliche Vorteil dieses Prozesses besteht darin, dass sich der  $\text{SO}_2$ -Gehalt besser regulieren lässt. Dies ist durch das veränderte Ofendesign, siehe Abbildung 2.6, zu erklären, wobei jedoch die Effizienz der Kupferproduktion durch die verursachten kleineren Abmessungen leidet. Der wesentliche Unterschied liegt am sogenannten „goose neck“ an einem Ende des Ofens, welcher das Abgas effektiver ableitet. [6, 8, 9]

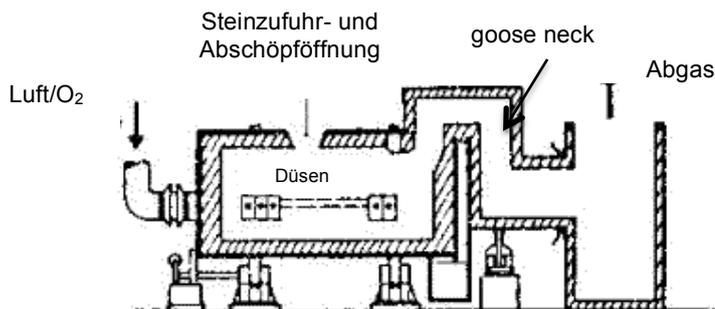


Abbildung 2.6: Querschnitt eines Hoboken-Konverters [10]

### 2.6.3 TMC (El Teniente Modified Konverter)

Diese Art des Peirce-Smith-Konverters fand erstmals 1977 kommerziell Verwendung. Der Vorteil liegt bei der Erzielung einer höheren  $\text{SO}_2$ -Konzentration, wodurch sich das Abgas auch für die Produktion von Schwefelsäure eignet. Der TMC unterscheidet sich von den anderen Konvertervarianten durch sein längeres Design, wie in Abbildung 2.7 ersichtlich ist. Dadurch lässt sich an einem Ende eine Öffnung für die Ableitung des Gases und am anderen ein Loch für die Chargierung der Einsatzmaterialien ausführen. [6, 11]

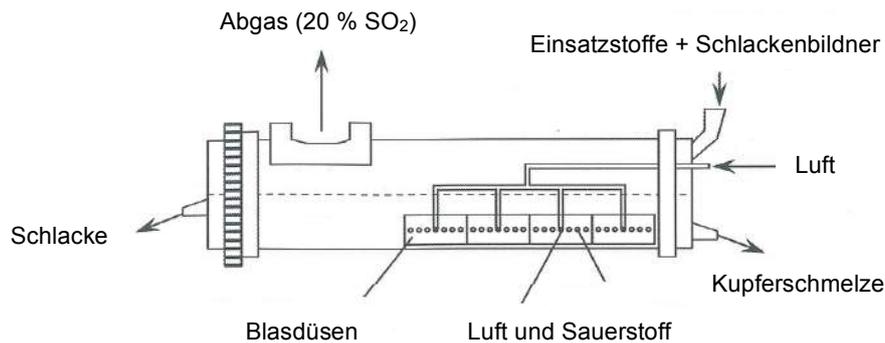


Abbildung 2.7: Schema eines TMC-Konverters [7]

### 2.6.4 TBRC (Top-Blown Rotary Converter)

Der TBRC, welcher zunächst Anwendung in der Stahlindustrie fand, wurde erstmals bei INCO in Kanada für die Produktion von Kupfer verwendet. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt in der großen Flexibilität und der Möglichkeit verschiedenste Einsatzmaterialien (Elektroschrotte, Stäube, Schlämme, Schlacken) verwerten zu können. Durch eine wassergekühlte Lanze, welche zum Schmelzen, zur Oxidation, aber auch zur Reduktion dient, wird sauerstoffangereicherte Luft, normale Luft oder Sauerstoff eingebracht. Des Weiteren ist sowohl durch das Einblasen als auch durch die Rotation des Konverters eine hohe Effizienz erreichbar. Für das Abschlacken bzw. das Ausgießen des Gefäßes lässt sich der Ofen kippen [6, 12]. Ein solches Aggregat stellt die folgende Abbildung 2.8 dar.

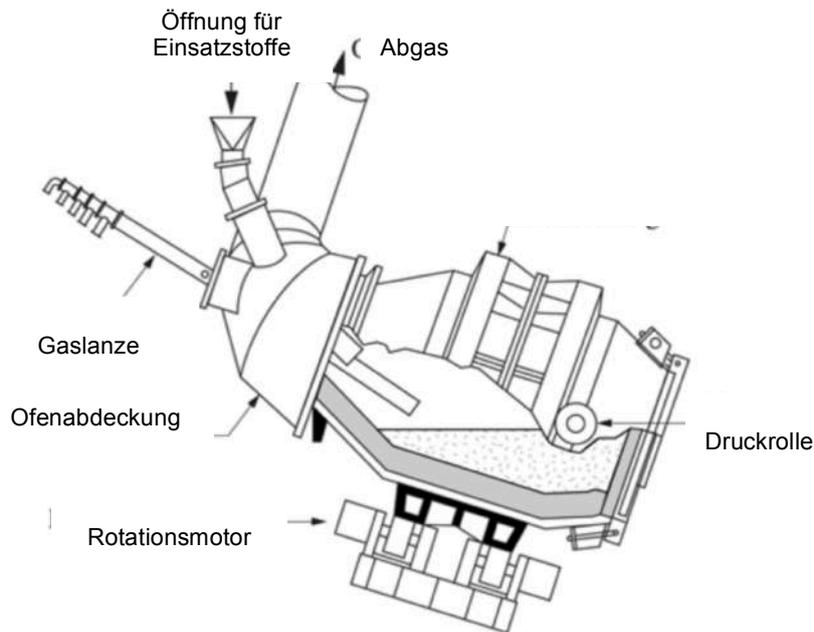


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines TBRCs [13]

### 2.6.5 ISASMELT-Prozess

Diese Verfahrensweise vereinigt den Schachtofen und den Konverter in einem Prozess. Als Einsatzmaterialien dienen zumeist Kupfer- und Elektroschrotte, welche einen Gehalt von 1–80 % Cu besitzen. Im ersten Schritt kommt es zu einer Reduktion, wodurch eine Schmelze mit 60–80 % Cu entsteht. Anschließend ist durch einen Oxidationsschritt ein noch höherer Metallgehalt erzielbar. Auch in diesem Prozess findet eine wassergekühlte Lanze Anwendung (siehe Abbildung 2.9), durch welche sowohl Luft,  $O_2$ , aber auch Erdgas oder Öl injizierbar sind. So lässt sich eine gute Baddurchmischung erzeugen, welche zu schnelleren Reaktionen führt. [14]

- Einbringung von Kupferschrott und E-Schrott mit Flußmittel und Staub
- Luft, O<sub>2</sub> und Brennstoff werden durch die Lanze eingebracht
- Einsatzstoffe gelangen durch eine Öffnung in das turbulente Bad
- Turbulenzen sorgen für eine schnelle Reaktion
- Lanze ist gekühlt und wird auch durch die Schlacke geschützt
- Flüssiges Kupfer und Schlacke können abgestochen werden

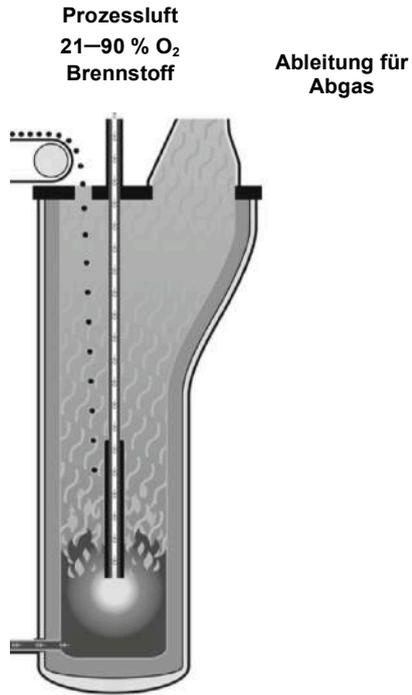


Abbildung 2.9: Charakteristika und Schema des ISASMELT-Prozesses [14]

### 3 Stand des Wissens

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die durchgeführte Literaturrecherche und somit in den aktuellen Stand der Technik zur Verflüchtigung von Zinn im Konverter.

#### 3.1 Grund für die Notwendigkeit der Zinnverflüchtigung

Wegen des immer häufigeren Auftretens von Zinn in Schrotten, wie z.B. in Elektrogeräten oder Kupferlegierungen, sowie der Seltenheit des Metalls in der Erdkruste (2 ppm Zinn im Vergleich zu z.B. 50 ppm Kupfer), wird die Rückgewinnung dieses Elements in unterschiedlichsten Prozessen immer wichtiger. Auch der relativ hohe Preis mit rund 15000 \$/t (zum Vergleich: Cu ~ 5800 \$/t, Al ~ 1700 \$/t, Zn ~ 2000 \$/t) spielt eine große Rolle. [4, 15]

Die Abbildung 3.1 zeigt die Entwicklung des Zinnpreises im laufenden Jahr 2015.

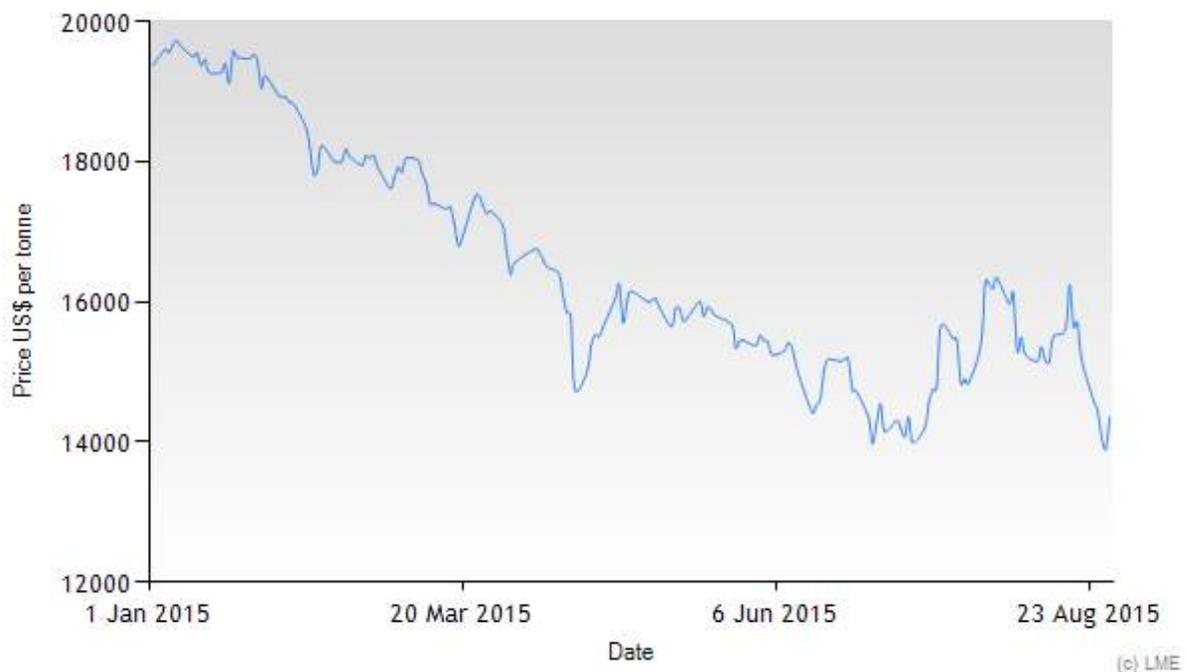


Abbildung 3.1: Zinnpreisverlauf von Jänner bis August 2015 [15]

Beim Kupferrecycling findet sich Zinn vor allem im Schachtofen sowie im Konverter wieder. Dabei gelangt dieses sowohl in die Schmelze als auch in die Schlacke und in das Abgas. Um eine leichte Rückgewinnung zu ermöglichen, muss das Metall in die letztgenannte Phase überführt werden. Dies geschieht im Konverter, dessen Prozessablauf in zwei Blasperioden unterteilt wird. Dabei lässt sich eine Temperatur erzielen, welche eine SnO-Verflüchtigung begünstigt. Die Bildung von diesem erfolgt durch die Zugabe eines Reduktionsmittels,

zumeist Koks, und die dadurch auftretende reduzierende Fahrweise in der zweiten Blasperiode, welche das in der Schlacke vorhandene  $\text{SnO}_2$  reduziert. Dies ist nötig, da  $\text{SnO}_2$  und Sn bei den vorliegenden Temperaturen nicht verflüchtigbar wären. [4]

Für die Entfernung von unerwünschten Elementen im Kupfer kommt zuvor in der ersten Periode die selektive Oxidation zum Einsatz. Dieser Vorgang kann für unedlere Elemente Anwendung finden, wie etwa Sn, Ni, Fe und Zn. In der anschließenden Abbildung 3.2 sind die hierbei extrahierbaren Metalle, welche unter der Linie des Kupfers liegen, zu sehen. Diese umfassen jene, deren freie Bildungsenthalpien der Metalloxide einen negativeren Wert als der von  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufweisen. [16]

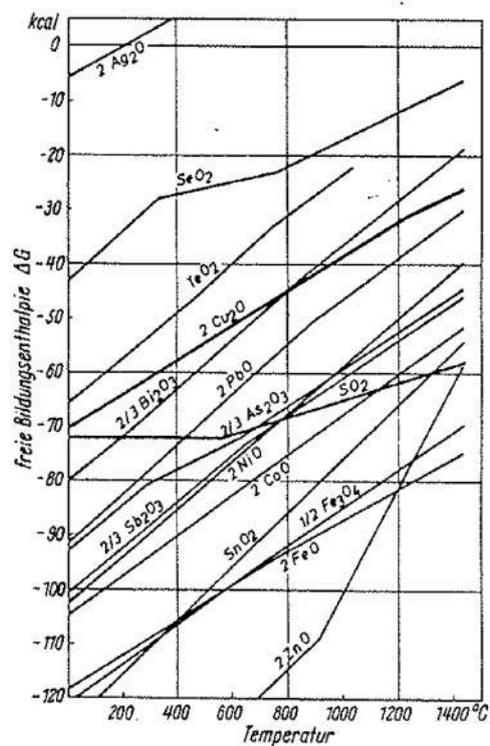


Abbildung 3.2: Freie Bildungsenthalpie von verschiedenen Metalloxiden als Funktion der Temperatur [17]

Des Weiteren ist für die Möglichkeit der Entfernung eine geringe Löslichkeit des entstehenden Metalloxides in Kupfer sowie ein genügend großer Dichteunterschied und eine passende Kristallform Voraussetzung. [16]

Für Zinn sind diese Bedingungen prinzipiell gegeben. Die Herausforderung bei diesem Metall stellt die Struktur von  $\text{SnO}_2$  dar, welche lange, spießige Nadeln, Hohlkristalle und sternförmige Formen annehmen kann. Aus diesem Grund wird der Aufstieg der  $\text{SnO}_2$ -Teilchen in der Schmelze verzögert. Somit erfolgt eine langsamere Abnahme des Zinngehaltes. Des Weiteren können sich Hohlkristalle mit Kupfer füllen, wodurch keine Abtrennung mehr von der Schmelze geschieht und stets ein Gehalt an Zinn zurückbleibt. [16]

Dieses Element kann in der Gasphase als Sn, SnO<sub>2</sub>, SnO, Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Sn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> vorliegen, jedoch gelten in Form von festen Reinstoffen nur Sn, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und SnO<sub>2</sub> als stabil. Für die Entstehung von gasförmigen SnO lässt sich ein idealer Sauerstoffpartialdruck berechnen. [16]

In der folgenden Abbildung 3.3 zeigt sich an der B-B-Linie der Koexistenzbereich von Sn und SnO<sub>2</sub>, wobei links davon nur Sn und rechts nur SnO<sub>2</sub> als stabil gelten. [16]

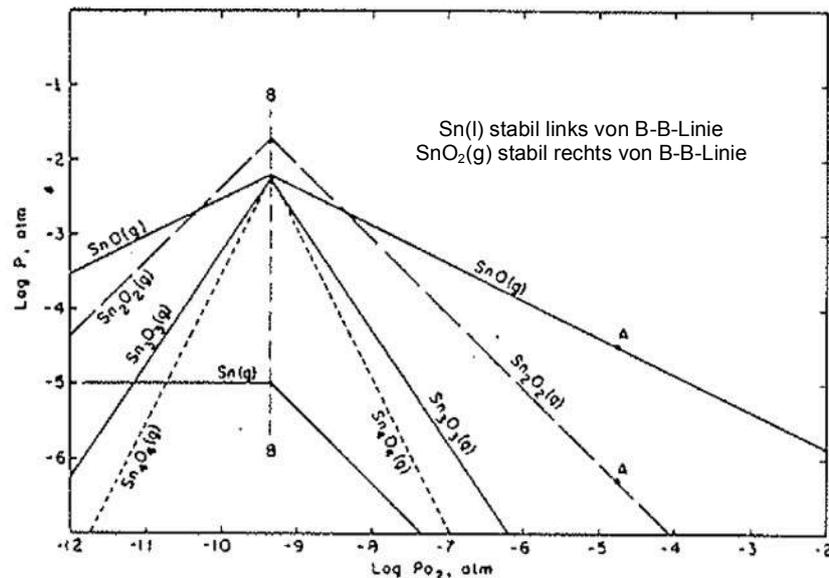


Abbildung 3.3: Dampfdrücke des Sn-O-Systems bei einer Temperatur von 1250 °C [18]

### 3.2 Auftreten von Zinn in Schlacke

Zinn tritt in der Schlacke in den drei verschiedenen Phasen, Sn, SnO und SnO<sub>2</sub> auf, wobei sich dies durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflussen lässt. In Calcium-Ferrit-Schlacken liegt bei 1250 °C und einem Partialdruck  $> 10^{-8}$  atm SnO<sub>2</sub> als Hauptphase des Zinns vor und bei einem Druck  $< 10^{-8}$  atm ist SnO vermehrt präsent. [4, 19]

Auch für Eisen-Silika-Schlacken gelten ähnliche Voraussetzungen, wobei bei dieser keine genaue Aussage über das Auftreten von Sn über einem Partialdruck  $> 10^{-8}$  getroffen werden kann, da es hier zur Bildung von festen Magnetitformen in der Schlacke kommt. Dies zeigt sich in Abbildung 3.4. [4, 19]

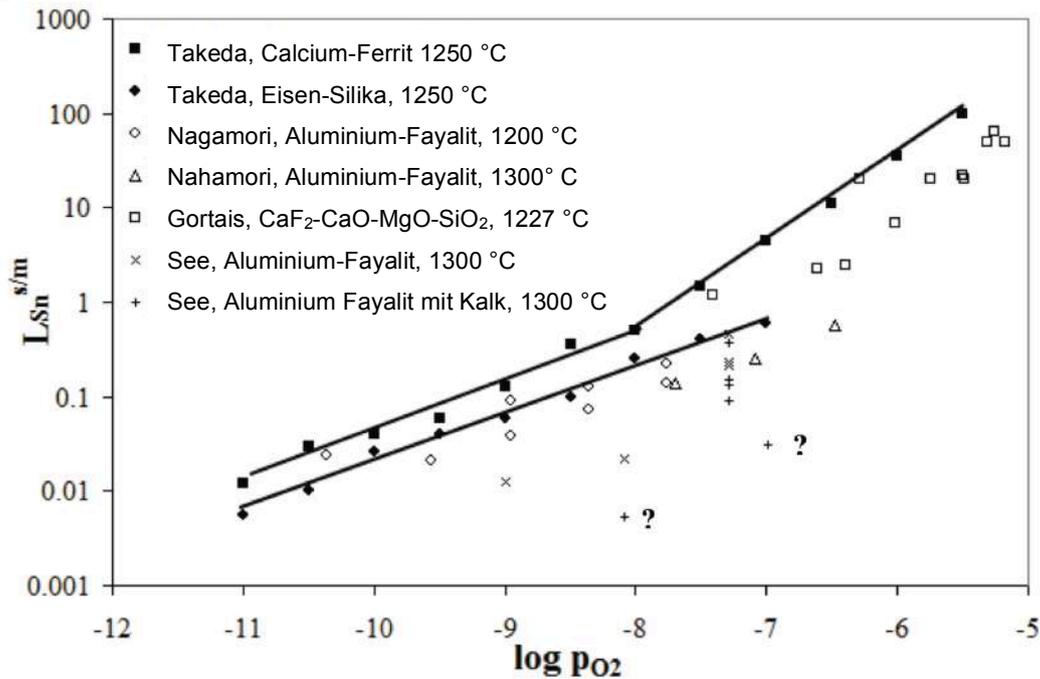


Abbildung 3.4: Verteilung von Zinn zwischen Schlacke und Kupfer als Funktion von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Art der Schlacke [4]

Darüber hinaus ist das Auftreten der Phasen  $\text{SnO}$  ( $\text{Sn}^{2+}$ ) und  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ) in der Schlacke bei  $10^{-8}$  atm durch eine thermodynamische Berechnung mit Hilfe der Gleichung 3.1 und der folgenden Gleichgewichtskonstante (3.2) kalkulierbar. [4]



$$K = \frac{a_{\text{SnO}_2}}{a_{\text{SnO}}} \times p_{\text{O}_2}^{0.5} \quad 3.2$$

Die Abbildung 3.5 stellt einen Vergleich der bei der Produktion üblich auftretenden Verteilungsverhältnisse (für den Schachtofen 0,8 und für den Konverter 16) mit den von Takeda et al. [19] ermittelten Daten dar. In diesem Diagramm sind die idealen Partialdrücke eingezeichnet, wobei jedoch nur der Konverter dies erfüllt und der Schachtofen mit üblicherweise  $10^{-10}$  atm vom Gleichgewicht abweicht. Somit tritt ein vermehrter Verlust von Zinn in der Schlacke auf als dem vorliegenden Sauerstoffpartialdruck entspricht. [4]

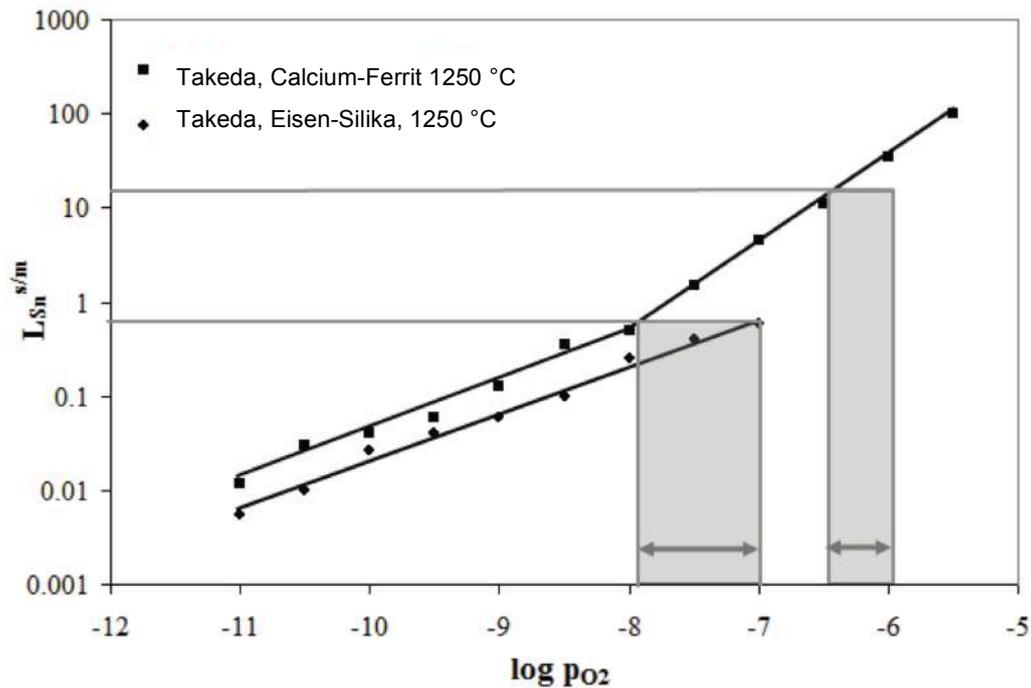


Abbildung 3.5: Verteilungsbereich von Sn als Funktion von Produktionsdaten und Laborversuchen [4]

### 3.3 Aktivitätskoeffizient von Zinn in Kupfer und Schlacke

Obwohl es bereits mehrere Untersuchungen über die Aktivität von Zinn im Kupfer gibt, kann keine eindeutige Aussage über den auftretenden Koeffizienten gemacht werden, da verschiedenste Ergebnisse (bedingt auch durch unterschiedliche Temperaturen sowie Partialdrücke) vorliegen (siehe Tabelle 3.1). [4]

Tabelle 3.1: Vergleich der Sn-Aktivitätskoeffizienten im Kupfer von verschiedenen Autoren [4]

Referenz	Temperatur [°C]	Sauerstoff- Partialdruck [atm]	Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Sn(l)}^0$
Hager et al. (1970)	1320	-	0,055
Hultgren et al. (1973)	1127	-	0,007
Sigworth and Elliott (1974)	1200	-	0,048
Azakami and Yazawa (1976)	1200	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,11
Nagamori and Mackey (1977)	1200	$10^{-11} - 10^{-6}$	0,0465
Nagamori and Mackey (1977)	1300	$10^{-11} - 10^{-6}$	0,0529
Takeda et al. (1983)	1250	$10^{-9}$	0,12

Für den Aktivitätskoeffizienten in der Schlacke ist eine bessere Aussage erzielbar, da die verschiedenen Untersuchungen genauer übereinstimmen. So lässt sich erkennen, dass  $\gamma_{\text{SnO(l)}}$  bei einer Eisen-Silika-Schlacke bei Temperaturen zwischen 1200–1300 °C in Bereich von 0,8–2 liegt. Für Calcium-Ferrit-Schlacken kommt es bei den selben Temperaturen und einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von  $10^{-12}$  atm bis  $10^{-9}$  atm zu Werten zwischen 0,7 und 1,2. Auch Takeda et al. geben Werte innerhalb von 2 und 5 für  $\gamma_{\text{SnO(l)}}$  bei 1250 °C an. Des Weiteren lässt sich aus dieser Arbeit eine Unabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck bei 1250 °C erkennen (Abbildung 3.6). [4, 19]

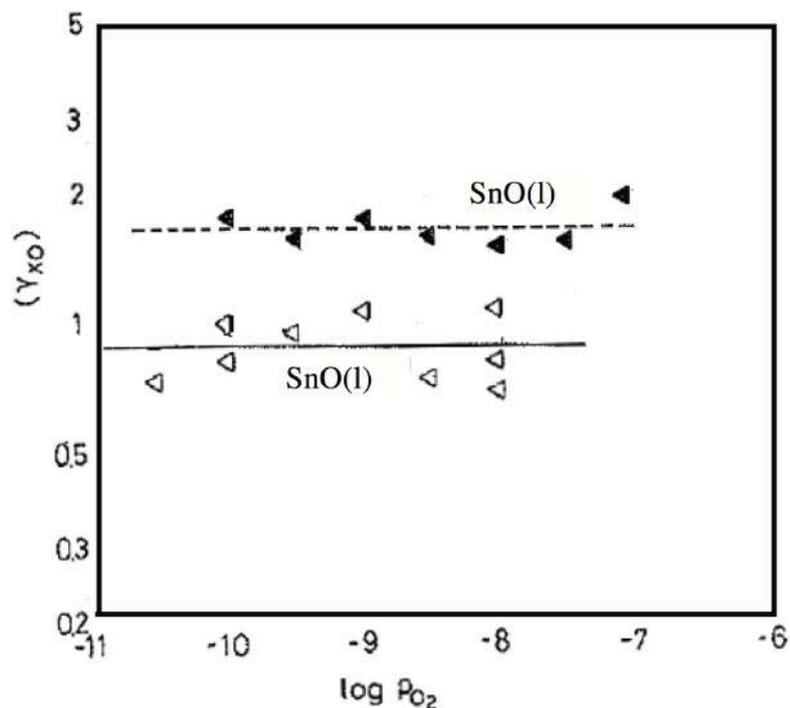


Abbildung 3.6: Aktivitätskoeffizient von SnO als Funktion von  $p_{\text{O}_2}$  (durchgezogene Linie: Calcium-Ferrit-Schlacke, gestrichelte Linie: Eisen-Silika Schlacke) [4]

Zusätzlich zeigen Takeda et al. [19] Ergebnisse zum Aktivitätskoeffizienten von SnO in dem Dreiphasendiagramm von einer  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ -Schlacke. Dieses wird in Abbildung 3.7 dargestellt [20]. Daraus lässt sich ablesen, dass es bei hohen CaO-Konzentrationen ab einer Aktivität  $> 2$  zu großen Schwankungen der Werte kommt. Weiters ist zu erkennen, dass das  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Vergleich zum CaO-Gehalt nur einen geringen Einfluss hat. [20]

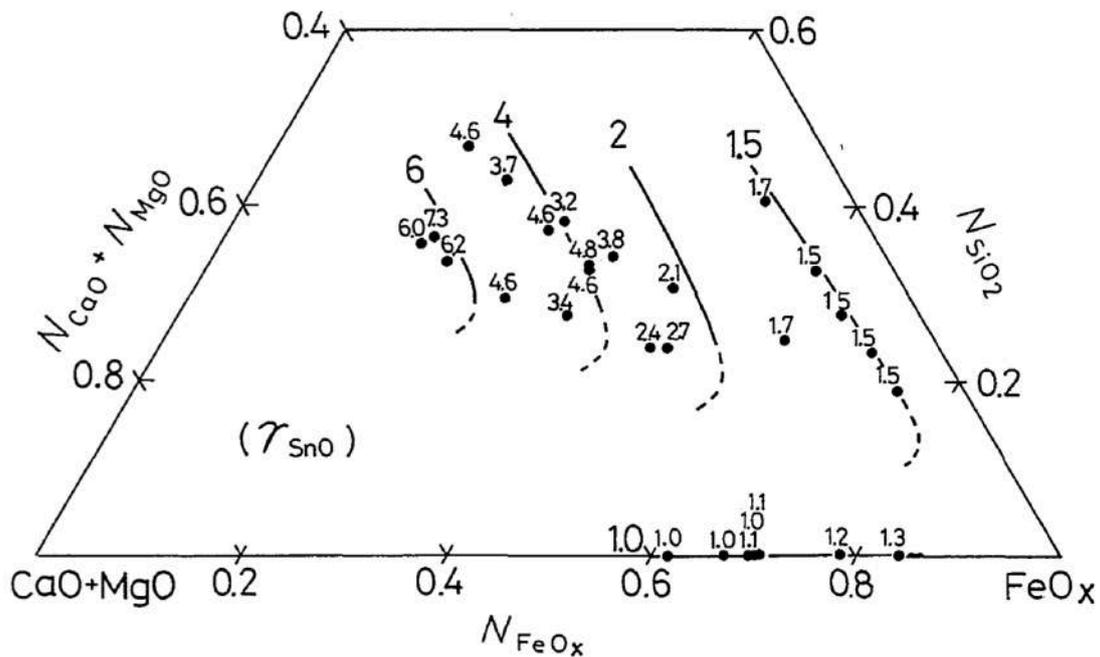


Abbildung 3.7: Aktivitätskoeffizient von SnO in einer  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ -Schlacke [20]

### 3.4 Chemisches Verhalten von SnO

Einen Anhaltspunkt für das Auftreten von Metalloxiden liefert ihr saures oder basisches Verhalten. Eine Abschätzung kann durch folgende Mittel getroffen werden: [4]

- Verhalten der Nachbarn im Periodensystem
- Chemische Bindung zwischen dem Metallkation und dem oxidischen Ion
- Basische Oxide geben ein oxidisches Ion ab (schwache elektrostatische Kräfte)
- Saure Oxide neigen zur Absorption (starke elektrostatische Kräfte)
- Thermodynamische Berechnungen
- Experimente, die das Verhalten sowohl in saurer als auch in basischer Schlacken untersuchen

Durch die Betrachtung dieser verschiedenen Aspekte kann für SnO der Rückschluss erfolgen, dass es sich um ein neutrales Metalloxid in der Schlacke handelt, wodurch sich das gleiche Verhalten in saurer (Eisen-Silikat) und basischer (Kalzium-Ferri) Schlacke begründen lässt. Nur in einer  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ -Schlacke können höhere Werte vermutet werden, was auch in der folgenden Abbildung 3.8 zu erkennen ist. [4]

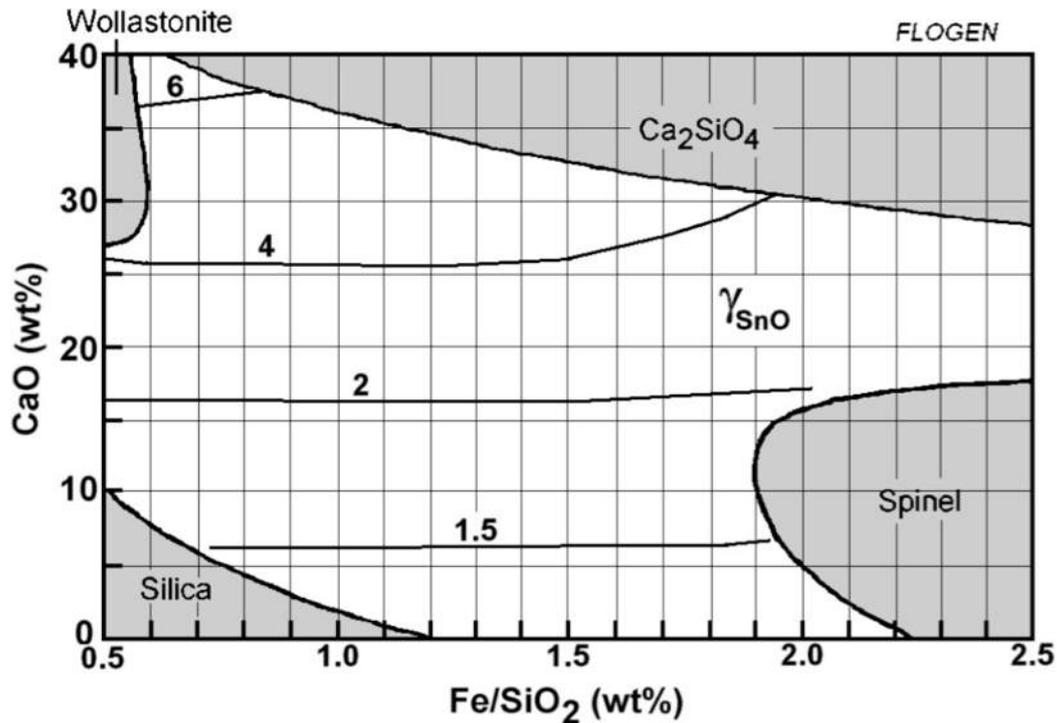


Abbildung 3.8: Iso-Aktivitätskoeffizienten-Linien von  $\gamma_{SnO(l)}$  in  $FeO_x-SiO_2-CaO$ -Schlacke in Abhängigkeit von deren Gewichts-% [4]

### 3.5 Einfluss des $CO_2/CO$ -Verhältnisses auf die Zinnausbringung

Eine wesentliche Rolle für die SnO-Verflüchtigung spielt das  $CO_2/CO$ -Verhältnis, welches durch die Hinzugabe von Koks während der Produktion im Konverter beeinflussbar ist. Dieses muss so eingestellt sein, dass es zu einer Umwandlung von  $SnO_2$  zu SnO kommt und dennoch keine zu stark reduzierenden Bedingungen entstehen, bei denen nicht verflüchtigbares Zinnmetall entstehen könnte [19]. Im Laufe des Prozesses können folgende Reaktionen 3.3–3.11 auftreten. Diese laufen bei den Temperaturen im Konverter ausschließlich nach rechts ab: [16]





Die in Abbildung 3.9 gezeigten Diagramme veranschaulichen, dass das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis einen wesentlichen Einfluss auf die Sn-Verflüchtigung hat. Hierbei ist bei fast jeder Temperatur ein Maxima bei einem CO-Gehalt von 30–35 % erkennbar. Untersuchungen von Stibich [16] geben das thermodynamische Gleichgewicht bei 24 % CO und 76 %  $\text{CO}_2$  an. [16]

Des Weiteren lässt sich ein unterschiedliches Verhalten bei den jeweiligen Temperaturen verzeichnen. So kann durch höhere Werte ein besserer Zielwert erreicht werden. Die stärkste Verflüchtigung laut dieser Diagramme liegt bei 1350 °C, welche auch etwa der erzielten Temperatur im Konverter entspricht. [16]

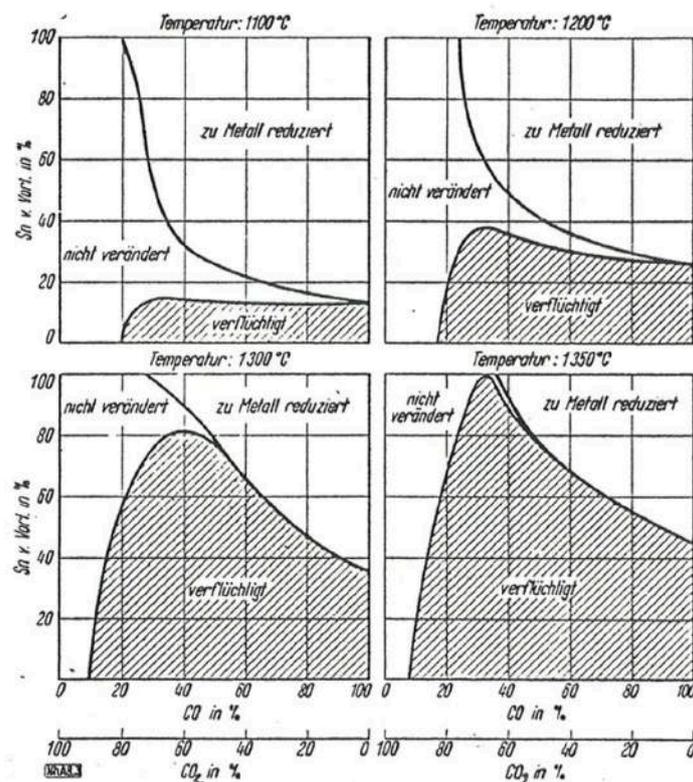


Abbildung 3.9: Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Sn-Verflüchtigung [21]

Die Abbildung 3.10, welche der Form eines Baur-Glaessner-Diagramms entspricht, weist auf einen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Aktivität von SnO hin. Hieraus zeigt sich sehr gut, dass sowohl eine steigende Temperatur, als auch eine Abnahme der SnO-Aktivität zu einer Verbreiterung des SnO-Gebiets führen, so dass ein größeres Stabilitätsfeld

vorhanden ist. Jedoch kommt es auch zu einer Verminderung des Dampfdrucks, wodurch ungünstigere Bedingungen für eine Verflüchtigung vorliegen würden. [16]

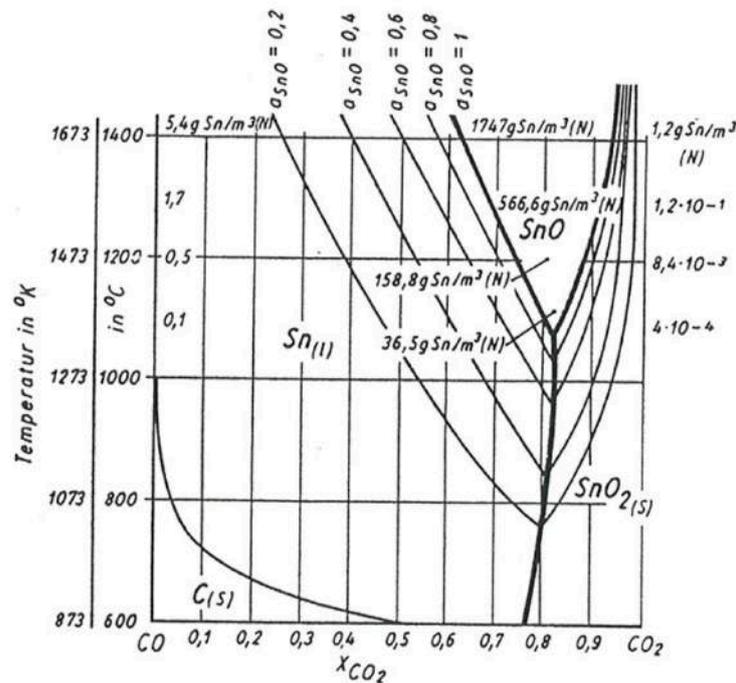


Abbildung 3.10: Zustandsdiagramm für das System Sn-C-O als Funktion der Temperatur [22]

Eine weitere Untersuchung mit Hilfe einer HSC-Berechnung deutet wie die vorangegangenen Literaturstellen darauf hin, dass eine Temperatursteigerung für eine Erweiterung des SnO-Bereichs sorgt. Des Weiteren lässt sich unter Berücksichtigung, dass  $p_{CO}$  und  $p_{CO_2}$  logarithmisch aufgetragen sind, bestätigen, dass eine gute Stabilität bei ca. 80 %  $CO_2$  und 20 %  $CO$  gegeben ist [23]. Die Diagramme in Abbildung 3.11 zeigen jeweils  $\log p_{CO_2}$  über  $\log p_{CO}$  in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei der graue Bereich das  $SnO_2$ -Gebiet darstellt, blau SnO und grün Sn.

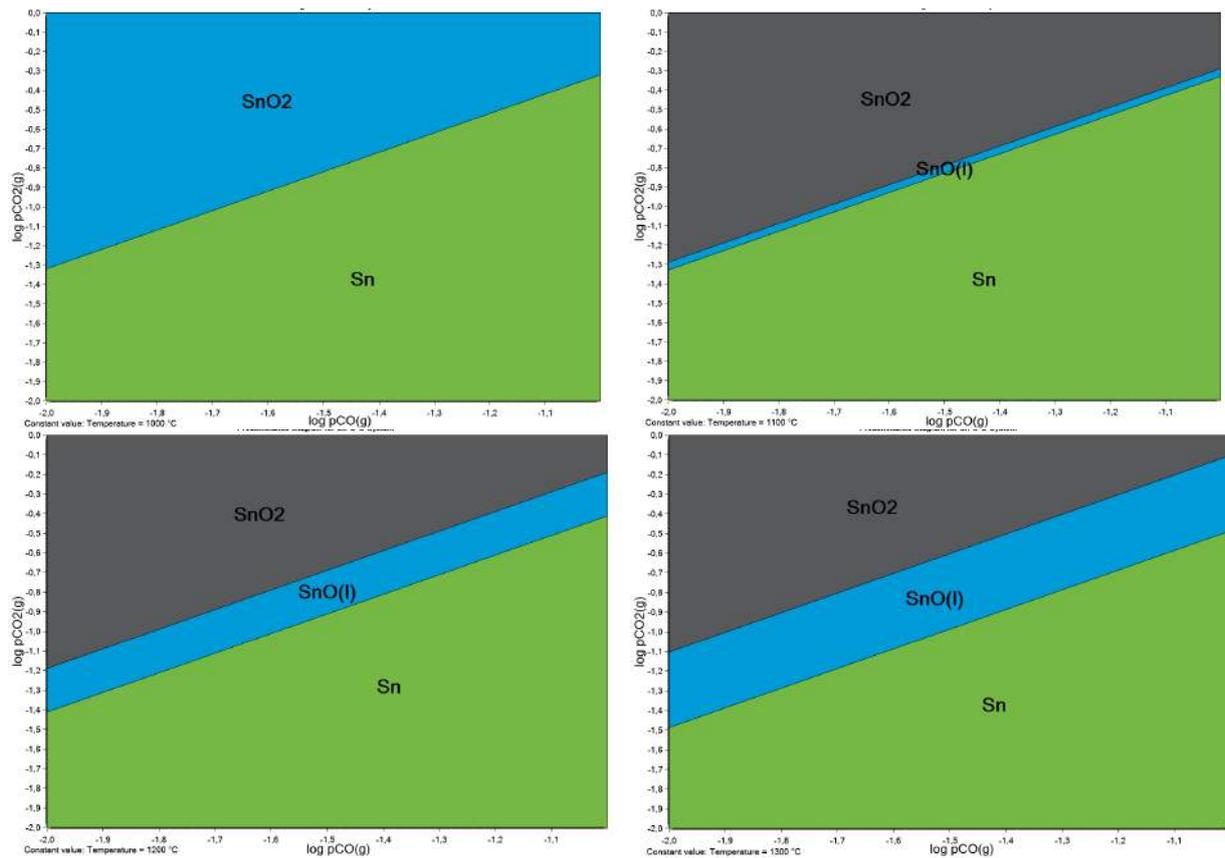
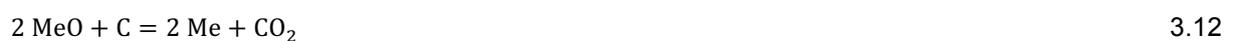


Abbildung 3.11: Abhängigkeit der Stabilitätsbereiche von Sn und Sn-Oxiden als Funktion der Partialdrücke von CO und CO<sub>2</sub> sowie der Temperatur (links oben 1000 °C, rechts oben 1100 °C, links unten 1200 °C, rechts unten 1300 °C) [23]

### 3.6 CO/CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Praxis

Die von Stibich [16] durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass es wegen einiger Parameter sehr schwer ist, die optimalen Bedingungen zu erreichen. Eine unterschiedliche Stückigkeit von Koks sorgt z.B. aufgrund der verschiedenen spezifischen Oberflächen für starke Schwankungen des CO-Gehalts in einer Charge. Des Weiteren kann nicht über den gesamten Verlauf des Prozesses ein konstantes CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnis erzielt werden. Dies lässt sich durch die unterschiedlich auftretenden Reaktionen von Koks mit Sauerstoff und Metalloxiden erklären. Es tritt vor allem am Beginn der Blasperiode eine Reduktion der Oxide auf, wodurch laut der folgenden Gleichungen (3.12 und 3.13) ein hoher Anteil an CO<sub>2</sub> zu erwarten ist. [16]



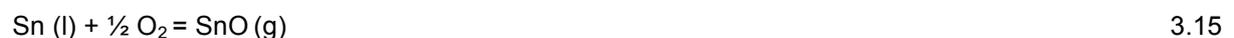
Ein weiterer Anstieg des  $\text{CO}_2$  resultiert aus einer Verlängerung der Blasphase. Das große Angebot an Sauerstoff ermöglicht eine gezielte Weiterverbrennung von  $\text{CO}$ , da durch die zunehmende Dauer des Prozesses immer weniger  $\text{O}_2$  vom Metallbad verbraucht wird und dadurch für die  $\text{CO}_2$ -Bildung zur Verfügung steht. [16]

Somit sind vor allem am Beginn und am Ende von jeder Charge gute Bedingungen für eine Verflüchtigung des Sn vorhanden. Dies erweist sich jedoch als problematisch, wenn berücksichtigt wird, dass in den ersten Minuten noch sehr wenig zweiwertiges Zinn zur Verflüchtigung zur Verfügung stehen, da sich dieses erst im Laufe der Zeit stetig ausbilden. Gegen Abschluss der Phase ist dann bereits ein Großteil des Koks verbrannt. Deswegen liegen nur noch kleine Mengen  $\text{SnO}_2$  für die Reduktion vor. [16]

### 3.7 Verhalten der Schlacke bei der Sn-Verflüchtigung

Die im Konverter-Prozess entstehende Schlacke spielt eine wesentliche Rolle bei der Gewinnung von Zinn aus der Schmelze. Sowohl eine hohe Oberflächenspannung als auch eine niedrige Viskosität und Dichte erweisen sich in diesem Zusammenhang als günstig. Das Zinn, welches größtenteils als Oxid vorliegt, da durch Einblasen von Sauerstoff die Bildung von  $\text{SnO}_2$  verursacht wird, kann mit Hilfe des Koks reduziert und verflüchtigt werden. Der Rest verteilt sich als metallisches Zinn in Metalltropfen in der Schlacke. Eine gezielte  $\text{SnO}$ -Bildung ist mittels eines Oxidationsprozesses nicht durchführbar, weil  $\text{SnO}$  im Metallbad als unbeständig gilt und so eine sofortige Bildung von  $\text{SnO}_2$  erfolgt. Zinndioxid wird somit in die Schlacke überführt, wo es aufgrund seines hohen Schmelzpunktes in fester Form vorliegt. [16]

Die folgenden Bildungsreaktionen 3.14–3.18 können auftreten: [16]



### 3.8 Einfluss von CaO und SiO<sub>2</sub> in der Schlacke

Verschiedenste Untersuchungen ergaben, dass eine Abnahme des Schlacken-Schmelze-Verteilungsverhältnisses von Zinn durch die Zunahme des CaO-Gehalts der Schlacke erzielbar ist. Dies stellt Abbildung 3.12 dar. [4]

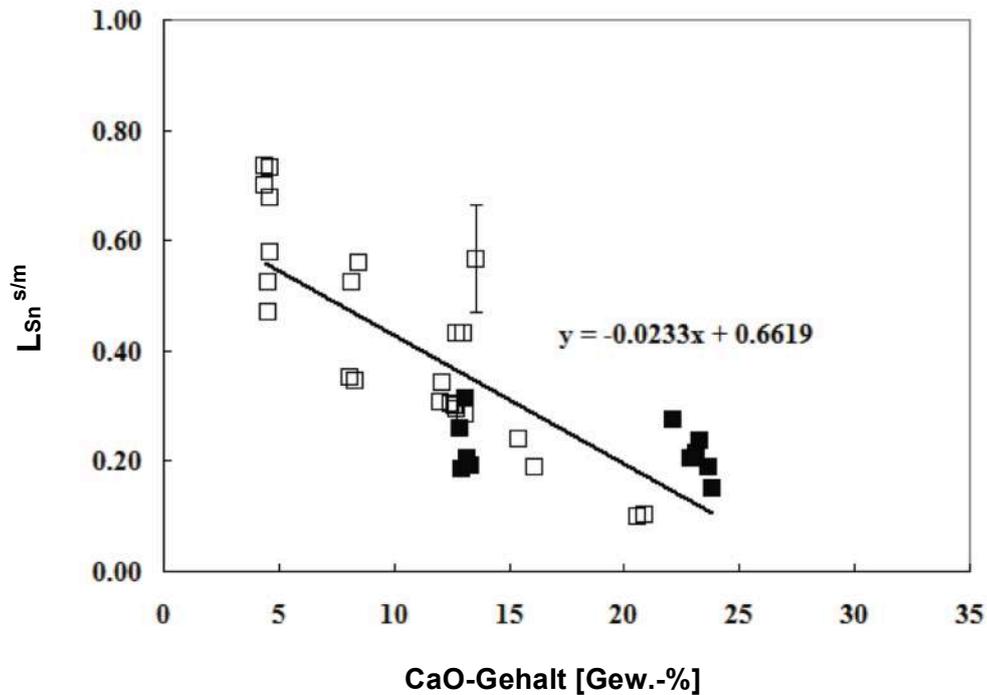


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Zinnverteilung von der CaO-Konzentration in der Schlacke bei konstantem Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis [4]

Des Weiteren steigt durch die Zugabe von Kalk in die Schlacke die SnO-Aktivität. Dadurch lässt sich der Vorgang der Verflüchtigung erleichtern. Jedoch kann die Kinetik der Silikatbildung ( $n\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ ) bei größeren Werten die SnO-Entfernung noch immer verhindern [16]. Im Gegensatz dazu hat das Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis einen kleineren Einfluss auf dieses Phänomen. Dies wird durch mehrere Literaturstellen [4, 16, 19, 20] bestätigt und lässt sich in folgender Abbildung 3.13 unter Berücksichtigung von Messfehlern erkennen. [4]

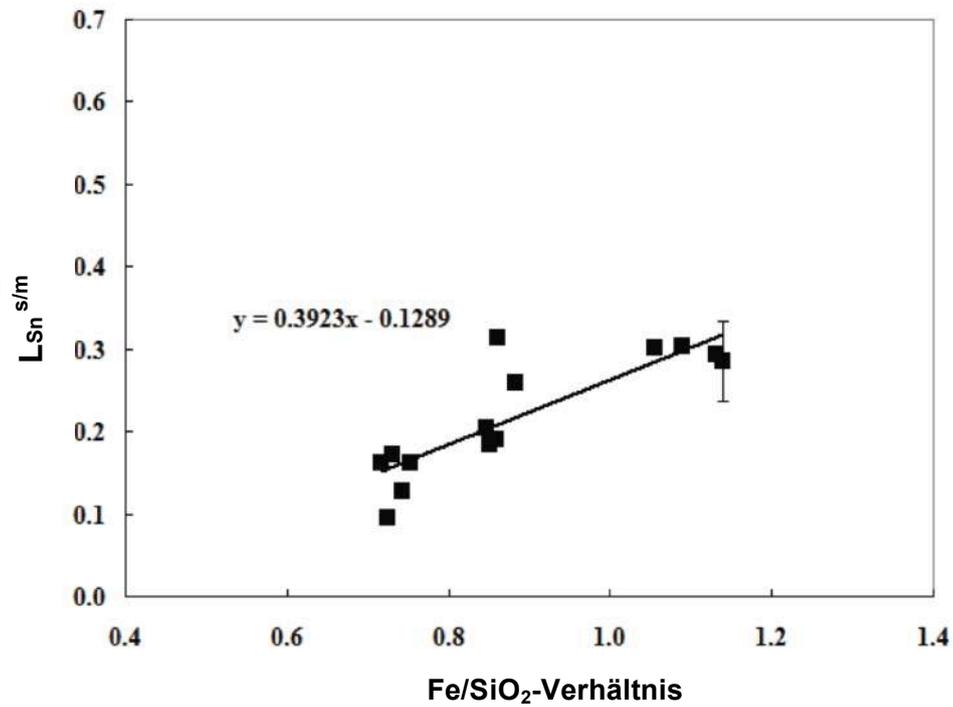


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Zinnverteilung vom Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis in der Schlacke bei konstanter CaO-Konzentration [4]

## 4 Versuchsdurchführung

Im Laufe dieser Arbeit erfolgte die Durchführung verschiedener Versuchsreihen an den Produktionsanlagen des Unternehmens „Montanwerke Brixlegg AG“ in Brixlegg, Tirol. Ziel war es die Zinnausbringung im Flugstaub durch die Veränderung von diversen Parametern zu erhöhen. Untersucht wurde der Einfluss durch:

- Änderung der Stückigkeit des Kokes als klassisches Reduktionsmittel (Mischung von bis zu drei verschiedenen Fraktionsgrößen)
- Verwendung eines Ersatz- bzw. Zusatzreduktionsmittels (Stanzabfälle und Gusseisenbriketts)
- Unterschiedliche Schlackenbildner (Kalkstein und Quarz) und ihre Zugabe sowohl in der ersten, als auch in der zweiten Blasphase.

### 4.1 Konverterprozess

Bei der für die Versuche verwendeten Anlage handelt es sich um einen Peirce-Smith Konverter, welcher in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellt ist. In diesen wird sowohl Schwarzkupfer vom Schachtofen (bis ca. 22 t), als auch verschiedene Schrottsorten, wie Fe- (20 % Cu) und Zn-haltige (75 % Cu) Materialien sowie Shredderschrott (65 % Cu) oder verzinnertes Material (97 % Cu) chargiert. Des Weiteren erfolgt die Zugabe von Schlackenbildnern und von Reduktionsmitteln.



Abbildung 4.1: Konverter der Montanwerke Brixlegg



Abbildung 4.2: Abguss am Konverter

Der Konverter besteht aus einem liegenden, feuerfest ausgemauerten Stahlzylinder. An einem Ende kommt es zur Ableitung des Abgases, am anderen lässt sich ein Brenner durch eine Öffnung zuschalten (siehe Abbildung 4.3). Dabei handelt es sich um einen AIROX-Brenner mit 5 MW. Dieser dient zum Warmhalten der Schmelze und des Ofens sowie zur Aufwärmung von Kaltschrotten. Während des Verblaseprozesses besteht üblicherweise kein Bedarf an zusätzlicher Energie, da diese durch die Oxidation von Elementen sowie durch das Reduktionsmittel eingebracht wird. Als Brenngas dient Erdgas (50–500 Nm<sup>3</sup>/h) und zur Verbrennung erfolgt die Zugabe von entweder reinem Sauerstoff oder Luft. Über zehn Winddüsen, die in Abbildung 4.4 ersichtlich sind, erfolgt das Einbringen der Luft in die Schmelze, wodurch es zum erwünschten Oxidationsprozess kommt. Dafür werden etwa 4000 Nm<sup>3</sup>/h Luft benötigt.



Abbildung 4.3: Am Ende des Konverter installierter Brenner



Abbildung 4.4: Blasdüsen am Umfang des Konverters

Der Prozess läuft in zwei Schritten ab:

1. Blasphase: Anfangs kommt es zur Zugabe von Schwarzkupfer sowie von Schrotten, rückgeführter Schlacke und Schlackenbildnern. Anschließend startet der erste Blasprozess, welcher etwa 45 min dauert. Danach geschieht die Entfernung der Schlacke durch Ausleeren. Dies wird durch die Schwenkbarkeit des Ofens ermöglicht.
2. Blasphase: Nach dem Abschlacken werden das gewünschte Reduktionsmittel (meistens ca. 200–300 kg Koks) sowie Schlackenbildner hinzugegeben. Dann kommt es wiederum zu einem Blasprozess, der 60–90 min dauert. Durch ständige Probenahme des Kupfers kann der Schmelzer ein Ende des Vorganges erkennen. Anschließend erfolgt erneut das Abschlacken bzw. das Ausleeren des Kupfers,

welches entweder in Blöcke gegossen wird oder sich flüssig in den Anodenofen chargieren lässt.

Temperaturen während des gesamten Prozesses liegen meist zwischen 1400 und 1500 °C. In der anschließenden Abbildung 4.5 werden die üblichen Einsätze und der Ablauf im Zuge des Konverterprozesses bei den Montanwerken dargestellt.

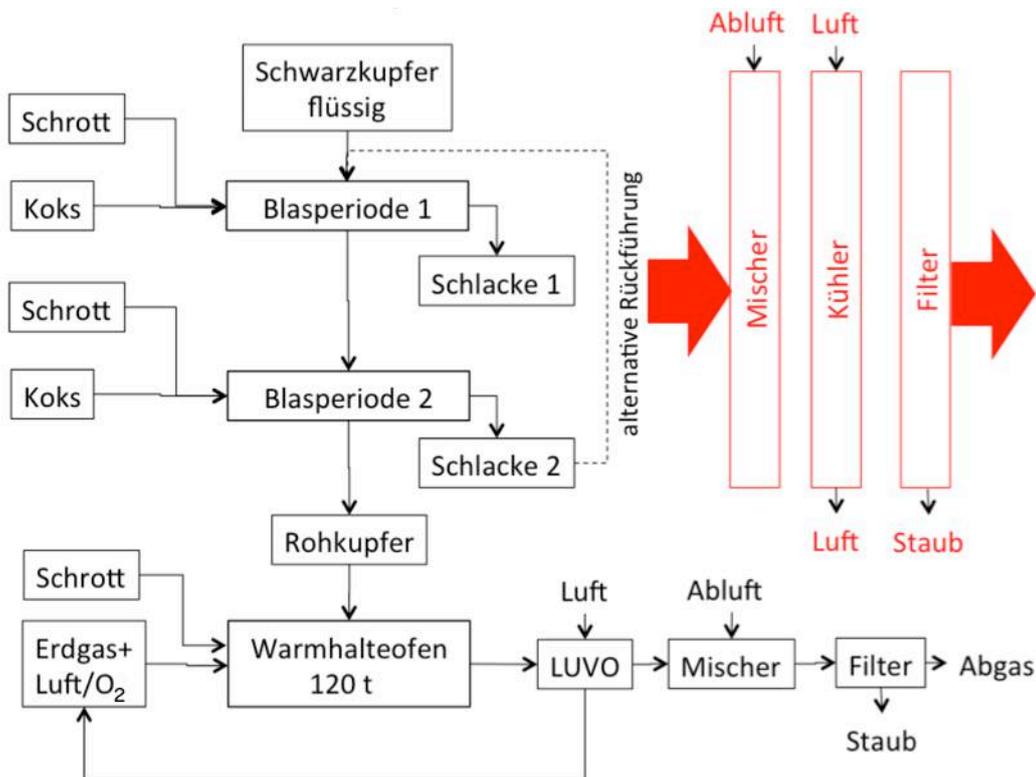


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Konverterprozesses bei den Montanwerken Brixlegg [5]

Das Abgas wird während des ganzen Prozesses abgezogen und gelangt durch eine Absetzkammer in einen Rauchgaskühler, wo es von 600 °C auf etwa 150 °C abkühlt und weiters in einen Spülluftfilter, welcher zur Abfiltrierung des Staubes dient. Dieser lässt sich dann in „Big Bags“ sammeln und ist als Nebenprodukt aufgrund seiner Zinn- und Zinkgehalte verkaufbar. Das entstaubte Abgas kann dann mit einer MgO-haltigen Waschsuspension in zwei Ebenen in Kontakt gebracht werden, wodurch sich aus dem enthaltenen SO<sub>2</sub> ein MgSO<sub>4</sub>-Produkt bildet. Als Endprodukte entstehen je nach Charge ca. 13–16 t Rohkupfer (siehe Abbildung 4.6) sowie 2–4 t Schlacke in der ersten und 3–5 t in der zweiten Blasphase aber auch ca. 1 t Staub.



Abbildung 4.6: Abguss von Kupferblöcken

Für die Auswertung der verschiedenen Chargen erfolgte eine Probenahme bei der ersten sowie zweiten Schlacke und des Kupfers am Ende des Prozesses. Des Weiteren sollten die standardisierten Tagesanalysen (Mischung der gesamten Menge an Staub eines Tages) des Konverterstaubs Berücksichtigung finden. Die Staub- und Schlackenproben wurden anschließend im Labor für eine Analyse mittels RFA präpariert.

## 4.2 OPC-Messung

Als zusätzliches Instrument für die Untersuchung der Reaktionen im Konverter war ein Gerät der Firma „Semtech“, siehe Abbildung 4.7, installiert. Dieses konnte mit Hilfe eines kleinen Spaltes zwischen dem Ofen und dem Abgasrohr (Abbildung 4.8) eine Messung durchführen. Das OPC (Optical Production Control) basiert auf der Idee, dass es durch die hohen Temperaturen bei metallurgischen Prozessen zu einer Emittierung von Licht kommt, welches für verschiedenste Elemente und ihre Verbindungen charakteristisch ist (SnO, PbO, CN). Diese Technologie ermöglicht es, den Prozessverlauf in Echtzeit zu überwachen und anschließend eine Aussage über die Dauer und Stärke der Reaktion zu treffen.

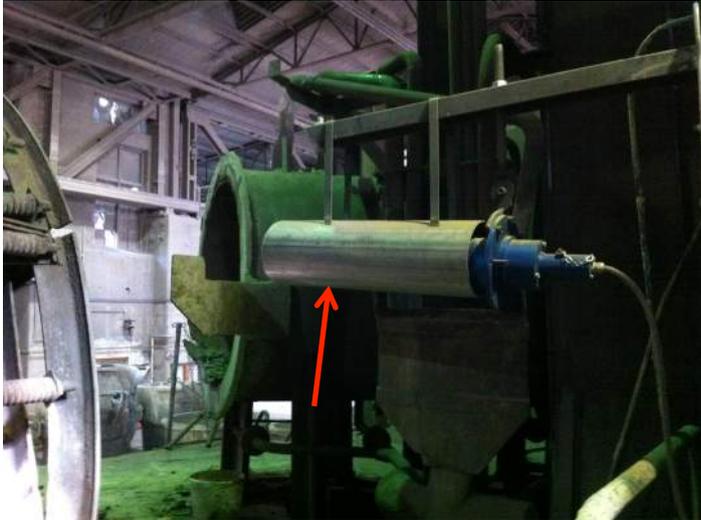


Abbildung 4.7: OPC-Messgerät zur  
Abgasanalyse



Abbildung 4.8: Messstelle an der  
Abgasöffnung

In Abbildung 4.9 ist die Abfolge von verschiedenen Chargen im Laufe eines Tages dargestellt. Dabei zeigt die braune Linie die SnO-Konzentration und die grüne die Intensität des Lichtes. Des Weiteren steht „Blau“ für das CN-Signal und „Gelb“ für PbO während des Prozesses. Der Verlauf der grünen Linie zeigt deutlich das Auftreten der zwei unterschiedlichen Blasphasen, da die Unterbrechung durch das notwendige Abschrecken und die Chargierung der Reduktionsmittel zu einer Unterbrechung des Lichtsignals führt. Es lässt sich auch sehr gut erkennen, dass erst die Zuführung des Kokes oder des Ersatzreduktionsmittels ein markantes Auftreten des SnO im Abgas ermöglicht. Nach etwa zwei Drittel der Blaszeit in der zweiten Phase ist das zu erwartende Absinken des Zinnverlaufs ersichtlich. Das CN-Signal wird maßgeblich durch die Einbringung von Koks verändert, so führt die Verringerung von dessen Menge und der Ersatz durch ein anderes Reduktionsmittel (wie etwa Stanzschrotte) zu einem erheblichen Absinken der blauen Kurve. Dies muss jedoch nicht heißen, dass die Sn-Ausbringung dadurch stark abnimmt, da auch andere Reduktionsreaktionen auftreten können. Die anschließende Abbildung 4.9 befindet sich noch einmal vergrößert im Anhang.

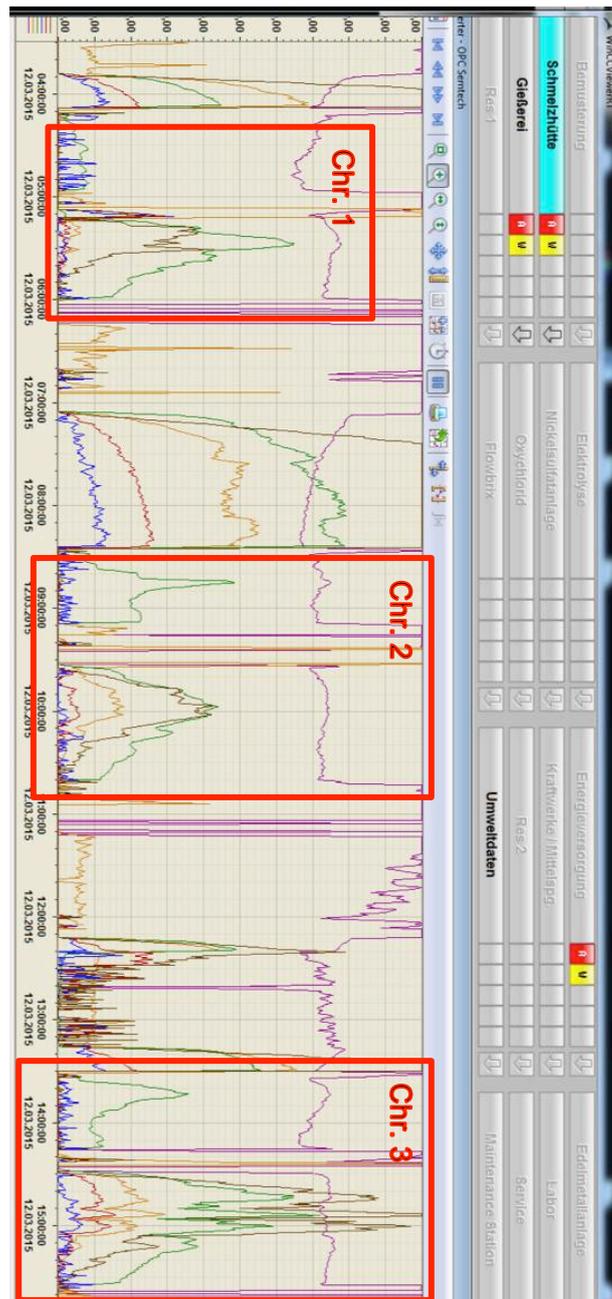


Abbildung 4.9: Darstellung eines üblichen OPC-Verlaufs

## 5 Ergebnisse

Dieses Kapitel beschreibt die einzelnen Versuchsreihen und gibt die unterschiedlichen Ergebnisse wieder.

### 5.1 Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen

Um den gewünschten Sn-Gehalt im Staub von 21 % zu erreichen, kam es zur Veränderung von verschiedenen Versuchsparametern. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse wurden aufgezeichnet, analysiert und verglichen.

#### 5.1.1 „Konventionelle“ Versuchsreihe mit 200 kg Koks

Im Laufe der Untersuchungen in Brixlegg kam es neben der Durchführung von Versuchsreihen auch zur Erfassung der Daten von „konventionellen“ Chargen. Bei diesen finden 200 kg gröberer Koks Einsatz, ohne speziellen Zusatz von Schlackenbildner oder großen Mengen an anderen Schrotten. Während dieser Chargen wurde ausschließlich auf die Blaszeit der zwei Phasen geachtet.

Wie in Abbildung 5.1 ersichtlich ist, schwankt der Zinngehalt im Staub während dieser Versuche erheblich. Obwohl auch vereinzelt Werte von bis zu 30 % auftreten, kann durch einen teilweisen Abfall auf bis zu rund 12 % nicht von einem wünschenswerten Ergebnis gesprochen werden, da durch die großen Schwankungen die durchschnittliche Konzentration nicht mehr als 21 % erreicht. Die wechselnde Zusammensetzung erschwert zusätzlich den Verkauf des Produktes. Um dies zu verhindern, erfolgte die Durchführung der bereits genannten verschiedenen Versuchsreihen, die im weiteren Verlauf der Diplomarbeit konkreter beschrieben werden.

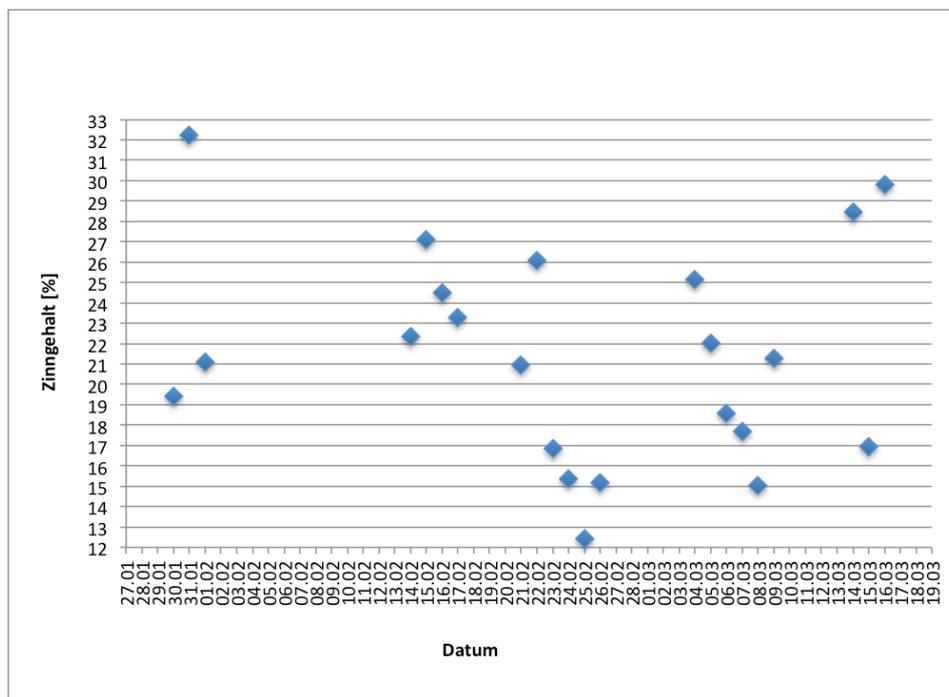


Abbildung 5.1: Zinnkonzentration im Staub bei der „konventionellen“ Prozessführung mit 200 kg Koks als Funktion der Zeit

### 5.1.2 Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ (150 kg fein + 75 kg grob)

Um sowohl eine Koksverbrennung am Beginn als auch möglichst gegen Ende des Prozesses gewähren zu können, kam es zum Einsatz von zwei verschiedenen Fraktionen des Reduktionsmittels. Der gröbere Koks (Durchmesser > 100 mm), welcher üblicherweise im Schachtofen Einsatz findet, ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Den feineren (Durchmesser < 80 mm), welcher bei diesem Prozess im Regelfall angewendet wird, zeigt Abbildung 5.2.

Abbildung 5.2: Feinerer Koks mit  $d < 80$  mmAbbildung 5.3: Gröberer Koks mit  $d > 100$  mm

Durch diese Zugabe war wiederum keine wirkliche Konstanz der Konzentration gewährleistet, jedoch lag der geringste Wert bei rund 16 % Sn und der höchste bei über 24 % Sn im Staub. Der Mittelwert betrug etwa 20,8 %. Die Abbildung 5.4 zeigt die unterschiedlichen Sn-Gehalte in einem Diagramm.

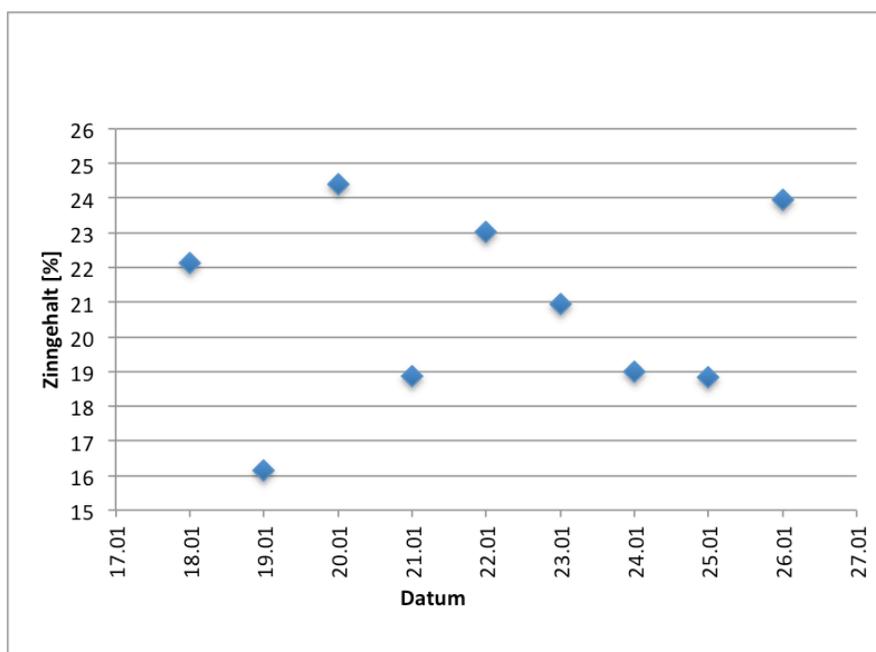


Abbildung 5.4: Versuchsergebnisse bei der Verwendung von unterschiedlicher Koksstückigkeit (150 kg grob und 75 kg fein) als Funktion der Zeit

### 5.1.3 Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“

In einer anderen Versuchsreihe kam Quarz zum Einsatz (Abbildung 5.5), welcher eine Zusammensetzung von 89 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 %  $\text{CaO}$ , 2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 2 % Feuchte aufwies.



Abbildung 5.5: Darstellung des Quarzes für die 2. Stufe im Konverter

Durch den Einfluss des Schlackenbildners, welcher gemeinsam mit verschieden stückigem Koks eingesetzt wurde, ließen sich Konzentrationen weit über den gewünschten 21 % erzielen und der Mittelwert der Gehalte in den Stäuben lag bei 26,9 % Sn. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind im Diagramm der Abbildung 5.6 dargestellt.

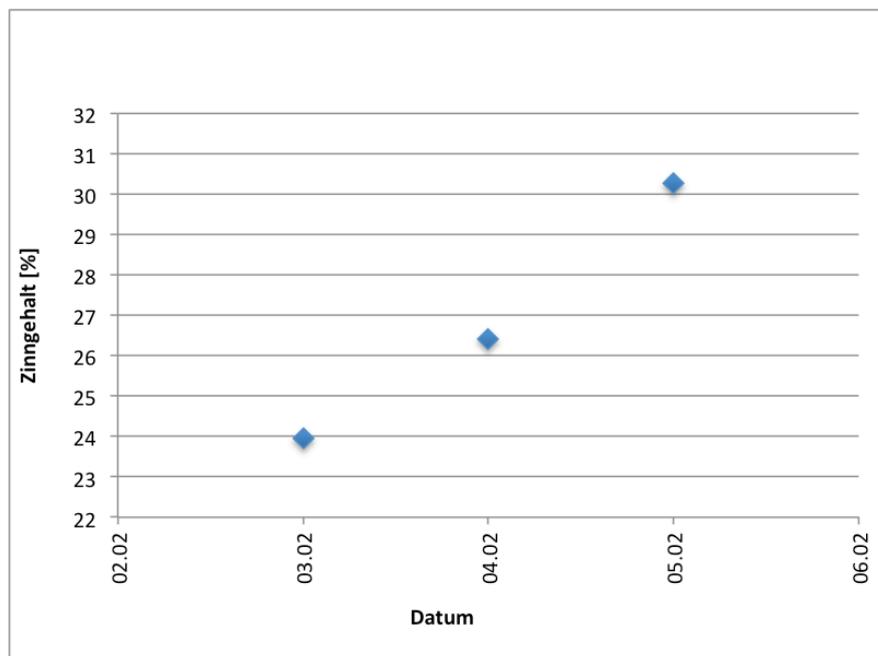


Abbildung 5.6: Versuchsergebnisse bei Einsatz von Schlackenbildner Quarz in der zweiten Blasphase und mit Koks unterschiedlicher Stückigkeit (150 kg grob, 100 kg fein) als Funktion der Zeit

#### 5.1.4 Versuchsreihe „Koksstückigkeit mit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“

Um die Koksverbrennung noch weiter zu verbessern und auf den Prozess aufzuteilen, sollte mit Hilfe einer Siebmaschine (Abbildung 5.7) der feine Koks gesiebt werden, um drei verschiedene Fraktionen zu erhalten. Dabei ließ sich mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 40 mm (Abbildung 5.8) eine Aufspaltung des verwendeten Koks erreichen. Somit erfolgte der Einsatz von 80 kg des Reduktionsmittels mit einem Durchmesser  $< 40$  mm, 80 kg zwischen 40–80 mm und 80 kg mit  $> 100$  mm, was dem groben Koks entspricht. Zusätzlich fand aufgrund der positiven Ergebnisse des Vorversuches die Anwendung von Quarz als Schlackenbildner in der 2. Phase statt.



Abbildung 5.7: Siebanlage zur Klassierung des Kokes



Abbildung 5.8: Sieb mit 40 mm Maschenweite

Das Diagramm in Abbildung 5.9 zeigt den Verlauf der Zinnkonzentration, welche wiederum ausschließlich über 21 % betrug. Mit einem Mittelwert von 24,2 % ist unter dem Ausschluss des ersten Wertes eine gewisse Beständigkeit der Ausbringung erkennbar.

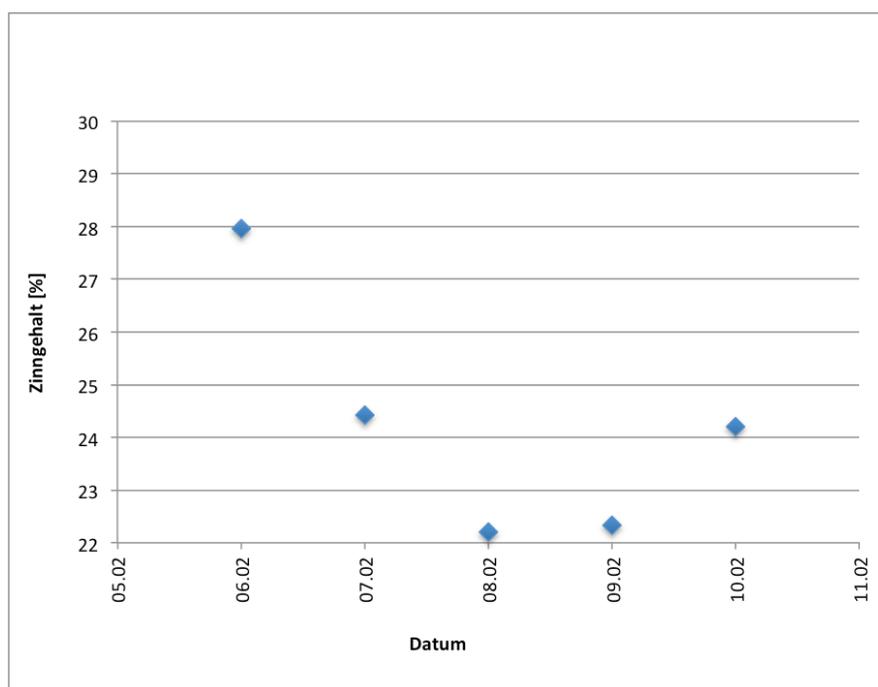


Abbildung 5.9: Versuchsergebnisse durch den Einsatz von Quarz in der 2. Phase und drei verschiedenen Koksstückigkeiten (80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob) als Funktion der Zeit

### 5.1.5 Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“

Um eine Ausbringung mit geringerem Kokszusatz zu untersuchen, kam Eisenstanzmaterial als „Ersatzreduktionsmittel“ zum Einsatz, wie in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Zusätzlich erfolgte noch der Einsatz von ca. 100 kg Koks, welcher auf zwei unterschiedliche Fraktionen

aufgeteilt wurde. Auch die Zugabe von Quarz blieb konstant, um die gewünschte Ausbringung zu erzielen.



Abbildung 5.10: Fe-Stanzmaterial als alternatives Reduktionsmittel

Durch diese Materialien konnte wiederum der gewünschte Zinnanteil im Staub erreicht werden, der auch keine großen Schwankungen aufwies und nie unter 21 % fiel (siehe Abbildung 5.11).

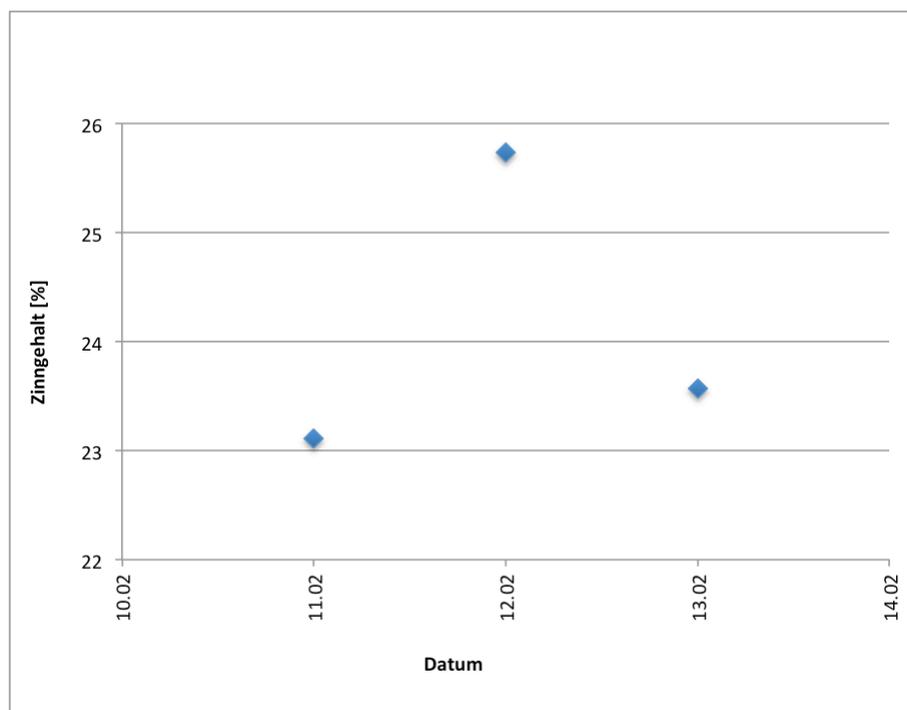


Abbildung 5.11: Versuchsergebnisse durch den Einsatz von Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel + Koks (50 kg fein, 50 kg grob) und Quarz in der 2. Phase als Funktion der Zeit

### 5.1.6 Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und 2. Phase“

Da die Werte des Vorversuches dem Ziel entsprachen, ließ sich in einer weiteren Chargenreihe der Einfluss von Quarz als Schlackenbildner sowohl in der ersten als auch in der zweiten Blasphase untersuchen. Dabei zeigt die folgende Abbildung 5.12, dass es zum ersten Mal zu einer gewissen Stabilität des Sn-Gehalts im Staub kam und auch der Mittelwert von 25,4 % weit über dem Ziel von 21 % lag.

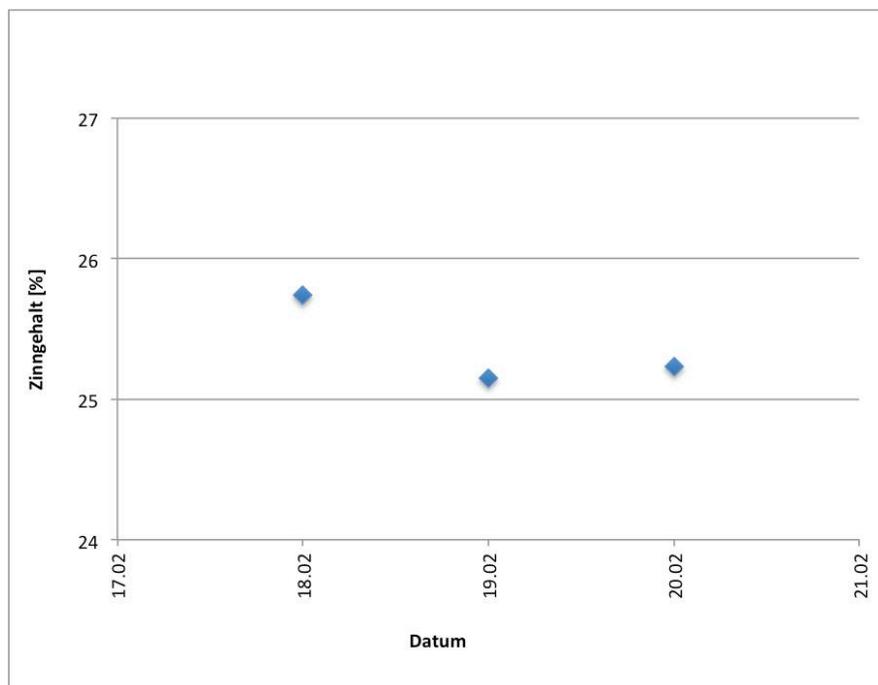


Abbildung 5.12: Versuchsergebnisse beim Einsatz von Schlackenbildner Quarz in der ersten und zweiten Blasphase + Fe-Stanzmaterial + Koks (50 kg fein, 50 kg grob)

### 5.1.7 Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“

Da in vielen Literaturstellen [4, 16, 19, 20] auf einen möglichen positiven Effekt von Kalk hingewiesen wird, erfolgte die Durchführung einer Versuchsreihe bei der in der zweiten Blasphase Kalkstein (siehe Abbildung 5.13) den Quarz ersetzte. Dieser wies die Zusammensetzung 92 %  $\text{CaCO}_3$ , 3 %  $\text{SiO}_2$ , 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 2 % Feuchte auf. Aufgrund einer besseren Vermischung durch die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$  und gasförmigem  $\text{CO}_2$  wurde des Weiteren ein zusätzlicher positiver Effekt vermutet.



Abbildung 5.13: Darstellung des Kalksteins als Ersatz für Quarz in der 2. Phase

Jedoch ließ sich der erhoffte positive Effekt des Kalks nicht beobachten (siehe Abbildung 5.14). Die mittlere Sn-Ausbringung wies hierbei 18,2 % auf. Dabei lag keiner der gemessenen Werte über 21 % Sn im Staub.

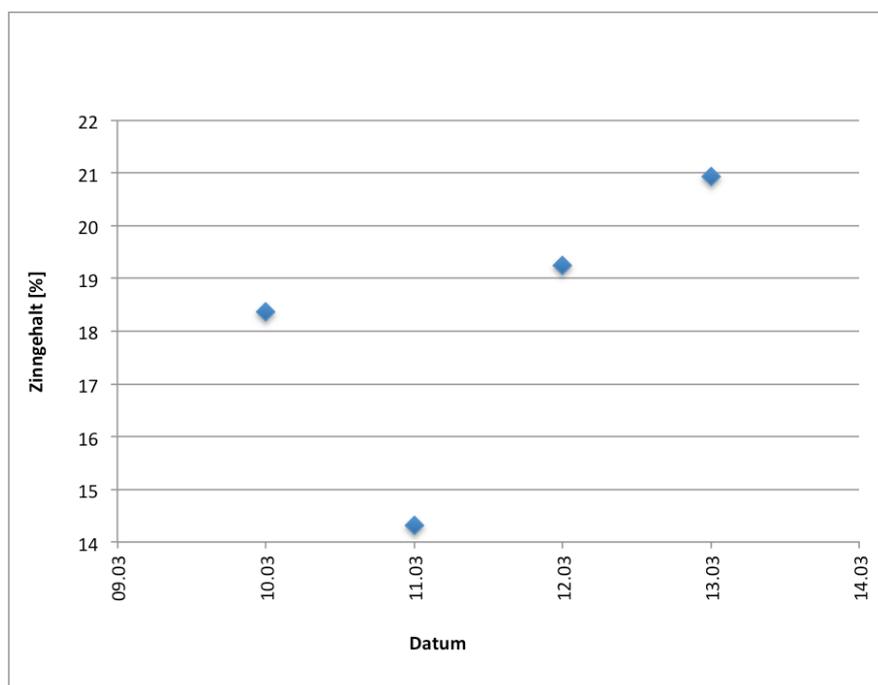


Abbildung 5.14: Versuchsergebnisse bei Verwendung von Kalkstein als Schlackenbildner in der 2. Blasphase + Quarz in der 1. Phase + Fe-Stanzmaterial + Koks (50 kg fein, 50 kg grob)

### 5.1.8 Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“

Beim letzten Versuch kam wiederum Fe-Schrott als Ersatzreduktionsmittel für Koks zur Anwendung. Dieses Mal wurden Gusseisenbriketts eingesetzt (Abbildung 5.15). Durch ihre Zusammensetzung (fast ausschließlich Eisen und Kohlenstoff) sollte eine hohe Sn-Konzentration möglich sein.



Abbildung 5.15: Gusseisenbriketts als Alternative zu Koks

Mit einem Mittelwert von 24 % Zinn im Staub war ein zufriedenstellender Wert erzielbar, jedoch muss berücksichtigt werden, dass dies nur aus einem sehr hohen zweiten Tageswert resultierte. Um einen Messfehler ausschließen zu können, wäre eine erneute Untersuchung der ersten Probe von Nöten gewesen. Diese ließ sich jedoch nicht mehr analysieren, da der erhaltene Staub bereits aus dem Labor aussortiert wurde. Aufgrund eines notwendigen Betriebsstillstandes gab es keine weiteren Versuche, welche den Effekt der Gusseisenbriketts auf die Zinnausbringung veranschaulicht hätten. Die Abbildung 5.16 zeigt die erzielten Werte in einem Diagramm.

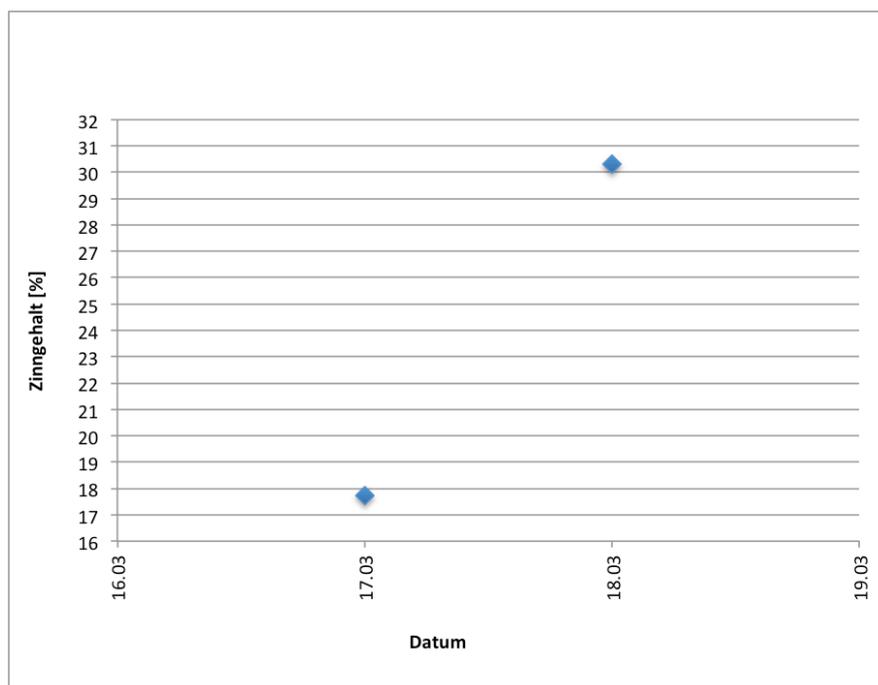


Abbildung 5.16: Versuchsergebnisse beim Einsatz von Gusseisenbriketts + Koks (50 kg grob, 50 kg fein), + Quarz in der 1. und 2. Phase

## 5.2 Analyse der Einzelstaubproben

Da routinemäßig ausschließlich die Untersuchung eines Tageswertes des Zinngehalts im Labor erfolgte, mussten für einige Chargen auch die Einzelproben berücksichtigt werden, um einen Rückschluss auf den dadurch verursachten Messfehler zu erhalten. Daher kam es zu einer zusätzlichen Analyse der Proben, welche normalerweise nach Befüllung eines „Big Bag“ (dies entspricht etwa einer Charge und keinem konkreten Zeitpunkt) genommen wurde und am Ende des Tages mit den restlichen Proben vermischt werden sollte. Hierzu sind in Abbildung 5.17 die verschiedenen Sn-Konzentrationen ersichtlich, wobei die blauen Werte den Einzelproben entsprechen, die roten Punkte den üblichen Tagesproben und die grünen Markierungen den berechneten Tagesmittelwert widerspiegeln. Die einzelnen Nummern geben die Reihenfolge der Probennahme an.

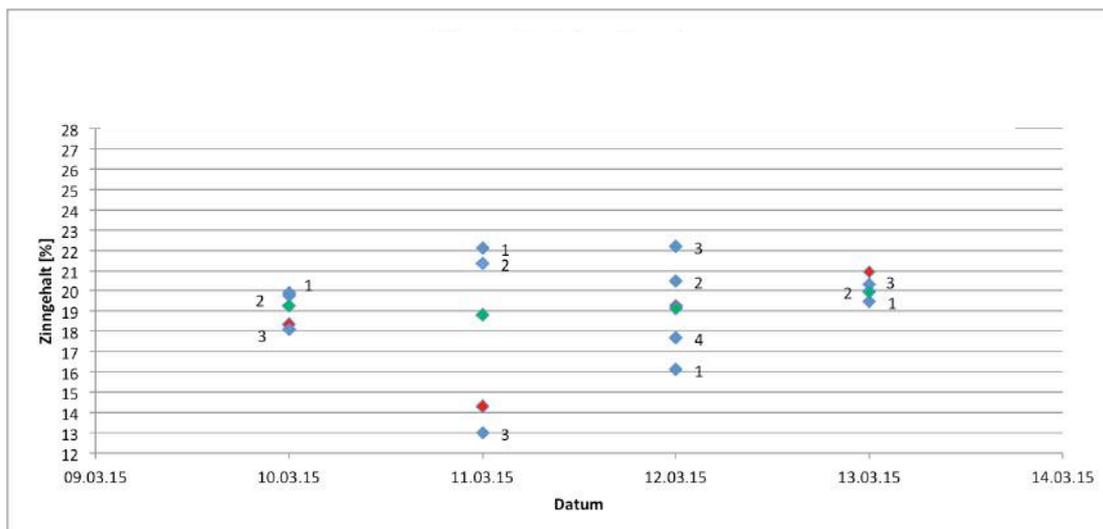


Abbildung 5.17: Vergleich der Zinngehalte der Messungen der Einzelstaubproben zu den Tagesanalysen (Einzelproben: blau, Tagesproben: rot, berechneter Mittelwert: grün)

Zusammengefasst lässt sich zum Großteil keine wesentliche Abweichung erkennen, jedoch ist diese (wie z.B. an den Proben vom 11.03.15 ersichtlich) auch nicht gänzlich auszuschließen.

### 5.3 Messung von Staub am Abgasrohr

Eine zusätzliche Untersuchung diente dazu, den Konzentrationsverlauf während einer Charge zu erhalten. Dabei fand mit Hilfe einer speziellen Vorkehrung am Abgasrohr (siehe Abbildung 5.18) ca. alle 15 min die Entnahme einer Probe des Staubes statt. Diese wurden anschließend im Labor mittels RFA untersucht.



Abbildung 5.18: Darstellung des Abgasrohres mit Messstelle

Die Abbildung 5.19 zeigt die erhaltenen RFA-Proben während des Prozesses. Anhand der Farbe lässt sich erkennen, dass im Laufe des Prozesses unterschiedliche Gehalte der Elemente zu vermuten waren.



Abbildung 5.19: Darstellung der unterschiedlichen Staubproben (Prozessbeginn: links, Prozessende: rechts)

Dabei ergaben sich folgende Elementgehalte in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21).

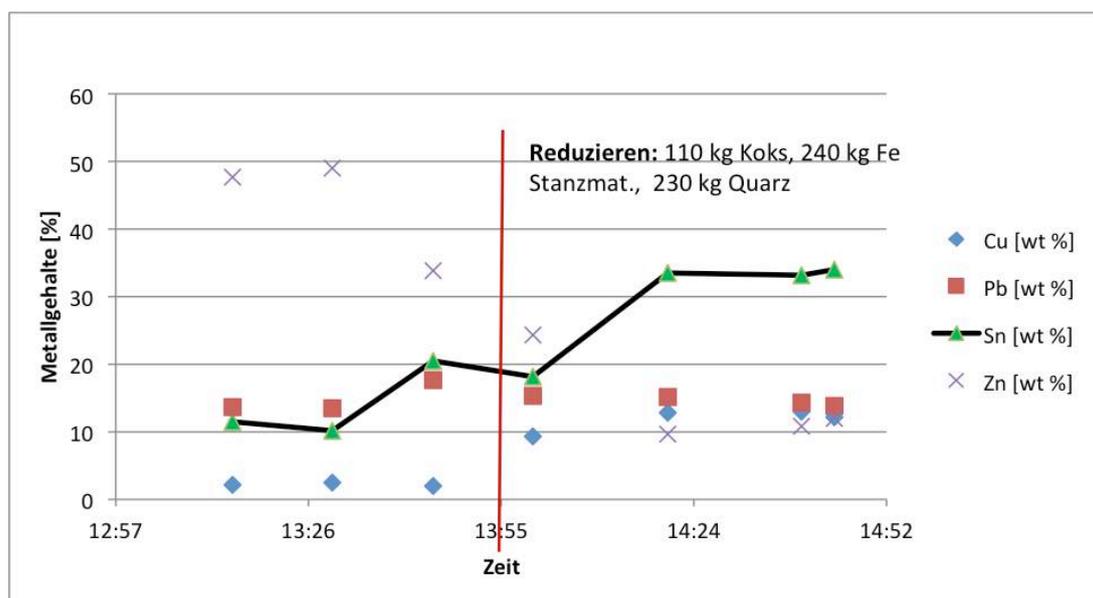


Abbildung 5.20: Verlauf der Metallgehalte im Abgas während der Charge 143 in Abhängigkeit von der Zeit

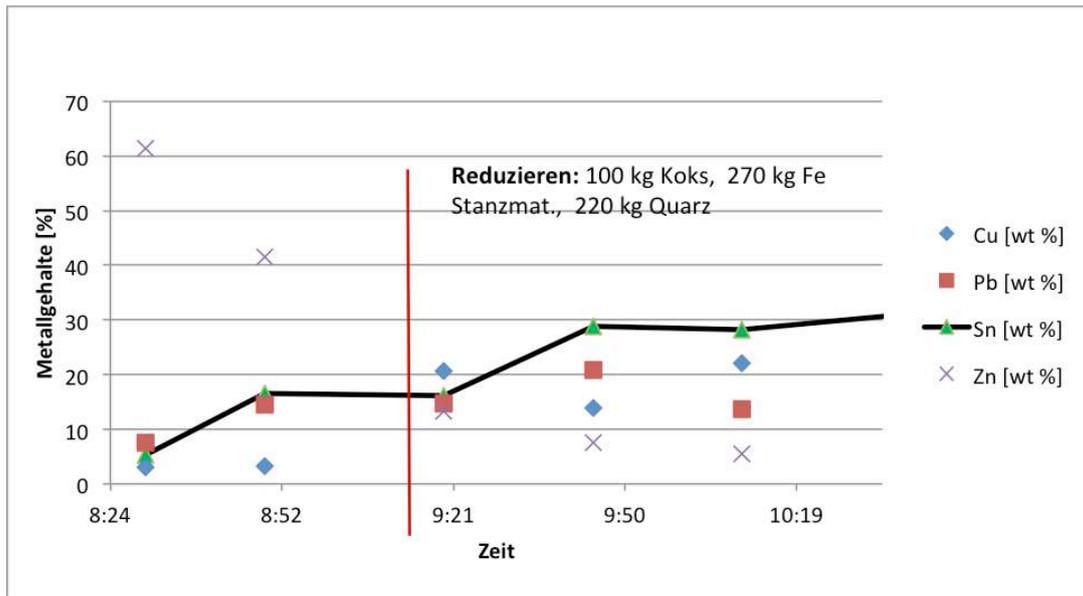


Abbildung 5.21: Verlauf der Metallgehalte im Abgas während der Charge 145 in Abhängigkeit von der Zeit

Bei beiden Diagrammen lassen sich die Veränderung der Ausbringung von unterschiedlichen Metallen im Laufe des Konverterprozesses sehr gut erkennen. Dabei sind der Zink- und Zinnverlauf wesentlich, wobei Zink vor allem in der ersten Blasphase sehr präsent war und Zinn erst ab der Zugabe des Reduktionsmittels. Deshalb wäre eine gesonderte Abtrennung der erhaltenen Stäube in der ersten und der zweiten Blasphase sehr vorteilhaft, da sich dadurch neben einer höheren Zinnkonzentration im Filterstaub auch ein mögliches verkaufbares zinkreiches Produkt erzielen ließe. Für die anderen zwei Hauptelemente (Kupfer und Blei) des Konverterprozesses treffen folgende Aussagen zu:

- Der Bleigehalt weist einen gleichbleibenden Verlauf mit nur kleinen Schwankungen auf.
- Kupfer verhält sich ähnlich zu Zinn und zeigt nach dem Hinzufügen des Reduktionsmittels einen geringen Anstieg des Gehaltes im Staub im Verlauf des Prozesses.

## 5.4 Schlackenanalysen

Um eine genauere Untersuchung der Metallverteilungen zwischen Kupfer, Schlacke als auch Staub zu erhalten, erfolgte bei fast allen Chargen die Untersuchung der Schlacken nach dem ersten und dem zweiten Blasprozess. Diese ließen sich wiederum nach einem Mahlprozess zu Proben verarbeiten, welche anschließend mit Hilfe der RFA-Anlage untersucht wurden. Die Abbildung 5.22 zeigt die erhaltenen Proben für die Messung der Metallgehalte in der Schlacke.

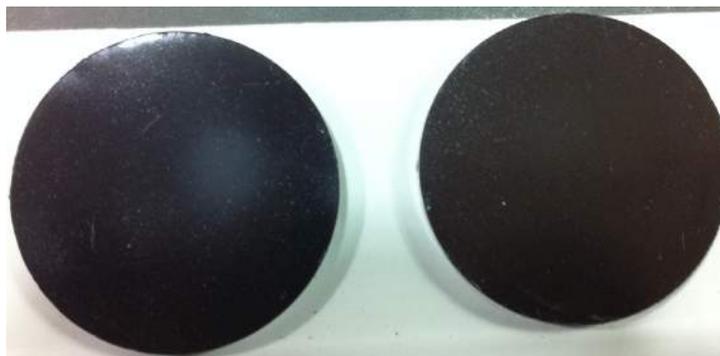


Abbildung 5.22: Schlackenproben für die Gehaltsbestimmung mittels RFA

Anschließend konnte mit den vorhandenen Staubanalysen, den Werten der standardisierten Kupferproben und den neu erhaltenen Schlackengehalten eine Verteilung des Zinns auf die Phasen berechnet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Form eines Kuchendiagramms in Abbildung 5.23 dargestellt. Dabei war zwar stets ein großer Anteil von Zinn im Staub vorhanden, jedoch gelangte auch ein hoher Betrag in das Konverterkupfer. In diesem Produkt ist es am wenigsten wünschenswert, da die Rückgewinnung im darauffolgenden Flammofenprozess nur erschwert erfolgen kann. Zusätzliche Diagramme, wie die Verteilung von Zn, Cu und die von Zinn für die einzelnen Versuchsreihen sind im Anhang zu finden.

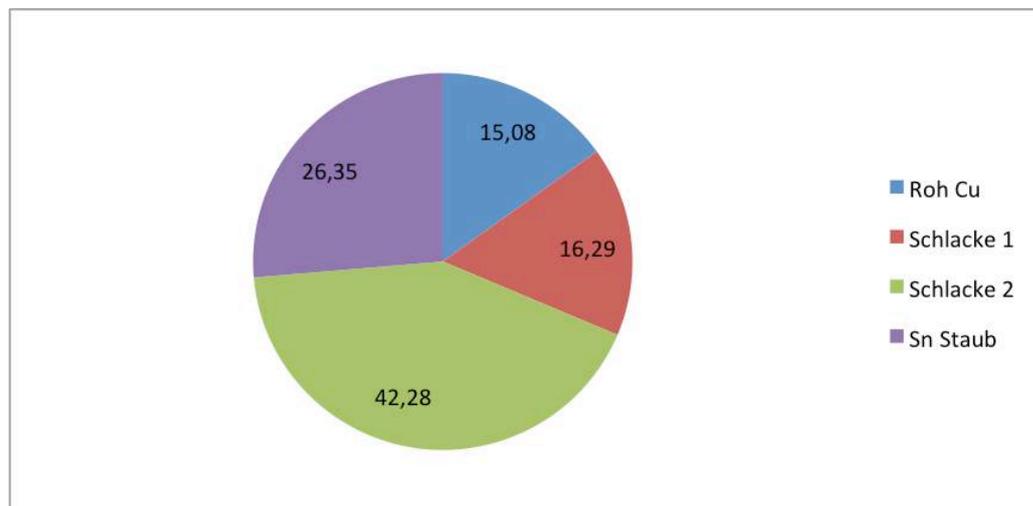


Abbildung 5.23: Beispielhafte Zinnverteilung auf die vier auftretenden Phasen

## 5.5 Kühlerstaub

Wie auch schon in Literaturstelle [16] beschrieben, ist eine Differenz der Zinngehalte im tatsächlichen Staub in den „Big Bags“ und des Kühlerstaubes erkennbar. Dabei fällt der Metallgehalt im letztgenannten Bereich meistens kleiner aus. Bezüglich der Ursache dafür, muss im Wesentlichen auf die Vermutung von Stibich [16] verwiesen werden, der dieses Phänomen durch strömungstechnische Vorgänge begründet. Hierbei wird Zn im Kühler

vermehrt zurück gehalten, während das Sn in den Filterstaub gelangt, wodurch sich unterschiedliche Metallgehalte ergeben können. Auch diese Messungen mussten wiederum mittels RFA durchgeführt werden. In Abbildung 5.24 ist eine so erhaltene Kühlerstaubprobe dargestellt.



Abbildung 5.24: Kühlerstaubprobe für die RFA-Messung

Das folgende Diagramm (Abbildung 5.25) zeigt den Vergleich der Gehalte der wichtigsten Elemente (Cu, Pb, Sn und Zn) im Kühler- und im normalen Filterstaub.

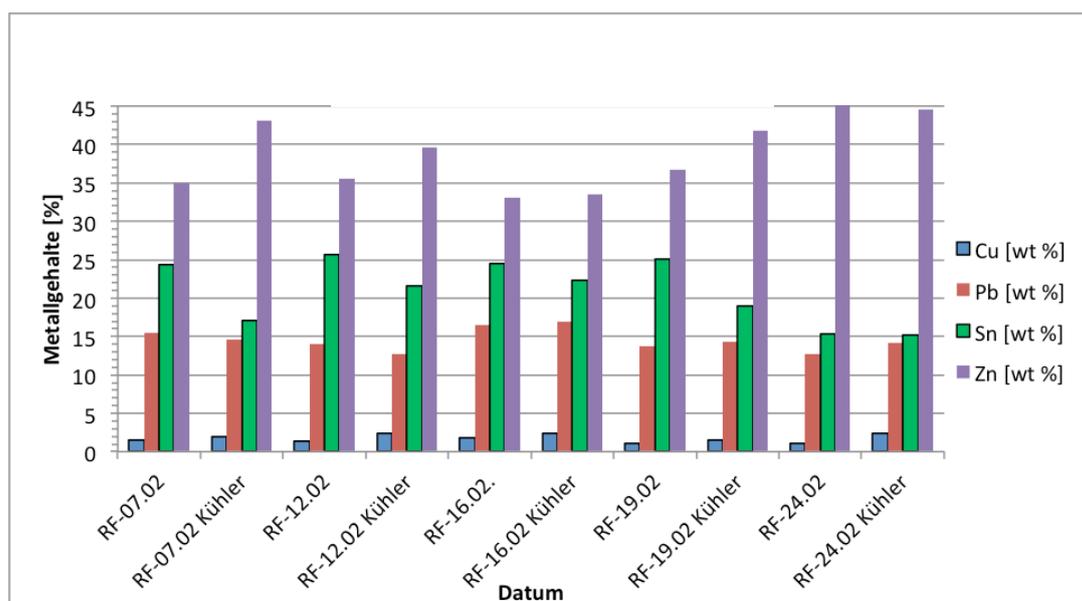


Abbildung 5.25: Vergleich der Zusammensetzung von Kühler- und Filterstaub

## 5.6 Erfassung der Mengen

Um eine genauere Analyse der Auswirkungen der Einsatzstoffe untersuchen zu können, musste jeden Tag eine Erfassung der Produktionsdaten erfolgen. Dabei handelte es sich sowohl um die Menge der Einsatzstoffe (Schachtofenkupfer, Schrott, Koks, Schlackenbildner, etc.) als auch der Massen der Produkte (Kupfer und Staub) und Abfallstoffe (Schlacke). Dadurch konnte beobachtet werden, wie sich die Einbringung von Schlackenbildner auf das Ausbringen der Schlacke auswirkte. Außerdem ließen sich die erhobenen Daten nutzen, um einen Vergleich mit dem Tochterunternehmen in der Slowakei zu ermöglichen und somit auch den dortigen Prozess zu analysieren und zu verbessern.

Die folgende Tabelle 5.1 zeigt nur einen kleinen Ausschnitt der aufgezeichneten Daten für zwei unterschiedliche Versuchsreihen („Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ und „Koksstückigkeit mit 80 kg fein, 80 kg mittel und 80 kg grob“). Aus dieser Tabelle lassen sich auch die Temperaturen der Kupferschmelze sowohl nach der ersten Blasphase als auch nach der zweiten Blasphase herauslesen. Auf diese wird jedoch nicht genauer eingegangen, da sie niemals in einen kritischen Bereich fielen, welcher sich negativ auf die Produktion auswirken könnte. Des Weiteren kann allgemein gesagt werden, dass ca. 20–22 t Schwarzkupfer sowie 1–1,2 t Repetierschlacke Einsatz finden und dabei 13–15 t Rohkupfer, 2–3 t Schlacke in der ersten als auch 3–5 t in der zweiten Blasphase und 1–2 t Staub pro Charge anfallen. Alle aufgezeichneten Versuchsdaten, wie die Einsatzstoffe, Ausbringung, Blaszeit und später erhaltenen Probenwerte sind im Anhang beigefügt.

Tabelle 5.1: Einsatzstoffe und Ausbringung der Versuchsreihen „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ und Koksstückigkeit mit 80 kg fein, 80 kg mittel und 80 kg grob

Chr. Nr:	Einsätze											Produktion					
	schw. Cu fl.		Temp. Cu, °C	Schlacke	Koks				Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu	Schlacke 1	Schlacke 2	Staubmenge	
	kg	zinnarn	Abschl.	Ende	kg	klein	groß	Mischung		Art	kg	Art	kg	kg	kg	kg	
84	22040		k.M.	k.M	1160		100	0	100					13500	2700	4600	2030
85	20710	1480	1448	1090	190	160	54.29	45.71			Quarz m. Koks	200	15100	3000	3200		
86	21000		k.M.	k.M	1100	150	110	57.69	42.31			Quarz m. Koks	200	13700	3000	3600	4580
87	20520	1476	1444	1080	150	100	60.00	40.00			Quarz m. Koks	200	12400	2600	5800		
88	21380		k.M.	k.M	1120	150	110	57.69	42.31					15500	2700	2000	
89	20520	1466	1449	1080	140	95	59.57	40.43					15000	3300	2000		
90	21660	1484	1460	1140	140	100	58.33	41.67			Quarz m. Koks	200	13600	2800	5800	3490	
91	20610	1459	1441	1090	150	90	62.5	37.5			Quarz m. Koks	200	12800	2400	4900		
92	21850	1432	1429	1150	170	110	60.71	39.29			Quarz m. Koks	200	14900	2900	3300		
93	20620	1442	1442	1080	150	110	57.69	42.31			Quarz m. Koks	200	15000	2300	3000		
94	20330	1436	1433	1070	160	90	64	36			Quarz m. Koks	200	15100	1800	3500	5490	
95	21570	1469	1440	1130	160	100	61.54	38.46			Quarz m. Koks	200	15200	3100	4700		
96	21180	1445	1441	1120	150	100	60	40			Quarz m. Koks	200	14600	2500	4500		
97	21280	1446	1438	1120	170	100	62.96	37.04			Quarz m. Koks	200	14300	3700	3100		
98	20430	1463	1456	1070	160	90	64	36			Quarz m. Koks	200	14700	2100	3000	4460	
99	20430	1443	1440	1070	160	100	61.54	38.46			Quarz m. Koks	200	14500	2400	3000		
100	21760	1460	1443	1140	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	15800	2800	4800		
101	21180	1443	1438	1120	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	14300	2200	4000		
102	20040	1457	1441	1060	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	12400	2800	4100	2020	
103	20330	1490	1461	1070	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	12500	2200	5600		
104	20710	1491	1460	1090	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	12800	2600	5400	2310	
105	21660	1508	1476	1140	80/80/80		33.3				Quarz m. Koks	200	13800	2200	5300		
106	21090	1484	1465	1110	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	14200	2500	4800	2430	
107	21560	1497	1462	1140	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	13000	2300	6100		
108	21280			1120	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	14700	2500	4400	3400	
109	22140	1430	1423	1160	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	16000	2200	3800		
110	20610			1090	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	13700	2300	4700		
111	21570	1445	1423	1130	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	15000	1600	4900		
112	20890	1464	1442	1110	80/70/90		33,3/29,2/37,5				Quarz m. Koks	200	13500	2900	4500	3200	
113	20900	1432	1428	1100	80/80/80		33.33				Quarz m. Koks	200	15700	3000	3200		

## 6 Diskussion der Ergebnisse

Durch die verschiedenen Versuchsreihen, welche im Laufe dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, konnte zum großen Teil das gewünschte Ziel der Zinnausbringung im Staub mit Gehalten von über 21 % Sn erreicht werden. Dies lässt darauf schließen, dass sich noch eine weitere Verbesserung des Prozesses erzielen ließe. Eine große Rolle hierbei spielen die Einsatzmaterialien, welche nachfolgend näher erläutert werden.

**Schlackenbildner:** Die Annahme, dass Kalk als Schlackenbildner zu Vorteilen bei der Ausbringung von Zinn führt, ließ sich mit den durchgeführten Versuchen nicht bestätigen. Wie Abbildung 5.14 zeigt, sind die erhaltenen Sn-Gehalte sogar unter 21 %. Jedoch kann am Ende der Versuchsreihe eine Steigerung beobachtet werden. Um diesen Aspekt weiter zu untersuchen, haben noch weitere Experimente zu erfolgen. Durch die Zugabe von Quarz war neben einer geringeren Schwankung der Konzentration auch ein erhöhter Endwert erreichbar. Vor allem die Beimengung in beiden Phasen (siehe Abbildung 5.12) sorgte für die erhofften Werte.

Der erhöhte Gehalt an Zinn im Staub lässt sich durch die Veränderung der Aktivitäten der Zinnoxide begründen. Zusätzlich kommt es zu einem Aufbrechen verschiedener Verbindungen, wodurch wiederum eine erhöhte Ausbringung ermöglicht wird.

Unter Berücksichtigung dieser positiven Aspekte darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Zugabe von Quarz und Kalkstein zu größeren Masse an Schlacke führt und dies auch die anderen Prozessschritte beeinflusst, da normalerweise eine Rückführung der Reststoffe in den Schachtofen erfolgt. Neben dem erhöhten Ausbringen von Zinn ist nach dem momentanen Stand des Wissens keine Aussage möglich, wie die veränderte Zusammensetzung der Konverterschlacke (z.B. SiO<sub>2</sub>-reich) den Vorprozess (Schachtofen) beeinflusst, jedoch könnte ein erhöhter Reduktionsmittelbedarf im Schachtofen als negativer Aspekt auftreten.

Die folgende Tabelle 6.1 veranschaulicht die abweichende Zusammensetzung und die erhöhte Menge der Schlacke durch die Beimengung von Quarz in der ersten und Kalkstein in der zweiten Blasphase.

Tabelle 6.1: Vergleich von den Versuchsreihen mit „Quarz sowie Kalkstein“ und „konventionelle Verfahrensweise“

Versuchsreihe	Masse		Si-Gehalt		Ca-Gehalt	
	Schlacke 1	Schlacke 2	Schlacke 1	Schlacke 2	Schlacke 1	Schlacke 2
Silika 1. Phase + Kalkstein 2. Phase	2600	4100	5,2 %	2,7 %	1,3 %	1,7 %
Konventionelle Verfahrensweise	2500	3300	4,0 %	2,4 %	1,5 %	0,8 %

**Koks als Reduktionsmittel:** Im konventionellen Prozessablauf wird Koks als Reduktionsmittel eingebracht. Um die Reduktionsreaktion zu verbessern, fand eine Veränderung der Stückigkeit bei verschiedenen Versuchen statt. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Bildung von SnO über den gesamten Chargenverlauf erfolgt und somit stets Reduktionsmittel vorhanden sein sollte. Jedoch sorgt eine Einbringung von Koks mit einheitlicher Stückigkeit für keine lang anhaltende Reaktion, da eine uniforme Größe mit einem ähnlichen Reduktionsverhalten gleichzusetzen ist. Somit wurde mit verschiedenen Fraktionen versucht, ein möglichst langes Auftreten von Koks im Konverter zu erzielen. Die Ergebnisse zeigen zwar einen weniger schwankenden Zinnausbringungsverlauf und auch zum Großteil sehr hohe Gehalte im Staub (siehe Abbildung 5.6 und Abbildung 5.9) im Vergleich zur konventionellen Fahrweise (Abbildung 5.1) ließ sich jedoch eine gleichmäßige Koksverteilung erst durch mehrmaliges Chargieren erreichen. Dies würde allerdings bei dem vorhandenen Konverter zu einer erheblichen Steigerung des Arbeitsaufwandes führen. Des Weiteren müsste für eine wirklich kontrollierbare Stückigkeit des Kokes für jede Charge eine Siebung stattfinden, da bei der größeren Fraktion auch kleinere Brocken auftreten. Aufgrund der gegebenen Einflussfaktoren, wie Reibung und Druckkräfte, lassen sich diese nicht verhindern. Der erhebliche Mehraufwand ist beim momentanen technischen Stand der Prozessanlagen nicht durchführbar.

**Einsatz von Ersatzreduktionsmitteln:** Um die Reduktionsausbeute zu erhöhen, kamen zwei verschiedene Einsatzstoffe anstelle von Koks zum Einsatz. Durch die Einbringung von Fe-Stanzmaterial, welches wenig Verunreinigungen enthielt, ließ sich, bis auf die Versuchsreihe mit Kalk, stets ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielen. Dem gegenüberstehend stellte sich bei den Experimenten mit den „Gusseisenbriketts“ eine große Schwankung der erhaltenen Sn-Konzentrationen im Staub ein. Da jedoch die Briketts sowohl einen hohen Eisen- als auch Kohlenstoffgehalt enthalten, erscheint eine weitere Untersuchung als sinnvoll, um zu analysieren, ob die niedrigeren Messwerte durch andere

Gegebenheiten verursacht wurden, wie z.B. Probenahme- oder Messfehler. Der Vorteil für das Ersetzen des Koks stellen die Verringerung der Nebenreaktionen, die eventuell auftretende bessere Durchmischung der Schmelze, das leichtere Absinken des Materials, die Einsparung von Kosten und somit die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Konverterprozesses dar. Auch könnte durch eine Vermengung von verschiedenen Reduktionsmitteln eine ausgedehnte Reaktionszeit auftreten. Dies würde wiederum eine längere Reduktion von  $\text{SnO}_2$  bewirken.

Als negativer Effekt des Koksersatzes lässt sich ein erhöhter Feuerfestverschleiß erwarten. Dies kann die Folge von Reaktionen, Temperaturveränderung im Konverter sowie mechanischer Verschleiß während der Chargierung sein. Auch muss die Auswirkung auf die Schlacke beobachtet werden, da ein zu klebriges Verhalten negative Konsequenzen haben könnte, wie z.B. Anbackungen. Des Weiteren hat eine Veränderung der Zusammensetzung Auswirkungen auf den Schachtofen, da die Schlacke dort normalerweise als Einsatzstoff dient.

**Grundeinsatzstoffe (Schachtofenschmelze, Schrotte etc.):** Da die Versuche an den Produktionsanlagen der Montanwerke in Brixlegg durchgeführt wurden, ließen sich diverse andere Einflüsse nicht vermeiden. So fand als Einsatzmaterial Schwarzkupfer vom Schachtofen Verwendung, welches zwar gewisse Spezifikationen erfüllte, dennoch traten Schwankungen bei den Metallgehalten von Kupfer, Blei, Zink, Eisen und auch Zinn auf. Dies kann ebenfalls die Zinnverflüchtigung im Konverter beeinflussen und so zu den Variationen der Zinnkonzentration führen. Dasselbe gilt auch für die eingesetzten Schrotte, da diese geringe Verunreinigungen oder unterschiedliche Anteile von Metallen enthalten können.

Des Weiteren muss noch berücksichtigt werden, dass die Menge der chargierten Stoffe variieren kann. Es wurden zwar stets die Massen erfasst, jedoch ist aufgrund der gegebenen Ungenauigkeit der Waage oder durch die Bedienung der Einwaage von verschiedenen Personen eine Abweichung zwischen den einzelnen Chargen nicht auszuschließen.

Eine Baddurchmischung ergibt sich aufgrund der angeordneten Blasdüsen. Diese werden während des Prozesses und vor allem durch eine erhöhte Anzahl von Chargen verstopft. Deshalb muss stets eine Reinigung erfolgen. Dies geschieht mittels einer Metallstange, welche zum „Freistoßen“ dient. Die aufgrund blockierter Düsen gegebene reduzierte Lufteinbringung kann über einen längeren Zeitraum für eine verringerte Ausbringung im Staub führen, da eventuell ungeeignete Produktionsbedingungen auftreten. Um diesen Effekt auszuschließen, sollten kurz vor dem Stillstand des Konverters und nach diesem eine gewisse Anzahl von Chargen ohne Versuchsbedingungen produziert werden.

Weiters stellt die Dauer der Blasphase einen wesentlichen Einflussfaktor dar. Durch eine Verringerung der Blaszeit in der ersten Stufe und eine Verlängerung in der zweiten Blasperiode ist eine Verschlackung von Sn verringerbar, wodurch sich die Ausbringung im Staub verbessert. Jedoch kann hierbei eine Verkürzung der Prozesszeit unter 40 min im ersten Produktionsschritt nicht erfolgen, da dies sonst die Schlackenbildung und somit auch die Qualität des Kupfers erheblich beeinträchtigen würde. Ein gutes Ausbringen des Zinns und eine geeignete Qualität des Kupfers ließ sich bei einer maximalen Blaszeit von 45 min in der ersten Phase und einer minimalen Blaszeit von 60 min in der zweiten beobachten. Eine Fixierung dieser Zeiten stellt dennoch keine Option dar, da die Qualität des Kupfers stets durch die eingebrachten Einsatzstoffe beeinflusst wird und somit die benötigte Prozessdauer schwanken kann. Deshalb muss immer der zuständige Schmelzer nach eigenem Ermessen entscheiden, wann die jeweiligen Vorgänge zu beenden sind.

Die Vereinfachung einzelner Prozessschritte kann des Weiteren diverse Schwankungen bei den Ergebnissen verursachen. So lässt sich durch die Staubprobennahme nur ein Schätzwert erhalten, da lediglich eine Tagesanalyse erfolgt. Dabei wird von jedem "Big Bag" eine Einzelprobe genommen, welche später vermengt werden. Jedoch kann es passieren, dass bei einer Charge, die eine geringe Menge an Staub ausbringt, sich dieser mit dem der nächsten Ofenfüllung im "Big Bag" vermischt. Das ist auch der Grund, warum an Tagen, an denen vier Chargen produziert werden, teilweise nur drei Einzelproben zur Verfügung stehen. Auch erfolgt die Vermengung der Proben zur Tagesanalyse nicht in einem Labor und ohne Wiegung, so dass nicht gewährleistet ist, dass von jedem Staub das selbe Verhältnis vorliegt. Darüber hinaus findet die Beprobung mittels eines Löffels statt, woraus sich Unregelmäßigkeiten ergeben können. Zusätzlich ist nicht garantierbar, dass der gesamte Staub aus der Filteranlage und dem Abgasrohr im "Big Bag" landet, da sich die Rückstände nicht vollständig aus der Anlage entfernen lassen und somit eine Verunreinigung der Stäube von den Chargen am nächsten Tag geschieht.

Eine Filteranlage, welche eine Abtrennung des Staubes der ersten Phase sowie der zweiten ermöglicht, erzielt einen weiteren Vorteil. Diese erlaubt es ein zinkreiches Produkt im ersten Prozessschritt und einen zinnreicheren Staub im weiteren Verlauf, da durch die Abtrennung von Zn eine geringere Verdünnung auftritt.

Einen zusätzlichen Einflussfaktor auf die Versuchsergebnisse stellt die generelle Planung der Produktion dar. Aufgrund der Durchführung von je zwei Chargen am Samstag, Sonntag sowie Montag und der Nachtstillstände des Konverters stehen jeweils unterschiedliche Produktionsbedingungen zur Verfügung, da es in der Nichtproduktionszeit zu einer Abkühlung des Ofens kommt und dieser nur auf geringerer Temperatur gehalten wird. Deshalb fand auch stets die erste Charge des Tages keine Berücksichtigung, dennoch ließ

sich der Staub von dieser nicht aus der Tagesprobe entfernen. Daher kam es täglich zu einer Verringerung der tatsächlichen Zinngehalte im Staub. Längere Stillstände, welche für eine Reinigung des Konverters genutzt wurden, könnten auch für eine Veränderung der Prozessbedingungen verantwortlich sein, jedoch war weder ein negativer noch ein positiver Effekt in den erhaltenen Probenwerten erkennbar.

Die verschiedenen notwendigen Produktionsschritte, wie die Abschlackung und Chargierung, sind als Einflussfaktoren zu berücksichtigen, da für diese Maßnahmen stets die Tür am Ofen geöffnet werden musste. Dies kann je nach Bedingungen unterschiedlich lange dauern. Des Weiteren ist danach diese Türe wieder zu schließen und die Lücken mit einer Masse abzudichten. Auch die Dauer der Chargierung kann je nach Laderfahrer unterschiedlich schnell erfolgen und somit die Prozessstemperatur verändern, woraus Auswirkungen auf die Prozessbedingungen resultieren, da sich eine Absenkung der Temperatur negativ auf die Aktivitäten der Reaktionen auswirken kann.

Das in Kapitel 4.2 erwähnte OPC-Messgerät wird bei dieser Ergebnisdiskussion nicht berücksichtigt, da durch technische Probleme und Signalstörungen fast ausschließlich nicht reelle Verläufe auftraten. Dabei kam es vor allem durch ein zu starkes Lichtsignal zu einer Abflachung des SnO-Signals, wodurch der erhaltene Messwert nicht dem tatsächlichen entsprach. Ein Beispiel für dies ist im Anhang zu finden (siehe Abbildung 11.11).

In der nachfolgenden Abbildung 6.1 sind die durch die Versuche erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Im Wesentlichen zeigt sich, dass durch die Veränderung von den diversen Parametern während der Dauer der Experimente erhöhte Zinn-Ausbringungen erzielt wurden. Vor allem im Zeitraum Februar waren fast ausschließlich Gehalte über 21 % Sn im Staub beobachtbar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Zeitspanne genau zwischen den beiden Stillständen lag und somit eventuell auch verbesserte Produktionsbedingungen Einfluss hatten. Trotzdem scheint eine Implementierung von diversen Versuchsparametern, wie etwa die Erhöhung des Schlackenbildneranteils sowie die Beimengung von Fe-Stanzmaterial von Vorteil zu sein und sollten somit auch Anwendung im Produktionsalltag finden.

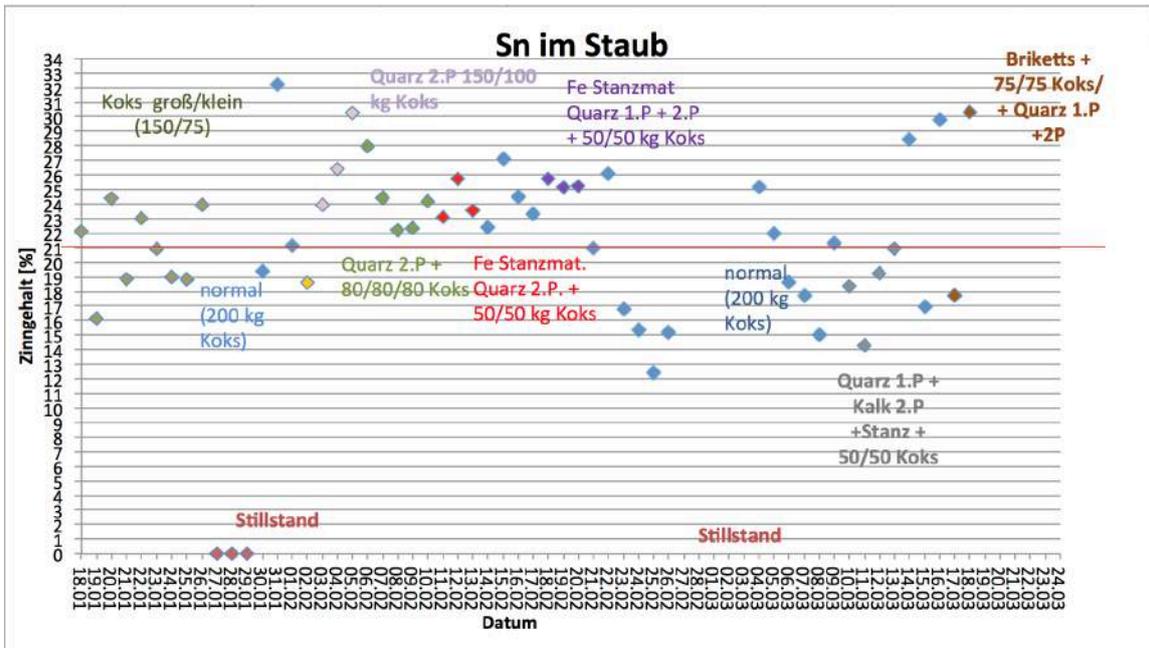


Abbildung 6.1: Zusammenfassung der erzielten Zinnausbringungen aufgrund der durchgeführten Versuche

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit erfolgte eine umfangreiche Literaturrecherche, welche Einflüsse für die Anpassung von Prozessparametern zur Erhöhung der Zinnausbringung im Konverterstaub zeigte. Mit Hilfe von Versuchen an Industrieanlagen, bei denen sich die Einsatzstoffe (Schlackenbildner, Reduktionsmittel und Schrotte), aber auch Blaszeiten verändern ließen, konnte die Sn-Ausbringung gezielt beeinflusst werden. Dabei ließen sich großteils positive Auswirkungen beobachten, sodass der Sn-Gehalt die geforderten 21 % erreichte.

Neben den Einsatzmaterialien kann auch eine Veränderung der Staubprobenahme einen Vorteil mit sich bringen, da auf diese Weise Fehlerquellen ausgeschlossen werden können. Es erscheint sinnvoll, die Tagesprobe aus genau abgewogenen Mengen der Einzelproben zu erstellen. Zusätzlich stellt die Überprüfung, ob am Ende des Tages stets die gesamte Menge des Staubs aus dem Filter entfernt wurde, um eine Vermischung der Stäube auszuschließen, einen essentiellen Faktor dar.

Darüber hinaus zeigten die Versuchsdurchführungen, dass eine Abtrennung der Stäube von den zwei Blasphasen durchwegs sinnvoll wäre, um sowohl ein zinn- als auch ein zinkreiches Produkt zu erzielen. Dies müsste jedoch neben der technologischen Sicht auch noch ökonomisch betrachtet werden, da die Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahmen zu analysieren wäre.

Ob die mehrfache Chargierung von Reduktionsmitteln, wie angenommen, zu einer erhöhten Ausbringung führt, ist anhand der Literaturrecherche zu dieser Diplomarbeit nur vermutbar. Wahrscheinlich könnten dies die geeigneten Bedingungen für die Verflüchtigung ermöglichen und so eine Erhöhung der Zinnausbringung gewährleisten. Da dies jedoch wiederum eine Maßnahme an der Ofenanlage bedeutet, die bei dem jetzigen Stand der Ofentechnik einen erheblichen Mehraufwand der Arbeit zur Folge hätte, ist eine Untersuchung der momentanen CO- und CO<sub>2</sub>-Partialdruckverhältnisse nötig, um über diesen eventuellen Verbesserungsschritt eine Aussage treffen zu können.

---

## 8 Literatur

- [1] Deutsches Kupferinstitut: Recycling von Kupferwerkstoffen, Düsseldorf, 2011.
- [2] Angerer, G. et al.: Kupfer für Zukunftstechnologien, Fraunhofer ISI, Karlsruhe, 2010.
- [3] Rentz, O. et al.: Report on Best Available Techniques (BAT) in Copper Production, University of Karlsruhe, Karlsruhe, 1999.
- [4] Anindya, A.: Minor Elements Distribution during the Smelting of WEEE with Copper Scrap, RMIT University, 2012.
- [5] Montanwerke Brixlegg: Technische Anlagenbeschreibung, Brixlegg, 2012.
- [6] Valdespino R.: Concepts for the Pyrometallurgical Refining of Secondary Copper, Magisterarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2004.
- [7] Schlesinger, M. E. et al.: Extractive Metallurgy of Copper, 5<sup>th</sup> Edition, Elsevier, 2011.
- [8] Mikesell, F. R.: The World Copper Industry, Structure and Economic Analysis, Earthscan, 2011.
- [9] Biswas, A. K. und W. G. Davenport: Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier Science Ltd, 1994.
- [10] DKL Engineering Inc., Sulphuric Acid, Technology Manual, Online im Internet: [http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/MetallurgicalProcess/metalprocess\\_copper.htm](http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/MetallurgicalProcess/metalprocess_copper.htm), Abruf: 15.03.2015.
- [11] Brundenuis, C.: Technological Change and the Environmental Imperative, Challenges to the Copper Industry, Edward Elgar Publishing Limited, 2003.
- [12] Andritz AG, Copper Furnaces, Online im Internet: [http://www.andritz.com/me-copper-furnaces\\_en.pdf](http://www.andritz.com/me-copper-furnaces_en.pdf), Abruf: 16.03.2015.
- [13] Vignes, A.: Extractive Metallurgy 3, Processing Operations and Routes, ISTE Ltd, 2011.
- [14] Gerardo R. F., et al.: ISASMELT<sup>TM</sup> for the Recycling of E-Scrap and Copper in the U.S., Case Study Example of a New Compact Recycling Plant, The Minerals, Metals & Materials Society, 2014, 823–832.

- 
- [15] London Metal Exchange, Online im Internet: <https://www.lme.com/metals/non-ferrous/>, Abruf: 15.03.2015
- [16] Stibich, R.: Ermittlung der Einflüsse auf die Zinnmonoxidverflüchtigung im Konverterbetrieb, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, 1982.
- [17] Gerlach, J.: Beitrag zur Kupferraffination, Metallwissenschaft und Technik 21, 1961, 1115–1122.
- [18] Kellog, H.: Vaporisation Chemistry in Extractiv Metallurgy, Trans. of the Metallurgical Soc. of Aime, 236, 1966, 602–615.
- [19] Takeda et al.: Distribution Equilibria of Minor Elements between Liquid Copper and Calcium Ferrite Slag, Transaction of the Japan Institute of Metals, 24, 1983, 518–528.
- [20] Takeda et al.: Equilibria between Liquid Tin and  $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$  Slag, Materials Transactions, 31, 1990, 793–801.
- [21] Lange, A.: Verflüchtigung von Zinn in sulfidischer und oxidischer Bindung nach dem Schwebeschmelzverfahren, Neue Hütte, 1, 1955, 39–45.
- [22] Leipner, K.: Thermodynamische Untersuchung zur Verflüchtigung von Zinn auf der Grundlage des Systems Sn-S-O-C, Neue Hütte, 16, 1971, 395–399.
- [23] Roine, A. Et al.: HSC Chemistry v. 8.0.6 Pori, Finland: Outotec Research Oy, 2015.
- [24] International Copper Study Group: The World Copper Factbook: online in Internet: <http://www.scribd.com/doc/34543265/2009-World-Copper-Factbook-Final>, abgerufen am 30.9.2015

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Einsatzgebiete des Kupfers [1].....	4
Abbildung 2.2:	Bedeutung der unterschiedlichen Kupferproduktionsmöglichkeiten [24].....	5
Abbildung 2.3:	Verteilung des weltweit hergestellten Kupfers [24].....	6
Abbildung 2.4:	Verfahrensablauf bei der Sekundärerzeugung von Kupfer [5] .....	7
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung eines Peirce-Smith-Konverters [7].....	8
Abbildung 2.6:	Querschnitt eines Hoboken-Konverters [10] .....	8
Abbildung 2.7:	Schema eines TMC-Konverters [7] .....	9
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung eines TBRCs [13] .....	10
Abbildung 2.9:	Charakteristika und Schema des ISASMELT-Prozesses [14].....	11
Abbildung 3.1:	Zinnpreisverlauf von Jänner bis August 2015 [15] .....	12
Abbildung 3.2:	Freie Bildungsenthalpie von verschiedenen Metalloxiden als Funktion der Temperatur [17].....	13
Abbildung 3.3:	Dampfdrücke des Sn-O-Systems bei einer Temperatur von 1250 °C [18].	14
Abbildung 3.4:	Verteilung von Zinn zwischen Schlacke und Kupfer als Funktion von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Art der Schlacke [4] .....	15
Abbildung 3.5:	Verteilungsbereich von Sn als Funktion von Produktionsdaten und Laborversuchen [4].....	16
Abbildung 3.6:	Aktivitätskoeffizient von SnO als Funktion von $p_{O_2}$ (durchgezogene Linie: Calcium-Ferrit-Schlacke, gestrichelte Linie: Eisen-Silika Schlacke) [4] .....	17
Abbildung 3.7:	Aktivitätskoeffizient von SnO in einer $FeO_x$ - $SiO_2$ -CaO-Schlacke [20] .....	18
Abbildung 3.8:	Iso-Aktivitätskoeffizienten-Linien von $\gamma_{SnO(l)}$ in $FeO_x$ - $SiO_2$ -CaO-Schlacke in Abhängigkeit von deren Gewichts-% [4].....	19
Abbildung 3.9:	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Sn-Verflüchtigung [21] .....	20
Abbildung 3.10:	Zustandsdiagramm für das System Sn-C-O als Funktion der Temperatur [22] .....	21
Abbildung 3.11:	Abhängigkeit der Stabilitätsbereiche von Sn und Sn-Oxiden als Funktion der Partialdrücke von CO und $CO_2$ sowie der Temperatur (links oben 1000 °C, rechts oben 1100 °C, links unten 1200 °C, rechts unten 1300 °C) [23] .....	22
Abbildung 3.12:	Abhängigkeit der Zinnverteilung von der CaO-Konzentration in der Schlacke bei konstantem Fe/ $SiO_2$ -Verhältnis [4].....	24
Abbildung 3.13:	Abhängigkeit der Zinnverteilung vom Fe/ $SiO_2$ -Verhältnis in der Schlacke bei konstanter CaO-Konzentration [4] .....	25
Abbildung 4.1:	Konverter der Montanwerke Brixlegg .....	26
Abbildung 4.2:	Abguss am Konverter.....	26

---

Abbildung 4.3:	Am Ende des Konverter installierter Brenner .....	27
Abbildung 4.4:	Blasdüsen am Umfang des Konverters .....	27
Abbildung 4.5:	Schematische Darstellung des Konverterprozesses bei den Montanwerken Brixlegg [5] .....	28
Abbildung 4.6:	Abguss von Kupferblöcken .....	29
Abbildung 4.7:	OPC-Messgerät zur Abgasanalyse .....	30
Abbildung 4.8:	Messstelle an der Abgasöffnung .....	30
Abbildung 4.9:	Darstellung eines üblichen OPC-Verlaufs .....	31
Abbildung 5.1:	Zinnkonzentration im Staub bei der „konventionellen“ Prozessführung mit 200 kg Koks als Funktion der Zeit .....	33
Abbildung 5.2:	Feinerer Koks mit $d < 80$ mm .....	34
Abbildung 5.3:	Gröberer Koks mit $d > 100$ mm .....	34
Abbildung 5.4:	Versuchsergebnisse bei der Verwendung von unterschiedlicher Koksstückigkeit (150 kg grob und 75 kg fein) als Funktion der Zeit .....	34
Abbildung 5.5:	Darstellung des Quarzes für die 2. Stufe im Konverter .....	35
Abbildung 5.6:	Versuchsergebnisse bei Einsatz von Schlackenbildner Quarz in der zweiten Blasphase und mit Koks unterschiedlicher Stückigkeit (150 kg grob, 100 kg fein) als Funktion der Zeit .....	36
Abbildung 5.7:	Siebanlage zur Klassierung des Kokes .....	37
Abbildung 5.8:	Sieb mit 40 mm Maschenweite .....	37
Abbildung 5.9:	Versuchsergebnisse durch den Einsatz von Quarz in der 2. Phase und drei verschiedenen Koksstückigkeiten (80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob) als Funktion der Zeit .....	37
Abbildung 5.10:	Fe-Stanzmaterial als alternatives Reduktionsmittel .....	38
Abbildung 5.11:	Versuchsergebnisse durch den Einsatz von Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel + Koks (50 kg fein, 50 kg grob) und Quarz in der 2. Phase als Funktion der Zeit .....	39
Abbildung 5.12:	Versuchsergebnisse beim Einsatz von Schlackenbildner Quarz in der ersten und zweiten Blasphase + Fe-Stanzmaterial + Koks (50 kg fein, 50 kg grob) .....	40
Abbildung 5.13:	Darstellung des Kalksteins als Ersatz für Quarz in der 2. Phase .....	41
Abbildung 5.14:	Versuchsergebnisse bei Verwendung von Kalkstein als Schlackenbildner in der 2. Blasphase + Quarz in der 1. Phase + Fe-Stanzmaterial + Koks (50 kg fein, 50 kg grob) .....	41
Abbildung 5.15:	Gusseisenbriketts als Alternative zu Koks .....	42
Abbildung 5.16:	Versuchsergebnisse beim Einsatz von Gusseisenbriketts + Koks (50 kg grob, 50 kg fein), + Quarz in der 1. und 2. Phase .....	43

---

---

Abbildung 5.17: Vergleich der Zinngehalte der Messungen der Einzelstaubproben zu den Tagesanalysen (Einzelproben: blau, Tagesproben: rot, berechneter Mittelwert: grün).....	44
Abbildung 5.18: Darstellung des Abgasrohres mit Messstelle .....	44
Abbildung 5.19: Darstellung der unterschiedlichen Staubproben (Prozessbeginn: links, Prozessende: rechts) .....	45
Abbildung 5.20: Verlauf der Metallgehalte im Abgas während der Charge 143 in Abhängigkeit von der Zeit.....	45
Abbildung 5.21: Verlauf der Metallgehalte im Abgas während der Charge 145 in Abhängigkeit von der Zeit.....	46
Abbildung 5.22: Schlackenproben für die Gehaltsbestimmung mittels RFA .....	47
Abbildung 5.23: Beispielhafte Zinnverteilung auf die vier auftretenden Phasen .....	47
Abbildung 5.24: Kühlerstaubprobe für die RFA-Messung .....	48
Abbildung 5.25: Vergleich der Zusammensetzung von Kühler- und Filterstaub .....	48
Abbildung 6.1: Zusammenfassung der erzielten Zinnausbringungen aufgrund der durchgeführten Versuche .....	56
Abbildung 11.1: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit + Quarz in 2. Phase“ .....	87
Abbildung 11.2: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob + Quarz in der 2. Phase“ .....	88
Abbildung 11.3: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Fe-Stanzmaterial und Schlackenbildner Quarz in der 2. Phase“ .....	88
Abbildung 11.4: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel + Quarz in 1. und 2. Phase“ .....	88
Abbildung 11.5: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 1. Phase und Kalkstein 2. Phase + Fe-Stanzmaterial und Koks“ .....	89
Abbildung 11.6: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel + Quarz in 1. und 2. Phase“ .....	89
Abbildung 11.7: Cu-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen .....	89
Abbildung 11.8: Pb-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen.....	90
Abbildung 11.9: Zn-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen.....	90
Abbildung 11.10: Aufgezeichneter OPC-Verlauf von mehreren Chargen.....	91
Abbildung 11.11: OPC-Verlauf mit geschwächtem SnO-Signal.....	92

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Weltweite Bedeutung von Sekundärkupfer [2] .....	3
Tabelle 3.1:	Vergleich der Sn-Aktivitätskoeffizienten im Kupfer von verschiedenen Autoren [4] .....	16
Tabelle 5.1:	Einsatzstoffe und Ausbringung der Versuchsreihen „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ und Koksstückigkeit mit 80 kg fein, 80 kg mittel und 80 kg grob .....	50
Tabelle 6.1:	Vergleich von den Versuchsreihen mit „Quarz sowie Kalkstein“ und „konventionelle Verfahrensweise“ .....	52
Tabelle 11.1:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ .....	65
Tabelle 11.2:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Quarz 2. Phase“ .....	66
Tabelle 11.3:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“ .....	67
Tabelle 11.4:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“ .....	68
Tabelle 11.5:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Quarz in der 1. Phase und 2. Phase“ .....	69
Tabelle 11.6:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Quarz 1. Phase und Kalkstein 2. Phase“ .....	70
Tabelle 11.7:	Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“ .....	71
Tabelle 11.8:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ .....	72
Tabelle 11.9:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ .....	73
Tabelle 11.10:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ .....	74
Tabelle 11.11:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ .....	74
Tabelle 11.12:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“ .....	75
Tabelle 11.13:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“ .....	75
Tabelle 11.14:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“ .....	76
Tabelle 11.15:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“ .....	77

---

Tabelle 11.16:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. und 2. Phase“ .....	77
Tabelle 11.17:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. und 2. Phase“ .....	78
Tabelle 11.18:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“ .....	78
Tabelle 11.19:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“ .....	79
Tabelle 11.20:	Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“ .....	79
Tabelle 11.21:	Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“ .....	80
Tabelle 11.22:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“ .....	81
Tabelle 11.23:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“ .....	82
Tabelle 11.24:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel und 80 kg grob“ .....	83
Tabelle 11.25:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“ .....	84
Tabelle 11.26:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und 2. Phase“ .....	85
Tabelle 11.27:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“ .....	86
Tabelle 11.28:	Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“ .....	87

# 11 Anhang

Die folgenden Tabellen enthalten die aufgezeichneten Daten bezüglich der Einsatzstoffe und der erhaltenen Produkte der verschiedenen Versuchsreihen.

Tabelle 11.1: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Koksstückigkeit“

Datum	Chr. Nr.:	Einsätze										Produktion								
		Temp. Cu, °C		Blaswind		Bauspüler		Schlacke		Koks		Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu 1	Schlacke 1	Schlacke 2	Staub- menge	Sn (im Staub)
		Zinnarm kg	Abschl. k.M.	Erde k.M.	Mittelwert m <sup>3</sup> /h	Mittelwert l/min	kg	klein kg	groß kg	Mischung %	%	Art	kg	Art	kg	kg	kg	kg	kg	%
1/18/2015	50	21470	k.M.	k.M.	4540,9	20,87	1130	160	75	68,09	31,91				12900	3300	4600	1250	22,14	
	51	20330	k.M.	k.M.	4340	20,7	1070	150	75	66,67	33,33				16400	2800	2500			
1/19/2015	52	21660	k.M.	k.M.	4420,7	19,73	1140	140	75	65,12	34,88				15500	3500	3200	2290	16,15	
	53	20430	k.M.	k.M.	4331,6	19,82	1070	130	75	63,41	36,59				15800	2400	2200			
1/20/2015	54	21470	k.M.	k.M.	4492,8	19,5	1130	150	60	71,43	28,57				15000	3100	3800			
	55	21380	1470	1396	4162,8	20,47	1120	140	60	70,00	30,00				16800	2600	1800	5540	24,39	
1/21/2015	56	20240	k.M.	k.M.	4532,9	21,3	1060	160	60	72,73	27,27				15500	2400	2500			
	57	20140	k.M.	k.M.	4450,4	18,16	1060	140	75	65,12	34,88				12200	3100	4600			
1/22/2015	58	21280	k.M.	k.M.	4339,7	18,13	1120	160	50	76,19	23,81				15600	2600	3100			
	59	21950	k.M.	1410	4450,4	17,97	1150	130	60	68,42	31,58				18600	2200	2900	3480	18,85	
1/22/2015	60	20140	k.M.	k.M.	4505,8	18,07	1060	140	80	63,64	36,36				17000	2100	3000			
	61	20990	1463	k.M.	4498	18,07	1110	160	70	69,57	30,43				15500	2600	4800			
1/23/2015	62	21660	k.M.	k.M.	4299,9	17,4	1140	140	75	65,12	34,88				15900	2100	3400			
	63	22040	1486	1415	4181,7	21,3	1160	140	70	66,67	33,33				16000	2300	2800	4550	23,01	
1/23/2015	64	20140	1475	k.M.	3225,9	19,03	1060	150	75	66,67	33,33				16000	1800	3200			
	65	19570	k.M.	k.M.	3252	18,73	1030	160	75	68,09	31,91				12200	1700	4800			
1/23/2015	66	19660	k.M.	k.M.	3551	20	1040	160	75	68,09	31,91				13400	1800	3200			
	67	19860	k.M.	1385	3784,8	18,3	1040	170	3HK	85,00	15,00				15500	2600	3100	4330	20,93	
1/24/2015	68	20900	k.M.	k.M.	3859	17,9	1100	150	80	65,22	34,78				17000	2700	2200			
	69	20900	k.M.	k.M.	3902,9	17,5	1100	150	65	69,77	30,23				13500	4200	3900			
1/25/2015	70	20040	k.M.	k.M.	3683,9	17,3	1060	160	70	69,57	30,43				13600	2200	3700	2270	19,00	
	71	19860	k.M.	k.M.	3915,4	17,2	1040	160	80	66,67	33,33				16500	2300	3500			
1/26/2015	72	21280	k.M.	k.M.	3571	16,4	1120	150	70	68,18	31,82				16500	5400	5400	1120	18,84	
	73	20050	k.M.	k.M.	3426,2	16,5	1050	150	60	71,43	28,57				16000	2600	3800			
1/26/2015	74	20230	k.M.	k.M.	3894,4	16,6	1070	150	70	68,18	31,82				13400	3200	3300			
	75	19570	k.M.	k.M.	3896,5	16,6	1030	160	70	69,57	30,43				13500	3400	2700	4560	23,95	
1/26/2015	76	21850	k.M.	k.M.	3839,5	15,7	1150	160	75	68,09	31,91				17000	1700	2800			
	77	22420	k.M.	k.M.	3618,1	29,5	1180	150	75	66,67	33,33				17600	1000	3500			

Tabelle 11.2: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Quarz 2. Phase“

Datum	Chr. Nr. :hw. Cu	Einsätze											Produktion										
		Temp. Cu, °C		Blaswind Mittelwert m³/h	Badspüler Mittelwert l/min	Schlacke	Koks				Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu 1	Schlacke 1	Schlacke 2	Staub- menge	Sn (im Staub) %				
		zinnarm	kg				Abschl.	Ende	klein	kg	groß	kg	%	Mischung						%	Art	kg	Art
2/2/2015	84	22040	k.M.	1448	4311.7	27.7	1160	100	0	100	100	190	160	54.29	45.71	200	Quarz m. Koks	200	13500	2700	4600	2030	18.61
	85	20710	1480	1448	4311.7	28.1	1090	190	160	54.29	45.71	200	160	54.29	45.71	200	Quarz m. Koks	200	15100	3000	3200		
2/3/2015	86	21000	k.M.	1444	4329.3	27.6	1100	150	110	57.69	42.31	150	100	60.00	40.00	200	Quarz m. Koks	200	13700	3000	3600	4580	23.95
	87	20520	1476	1444	4080.3	27.8	1080	150	100	60.00	40.00	150	100	60.00	40.00	200	Quarz m. Koks	200	12400	2600	5800		
	88	21380	k.M.	1449	4529.3	26.6	1120	150	110	57.69	42.31	150	110	57.69	42.31				15500	2700	2000		
	89	20520	1466	1449	4529.3	25.9	1080	140	95	59.57	40.43	140	95	59.57	40.43				15000	3300	2000		
2/4/2015	90	21660	1484	1460	4427.3	26.5	1140	140	100	58.33	41.67	140	100	58.33	41.67	200	Quarz m. Koks	200	13600	2800	5800		
	91	20610	1459	1441	4610.3	26.2	1090	150	90	62.5	37.5	150	90	62.5	37.5	200	Quarz m. Koks	200	12800	2400	4900		
	92	21850	1432	1429	4523	26.7	1150	170	110	60.71	39.29	170	110	60.71	39.29	200	Quarz m. Koks	200	14900	2900	3300	3490	26.42
	93	20620	1442	1442	4586	26.9	1080	150	110	57.69	42.31	150	110	57.69	42.31	200	Quarz m. Koks	200	15000	2300	3000		
	94	20330	1436	1433	4408.3	27.0	1070	160	90	64	36	160	90	64	36	200	Quarz m. Koks	200	15100	1800	3500		
2/5/2015	95	21570	1469	1440	4166.2	26.6	1130	160	100	61.54	38.46	160	100	61.54	38.46	200	Quarz m. Koks	200	15200	3100	4700		
	96	21180	1445	1441	4546.4	26.5	1120	150	100	60	40	150	100	60	40	200	Quarz m. Koks	200	14600	2500	4500		
	97	21280	1446	1438	4328.0	26.8	1120	170	100	62.96	37.04	170	100	62.96	37.04	200	Quarz m. Koks	200	14300	3700	3100	5490	30.27
	98	20430	1463	1456	4583.9	26.9	1070	160	90	64	36	160	90	64	36	200	Quarz m. Koks	200	14700	2100	3000		
	99	20430	1443	1440	4537.2	27.0	1070	160	100	61.54	38.46	160	100	61.54	38.46	200	Quarz m. Koks	200	14500	2400	3000		

Tabelle 11.3: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“

Datum	Chr. Nr.:	Einsätze										Produktion							
		Temp. Cu, °C		Blaswind Mittelwert m³/h	Badspüler Mittelwert l/min	Schlacke		Koks			Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu 1 kg	Schlacke 1 kg	Schlacke 2 kg	Staub- menge kg	Sn (im Staub) %
		zinnarm	kg			Abschl.	Ende	klein kg	groß kg	Mischung %	Art	kg	Art	kg					
2/6/2015	100	21760	1460	1443	4203.4	26.8	1140	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2800	15800	2800	4800	4460	27.96		
	101	21180	1443	1438	4406.9	26.7	1120	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2200	14300	2200	4000				
	102	20040	1457	1441	4276.5	26.6	1060	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2800	12400	2800	4100				
	103	20330	1490	1461	4336.5	26.6	1070	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2200	12500	2200	5600				
2/7/2015	104	20710	1491	1460	4285.4	26.8	1090	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2600	12800	2600	5400	2020	24.42		
	105	21660	1508	1476	4417.4	26.6	1140	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2200	13800	2200	5300				
2/8/2015	106	21090	1484	1465	4474.9	28.4	1110	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2500	14200	2500	4800	2310	22.20		
	107	21560	1497	1462	4389.5	27.5	1140	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2900	13000	2900	6100				
2/9/2015	108	21280			4429.8	30.9	1120	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2500	14700	2500	4400	2430	22.34		
	109	22140	1430	1423	4437.0	30.2	1160	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2200	16000	2200	3800				
	110	20610			4463.8	29.2	1090	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	2900	13700	2900	4700				
2/10/2015	111	21570	1445	1423	4602.1	29	1130	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	1600	15000	1600	4900	3400	24.20		
	112	20890	1464	1442	4546.0	28.3	1110	80/70/90	33.3/29.2/37.5	200	Quarz m. Koks	2900	13500	2900	4500				
	113	20900	1432	1428	4496.1	28.8	1100	80/80/80	33.33	200	Quarz m. Koks	3000	15700	3000	3200				

Tabelle 11.4: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“

Datum	Chr. Nr.	:hw. Cu	Einsätze											Produktion						
			Temp. Cu, °C		Blaswind Mittelwert m <sup>3</sup> /h	Badspüler Mittelwert l/min	Schlacke kg	Koks				Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu 1 kg	Schlacke 1 kg	Schlacke 2 kg	Staub- menge kg	Sn (im Staub) %
			Abschl.	Ende				klein kg	groß kg	Mischung %	Art	kg	Art	kg						
zinnarm kg																				
2/11/2015	114	20330			4449.6	29.3	1070	80/90/80	32/36/32					200	Quarz m. Koks	2500	4500			
	115	20810	1417	1337	4309.5	30	1090	100	0	100			250	Fe Stanzmat.	2400	3200				
	116	20900	1425	1446	4430.1	29.9	1100	60	66.67	33.33			250	Quarz m. Koks	2600	4500			23.11	
	117	20900	1425	1446	4340.2	28	1100	30	30	70			250	Quarz m. Koks	3000	4000				
	118	20990			4286.6	27.3	1110	60	54.55	45.45			260	Quarz m. Koks	2900	5600				
2/12/2015	119	20330			4200.9	26.9	1070	50	50	50			260	Quarz m. Koks	2200	5400				
	120	20900	1444	1446	4509.1	29.1	1100	50	50	50			260	Fe Stanzmat.	3100	3800			25.73	
	121	20900	1424	1440	4216.1	28.6	1100	50	50	50			250	Quarz m. Koks	2800	3200				
	122	20420			4222.6	28.7	1080	50	50	50			240	Quarz m. Koks	2800	6400				
	123	21090			4065.9	27.4	1110	50	50	50			260	Fe Stanzmat.	3600	4900				
2/13/2015	124	22130	1458	1466	4026.5	26	1170	50	50	50			250	Fe Stanzmat.	2400	4000			23.57	
	125	21380	1462	1452	3922.3	26.1	1120	50	50	50			250	Fe Stanzmat.	2300	3000				



Tabelle 11.6: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Quarz 1. Phase und Kalkstein 2. Phase“

Datum	Chr. Nr.	Einsätze										Produktion														
		Temp. Cu, °C		Blaswind Mittelwert m <sup>3</sup> /h	Badspüler Mittelwert l/min	Schlacke		Koks				Schrott		Schlackenbildner		Roh Cu 1 kg	Schlacke 1 kg	Schlacke 2 kg	Staub- menge kg	Sn (im Staub) %						
		zinnarm kg	Abschl. Erde			klein kg	groß kg	Mischung %	Art	kg	Art	kg	Art	kg	kg						kg					
3/10/2015	179	20800		4434.1	44.8	1100	220			100					13100	3000	4100									
	180	21080	1395	4194.3	43.7	1110	50	50	50	50	Stanzmat	120/270	Quarz/Kalk	200/100	14700	2100	4400									
	181	21000		4433	47.1	1100	50	50	50	50	Stanzmat	120/270	Quarz/Kalk	220/100	16400	2200	2600									
	182	20710		4432	46.4	1090	50	50	50	50	Stanzmat	190/260	Quarz/Kalk	200/100	15100	1900	3800									
	183	20330		4231.6	45.8	1070	180		100	0					12300	2700	4200									
3/11/2015	184	20800		4450.6	45.6	1100	50	50	50	50	Stanzmat	120/250	Quarz/Kalk	210/300	13700	2100	4800									
	185	20810	1438	4558.6	47.4	1090	50	50	50	50	Stanzmat	120/300	Quarz/Kalk	220/300	14900	2400	3700									
	186	20900		4568	46.5	1100	50	50	50	50	Stanzmat	130/260	Quarz/Kalk	200/300	14400	1800	4700									
	187	19850		4400.7	45.4	1050	180		100	0					11200	4200	3900									
3/12/2015	188	21660		4130.6	44.9	1140	50	50	50	50	Stanzmat	120/280	Quarz/Kalk	240/300	14500	2600	3800									
	189	21950	1452	4542	47.2	1150	50	50	50	50	Stanzmat	120/270	Quarz/Kalk	250/300	16200	2800	3100									
3/13/2015	190	19950		4307.6	44.3	1050	200		100	0					11800	3200	4100									
	191	20990		4392	45.8	1110	50	50	50	50	Stanzmat	130/280	Quarz/Kalk	220/300	13500	3400	4200									
	192	20610	1448	4503	47.4	1090	50	50	50	50	Stanzmat	120/260	Quarz/Kalk	200/300	13000	3000	4800									
	193	21280		4509	47.8	1120	50	50	50	50	Stanzmat	120/240	Quarz/Kalk	190/300	14200	2300	4600									
																				3630	18.37					
																					3260	14.31				
																							4520	19.24		
																									3630	20.94

Tabelle 11.7: Einsatz und Ausbringung von Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“

Datum	Chr. Nr.	Einsätze											Produktion							
		Thw. Cu		Temp. Cu, °C	Blaswind Mittelwert m³/h	Badspüler Mittelwert l/min	Schlacke	Koks				Schrott	Schlackenbildner	Roh Cu 1	Schlacke 1	Schlacke 2	Staub- menge	Sn (im Staub)		
		zinnarm	kg					Klein	groß	Mischung	Art								kg	Art
	200		21660		4521	48,3	1140	200		100	0			11600	3300	5100				
3/17/2015	201		21180	1490	4491	46,5	1120	75	75	50	50	Briketts	250	Quarz	2100/200	13500	2500	5300	3740	17,72
	202		20140		4353	47,1	1060	75	75	50	50	Briketts	250	Quarz	2000/200	10700	3100	6400		
	203		19950		4460	45,6	1050	75	75	50	50	Briketts	120/270	Quarz	2100/200	11100	2200	7100		
	204		21180		4414	48,3	1120	210		100	0				13600	2300	5400			
3/18/2015	205		21660	1465	4549	47,8	1140	75	75	50	50	Briketts	120/250	Quarz	2100/210	13800	2600	5700	4860	30,31
	206		20230		4220	47,1	1070	75	75	50	50	Briketts	120/250	Quarz	2000/200	10400	3600	6900		
	207		20990		4335	46,5	1110	75	75	50	50	Briketts	120/250	Quarz	2100/200	13900	3400	4800		

Anschließend sind die chemischen Analysen des Schwarzkupfers, des Rohkupfers, des Konverterstaubs und der Schlacken für die verschiedenen Versuchsreihen in Tabellen dargestellt.

Tabelle 11.8: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“

Datum	Probe	Charge	SO Schwarz - Cu					KO Roh - Cu					KO-Staub	
			% Mittelwert					----- % -----					%	
Grenzwerte in Cu-Ende▶			Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)
			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %
1/18/2015	Cu vor Red.	50	72.67	10.16	5.87	5.70	2.08							22.14
	Cu-Ende							0.98	93.14	3.84	0.67	0.85	0.061	
	Cu vor Red.	51						1.12	92.4	4.22	0.66	1.09	0.059	
Cu-Ende														
1/19/2015	Cu vor Red.	52	75.47	8.08	5.18	5.63	2.03	1.10	90.54	4.56	0.92	2.34	0.065	16.15
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	53						91.05	3.96	1.13	3.28	0.073		
Cu-Ende														
1/20/2015	Cu vor Red.	54	74.82	7.95	5.64	6.09	2.18	0.48	92.59	4.15	0.88	1.35	0.083	24.39
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	55						0.45	92.51	4.38	0.85	1.26	0.085	
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	56						1.26	93.45	3.42	0.44	0.94	0.077	
Cu-Ende														
1/21/2015	Cu vor Red.	58	75.43	7.67	5.30	6.02	2.32	0.91	90.34	4.2	1.28	2.74	0.081	18.85
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	59						0.9	93.92	3.29	0.48	0.91	0.064	
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	60						1.17	93.27	3.59	0.46	1.03	0.073	
Cu-Ende														
1/22/2015	Cu vor Red.	62	75.83	7.62	5.25	5.79	2.30	0.49	95.93	2.12	0.6	0.3	0.087	23.01
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	63						1.41	92.9	3.6	0.59	0.94	0.088	
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	64						0.73	94.24	3.25	0.47	0.8	0.078	
Cu-Ende														
1/23/2015	Cu vor Red.	66	75.96	8.75	5.39	5.50	2.33	1.36	92.02	4.16	0.83	1.07	0.079	20.92
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	67						0.51	93.33	3.99	0.52	1.2	0.074	
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	68						0.77	92.72	4.19	0.58	1.19	0.087	
Cu-Ende														
1/24/2015	Cu vor Red.	70	75.86	7.75	5.31	5.54	2.49	0.88	93.90	3.13	0.43	1.09	0.081	19.00
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	71						0.73	94.70	2.91	0.43	0.64	0.083	
Cu-Ende														
1/25/2015	Cu vor Red.	72	74.16	8.61	5.93	6.19	2.17	0.63	91.26	4.98	0.66	1.91	0.082	18.84
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	73						0.70	90.03	5.57	0.92	2.25	0.062	
Cu-Ende														
1/26/2015	Cu vor Red.	74	75.16	8.07	5.93	5.87	1.97	0.61	95.77	2.37	0.42	0.3	0.063	23.95
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	75						0.88	95.27	2.54	0.42	0.37	0.063	
	Cu-Ende													
	Cu vor Red.	76						0.98	91.69	4.21	0.89	1.6	0.061	
Cu-Ende														
Cu vor Red.	77	0.28	93.18	3.84	1.20	0.93	0.059							
Cu-Ende														

Tabelle 11.9: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“

Charge	KO Schlackenbild												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
50													
51													
52	50.35	1.305	3.813	1.486	1.438	1.545	29.75	0.1062	0.3417	1.634	4.525	1.68	0.678
	23.04	7.9	22.58	0.6198	5.029	11.66	24.22	0.06743	0.1346	0.6616	2.182	0.7712	0.2068
53	47.61	2.609	6.783	1.322	2.532	3.787	28.02	0.0567	0.2358	1.034	3.258	1.274	0.4329
	21.58	7.112	26.68	0.6792	4.349	10.63	24.1	0.1182	0.1177	0.6407	2.182	0.6739	0.2446
54	22.43	7.631	23.02	0.9313	4.962	11.46	24.33	0.1631	0.1232	0.6496	2.441	0.7403	0.1655
	22.13	7.534	23.47	0.9101	4.867	11.28	24.37	0.2109	0.1152	0.6974	2.465	0.7316	0.1766
55	43.89	2.816	7.547	1.525	2.433	4.149	28.47	0.07745	0.2864	1.369	4.007	1.547	0.6337
	25.68	6.535	21.82	0.8382	3.925	10.16	25.07	0.1367	0.1473	0.8366	2.649	0.979	0.2017
56	44.08	2.278	6.66	2.278	2.174	3.325	28.95	0.1061	0.343	1.491	4.355	1.937	0.6739
	16.69	8.013	30.37	0.799	3.448	10.35	23.48	0.1357	0.1349	0.6878	1.904	0.6971	0.3258
57	37.98	2.569	8.346	2.169	2.613	4.07	29.88	0.1042	0.3644	1.832	4.857	1.895	0.873
	16.61	7.361	30.37	0.7884	3.762	10.31	24.48	0.1774	0.1681	1.018	2.653	0.8452	0.2861
58	37.09	4.131	13.17	1.285	2.863	6.006	27.37	0.158	0.3289	1.104	3.808	1.293	0.3404
	24.06	7.207	22.79	0.6899	3.646	10.72	25.02	0.103	0.2241	0.7941	2.768	0.8941	0.3044
59	44.08	3.234	9.111	1.2	2.248	4.471	27.88	0.06753	0.3073	1.03	3.448	1.388	0.4799
	23.03	7.374	23.86	0.5645	3.937	11.55	24.3	0.1102	0.1799	0.653	2.181	0.7447	0.1726
60	40.55	3.679	11.16	1.316	2.737	5.469	27.46	1.339	0.2959	1.067	3.434	1.339	0.4672
	18.01	7.383	29.74	0.5068	3.509	10.44	23.48	0.1039	0.1582	0.561	1.934	0.6021	0.3314
61	44.94	2.051	5.958	2.208	2.224	3.053	29.3	0.1497	0.4537	1.51	4.938	1.459	0.4814
	17.31	7.381	28.75	0.8233	4.451	11.56	24.15	0.168	0.1744	0.7433	2.788	0.6465	0.2017
62	38.26	3.79	12.65	1.353	2.938	5.996	27.22	0.2225	0.3554	1.064	3.453	1.251	0.4415
	21	7.328	27.74	0.6333	3.54	10.56	24.24	0.1464	0.2053	0.7156	2.235	0.7058	0.2375
63	45.71	2.676	7.893	1.235	2.125	3.904	27.91	0.07788	0.3372	1.103	3.321	1.186	0.4827
	24.17	6.915	23.11	0.6195	4.178	11.67	24.47	0.1023	0.1653	0.6772	2.25	0.6658	0.1816
64	41.26	3.331	9.87	1.678	2.708	4.845	27.87	0.09006	0.3547	1.182	3.781	1.382	0.5655
	26.65	6.632	18.44	0.8609	4.191	11.05	25.52	0.1441	0.3227	0.9139	2.986	0.9511	0.3611
65	46.28	1.66	5.739	2.759	1.643	2.347	29.46	0.1232	0.3866	1.406	4.63	1.646	0.427
	19.22	8.092	25.16	0.9097	5.096	13.33	23.66	0.1674	0.1855	0.6264	1.972	0.6616	0.1625
66	41.12	3.613	9.949	1.108	2.398	4.592	28.3	0.07592	0.4343	1.346	4.255	1.36	0.3468
	28.81	6.608	19.37	0.6844	3.036	8.457	26.12	0.137	0.3475	1.029	3.346	0.991	0.2418
67	43.71	2.791	8.044	1.121	2.227	3.706	28.83	0.07502	0.431	1.374	4.56	1.45	0.4299
	23.55	6.876	23.92	0.4661	3.379	9.76	25.05	0.1194	0.2654	0.8817	2.896	0.8702	0.2416
68	38.37	3.676	11.66	1.402	2.468	4.787	28.21	0.08831	0.3465	1.378	4.528	1.401	0.4538
	23.48	7.673	24.05	0.6794	3.578	10.1	24.8	0.122	0.1957	0.7086	2.641	0.832	0.2433
69	36.96	3.963	11.46	1.751	3.261	5.789	27.86	0.0993	0.3237	1.244	4.505	1.366	0.4112
	14.59	7.901	33.67	0.7015	3.567	10	23.95	0.177	0.1655	0.7296	2.795	0.6349	0.2037
70	32.34	3.797	12.1	3.244	3.576	6.042	28.08		0.3334	1.413	5.395	2.039	0.2031
	20.5	5.521	22.79	1.801	3.478	8.137	26.06	0.2789	0.2345	1.207	4.669	1.422	0.1455
71	42.11	3.082	9.484	1.587	2.435	4.455	28.08	0.1072	0.3086	1.221	3.987	1.632	0.4385
	19.56	7.183	28.26	0.6083	3.379	10.03	24.81	0.1384	0.1706	0.972	3.039	0.7857	0.223
72	48.88	1.422	4.136	2.87	1.586	1.937	29.37	0.1344	0.2894	1.275	4.605	1.682	0.541
	27.61	5.999	17.28	1.498	4.662	10.14	25.89	0.07192	0.1624	0.8461	3.729	0.982	0.1695
73	45.89	2.652	6.816	1.446	2.071	3.616	28.66	0.1169	0.298	1.216	4.171	1.308	0.4964
	23.06	7.773	20.78	0.6694	4.46	11.88	25.16	0.1219	0.159	0.7607	3.365	0.7071	0.1544
74	38.08	3.088	7.873	2.414	2.992	4.462	29.2	0.1416	0.3055	1.577	5.584	1.619	0.851
	16.03	8.396	30.18	0.8907	4.045	10.9	23.96	0.1748	0.1657	0.5764	2.751	0.7389	0.2104
75	41.37	3.498	10.07	1.742	2.71	4.903	27.68	0.1333	0.2664	0.9456	3.734	1.222	0.5233
	13.91	8.769	35.62	0.6355	3.403	9.918	23.32	0.1883	0.1274	0.5198	2.12	0.4618	0.2268
76	36.56	4.284	13.7	2.501	3.763	8.179	25.98	0.1237	0.1027	0.5582	2.078	0.5882	0.3314
	18.53	8.54	26.64	1.058	4.853	14.71	22.84	0.1535	0.0498	0.3153	1.153	0.3132	0.1626
77	31.78	5.84	14.47	3.136	4.804	13.23	24.17	0.0992	0.03626	0.317	1.197	0.2604	0.1514
	17.51	7.624	25.93	1.496	6.213	15.83	22.71	0.1044	0.02854	0.2101	1.394	0.2156	0.05319

Tabelle 11.10: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“

Datum	Probe	Charge	SO Schwarz - Cu					KO Roh - Cu						KO-Staub											
			% Mittelwert					----- % -----						%											
			Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)											
Grenzwerte in Cu-Ende▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %											
2/2/2015	Cu vor Red.	84	74.96	8.87	5.97	5.14	2.25	0.5	94.5	3.35	0.49	0.7	0.073	18.61											
	Cu-Ende																								
	Cu vor Red.	85													74.78	8.28	6.39	5.44	2.15	1.12	93.29	3.7	0.38	0.83	0.102
	Cu-Ende																								
Cu vor Red.	86	77.01	5.37	6.37	6.02	2.15	0.5	94.37	3.06	0.61	0.96	0.08													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	87												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	0.5	94.43	3.49	0.35	0.67	0.088		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	88	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	0.34	89.16	7.3	0.65	2.01	0.078													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	89												77.01	5.37	6.37	6.02	2.15	0.5	94.25	3.55	0.39	0.75	0.088		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	90	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.26	93.8	3.36	0.37	0.66	0.087													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	91												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.4	93.16	3.71	0.39	0.78	0.084		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	92	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	2.04	92.77	3.63	0.29	0.74	0.087													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	93												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	0.96	93.64	3.58	0.55	0.77	0.076		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	94	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.47	94.04	3.05	0.28	0.62	0.086													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	95												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.71	94.32	2.61	0.4	0.4	0.086		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	96	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.86	93.79	2.95	0.38	0.48	0.085													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	97												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.58	94.4	2.71	0.32	0.47	0.088		
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	98	78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.76	94.19	2.72	0.31	0.49	0.091													
Cu-Ende																									
Cu vor Red.	99												78.20	5.67	4.50	5.43	1.84	1.52	94.08	3	0.34	0.54	0.088		
Cu-Ende																									

Tabelle 11.11: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“

Charge	KO Schlackenbild												
	----- % -----												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
84	42.09	3.464	11.02	1.416	1.418	3.039	28.48	0.192	0.1997	1.518	4.116	1.207	0.5902
	15.13	10.13	30.81	0.4575	3.419	11.33	22.98	0.1191	0.0818	0.547	1.605	0.434	0.1692
85	39.38	4.544	11.99	1.266	2.477	4.754	27.56	0.1926	0.2624	1.346	3.5	1.217	0.5097
	19.69	8.358	30.94	0.6472	3.124	8.589	24	0.1276	0.1227	0.6748	2.064	0.6385	0.2931
86	35.16	5.642	16.72	0.8138	2.65	5.963	26.47	0.1375	0.218	1.037	2.89	0.9571	0.3744
	23.42	8.023	26.24	0.5162	3.058	8.584	24.82	0.1229	0.1244	0.7358	2.634	0.6646	0.1956
87	38.13	4.568	12.31	1.026	2.496	5.136	27.72	0.09389	0.2768	1.266	3.963	1.418	0.3622
	17.82	8.478	31.38	0.5399	3.228	8.889	24.15	0.1555	0.1563	0.8391	2.425	0.7752	0.1987
88	44.36	3.122	7.384	1.48	2.149	3.635	28.61	0.1265	0.3337	1.271	4.201	1.621	0.3835
	14.78	9.876	33.02	0.5168	3.38	10.46	23.45	0.1655	0.1214	0.5332	2.096	0.5764	0.2002
89	42.29	3.956	9.487	1.507	2.285	4.448	27.77	0.1111	0.2451	1.089	3.483	1.753	0.3381
	12.95	9.799	35.56	0.5399	3.261	9.981	23.29	0.2367	0.1142	0.6258	2.038	0.5694	0.1773
90	31.54	5.868	15.62	2.163	3.171	7.836	26.26	0.2542	0.2538	1.056	3.089	1.419	0.3186
	16.57	8.687	32.34	0.985	3.076	9.481	23.78	0.1767	0.1308	0.6589	2.205	0.782	0.1935
91	33.89	4.959	12.83	2.351	3.521	7.309	27.02	0.1261	0.2099	1.156	3.863	1.299	0.258
	16.57	9.309	34.29	0.8231	3.895	11.06	23.51	0.1855	0.099	0.5506	2.671	0.5116	0.1742
92	30.15	5.093	14.46	2.776	4.188	8.299	26.73		0.2387	1.147	4.174	1.37	0.1749
	12.27	8.586	35.36	1.038	3.727	10.26	23.56	0.232	0.1091	0.654	2.681	0.6119	0.1375
93	35.89	4.11	10.73	3.195	3.5	6.79	27.25	0.1846	0.2638	1.008	3.924	1.723	0.2195
	11.88	8.882	34.27	0.9393	4.103	11.31	23.52	0.2543	0.1299	0.5554	2.721	0.6019	0.1471
94	32.5	4.4	12.1	3.769	4.073	7.616	26.94	0.2337	0.269	1.07	4.044	1.713	0.1551
	13.58	8.451	32.56	1.382	4.208	11.15	23.52	0.2405	0.1239	0.5807	2.529	0.7758	0.1295
95	24.27	6.266	17.34	4.003	4.504	11.11	25.33	0.429	0.1967	1.094	3.046	1.244	0.2202
	13.12	8.187	32.77	1.973	4.105	10.66	23.66	0.3229	0.1338	0.6026	2.74	0.7061	0.155
96	28.61	5.294	15.04	2.645	4.256	9.378	26.64		0.2249	1.299	4.238	1.173	0.1584
	9.878	8.803	36.82	3.942	0.9371	10.74	23.49	0.2183	0.1161	0.6487	2.976	0.4551	0.1486
97	27.83	5.656	15.66	2.749	4.509	9.669	26.18	0.1539	0.2664	1.03	3.851	1.177	0.1831
	10.02	8.674	38.19	0.9564	3.485	10.19	23.38	0.2293	0.1237	0.6172	2.745	0.4696	0.1377
98	35.25	4.201	11.79	3.244	4.006	7.61	26.77	0.1524	0.2646	0.839	3.716	0.8899	0.2294
	11.31	8.619	36.34	0.936	4.019	11.24	23.16	0.1798	0.1257	0.4292	2.499	0.3554	0.153
99	31.01	4.582	13.43	3.227	4.341	8.557	25.86	0.131	0.2412	0.7314	3.542	0.7696	0.1997
	11.2	8.535	35.74	1.045	4.004	10.86	23.53	0.2493	0.1488	0.4797	3.001	0.3384	0.1477

Tabelle 11.12: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“

		SO Schwarz - Cu					KO Roh - Cu					KO-Staub								
		% Mittelwert					----- % -----					%								
Datum	Probe	Charge	Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)						
Grenzwerte in Cu-Ende▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %						
2/6/2015	Cu vor Red.	100	77.91	4.21	5.71	6.77	2.19	1.48	93.57	3.29	0.39	0.77	0.061	27.96						
	Cu-Ende																			
	Cu vor Red.	101																		
	Cu-Ende																			
	Cu vor Red.	102																		
	Cu-Ende																			
Cu vor Red.	103																			
Cu-Ende																				
2/7/2015	Cu vor Red.	104	73.25	9.05	5.81	6.24	2.33	0.71	94.08	3.47	0.42	0.74	0.082	24.42						
	Cu-Ende																			
	Cu vor Red.	105																		
Cu-Ende																				
2/8/2015	Cu vor Red.	106	74.34	8.28	5.58	6.00	2.38	1.63	93.56	2.71	0.63	0.97	0.085	22.20						
	Cu-Ende																			
	Cu vor Red.	107																		
Cu-Ende																				
2/9/2015	Cu vor Red.	108	75.24	7.56	5.95	5.75	2.48	1.1	94.08	3	0.33	1.01	0.036	22.34						
	Cu-Ende																			
	Cu vor Red.	109																		
Cu-Ende																				

Tabelle 11.13: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob“

		KO Schlackenbild												
		----- % -----												
Charge		Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
100		24.54	5.523	17.31	4.347	4.318	10.28	25.7		0.3137	1.009	3.822	0.6767	0.3803
		14.19	7.449	10.32	2.249	3.942	10.32	25.54		0.2053	1.159	4.913	0.4343	0.1795
101		28.5	4.979	15.48	3.071	4.367	9.396	26.49		0.2512	1.061	4.235	0.9091	0.2283
		15.1	7.589	27.52	1.503	4.352	10.95	25.29	0.233	0.1711	0.9431	4.607	0.5762	0.1834
102		30.97	4.486	13.28	2.475	3.664	7.521	27.62	0.147	0.3489	1.282	4.989	1.761	0.314
		17.89	7.617	17.89	1.301	3.622	9.895	25.26	0.1143	0.2206	0.8869	3.952	1.097	0.1957
103		35.26	4.413	13.52	1.41	3.025	6.917	27.12	0.1771	0.3037	0.953	3.861	1.396	0.3484
		16.62	8.047	31.58	0.6528	3.338	10.42	24.05	0.1487	0.1802	0.572	2.665	0.7117	0.2183
104		36.05	4.351	12.47	1.9	3.13	6.819	27.26	0.08372	0.3372	1.017	3.888	1.209	0.4688
		17.91	7.884	28.11	0.8374	3.556	10.21	25	0.1894	0.2366	0.8	3.642	0.6534	0.2245
105		43.25	3.074	9.113	0.7661	2.162	4.185	28.53	0.06845	0.4466	1.354	4.189	1.325	0.4002
		24.47	6.785	22.33	0.4445	3.275	9.087	26.11	0.09419	0.2844	1.053	4.021	0.8009	0.2995
106		48.48	2.609	7.562	0.8528	1.438	2.875	28.52	0.0663	0.3491	1.166	3.478	1.116	0.4338
		22.26	7.888	23.68	0.4416	4.003	10.91	24.99	0.0894	0.1831	0.794	3.03	0.6042	0.298
107		43.02	3.449	8.826	0.9028	2.288	4.471	28.34	0.06661	0.3556	1.29	4.067	1.332	0.3826
		20.69	7.22	26.31	0.4363	3.114	9.014	24.73	0.08633	0.1842	0.8269	3.062	0.6838	0.2503
108		47.83	2.425	6.643	1.685	1.583	2.768	28.65	0.08945	0.2916	1.226	3.751	1.426	0.5035
		22.41	7.874	23.03	0.8364	4.119	11.07	24.86	0.113	0.147	0.7038	3.029	0.7287	0.236
109		38.84	3.634	9.45	2.635	3.121	5.492	27.83	0.1229	0.297	1.173	4.213	1.341	0.4581
		19.86	7.753	24.05	1.219	4.243	11.21	24.68	0.1467	0.1489	0.7071	3.268	0.7684	0.1516

Tabelle 11.14: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“

		SO Schwarz - Cu					KO Roh - Cu						KO-Staub						
		% Mittelwert					----- % -----						%						
Datum	Probe	Charge	Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)					
Grenzwerte in Cu-Ende▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %					
2/10/2015	Cu vor Red.	110	77.55	4.56	6.32	6.28	2.29							24.20					
	Cu-Ende							0.71	93.66	3.66	0.38	0.98	0.104						
	Cu vor Red.	111																	
	Cu-Ende							0.54	93.29	4.16	0.44	0.99	0.1						
	Cu vor Red.	112																	
	Cu-Ende							0.99	93.9	3.41	0.34	0.74	0.102						
Cu vor Red.	113																		
Cu-Ende		1.06	91.39	5.3	0.36	1.31	0.104												
2/11/2015	Cu vor Red.	114	77.62	4.58	6.51	6.09	2.28							23.11					
	Cu-Ende							0.88	94.85	2.84	0.36	0.47	0.098						
	Cu vor Red.	115																	
	Cu-Ende							0.49	92.4	4.97	0.36	1.18	0.098						
	Cu vor Red.	116																	
	Cu-Ende							0.63	94.61	3.03	0.51	0.59	0.098						
Cu vor Red.	117																		
Cu-Ende		0.82	93.1	4.12	0.41	0.95	0.099												
2/12/2015	Cu vor Red.	118	77.01	5.01	6.55	6.27	2.19							25.73					
	Cu-Ende							1.2	93.41	3.63	0.35	0.82	0.09						
	Cu vor Red.	119																	
	Cu-Ende							0.96	93.88	3.46	0.35	0.76	0.09						
	Cu vor Red.	120																	
	Cu-Ende							1.55	92.77	3.8	0.42	0.9	0.081						
Cu vor Red.	121																		
Cu-Ende		1.71	93.25	3.36	0.39	0.76	0.08												
2/13/2015	Cu vor Red.	122	73.09	8.82	6.93	6.30	2.02							23.57					
	Cu-Ende							0.5	94.77	3.31	0.27	0.61	0.083						
	Cu vor Red.	123																	
	Cu-Ende							0.24	94.58	3.43	0.45	0.73	0.073						
	Cu vor Red.	124																	
	Cu-Ende							0.6	96.58	1.69	0.39	0.18	0.089						
Cu vor Red.	125																		
Cu-Ende		0.69	95.09	2.76	0.4	0.48	0.094												

Tabelle 11.15: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“

Charge	KO Schlackenbild												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
110	26.66	5.138	12.93	5.06	4.926	9.972	26.46	0.1893	0.2085	0.9248	4.554	1.579	0.3185
	14.92	7.509	26.47	2.417	4.46	10.56	25.44		0.142	0.987	4.836	0.984	0.1148
111	31.37	5.288	13.43	3.429	3.926	8.855	26.28	0.1894	0.1979	0.8532	3.483	1.396	0.2355
	14.93	8.668	29.57	1.705	422	11.29	24.05		0.1004	0.5745	3.116	0.7646	0.1318
112	31.48	4.027	10.37	2.344	2.951	6.249	29.53	0.1289	0.2671	2.106	6.958	1.837	0.2561
	12.68	8.825	33.61	0.8948	3.231	10.2	24.27	0.1985	0.1159	0.7608	3.381	0.8195	0.1699
113	26.82	5.762	17.6	2.254	3.519	8.195	26.88	0.1224	0.1715	1.27	4.68	1.329	0.2302
	13.48	9.049	28.35	1.119	4.531	12.77	24.32	0.1807	0.1031	0.8249	3.529	0.6996	0.1544
114													
115	28.9	4.343	10.48	4.094	4.106	6.588	28.97		0.31	1.497	7.194	1.876	0.2845
	19.05	7.692	25.53	1.828	3.578	9.324	25.42	0.2715	0.1291	0.8239	4.128	1.052	0.1293
116	28.45	4.778	12.03	3.995	4.127	7.209	28.13	0.1946	0.2766	1.325	6.149	1.876	0.2845
	19.05	8.245	27.83	1.557	3.458	9.984	24.58	0.2383	0.1204	0.6959	3.127	0.983	0.1715
117	27.18	5.057	12.96	4.051	4.636	7.955	27.83		0.2659	1.185	6.218	1.283	0.2562
	15.08	8.049	29.7	1.244	3.101	9.038	25.7	0.2538	0.1154	1.395	4.679	0.5776	0.1587
118	27.13	5.132	13.5	3.798	4.049	7.458	28.01		0.303	1.258	6.288	1.542	0.2708
	19.52	7.741	25.05	1.959	3.454	9.499	25.46	0.2428	0.176	0.7621	4.113	0.982	0.1698
119	32.99	4.279	10.81	3.036	3.485	6.502	28.22	0.1566	0.2856	1.163	5.616	2.014	0.2473
	21.84	7.927	23.16	1.473	3.307	9.902	25.4	0.1845	0.1493	0.7461	3.617	1.204	0.1822
120													
121													
122	32.43	4.671	12.13	2.271	3.217	6.54	28.23	0.1039	0.3048	1.183	5.673	1.651	0.2923
	17.66	7.588	29.42	0.983	2.653	8.475	25.57	0.1411	0.1665	1.036	4.211	0.9027	0.1875
123	39.93	3.592	9.212	1.813	2.918	5.124	28.5	0.04854	0.2537	1.013	5.147	1.038	0.3558
	19.1	8.869	27.52	0.6743	3.088	11.02	24.55	0.1335	0.1442	0.6809	2.864	0.4205	0.2181
124													
125	36.83	4.815	12.04	1.359	2.577	5.873	27.81	0.05777	0.2575	1.081	4.378	1.405	0.29
	24.43	8.117	20.54	0.6175	2.994	10.26	25.93	0.1177	0.1712	1.07	3.62	0.834	0.2614

Tabelle 11.16: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. und 2. Phase“

Datum	Probe	Charge	SO Schwarz - Cu				KO Roh - Cu					KO-Staub		
			% Mittelwert				----- % -----					%		
			Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)
Grenzwerte in Cu-Ende▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %
2/18/2015	Cu vor Red.	137	74.43	7.13	6.74	6.78	2.04	0.37	93.96	3.85	0.44	0.85	0.058	25.74
	Cu-Ende	138						0.37	93.31	4.27	0.45	1.06	0.058	
	Cu vor Red.	139						0.31	92.41	4.5	0.46	1.8	0.06	
	Cu-Ende	140						0.26	92.3	4.59	0.49	1.84	0.059	
	Cu vor Red.	141						0.23	95.88	2.47	0.48	0.34	0.132	
2/19/2015	Cu-Ende	142	75.12	6.49	6.56	6.77	2.05	0.27	95.23	2.95	0.46	0.52	0.129	25.15
	Cu vor Red.	143						0.33	91.78	5.06	0.49	1.7	0.155	
	Cu-Ende	144						1.38	93.75	3.06	0.56	0.5	0.116	
2/20/2015	Cu vor Red.	145	76.84	4.89	6.56	6.31	2.02	1.25	93.25	3.57	0.55	0.63	0.116	25.23
	Cu-Ende	146						0.84	93.58	3.74	0.43	0.83	0.1	
	Cu vor Red.													

Tabelle 11.17: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. und 2. Phase“

Charge	KO Schlackenbild												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
137													
138	49.89	1.527	4.119	2.169	1.267	1.82	29.42	0.1238	0.3497	1.176	4.475	1.663	0.5592
	19.87	8.764	25.43	0.7216	4.04	11.57	24.38	0.1298	0.1463	0.5342	2.811	0.57	0.2353
139	42.12	2.395	5.804	2.278	2.619	3.509	29.82	0.1326	0.3432	1.305	6.376	1.578	0.3804
	21.7	7.754	22.07	0.8942	3.496	10.22	25.66	0.1758	0.174	0.7767	4.2	0.7346	0.2473
140	36.83	3.04	7.797	2.862	3.109	4.48	29.64	0.1511	0.2994	1.424	6.865	1.728	0.3426
	21.09	7.973	22.28	1.225	3.853	10.83	25.6	0.19	0.1576	0.7029	4.187	0.866	0.2058
141													
142	40.18	3.522	7.728	2.506	2.985	4.858	28.69	0.1087	0.2606	1.018		1.33	0.3536
	20.24	8.424	23.67	1.013	3.968	11.44	25.09	0.143	0.1267	0.5	3.807	0.5791	0.1877
143	31.75	4.747	11.67	3.405	4.061	7.099	27.86	0.1641	0.1943	0.938	5.747	1.114	0.2248
	17.85	8.842	24.58	1.408	4.146	12.16	24.85	0.2317	0.1589	0.5123	3.825	0.5717	0.1695
144													
145	33.05	4.062	9.615	3.7	4.691	5.895	28.38	0.148	0.2149	1.143	6.249	1.392	0.2725
	18.54	8.714	23.21	1.318	4.979	12.26	24.82	0.1825	0.109	0.6322	3.754	0.6192	0.161
146	34.2	3.649	8.723	3.847	4.661	5.43	28.54	0.1688	0.2703	1.104	6.287	1.593	0.2833
	21.08	7.724	20.6	1.699	5.032	10.85	25.63	0.09255	0.1297	0.7164	4.511	0.8308	0.1337

Tabelle 11.18: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“

Datum	Probe	Charge	SO Schwarz - Cu				KO Roh - Cu					KO-Staub									
			Cu	Fe	Ni	Sn	Zn	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)							
Grenzwerte in Cu-Ende ▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		Soll > 21 %							
3/10/2015	Cu vor Red.	179	78.54	4.52	5.39	5.64	2.58							18.37							
	Cu-Ende							0.7	92.7	4.24	0.72	0.99	0.189								
	Cu vor Red.	180																			
	Cu-Ende							0.42	92.12	4.52	0.73	1.56	0.18								
	Cu vor Red.	181																			
	Cu-Ende							0.4	94.96	2.89	0.58	0.55	0.17								
Cu vor Red.	182																				
Cu-Ende		0.54	94.36	3.13	0.62	0.73	0.158														
3/11/2015	Cu vor Red.	183	77.90	4.56	5.84	5.87	2.67							14.31							
	Cu-Ende							0.29	93.83	3.9	0.56	0.83	0.148								
	Cu vor Red.	184																			
	Cu-Ende							0.32	93.77	3.76	0.67	0.9	0.136								
	Cu vor Red.	185																			
	Cu-Ende							0.66	94.94	2.74	0.61	0.48	0.129								
Cu vor Red.	186																				
Cu-Ende		0.57	94.3	3.4	0.37	0.76	0.13														
3/12/2015	Cu vor Red.	187	78.06	4.69	5.64	5.57	2.97							19.24							
	Cu-Ende							0.75	93.32	3.86	0.52	0.96	0.111								
	Cu vor Red.	188																			
	Cu-Ende							0.66	93.23	4.12	0.34	1.02	0.228								
Cu vor Red.	189																				
Cu-Ende		0.59	94.5	3.23	0.48	0.62	0.111														
3/13/2015	Cu vor Red.	190	76.56	5.54	5.80	5.94	2.97							20.94							
	Cu-Ende							0.25	93.42	4.11	0.57	1.09	0.094								
	Cu vor Red.	191																			
	Cu-Ende							0.38	92.12	5	0.67	1.31	0.086								
	Cu vor Red.	192																			
	Cu-Ende							0.36	94.54	3.33	0.56	0.68	0.091								
Cu vor Red.	193																				
Cu-Ende		0.24	96.58	1.81	0.62	0.22	0.099														

Tabelle 11.19: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“

Charge	KO Schlackenbild												
	----- % -----												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
179													
180	39.54	2.268	6.408	4.777	3.833	3.836	29.04		0.2554	1.102	6.168	1.233	0.3119
	20.66	7.219	21.68	1.751	5.851	11.72	24.9	0.2381	0.1051	0.5593	3.861	0.5302	0.1127
181	33.05	3.839	11.01	4.404	5.208	7.14	27.16	0.1932	0.2011	0.8004	4.969	1.029	0.1887
	17.52	7.452	28.55	1.559	4.58	10.93	23.99	0.2227	0.09034	0.568	2.728	0.992	0.1705
182	31.85	3.675	10.67	4.949	4.951	6.761	27.51		0.2335	0.9538	5.419	1.427	0.2147
	20.21	7.036	24.3	2.076	4.606	10.55	24.7	0.2962	0.1193	0.6258	3.24	1.373	0.1455
183													
184	36.08	3.861	10.32	3.79	4.419	6.236	27.31	0.1464	0.1725	0.6834	4.634	1.038	0.2783
	17.42	8.528	27.1	1.246	4.114	11.8	23.87	0.2237	0.08432	0.4283	2.338	2.139	0.1571
185	31.83	4.051	10.87	4.593	4.756	6.931	27.56		0.2462	0.9191	5.456	1.416	0.2099
	14.92	8.254	28.43	1.644	4.27	11.68	23.73	0.2339	0.1047	0.4788	2.565	2.37	0.1009
186	31.43	3.883	10.68	4.468	4.307	6.377	28.14		0.3573	1.263	5.91	1.603	0.233
	18.39	6.995	28.39	1.825	3.699	8.523	25.14	0.336	0.1709	0.7191	3.974	0.8184	0.1855
187													
188	36.9	3.079	8.686	5.658	3.505	4.676	28.3		0.2963	0.8936	5.579	1.076	0.2507
	16.75	8.494	27.79	1.558	3.843	11.56	23.87	0.2622	0.1165	0.4731	2.295	2.117	0.175
189	35.41	3.596	10.24	3.763	3.85	5.867	27.94		0.2916	1.012	5.131	1.399	0.2425
	16.69	8.518	30.75	0.9071	3.026	10.52	23.9	0.1868	0.1298	0.5191	1.989	1.763	0.1761
190													
191	41.8	2.133	6.308	3.116	2.375	2.929	30.46		0.263	0.8097	4.752	1.079	0.6658
	17.54	8.257	27.59	0.8243	3.699	11.71	24.16	0.08814	0.1203	0.3869	2.043	2.317	0.2743
192	33.91	3.579	9.928	4.285	4.068	6.345	27.81	0.1685	0.2807	0.9556	5.167	1.897	0.2942
	17.14	7.893	27.65	1.411	3.524	10.71	24.47	0.2119	0.1153	0.7833	2.8	2.354	0.19
193	30.67	4.485	12.91	3.767	4.528	8.052	26.92	0.1866	0.2099	0.8406	4.392	1.549	0.2728
	16.07	7.98	28.86	1.342	3.892	11.65	23.92	0.2367	0.0993	0.4796	2.264	2.141	0.176

Tabelle 11.20: Probenwerte von Schwarz- und Konverterkupfer für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“

Datum	Probe	Charge	SO Schwarz - Cu				KO Roh - Cu					KO-Staub		
			% Mittelwert				----- % -----					%		
Grenzwerte in Cu-Ende ▶			0.75	< 6%	0.03	0.05	0.03	Leco O <sub>2</sub>	Cu	Ni	Pb	Sn	Ag	Sn (Oxid)
3/17/2015	Cu vor Red.	200	74.03	7.20	6.55	7.22	1.79	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		17.72
	Cu-Ende							0.76	93.96	3.22	0.6	0.82	0.169	
	Cu vor Red.	201						0.45	95.29	2.87	0.42	0.52	0.034	
	Cu-Ende							0.4	94.83	3.27	0.3	0.76	0.038	
	Cu vor Red.	202						0.53	95.5	2.65	0.44	0.43	0.038	
	Cu-Ende							0.59	93.04	4.27	0.66	0.97	0.036	
3/18/2015	Cu vor Red.	204	76.66	5.39	6.01	7.34	1.62	< 1%	93-95%	< 5%	< 2%	< 1%		30.31
	Cu-Ende							0.46	95.3	2.89	0.38	0.53	0.04	
	Cu vor Red.	205						0.4	94.18	3.66	0.34	0.96	0.041	
	Cu-Ende							0.4	91.88	4.62	0.68	1.85	0.079	
	Cu vor Red.	206						0.4	91.88	4.62	0.68	1.85	0.079	
	Cu-Ende							0.4	91.88	4.62	0.68	1.85	0.079	

Tabelle 11.21: Probenwerte der Schlacken für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“

Charge	KO Schlackenbild												
	----- % -----												
	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr
200	36.45	4.336	10.43	2.09	4.344	7.516	27.15	0.1393	0.2445	1.14	3.935	0.7474	0.4253
	16.17	9.034	30.09	0.8175	4.394	11.92	23.4	0.1803	0.1007	0.5899	2.043	0.3499	0.1811
201	46.76	2.634	6.352	1.291	2.537	3.713	28.71	0.1891	0.3066	1.08	4.377	0.5625	0.5875
	18.12	8.741	30.42	0.4353	3.554	10.97	23.88		0.1403	0.4338	2.431	0.2035	0.2699
202	41.21	2.804	7.259	1.787	3.257	4.238	29.17	0.1169	0.368	1.437	5.695	1.013	0.4911
	18.04	7.332	31.22	0.5802	3.322	8.938	24.71	0.1277	0.1529	0.7199	3.402	0.4041	0.2313
203	32.18	4.806	13.82	2.304	5.712	10.36	25.65	0.1069	0.112	0.4258	3.391	0.2389	0.2529
	10.69	8.62	38.02	0.5476	4.124	11.5	22.88		0.1448	0.4136	2.287	0.1173	0.1984
204	26.29	5.972	16.87	2.515	5.799	12.94	24.69	0.1103	0.17	0.7069	2.589	0.4304	0.2019
	12.58	9.006	34.6	1.022	4.372	13.05	22.51		0.1001	0.4681	1.438	0.2379	0.1894
205	37.58	3.617	9.553	2.055	4.349	7.068	27.79	0.1042	0.2513	0.999	4.804	0.5224	0.3598
	13.39	7.769	34.12	0.5869	3.397	10.01	23.57		0.1469	0.6012	2.809	0.192	0.2687
206	36.23	3.863	9.4	2	3.965	6.034	28.61	0.1114	0.3611	1.352	5.637	0.7647	0.4595
	16.9	7.662	28.89	0.6937	3.323	9.443	24.91	0.1628	0.1539	0.6352	3.375	0.3324	0.3327
207	keine Probe genommen												

Die durch das OPC erfassten Daten sind in den nächsten Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 11.22: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit“

Datum	Chargen Nr.	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10% bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
1/18/2015	50	4:50	5:45	7:15	0:55	1:20	/	0:28	35.7	4.6
	51	9:00	9:45	11:00	0:45	1:05	0:34	0:13	14.7	0.5
1/19/2015	52	5:00	5:45	7:15	0:45	1:20	0:32	0:24	35.3	9.2
	53	9:20	10:05	11:30	0:45	1:15	0:27	0:13	25.6	6
1/20/2015	54	4:00	4:50	6:19	0:50	1:19				
	55	8:15	9:01	10:30	0:46	1:19	0:30	0:15	28.5	8.1
	56	13:05	13:45	15:22	0:40	1:27	0:25	0:24	13.6	6.9
1/21/2015	57	16:06	16:52	18:19	0:46	1:17	0:29		17.4	3.6
	58	4:01	4:47	5:58	0:46	1:01	0:33	0:10	12.9	8.1
	59	8:30	9:18	10:42	0:48	1:14	0:32	0:18	25.5	9.4
1/22/2015	60	12:50	13:45	15:11	0:55	1:16	0:35	0:28	17.3	6.7
	61	16:01	16:45	18:20	0:44	1:25	0:32	0:15	26.8	4
	62	4:03	4:51	6:03	0:48	1:02				
1/23/2015	63	8:50	9:36	10:51	0:46	1:05	0:28	0:15	33.5	4.4
	64	13:20	14:05	15:41	0:45	1:26	0:27	0:15	32.3	15.2
	65	16:27	17:14	18:51	0:47	1:27	0:49	0:12	44.1	8
1/24/2015	66	4:03	4:50	6:05	0:47	1:05	0:44	0:09	21.1	15
	67	8:32	9:17	10:33	0:45	1:06	0:31	0:11	25.6	11.9
	68	12:40	13:22	14:38	0:42	1:06		0:18	30.4	15
1/25/2015	69	15:32	16:15	17:42	0:43	1:17	0:28	0:17	38.2	17.1
	70	5:01	5:45	7:18	0:44	1:23	0:39	0:07	58	24.3
	71	9:13	9:58	11:20	0:45	1:12	0:31	0:17	19.2	11.4
1/26/2015	72	5:05	5:50	7:31	0:45	1:31				
	73	9:16	10:00	11:27	0:44	1:17				
1/27/2015	74	4:00	4:44	6:18	0:44	1:24				
	75	8:00	8:41	10:15	0:41	1:24				
	76	12:50	13:36	14:55	0:46	1:09		0:11	41.2	21
	77	15:33	16:33	17:41	1:00	0:58		0:05	54.9	23.6

Tabelle 11.23: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 2. Phase“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
2/2/2015	84	5:04	5:51	7:25	0:47	1:24				
	85	9:32	10:25	11:45	0:53	1:10	0:16	0:18	22.2	11.1
2/3/2015	86	4:04	4:58	6:12	0:54	1:04	0:39	0:12	33	14.1
	87	7:50	8:35	10:12	0:45	1:27	0:21	0:16	29.3	2.7
	88	12:55	13:41	15:11	0:46	1:20	0:26	0:16	34.5	4.1
	89	16:04	16:49	18:10	0:45	1:11	0:24	0:18	37.5	6.7
2/4/2015	90	4:00	4:44	5:53	0:44	0:59	0:38	0:15	21.9	7.5
	91	7:46	8:30	9:53	0:44	1:13	0:31	0:13	14.2	4.5
	92	10:56	11:41	13:02	0:45	1:11				
	93	13:46	14:25	15:46	0:39	1:11				
	94	16:26	17:05	18:25	0:39	1:10	0:15	0:17	18.3	5.8
2/5/2015	95	4:00	4:43	5:55	0:43	1:02	0:39	0:11	10.8	14.9
	96	7:42	8:25	9:40	0:43	1:05	0:35	0:15	15.2	8.7
	97	10:50	11:36	12:54	0:46	1:08	0:29	0:17	3.2	6.1
	98	13:47	14:25	15:42	0:38	1:07	0:25	0:24	18.7	3.5
	99	16:25	17:05	18:20	0:40	1:05	0:21	0:11	12.2	5.4

Tabelle 11.24: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel und 80 kg grob“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
2/6/2015	100	4:02	4:44	5:58	0:42	1:04				
	101	8:40	9:23	10:31	0:43	0:58		0:06	56.8	20.1
	102	13:00	13:42	14:55	0:42	1:03	0:28	0:11	25.8	9.8
	103	16:08	16:53	18:07	0:45	1:04	0:33	0:12	23.5	6.6
2/7/2015	104	4:00	4:41	5:58	0:41	1:07				
	105	8:30	9:20	10:32	0:50	1:02				
2/8/2015	106	4:03	4:44	6:06	0:41	1:12				
	107	8:29	9:15	10:41	0:46	1:16				
2/9/2015	108	5:02	5:46	7:16	0:44	1:20				
	109	9:19	10:01	11:22	0:42	1:11	0:33	0:12	24.5	3.4
2/10/2015	110	4:02	4:44	6:00	0:42	1:06	0:23	0:18	42.5	7.7
	111	8:20	9:04	10:22	0:44	1:08	0:33	0:15	22.2	13
	112	13:00	13:44	15:16	0:44	1:22	0:34	0:16	15.1	6.2
	113	16:34	17:22	18:30	0:48	0:58	0:37	0:18	25.2	6.7

Tabelle 11.25: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
2/11/2015	114	4:05	4:51	6:08	0:46	1:07		0:11	27.5	1.4
	115	8:24	9:08	10:36	0:44	1:18	0:38	0:15	22.1	13.9
	116	12:50	13:34	14:50	0:44	1:06	0:18	0:04	37.2	1.7
	117	16:28	17:12	18:31	0:44	1:09	0:23	0:11	17.8	0.8
2/12/2015	118	4:02	4:47	6:00	0:45	1:03	0:28	0:09	11.9	1.4
	119	8:20	9:05	10:32	0:45	1:17	0:38	0:06	33.9	2.2
	120	12:58	13:42	15:04	0:44	1:12	0:34	0:29	24.4	8.3
	121	16:35	17:17	18:28	0:42	1:01	0:31	0:09	14.2	1.4
2/13/2015	122	4:05	4:50	6:16	0:45	1:16	0:32	0:57	18.2	0.4
	123	8:16	9:00	10:21	0:44	1:11	0:35	0:10	22.8	2.2
	124	12:54	13:33	15:10	0:39	1:27	0:31	0:31	13.1	2.5
	125	16:36	17:20	18:45	0:44	1:15	0:29	0:16	22.4	0.5

Tabelle 11.26: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und 2. Phase“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
2/18/2015	137	3:55	4:51	6:30	0:56	1:29	0:32		37.6	2.3
	138	8:31	9:08	10:45	0:37	1:27	0:15	0:24	13.5	0.6
	139	12:46	13:30	15:11	0:44	1:31		0:10	42.4	5.4
	140	16:10	16:55	18:43	0:45	1:38		0:09	20	0.8
2/19/2015	141	3:53	4:50	6:10	0:57	1:10				
	142	8:28	9:23	10:36	0:55	1:03				
	143	13:00	13:45	15:22	0:45	1:27	0:28	0:13	16.1	1
2/20/2015	144	3:58	4:56	6:16	0:58	1:10				
	145	8:26	9:11	10:37	0:45	1:16				
	146	13:14	14:00	15:23	0:46	1:13		0:34	16.5	0.6

Tabelle 11.27: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz in 1. Phase und Kalkstein in 2. Phase“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
3/10/2015	179	4:18	5:10	6:20	0:52	1:00		0:18	38	6.8
	180	7:51	8:36	9:57	0:45	1:11		0:12	24.7	1.2
	181	12:35	13:20	14:30	0:45	1:00	0:32	0:24	30.9	1.6
	182	16:16	17:00	18:05	0:44	0:55		0:13	26.9	1
3/11/2015	183	4:06	4:52	5:55	0:46	0:53	0:22	0:15	26	7.3
	184	8:36	9:15	10:29	0:39	1:04	0:27	0:28	21	1.3
	185	12:29	13:14	14:24	0:45	1:00	0:30	0:14	8.7	1.2
	186	16:17	17:02	18:14	0:45	1:02	0:22	0:22	26	2.6
3/12/2015	187	4:10	4:55	5:58	0:45	0:53		0:27	14.6	1
	188	8:26	9:07	10:40	0:41	1:23	0:23	0:25	18.1	1
	189	13:31	14:13	15:33	0:42	1:10	0:31	0:21	42.9	2.4
3/13/2015	190	4:19	5:17	6:20	0:58	0:53	0:40	0:16	27.3	7.5
	191	8:27	9:07	10:36	0:40	1:19	0:26	0:21	17.4	1.5
	192	12:31	13:15	14:31	0:44	1:06		0:12	26.5	1.6
	193	16:02	16:56	18:04	0:54	0:58		0:18	36.1	2

Tabelle 11.28: Blaszeit und OPC-Daten für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel“

Datum	Chargen Nr:	Blasen 1 Beginn [h:min]	Blasen 1 Ende [h:min]	Abstich [h:min]	Dauer 1 [h:min]	Dauer Abstich [h:min]	OPC (light) - Zeit 1. Peak bis Blasende [h:min:sec]	CN - Zeit in der 2. Blaszeit 1. Peak (ab 10%) bis Abstich [h:min:sec]	% SnO (Mittelwert) in der 2. Blaszeit	% CN-Radikale (Mittelwert) in der 2. Blaszeit
		WinCC				0:10		0:min:sec		
3/17/2015	200	4:04	4:56	6:16	0:52	1:10		0:34	26.8	4.2
	201	8:16	9:00	10:31	0:44	1:21	0:22	0:33	40.6	9
	202	12:28	13:10	14:45	0:42	1:25		0:28	28.6	2.3
	203	16:06	16:49	18:09	0:43	1:10	0:17			
3/18/2015	204	4:00	4:48	5:56	0:48	0:58				
	205	8:04	8:45	10:16	0:41	1:21		0:35	24.6	1.9
	206	12:57	13:40	15:02	0:43	1:12	0:24	0:35	29.9	3.7
	207	16:28	17:11	18:25	0:43	1:04	0:25	0:32	19.1	2.3

Die folgenden Kuchendiagramme zeigen die Veränderung der Sn-Verteilung auf die auftretenden Phasen durch die durchgeführten Versuchsreihen.

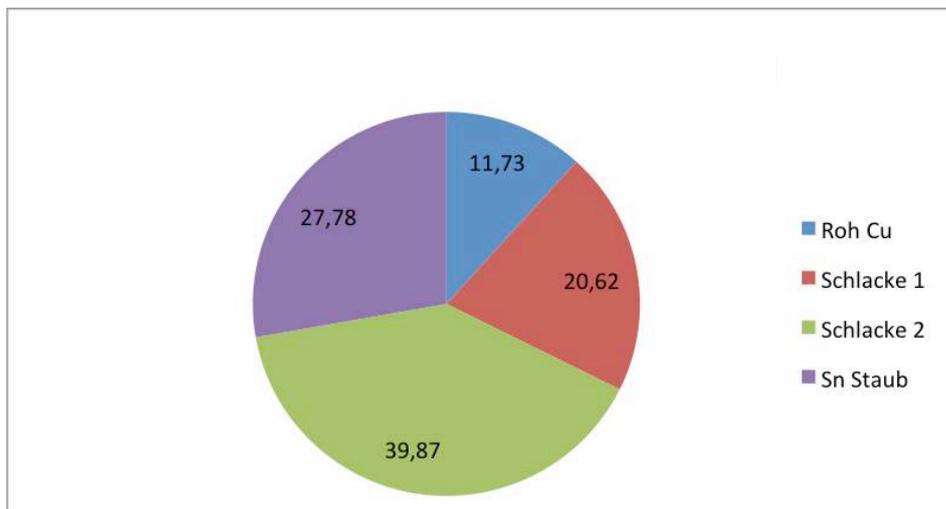


Abbildung 11.1: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit + Quarz in 2. Phase“

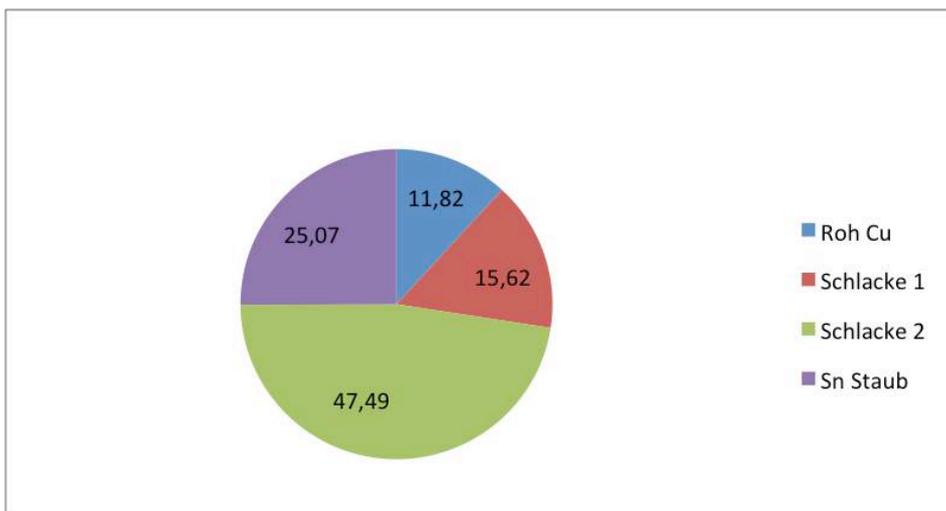


Abbildung 11.2: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Koksstückigkeit 80 kg fein, 80 kg mittel, 80 kg grob + Quarz in der 2. Phase“

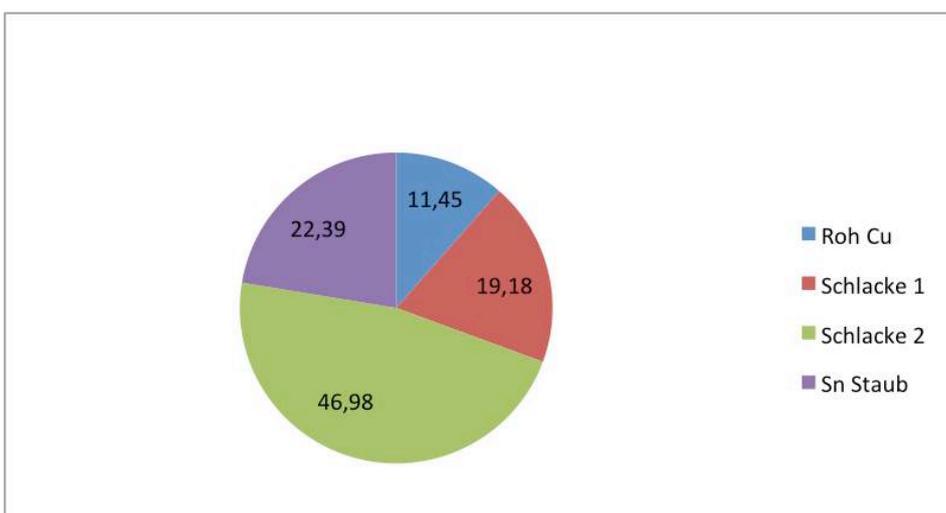


Abbildung 11.3: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Fe-Stanzmaterial und Schlackenbildner Quarz in der 2. Phase“

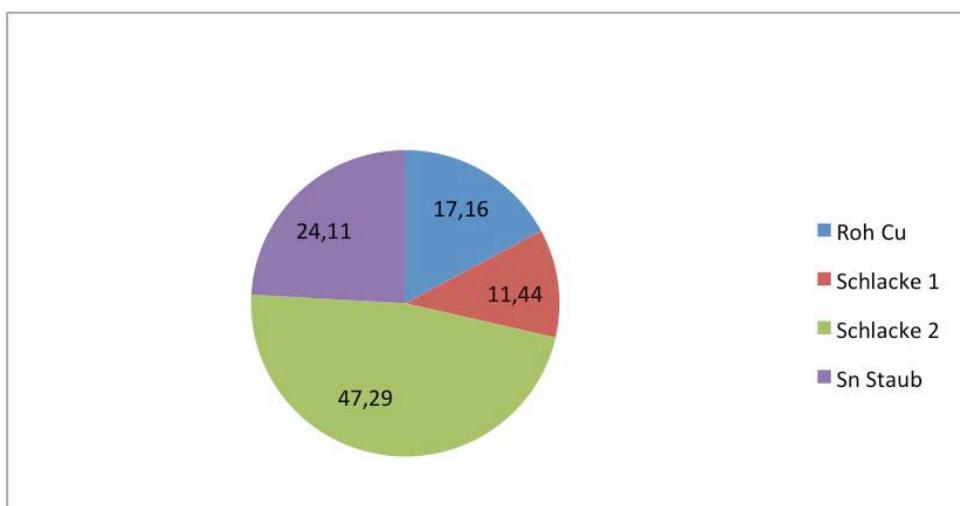


Abbildung 11.4: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Eisenstanzmaterial als Reduktionsmittel + Quarz in 1. und 2. Phase“

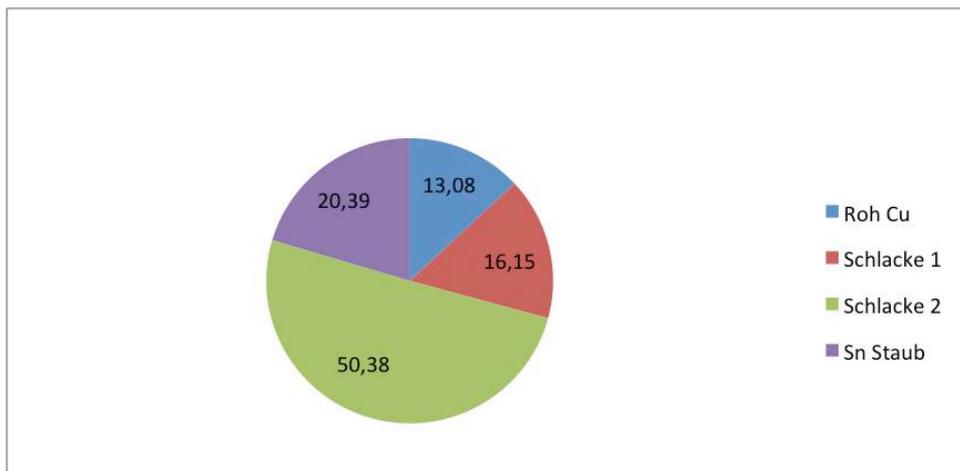


Abbildung 11.5: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Schlackenbildner Quarz 1. Phase und Kalkstein 2. Phase + Fe-Stanzmaterial und Koks“

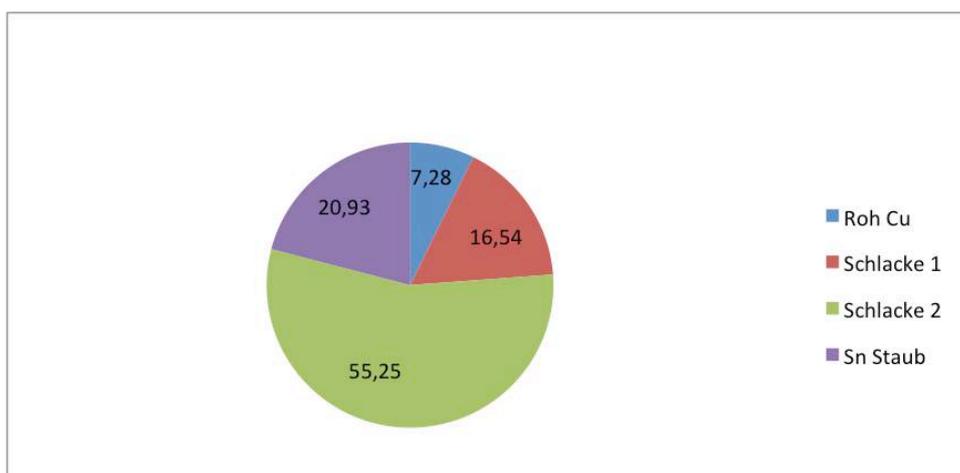


Abbildung 11.6: Sn-Verteilung auf die vier auftretenden Phasen für die Versuchsreihe „Gusseisenbriketts als Reduktionsmittel + Quarz in 1. und 2. Phase“

Die weiteren Kuchendiagramme fassen die durchschnittliche Verteilung von Cu, Pb und Zn auf die vier vorliegenden Phasen im Konverter zusammen.

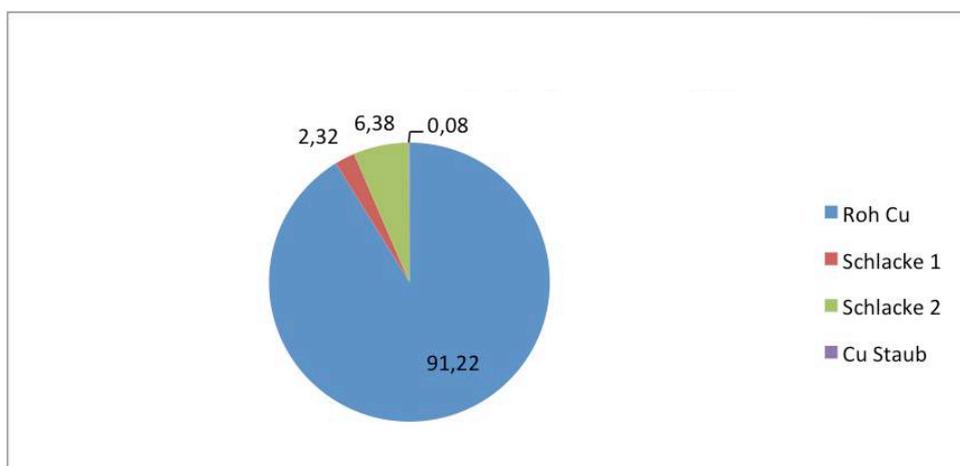


Abbildung 11.7: Cu-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen

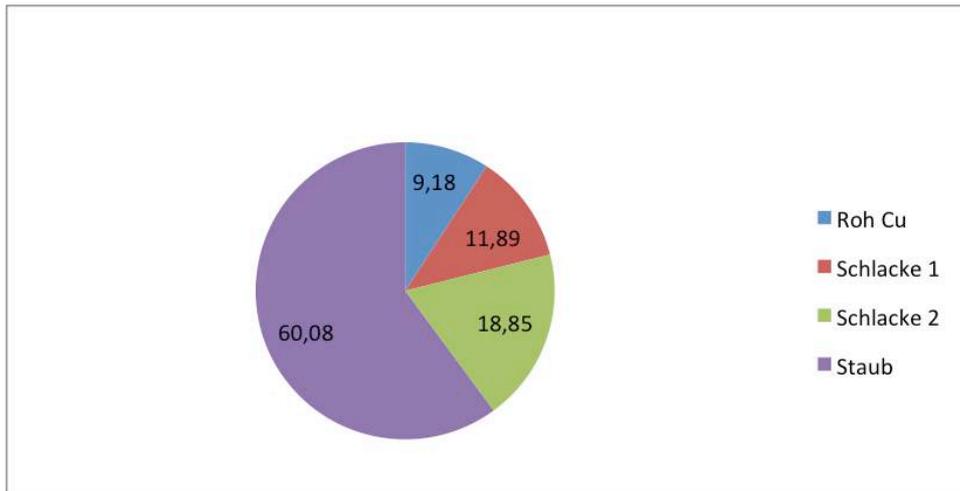


Abbildung 11.8: Pb-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen

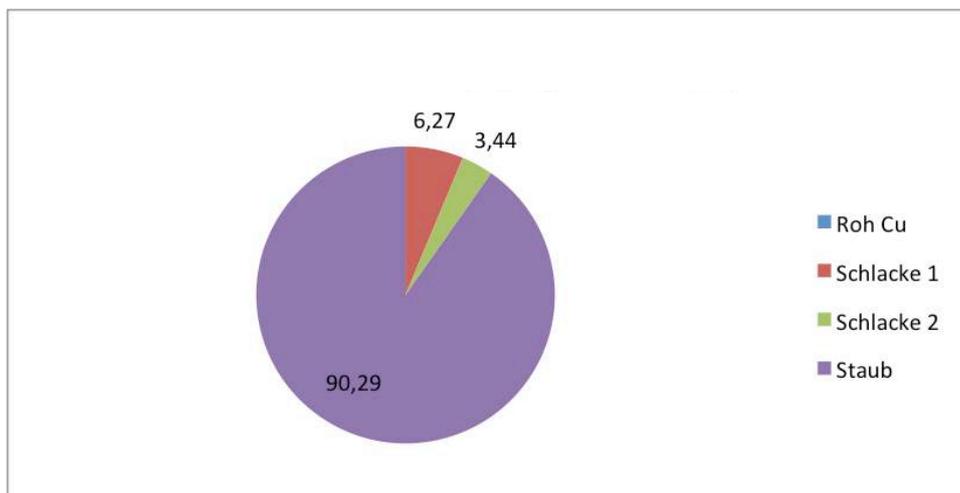


Abbildung 11.9: Zn-Verteilung in % auf die vier auftretenden Phasen

Die Abbildung 11.10 zeigt den vergrößerten OPC-Verlauf von verschiedenen Chargen.

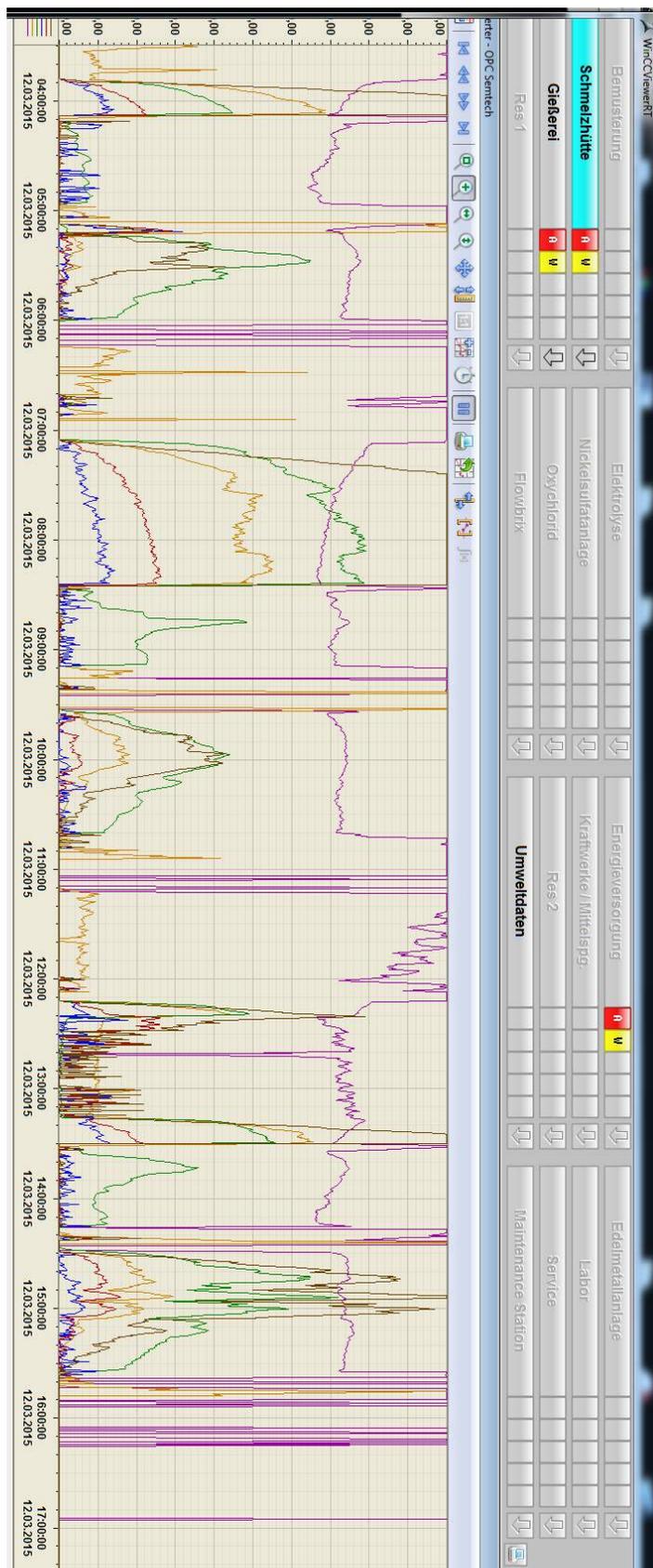


Abbildung 11.10: Aufgezeichneter OPC-Verlauf von mehreren Chargen

In dieser ist die Auswirkung eines zu starken Lichtsignals auf das SnO-Signal dargestellt

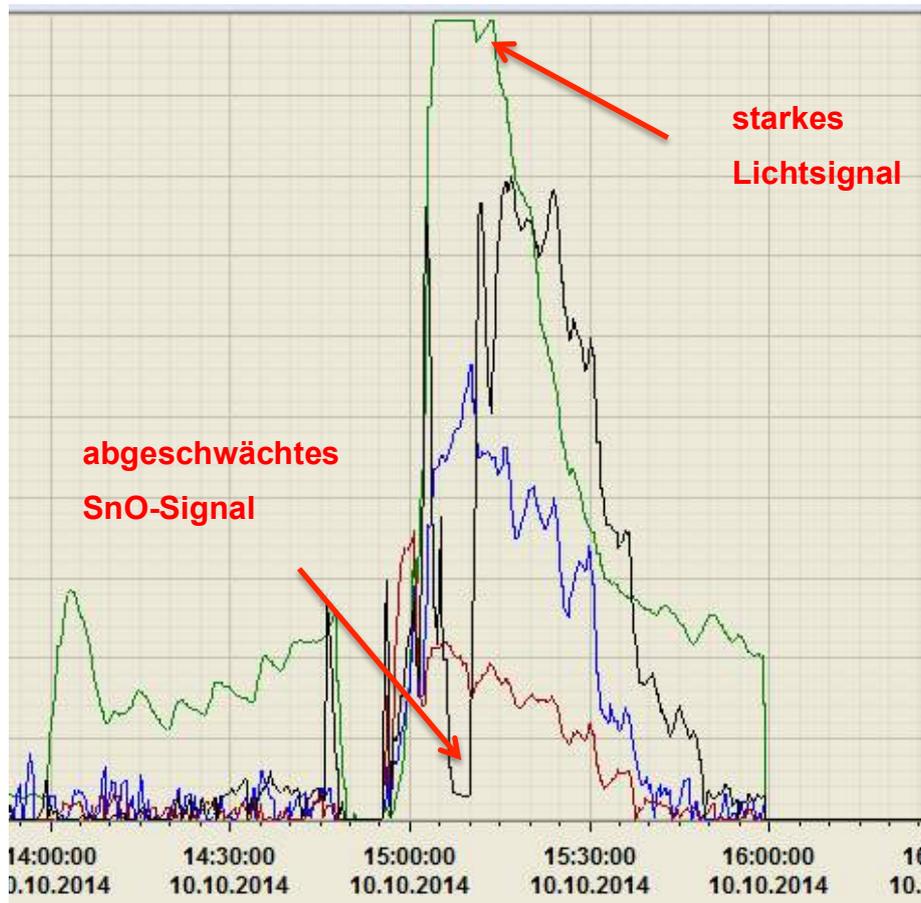


Abbildung 11.11: OPC-Verlauf mit geschwächtem SnO-Signal