

und alter Halden ermöglicht, die früher für unmöglich gehalten wurde, tritt deren Anwendung auf reiche, hauptsächlich metallische Zwischenprodukte der Kupferverhüttung, vor allem seit Einführung der elektrolytischen Raffinationsmethode, fast ganz in den Hintergrund; sie hatte früher als Methode der Trennung von Kupfer und Edelmetallen ihre Existenzberechtigung, ist jedoch heute nur noch auf einige Spezialfälle von untergeordneter Bedeutung beschränkt und verschwindet voraussichtlich mit der Zeit vollkommen; oder sie vermag sich nur noch im Zusammenhang mit der Gewinnung von Kupfervitriol zu halten, z. B. bei Verarbeitung von Spleißkupfer auf solchen und edelmetallhaltigen Schlamm, da hierbei in gewissem Sinne auch eine Bezahlung der zur Lösung des Kupfers erforderlichen großen Säuremenge erfolgt. Natürlich gehört strenggenommen auch die elektrolytische Raffination hierher, da ja hierbei ebenfalls eine Lösung des Kupfers dessen Ausfällung vorausgeht, indessen bestehen doch wieder so große Unterschiede zwischen diesem wichtigsten Raffinationsverfahren und den Methoden der Vitriolgewinnung aus met. Kupfer, daß es wohl berechtigt ist, beide in gesonderten Hauptabschnitten zu behandeln. Als solche kommen demnach in Betracht:

- I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.
- II. Die elektrolytische Kupferraffination.
- III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.

Sie zerfällt sinngemäß wieder in die beiden Unterabschnitte:

- A. Die Herstellung der Kupferlaugen (d. h. die Überführung des Kupfers in Lösung.
- B. Die Ausfällung des Kupfers aus der Lösung.

Beide Arbeiten erfordern eine genaue Kenntnis der dabei vor sich gehenden chemischen Reaktionen, wie ja überhaupt gerade dieser Teil der Metallurgie des Kupfers in der Hauptsache chemisch-technologischen Charakter besitzt und auch bezüglich vieler Methoden und Apparate unmerklich zur eigentlichen chemischen Technologie überführt. Das ist wohl mit ein Grund, weshalb er von den Hüttenleuten der alten Schule zum Teil ganz abgelehnt, zum Teil mit großem Mißtrauen betrachtet wurde und manchmal sogar heute noch wird.

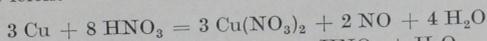
A. Die Herstellung der Kupferlaugen.

DIE CHEMISCHEN GRUNDLAGEN.

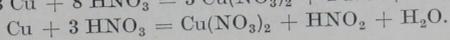
1. Kupfer.

Fast nur in Sauerstoff abgebenden Lösungsmitteln, in anderen in Anwesenheit von solchem löslich; außerdem in Alkalicyaniden:

In Salpetersäure leicht löslich nach der Gleichung:

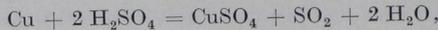


und



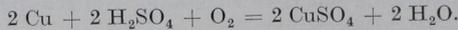
Daneben entsteht, je nach der Konzentration der Säure, N_2O_4 ; infolge der Giftigkeit und schweren Rückgewinnbarkeit der Stickoxyde, die auch beim Ausfällen des Kupfers, vor allem durch Elektrolyse, auftreten, nur sehr selten angewandt.

In konz. Schwefelsäure entsteht wasserlösliches $CuSO_4$:

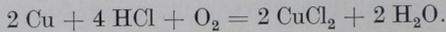


daneben bildet sich ein braunes Gemisch von Cu_2S und CuS .

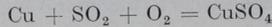
In verdünnter Schwefelsäure nur in Anwesenheit von O_2 löslich:



Gasförmige HCl wirkt in reinem Zustande nur in Gegenwart von O_2 , desgleichen konz. und verd. HCl -Lösung unter Bildung von wasserlöslichem $CuCl_2$:

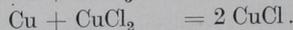
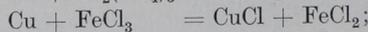
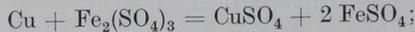


Schwefeldioxyd löst nur in Anwesenheit von O_2 und $CuSO_4$ -Lösung bei 100° nach der Gleichung:



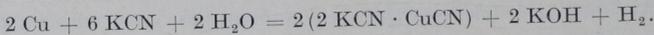
(Möglichkeit der Herstellung von Vitriol ohne H_2SO_4).

$Fe_2(SO_4)_3$ löst in saurer Lösung fein verteiltes Cu ziemlich leicht, desgleichen $FeCl_3$ und $CuCl_2$:



Hieraus erklärt sich die Schädlichkeit des bei der Laugung häufig entstehenden Ferrisulfats bei der elektrolytischen Ausfällung. $CuCl$ ist im Überschuß des Lösungsmittels löslich.

Alkalicyanidlösungen besitzen starkes Lösungsvermögen, wobei, vor allem wenn sie in konzentrierter Form angewandt werden, stürmisch H_2 entweicht; das erzeugte Doppelyanid ist in Wasser löslich:



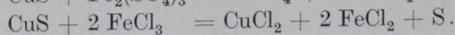
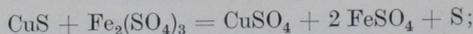
Ammonhydroxyd löst ebenfalls bei Luftzutritt oder in Gegenwart eines Oxydationsmittels, desgleichen Ammoniumcarbonat und -sulfat. Als Oxydationsmittel dient z. B. das durch Einleiten von Luft in Cupro-Ammoniumcarbonat enthaltende Laugen erzeugte Cupri-Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen der Lösungen entweicht NH_3 unter Ausfällung von $Cu(OH)_2$, das leicht weiter in CuO übergeht.

Andere Lösungsmittel kommen hier nicht in Betracht.

2. Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

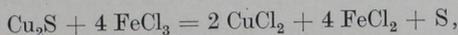
a) CuS , Kupfersulfid (Covellin, Kupferindig). Entsteht bei der Fällung von Kupferlaugen durch H_2S und verwittert noch leichter als andere Sulfide an feuchter Luft, vor allem in warmen Gegenden, zu $CuSO_4$.

In Säuren (außer HNO_3), Alkalihydroxyd und NH_4OH unlöslich. Löslich in Ferrisalz- und Alkalicyanidlösungen (in letzteren langsam unter Bildung von Komplexsalzen):

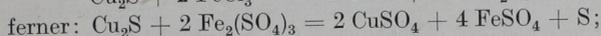
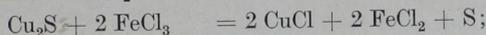


Durch gasförmiges Chlor nur langsam und in der Hitze, jedoch leichter als Cu_2S , angegriffen.

b) Cu_2S , Kupfersulfür (Kupferglanz). In konzentrierten heißen Säuren schwer löslich, in verdünnten sehr wenig, unlöslich in NH_4OH . In Ferri- und Cuprisalzlösungen löslich:



und, da das gebildete CuCl_2 selbst wieder als Lösungsmittel für Cu_2S auftritt:

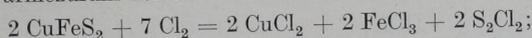


das erzeugte CuCl ist in überschüssiger Chloridlösung löslich. Da $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sich besonders in warmen Gegenden in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aus Pyrit leicht bildet, spielt die Löslichkeit der Cu-Sulfide in dessen Lösung eine große Rolle (s. Haufenlaugung).

Durch gasförmiges Chlor nur in der Rotglut und auch dann sehr schwer (im Gegensatz zu allen Oxydverbindungen) chloriert.

c) Kupfer-Eisen-Sulfide, CuFeS_2 (Chalkopyrit, Kupferkies) und Cu_3FeS_3 (Bornit, Buntkupferkies). Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, also auch in Ferrisalzlösungen, so gut wie unlöslich, wodurch sie sich wesentlich von den vorigen Sulfiden unterscheiden¹⁾.

Durch gasförmiges Chlor langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr zersetzt:



wichtig für Chlorierungsprozesse!

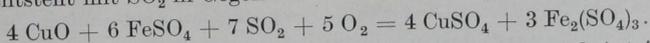
Über das Verhalten der Cu—S- und Cu—Fe—S-Verbindungen bei der sulfatisierenden Röstung s. S. 169 und 170.

3. Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Sie sind ganz allgemein bedeutend leichter und, wie auch ihre Salze, in den meisten Lösungsmitteln löslich, bilden mit Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur CuCl_2 und Oxychloride.

a) Kupferoxyd, CuO (Tenorit). Schwarzes Pulver, das meist als Röst- und Zersetzungsprodukt anderer Cu-Verbindungen entsteht. Absorbiert be-
 gierig an der Luft Wasser unter Bildung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

In den gebräuchlichen konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren, auch in H_2SO_3 und SO_2 , unter Bildung der entsprechenden Cuprisalze leicht löslich, um so schwerer, je höher die Erzeugungstemperatur war. In Gegenwart von FeSO_4 entsteht mit SO_2 in Gegenwart von Luft CuSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



In reinem NH_4OH praktisch unlöslich; die Löslichkeit nimmt bei steigendem Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ unter Bildung komplexer Salze vom Typus $\text{CuCO}_3 \cdot n \text{NH}_3$ zu, mit steigender Erzeugungstemperatur des CuO ab; Maximum der Löslich-

¹⁾ Nach einem Am. Patent von K. R. Pike soll es möglich sein, Chalkopyrit durch Erhitzen mit met. Fe auf 500 bis 800° in sauerstofffreier Atmosphäre in FeS und eine in FeCl_3 -Lösung lösliche Cu-Verbindung überzuführen.

keit: bei 50% gebundenem NH_3 ; beim Kochen fällt CuO aus, NH_3 wird wieder frei. Aus den ammoniakalischen Lösungen wird Cu durch Zn und Co , nicht durch Fe , gefällt (Cu als komplexes Ion vorhanden).

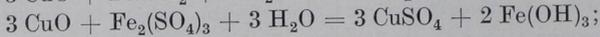
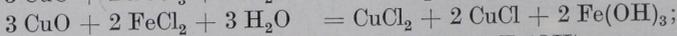
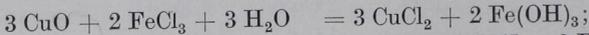
In KCN und NaCN löslich nach der Gleichung:



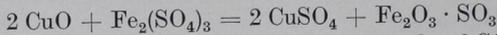
jedoch schwerer als Cu_2O , vor allem, wenn geglüht.

Unlöslich in verdünnten, löslich in heißen konz. Alkalihydroxydlösungen.

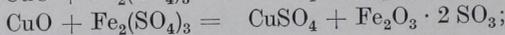
Löslich in Ferrisalz- und FeCl_2 -Lösungen:



daneben finden noch unvollständige Umsetzungen statt:



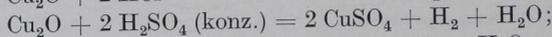
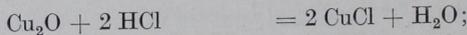
und



die Bildung basischer Salze und des Hydroxydes ist wegen deren kolloidaler Natur unangenehm, weshalb ein Zusatz von H_2SO_4 zu ihrer Auflösung zweckmäßig ist.

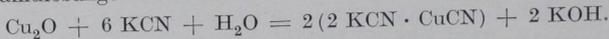
b) Kupferoxydul, Cu_2O (Cuprit, Rotkupfererz). Tritt ebenfalls als Röstprodukt von Kupfererzen auf (s. S. 173).

Im allgemeinen schwerer löslich als CuO , meist zu Cuprosalzen, die sich an der Luft rasch ganz oder zum Teil zu den beständigeren Cuprisalzen oxydieren:

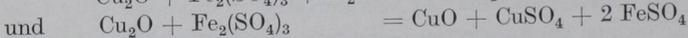
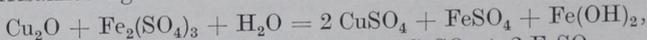


Gegen NH_4OH und ammoniakalische $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösungen verhält es sich ähnlich wie CuO , doch löst es sich leichter als dieses; es bilden sich zunächst Cupro-Ammoniak-Verbindungen, die sich an der Luft rasch weiteroxydieren.

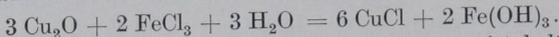
Alkalicyanidlösungen lösen leicht nach der Gleichung:



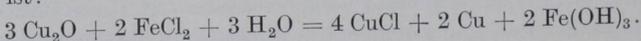
In Ferrisalzlösungen zum Teil löslich:



(in einem Überschuß des Lösungsmittels und in schwefelsaurer Lösung wird das gebildete CuO ebenfalls zu CuSO_4 gelöst).



Mit FeCl_2 bildet sich im Überschuß des Lösungsmittels lösliches CuCl neben met. Cu , weshalb dieses Lösungsmittel bei Anwesenheit von Cu_2O nicht anwendbar ist:



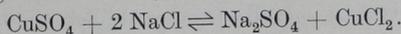
4. Kupfersalze.

Sie sind wasserhaltig meist bunt gefärbt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast alle leicht löslich.

a) Kupfersulfat, Kupfervitriol, CuSO_4 (s. auch S. 174). Als Anhydrid weiß; kristallisiert normal (Chalkanthit) mit 5 Mol. Kristallwasser, die es bei 200° verliert, von blauer Farbe, wie das natürlich vorkommende basische Salz, Brochantit, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, daher und wegen seiner einfachen Darstellung bzw. Überführung des Cu in diese Form ist es das wichtigste Zwischenprodukt für die nassen Methoden der Kupfergewinnung; auch als Handelsprodukt ist es gesucht, vor allem als Mittel zur Schädlingsbekämpfung. Die Wasserlöslichkeit wird durch die Temperatur stark beeinflußt (in 100 Tln. Wasser von 0° lösen sich 14,15 Tle., bei 100° 75,22 Tle.).

Durch Chloride wird das gelöste Sulfat und anscheinend auch das Anhydrid beim Erhitzen weitgehend in CuCl_2 übergeführt, z. B.:



Ammoniumhydroxyd fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das sich im Überschuß zu dunkelblauem $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löst und aus dem beim Erhitzen CuO ausfällt.

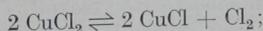
Beim Erwärmen einer mit SO_2 gesättigten Lösung auf 150° unter Druck fällt ein Teil des Cu als kristallines Metall unter Bildung einer äquivalenten Menge H_2SO_4 aus; ähnlich wie SO_2 wirkt CO . Außerdem kann Cu als solches aus der Lösung durch alle elektropositiveren Metalle (Fe, Al, Zn usw.), ferner durch H_2S und Alkalisulfide als CuS , durch Kalkmilch als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ usw. ausgefällt werden; dabei entstehen die entsprechenden Metallsulfate bzw. mit H_2S Schwefelsäure; diese wird auch bei der elektrolytischen Fällung mit unlöslichen Anoden erzeugt.

b) Basisches Kupfercarbonat [Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und Azurit, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]. Von grüner bzw. blauer Farbe.

Leicht löslich unter Entweichen von CO_2 in verdünnten Säuren, SO_2 und Alkalibisulfat, unter Bildung von Alkalikarbonat in überschüssigem Alkalihydroxyd (Löslichkeit erhöht durch Zusatz organischer Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Zucker usw., welche gebildetes Kupferhydroxyd lösen); teilweise löslich in Na_2CO_3 - und alkalischen Cyanidlösungen, und zwar Malachit leichter als Azurit. In NH_4OH nur in Anwesenheit von Ammonsalzen, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, löslich; Maximum der Löslichkeit für Malachit bei 30%, für Azurit bei 20% gebundenem NH_3 . Die verschiedenen Reaktionen vgl. CuO .

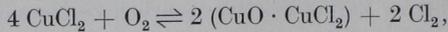
c) Kupferechlorid, CuCl_2 . Das neutrale wasserhaltige Salz, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist grün, in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe sehr leicht löslich, die beim Verdünnen in Hellblau, die Farbe der Cupri-Ionen, übergeht; verliert bei 200° sein Kristallwasser.

Das Anhydrid, CuCl_2 , ist braun, stark hygroskopisch. Es entsteht bei der chlorierenden Röstung (s. S. 359) bzw. bei der Behandlung Cu-haltiger Materialien mit Chlor oder solches abgebenden Stoffen in Abwesenheit von Wasser, auch durch Erhitzen von CuO und CuSO_4 mit Chloriden. Schmelzpt. ca. 500° ; sublimiert von ca. 400° ab unter teilweiser Dissoziation zu CuCl und Cl_2 (von 340° ab, durch Anwesenheit von NaCl verzögert):



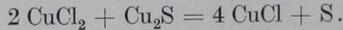
1) Ein neutrales Kupfercarbonat, CuCO_3 , existiert nicht.

beim Erhitzen an der Luft entsteht außerdem, jedoch in geringerem Maße, von ca. 250° ab ein Oxychlorid nach der Gleichung:



das sich weiter in CuO und Cl₂ zersetzt.

Mit Cu₂S reagiert es schon bei schwachem Erwärmen unter Bildung von CuCl, S und unter Umständen S₂Cl₂, z. B.:



Die Wasserlöslichkeit wird in geringerem Maße als die von CuSO₄ von der Temperatur beeinflusst (100 Tle. Wasser lösen bei 0° 70,6 Tle. CuCl₂, bei 31,5° 80,5 Tle.); außerdem ist es in abs. Alkohol und Äther (im Gegensatz zu CuSO₄!) beträchtlich löslich.

Gegen Fällmittel verhält sich die Lösung ähnlich wie CuSO₄; SO₂ fällt bei 80 bis 90° CuCl, das in konz. CuCl₂-Lösung löslich ist. Elektrolyse wegen Chlorentwicklung unzumutbar.

d) Kupferoxychloride [z. B. Atakmit, CuCl₂ · 3 Cu(OH)₂]. Basische CuCl₂-Salze von wechselnder Zusammensetzung und grüner Farbe, die in allen für CuO in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind; sie bilden sich durch Zersetzung von CuCl₂ und Einwirkung von CuCl₂ auf CuO, vor allem bei der chlorierenden Röstung. Durch Behandeln mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur entsteht CuO und HCl, durch Erhitzen an der Luft CuO und Cl₂.

e) Kupferchlorür, CuCl. Weißes Dissoziations- und Reduktionsprodukt des CuCl₂. Schmelzp. 430°; siedet unverändert bei 1367° (nach einer anderen Angabe bei 1640°), Beginn der Sublimation schon bei 340°. Beim Erhitzen im offenen Tiegel nach dem Schmelzen starke Dampfbildung schon weit unterhalb des Siedepunktes (wahrscheinlich unter Zersetzung zu Cl₂ und CuO bzw. Cu); besitzt dabei die charakteristische Eigentümlichkeit, an den Wänden hochzukriechen und das Gefäß (zum Teil auch außen) mit CuO bzw. met. Cu zu bedecken.

In Wasser unlöslich, leicht löslich in heißen verdünnten Säuren, aus denen es bei starker Verdünnung wieder ausfällt; ferner in NH₄OH und vor allem in konzentrierten Metallchloridlösungen (z. B. von NaCl, CuCl₂, FeCl₃, CaCl₂ usw., wahrscheinlich als komplexes Salz), aus denen es beim Verdünnen ebenfalls wieder ausfällt (100 Tle. gesättigte NaCl-Lösung lösen bei 11° 8,9 Tle. CuCl, bei 90° 16,9 Tle.). In feuchtem Zustande geht es unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft sehr leicht in CuCl₂ und grünes Oxychlorid über, ein Vorgang, der auch an der Oberfläche seiner Chloridlösungen stattfindet, die sich daher beim Stehen an der Luft mit einem Häutchen von Oxychlorid überziehen, das weitere Oxydation verhindert.

Gegen Fällmittel verhalten sich die Lösungen ähnlich wie die von CuSO₄; Kalkmilch fällt rotes Cu₂O.

f) Kupfersilicate und -ferrite. Von grüner Farbe. Die natürlich vorkommenden wasserhaltigen Silicate (Chrysokoll, CuSiO₃ · 2 H₂O u. a.) sind in verdünnter HCl, HNO₃- und saurer Ferrisulfatlösung unter Hinterlassung eines Rückstandes von SiO₂ löslich. Nach Erhitzen auf 550 bis 600° lassen sie

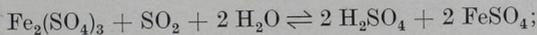
sich durch reduzierende Gase zu Metall reduzieren und werden so auch der Laugung durch ammoniakalische Lösungsmittel zugänglich, die es sonst nicht angreifen. Auch das in der Raffinadschlacke enthaltene Cuprosilicat scheint nach dem Glühen in fein verteilterm Zustande in verdünnter H_2SO_4 (nach einem Patent von Hirsch) löslich zu sein¹⁾; sonst ist über die Löslichkeitsverhältnisse der künstlichen Silicate und Ferrite nur bekannt, daß deren Auftreten wegen ihrer geringen Löslichkeit in H_2SO_4 bei der sulfatisierenden Röstung schädlich ist.

Als Lösungsmittel kommen also in Betracht:

a) Wasser für (neutrale und saure) Sulfate und für CuCl_2 ; es wird meist nicht allein angewandt, da die sulfatisierend gerösteten Erze fast stets noch andere, nicht in Wasser lösliche Cu-Verbindungen enthalten.

b) Verdünnte Säuren, hauptsächlich die billige und aus SO_2 auch in Wechselwirkung mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (s. weiter unten) herstellbare Schwefelsäure, für alle Oxyderze, künstlich erzeugten Oxyde, basischen Sulfate und Chloride sowie für CuCl ; für met. Cu ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Schädlich wirken dabei lösliche Bestandteile der Gangart, vor allem CaCO_3 , auch FeO , während Fe_2O_3 sich um so weniger löst, je höher die Rösttemperatur war. Bei der elektrolytischen Ausfällung wird Schwefelsäure regeneriert, weshalb die Endlaugen wieder zur Laugung benutzt werden können.

c) Schwefeldioxyd, ebenfalls für oxydische Erze in wässriger Aufschlammung, dort, wo H_2SO_4 teuer ist und Röstgase zur Verfügung stehen. Meist dient es jedoch zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei Ferrisulfat als Sauerstoffüberträger dient nach der umkehrbaren Reaktion:



die Menge der erzeugten H_2SO_4 ist von der SO_2 -Konzentration abhängig, so daß man durch deren Änderung das Verhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ regulieren kann. Maximum der Schwefelsäurebildung bei über 3 Vol. % SO_2 , der Ferrisulfatbildung bei 0,5% SO_2 in dem eingeleiteten O_2 -haltigen Gas. Es ist so möglich, 94 bis 99% der zugeführten SO_2 umzusetzen; als Apparat dient z. B. ein Gefäß mit porösem Boden, durch den die Röstgase in feinsten Verteilung in die Flüssigkeit eingeblasen werden können.

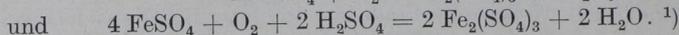
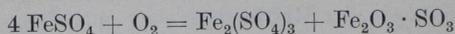
d) Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, für met. Cu, Cu—O-Verbindungen, CuS und Cu_2S , nicht aber für Kupferkies und Erze mit carbonathaltiger Gangart, da diese gleichfalls angegriffen wird. Seine Wirksamkeit als Lösungsmittel wird durch Erhitzen gesteigert.

Ferrisulfat ist wasserfrei ein weißes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht und sich unter starker Hydrolyse sehr leicht mit brauner Farbe in Wasser löst; beim Kochen einer verdünnten Lösung fallen braune basische Sulfate aus.

Es entsteht aus FeSO_4 , das sich beim Laugen Fe-haltiger Erze mit H_2SO_4 bildet und nach Zementieren CuSO_4 -haltiger Laugen durch Fe stets in den Endlaugen vorhanden ist, in geringem Maße schon durch Oxydation an der

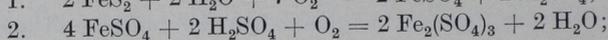
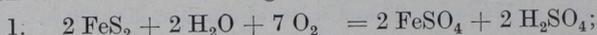
¹⁾ Vielleicht geht durch das Glühen Cu_2O in CuO über.

Luft, ferner durch Einleiten fein verteilter Luft, und zwar je nachdem, ob diese Lösungen neutral oder säuer sind, nach den Gleichungen:



Die Reaktionen werden durch Pyrolusit (MnO_2) als Kontaktsubstanz beschleunigt; auch Erhitzen auf 70 bis 80° ist günstig. Bläst man also in FeSO_4 -haltige Endlaugen Röstgase mit einem Luftüberschuß in feiner Verteilung ein, so entsteht zunächst Ferrisulfat, welches seinerseits zur Bildung von Schwefelsäure führt (s. oben), so daß man auf diese Weise ein sehr wirksames Lösungsmittel für oxydische und sulfidische Kupferverbindungen erhält.

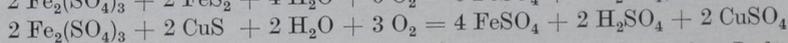
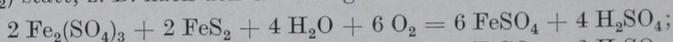
Bildung von Ferrisulfat erfolgt auch bei der Verwitterung von Pyrit in Gegenwart von Wasser in warmen Gegenden:



auf dieser Erscheinung beruht das Verfahren der Haufenlaugung (s. weiter unten).

Ferrisulfat entsteht aus Ferrosulfat bei der Elektrolyse; dabei darf die Konzentration an dem Ferrisalz 0,25% nicht übersteigen, da sonst das niedergeschlagene Kupfer wieder in Lösung geht. Weil ferner bei der Zementation (s. d.) außerdem unnötig viel Eisen durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst wird, so ist es notwendig, seine Menge in den zur Fällung gehenden Laugen möglichst niedrig zu halten; man kann dies erreichen durch Ausfällen des Fe oder durch Reduzieren. Das Ausfällen (als Hydroxyd oder basisches Salz) hat den Vorteil, daß dadurch auch ein Teil der übrigen Verunreinigungen der Laugen verschwindet, zumal auch Al und As in der Hauptsache mit niedergeschlagen werden, dagegen den Nachteil der schwierigen Trennung der Lauge von dem meist kolloidalen Niederschlag; es erfolgt nach Neutralisation (Säureverlust!) durch Einrühren von fein gemahlenem Kalkstein (Kreide) oder CuO bzw. totgeröstetem Kupferstein²⁾, wobei auch Ferrosulfat gefällt wird, oder durch Erhitzen unter Druck (als basisches Salz).

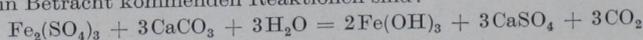
Reduktion findet in Berührung mit met. Cu und Sulfiden (CuS , Cu_2S , FeS_2) statt, z. B. nach den Gleichungen:



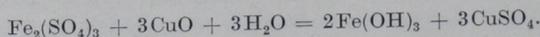
oder durch Einleiten von SO_2 in möglichst hoher Konzentration und ohne Luftüberschuß in die neutrale oder schwach saure Lösung nach der bereits oben für die Gewinnung von H_2SO_4 aus SO_2 angegebenen Gleichung. Diese Methoden haben den großen Vorteil der gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelsäure, doch ist es dann notwendig, zur Entfernung der sich bei ständiger Repetition der Endlaugen ansammelnden Verunreinigungen laufend einen Teil davon ab-

¹⁾ Nach den neuesten Untersuchungen wird die Oxydation von FeSO_4 durch die Anwesenheit von Cupriionen begünstigt, die unter intermediärer Bildung von leicht oxydierbaren Cuproionen als Sauerstoffüberträger dienen.

²⁾ Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:



und



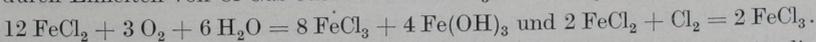
zustoßen. Die praktische Ausführung erfolgt unter Verwendung von mit Pyrit beschickten sog. Kiesfiltern, welche die Lösungen vor der Ausfällung passieren, oder in besonders konstruierten Apparaten („reducer“) von meist geheimgehaltener Bauart, in denen eine innige Durchmischung mit Röstgasen (manchmal unter Druck?) stattfindet.

Hierher gehört z. B. ein Verfahren von Greenawalt; bei diesem wird ständig ein Teil der die Elektrolysenbäder passierenden Laugen abgezweigt und reduziert; die Reduktion erfolgt anfangs, solange der H_2SO_4 -Gehalt noch niedrig ist, in Reducern durch SO_2 oder mit SO_2 gesättigte Holzkohle, zum Schluß infolge der inzwischen stark gestiegenen H_2SO_4 -Konzentration durch CuS . Dieses stammt von der Entkupferung der laufend abgestoßenen Endlauge durch H_2S (durch Behandeln von FeS-haltigem, armem Stein mit H_2SO_4 erzeugt). Das Verfahren ist in der Anlage teuer, soll jedoch ein erheblich erhöhtes Kupferausbringen gewährleisten (s. auch S. 353).

Um während der Elektrolyse an der Anode auftretendes Ferrisulfat unschädlich zu machen, kann man auch mit Diaphragma arbeiten (s. S. 370); es wird so eine direkte Berührung der Kathoden mit der Lösung dieses Salzes vermieden.

e) Eisenchlorid, FeCl_3 . Lösungsmittel für dieselben Cu-Verbindungen wie Ferrisulfat; es hat den Vorteil, daß Cuproverbindungen als das Cu in einwertiger Form enthaltendes CuCl in Lösung gehen und infolgedessen theoretisch nur die Hälfte des elektrischen Stromes bzw. des Fe zur Ausfällung beanspruchen. Indessen benötigt das CuCl eines Zusatzes von NaCl , um die zu seiner Lösung erforderliche Chloridkonzentration zu erzeugen; vor allem ist aber die Bildung von Chlorgas bei der Elektrolyse höchst unangenehm, die zur Verwendung von Diaphragmen zwingt. Die Ausfällung findet daher aus solchen Lösungen am besten durch Fe statt. Ein weiterer Nachteil ist der Cl-Gehalt des erzeugten Zementkupfers, der bei dessen Verschmelzen zu unangenehmen Verflüchtigungsverlusten führt.

Die Erzeugung von Eisenchlorid erfolgt, soweit nicht chlorhaltige Erze verarbeitet werden, durch Behandeln von FeSO_4 -Lösungen mit NaCl ; es entsteht zunächst FeCl_2 , das selbst ein, wenn auch schwächeres Lösungsmittel ist und durch Einleiten von Cl-Gas oder Luft zu FeCl_3 weiter oxydiert wird:



Auf dieselbe Weise wird es aus den Endlaugen regeneriert. Unangenehm ist die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, weshalb meist Einleiten von Cl-Gas vorgezogen wird; dieses ist durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Kochsalz oder durch Elektrolyse einer FeCl_2 -Lösung sehr billig herzustellen. Auf 1 kg gelöstes Cu braucht man 0,37 kg frisches Chlor.

f) Von noch geringerer Bedeutung ist Kupferchlorid, CuCl_2 , als Lösungsmittel; Versuche, es zum Laugen von Erzen zu verwenden, sind bis jetzt fehlgeschlagen (s. Höpfner-Prozeß).

g) Von alkalischen Lösungsmitteln kommt nur Ammoniak oder vielmehr eine schwache ammoniakalische Lösung von Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, in Betracht. Man benutzt es als Lösungsmittel für Erze, welche Cu als Metall in feiner Verteilung oder in oxydischer Form enthalten, seltener (wegen der geringen Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur entstandenes

CuO) für geröstete Schwefelerze; vor allem spielt es trotz seiner vielen Nachteile dann eine wichtige Rolle als Lösungsmittel, wenn die Gangart große Mengen in Säuren und Ferrisalzlösungen löslicher Bestandteile (Kalkstein, Dolomit, Al_2O_3) enthält. Etwa vorhandenes CuSO_4 muß vorher durch reduzierende Gase in der Hitze zu met. Cu reduziert werden (um eine Rückbildung zu vermeiden, ist dann Abkühlung auf 200° in reduzierender Atmosphäre nötig!); eine Reduktion ist auch bei geglühtes CuO und bei Cu-Silicat enthaltendem Röstgut angebracht. Der erforderliche Gehalt der Lösung an gebundenem NH_3 richtet sich nach der Zusammensetzung des Erzes, die Gesamtkonzentration beträgt meist nicht über 2%. Bei Anwesenheit von met. Cu ist Anwesenheit von Luft oder eines Sauerstoffüberträgers erforderlich.

Die Arbeit mit ammoniakalischen Lösungsmitteln ist unangenehm, da die Apparatur nie oder nur mit großen Kosten dichtgehalten werden kann und leicht Verstopfungen der Leitungen auftreten (s. S. 346).

Die Herstellung des Lösungsmittels erfolgt am billigsten aus Ammoniakwasser, das an der Luft begierig CO_2 absorbiert. Eine teilweise Regenerierung des allein wertvollen NH_3 -Inhaltes der Laugen erfolgt gleichzeitig mit der Abscheidung des Cu durch Erhitzen: NH_3 destilliert ab und kann wieder in Wasser aufgefangen werden, Cu fällt bis zu 80% als Cu_2O , CuO usw. aus; den Rest gewinnt man durch Behandeln mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat in der Hitze oder durch Erhitzen im Vakuum.

h) Die Verwendung von Alkalicyaniden, KCN und NaCN ist sehr teuer, da auf 1 Gew.-Tl. Cuprikupfer $3\frac{1}{2}$ Gew.-Tle. KCN kommen, außerdem sind sie nur zum geringsten Teil regenerierbar und äußerst giftig; die Ausfällung des Cu muß elektrolytisch erfolgen, wobei ca. 80% des Lösungsmittels verlorengehen.

Die Verfahren.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß man Erze, welche das Kupfer als Metall oder in oxydischer Form enthalten, ohne weiteres, Schwefelerze nur dann, wenn sie das Kupfer als CuS oder Cu_2S enthalten, direkt laugen kann; für das häufigste Cu—S-Mineral, den Kupferkies (sowie für Bornit), gibt es kein geeignetes Lösungsmittel. Erze, die solchen enthalten, müssen daher einer entsprechenden Vorbehandlung unterworfen werden, durch welche das Cu in leichtlösliche Form übergeführt wird. Mit Rücksicht auf die Billigkeit des Wassers als Lösungsmittel wird man suchen, eine wasserlösliche Verbindung zu erzeugen, also in erster Linie das Sulfat, was ja in mehr oder weniger weitgehendem Maße durch sulfatisierende Röstung zu erreichen ist; daneben kommt noch in einigen Ausnahmefällen die Überführung in Chlorid durch chlorierende Röstung oder anderweitige Behandlung mit Chlor in Betracht. Da sich außer den genannten fast stets noch andere, in Wasser nicht, wohl aber in verdünnten Säuren lösliche Verbindungen bilden, so ist man gezwungen, dem Wasser noch etwas Säure zuzusetzen, will man sich nicht mit einem geringeren Ausbringen begnügen. Da die Schwefelerze häufig mehr oder weniger große Mengen an Edelmetallen enthalten, was bei den Oxydieren seltener der Fall ist, so ist auf deren Gewinnung stets noch besonderes Augenmerk zu richten.

Es ergibt sich hieraus folgendes weitere Einteilungsprinzip der Laugeverfahren:

1. Verarbeitung oxydischer Materialien;
2. Verarbeitung sulfidischer Materialien,
 - a) ohne Vorbehandlung,
 - b) mit Vorbehandlung, durch
 - α) sulfatisierende Röstung,
 - β) chlorierende Röstung.

Als Lösungsmittel wählt man nicht nur das billigste, sondern auch das die größte Ausbeute ergebende. Der Preis für das Lösungsmittel wird stark beeinflußt durch die Möglichkeit, es zu regenerieren, und die auf dieser Arbeit stehenden Kosten.

Der Laugung muß im allgemeinen ein Aufschlußverfahren durch Zerkleinerung vorausgehen; diese soll um so weiter getrieben werden, je ärmer das betreffende Erz ist und je ungleichmäßiger die Kupferminerale darin verteilt sind. Infolge der meist sehr gleichmäßigen Durchdringung der Kupfererze mit Kupferverbindungen kann man sich im allgemeinen auf einen Zerkleinerungsgrad beschränken, der noch die Anwendung der Sickerlaugung gestattet; ja, man wird auch bei verhältnismäßig schlechter Ausbeute es sich sehr überlegen, ob man zu deren Steigerung die erheblichen Mehrkosten der Weiterzerkleinerung und der Schlammlaugung in Kauf nehmen will. Handelt es sich um ein Erz, das einer Vorbehandlung unterworfen wird, so bedingt diese im allgemeinen den Zerkleinerungsgrad, doch vermeidet man auch hierbei eine Zerkleinerung auf Schlammfeine, was bei dem geringen Wert des Kupfers z. B. im Vergleich zu dem der Edelmetalle meist ohne großen Schaden möglich ist. Gänzlich vermeiden kann man oft eine Zerkleinerung bei Anwendung der Haufenlaugung, bei welcher die Zeit keine Rolle spielt; für die sulfatisierende Haufenröstung genügt eine Zerkleinerung auf Faustgröße.

Die Laugeeinrichtungen sind daher fast durchweg sehr einfach und bestehen, soweit nicht in Haufen gelaugt wird, aus großen, manchmal Tausende von Tonnen fassenden Behältern mit durchlässigem Boden (Lattenrost mit Kies- oder Mattenfilter), deren Material sich nach dem Lösungsmittel richtet; ist dieses sauer, so verwendet man Eisenbeton oder Holz mit säurefestem Anstrich (Teer, Goudron usw.) oder Bleiauskleidung (bei stärkerer Schwefelsäure), ist es alkalisch, wählt man meist Schmiedeeisen, das ebenfalls mit einem entsprechenden Anstrich zu versehen ist. Von größter Wichtigkeit für ein gutes Ausbringen ist eine vollkommene Gleichmäßigkeit der Beschickung, weshalb bei Erzen verschiedener Herkunft für gute Mischung zu sorgen ist. Das Lösungsmittel wird durch Pumpen oder Druckfässer hochgedrückt und durch eine geeignete Vorrichtung möglichst gleichmäßig über den Inhalt der Behälter verteilt; in manchen Fällen läßt man es auch einfach an einer oder mehreren Stellen zufließen, bis der Inhalt davon bedeckt ist. Natürlich kann das Lösungsmittel, wo dies zweckmäßig erscheint, auch von unten zutreten und in der Beschickung hochsteigen. Nach Ablauf der besten empirisch ermittelten Laugedauer öffnet man das Ventil des Ablaufrohres und läßt die Lauge, meist nach Passieren weiterer Laugetanks sowie eines Klär- und Absetzbehälters, in die

Fällanlage fließen. Zum Schlusse muß mit Frischwasser ausgewaschen werden; dessen Menge soll nicht größer sein als dem Abgang an Wasser durch Verdunstung, Feuchtigkeitsgehalt der Abgänge und evtl. abgestoßene Endlaugen entspricht, falls nicht die Laugen auf Vitriol oder nach dem Ausfällen des Kupfers auf andere Salze verarbeitet werden. In allen anderen Fällen gehen sie nach dem Regenerieren des Lösungsmittels ganz oder zum Teil in den Betrieb zurück. Eine besondere Laugenreinigung findet meistens nur vor der elektrolytischen Fällung statt. Neuerdings entledigt man sich, wie bereits erwähnt, der sich allmählich ansammelnden Verunreinigungen dadurch, daß man ständig einen Teil der Endlaugen, nachdem sie besonders sorgfältig von ihrem Cu-Inhalt befreit wurden, abstößt.

Ist Rührlaugung notwendig, so bedient man sich dazu und zur Trennung von Lauge und Rückstand der im Kap. „Gold“ ausführlich beschriebenen Apparatur. Neuerdings findet dann zwecks Vereinfachung der Arbeit und Verbilligung der Einrichtung häufig eine Trennung von Lauge und Rückstand vor der Fällung nicht statt; das erzeugte Zementkupfer wird in diesem Falle durch naßmechanische Aufbereitung oder Flotation vom Rückstand geschieden; um bei der Flotation eine Oxydation von Zementkupfer zu vermeiden, leitet man gleichzeitig mit der Luft ein reduzierendes Gas ein.

Die Rückstände wandern, falls sie nur aus unlöslicher Gangart bestehen, auf die Halde. Enthalten sie noch wertvolle Metalle, was bei komplexen Erzen meist noch der Fall ist (falls sie nicht vor der Kupferlaugung entfernt wurden), sind sie einer (nassen oder trockenen) Weiterbehandlung zu unterwerfen.

Da es sich bei den nassen Prozessen wegen des geringen Gehaltes der Erze fast stets um die Bewältigung sehr großer Mengen handelt, müssen die Werke, wollen sie wirtschaftlich arbeiten, mit allen modernen Einrichtungen für den Massentransport (z. B. Transportbänder, Laufkräne mit Greifern, häufig auch Bagger) versehen sein, die vor allem zum schnellen Beschicken und Entleeren der Behälter und Haufen in Betracht kommen.

Die Einzelheiten der Verfahren richten sich durchaus nach den örtlichen Verhältnissen und sind in kaum zwei Werken gleich; auch werden sie oft geheimgehalten. Es war daher notwendig, sich im allgemeinen auf diese ausgeführten Anlagen zu bringen, aus denen man ersieht, wie gearbeitet werden kann. Daß es meist sehr verschiedene Wege gibt, die zum Ziele führen, beweist die übergroße Anzahl neuer und noch täglich auftauchender Vorschläge, von denen jedoch nur die interessantesten und am zweckmäßigsten erscheinenden erwähnt werden sollen. Die vielen Versuche, die noch laufend in fast allen Betrieben ausgeführt werden, welche sich mit nassen Prozessen befassen, beweisen ebenfalls, daß es sich bei diesen, mit wenigen Ausnahmen, um ein neues und sicher noch sehr ausbaufähiges Gebiet handelt.

1. Die Laugung oxydischer Materialien.

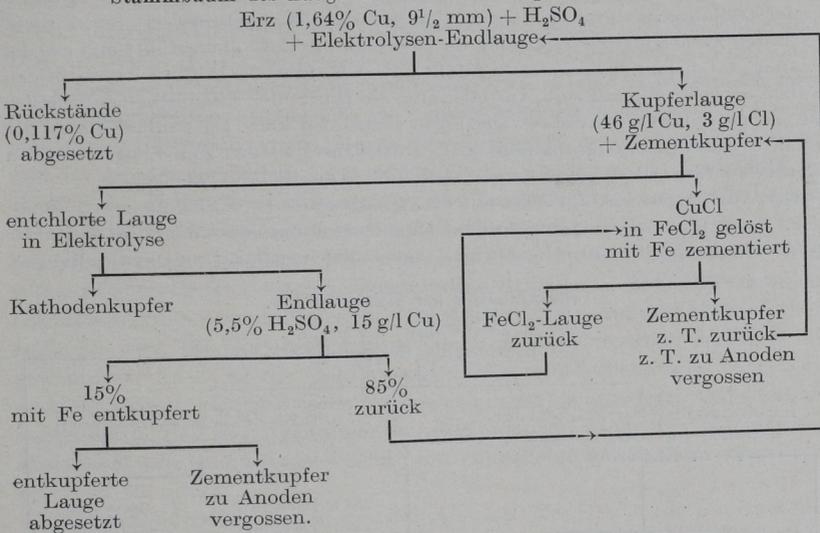
a) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich.

Wie wir bereits hörten, verwendet man, wo dies irgend möglich ist, verdünnte Schwefelsäure, welche infolge ihrer Billigkeit und leichten Regenerier-

barkeit ein geradezu ideales Lösungsmittel ist. Vor allem dort, wo neben oxydischen auch sulfidische Erze zur Verfügung stehen, kann sie im eigenen Betrieb aus SO_2 hergestellt werden, sei es in besonderen Anlagen oder sei es, daß ihre Bildung unter dem Einfluß von Ferrisulfat während des Laugeprozesses erfolgt. Enthalten die Erze lösliches Eisen oder wird solches bei der Zementation der Laugen eingeführt, so kann daraus entstehendes bzw. erzeugtes Ferrisulfat wesentlich zur Unterstützung des Laugeprozesses beitragen; dies ist vor allem dann der Fall, wenn das Laugegut neben oxydischen Verbindungen noch CuS und Cu_2S in so geringen Mengen enthält, daß man es deshalb noch nicht als Misch Erz bezeichnen und als solches behandeln kann.

Beispiele: 1. Die Anlage der Chile Copper Co. zu Chuquicamata in Chile, heute wohl das größte nach nassen Verfahren arbeitende Werk der Erde, verarbeitet

Stammbaum des Laugeverfahrens in Chuquicamata (Chile).



ein oxydisches Erz mit im Durchschnitt 1,64% Cu, das in Form von Brochantit, Chalkanthit, Atakamit und Cuprit vorhanden ist; Gangart: 67,5% SiO_2 , 13,4% Al_2O_3 , Rest NaCl , Fe_2O_3 usw. (Daneben kommen auch Sulfiderze in mit zunehmender Teufe steigender Menge vor.) Gewinnung der Erze im Tagebau, tägliche Förderung: 22000 sh.ts (= rd. 20000t).

Die Oxyderze werden auf 9 1/2 mm zerkleinert und mechanisch direkt 9 Laugebottichen zugeführt; diese messen je 46,00 × 33,60 m und sind 5,50 bis 6,00 m hoch, Inhalt 8300 bis 9275 cbm entsprechend 9000 bis 10000t; sie bestehen aus Eisenbeton mit einer Innenauskleidung aus einem Gemisch von 25 Tln. Asphalt und 75 Tln. Quarz- oder Granitmehl, die eine Erhitzung bis zu 50° aushalten kann. 10 cm über dem Boden befinden sich 2 Lattenroste, deren Zwischenraum mit Kokosfaserstoff ausgefüllt ist.

Dauer der Sickerlaugung 5 1/2 Tage: 1 Tag Füllen, 3 Tage Laugen, 1 Tag Waschen, 8 bis 10 Stunden Austragen der Rückstände durch Greifbagger. Zum Laugen dient entkupfelter Elektrolyt mit 5,5% freier H_2SO_4 , der zuerst in einen Behälter mit

vorgelaugtem, dann in einen solchen mit frischem Erz gepumpt wird. Menge des Washwassers 150 kg/t Erz, wovon 80 kg mit den Rückständen abgehen; Lauge-rückstände mit 0,117% Cu abgesetzt.

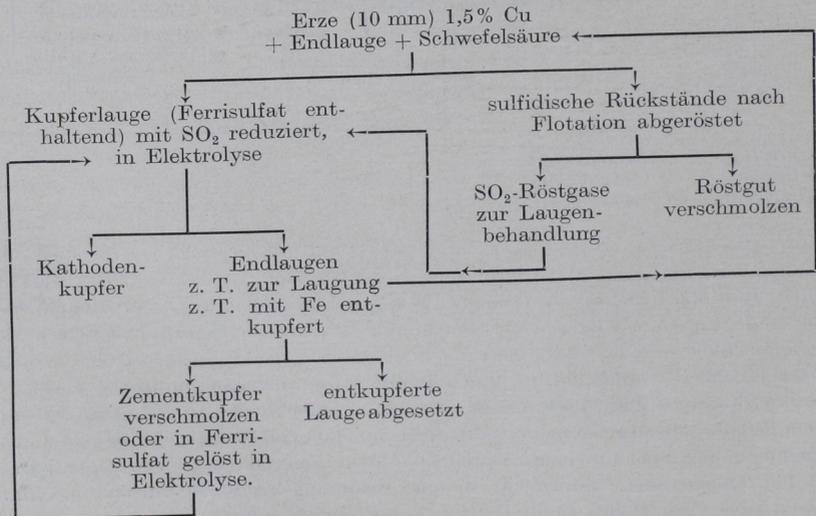
Die Lauge enthält neben 46 g/l Cu 3 g/l Cl_2 , welches in der Elektrolyse schädlich ist und daher vorher entfernt werden muß. Diese Entchlorung erfolgt gleichzeitig mit der Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Verrühren mit Zementkupfer aus dem eigenen Betrieb, wobei 80% des Cl_2 als unlösliches CuCl ausfallen (Reduktion von CuCl_2 durch Cu; FeCl_2 setzt sich mit CuSO_4 zu CuCl , FeCl_3 und FeSO_4 um); man läßt den CuCl -Niederschlag absitzen, löst ihn in FeCl_2 -Lösung (Endlaugen vom Zementieren) und fällt das Cu durch Eisenschrott. Das erzeugte Zementkupfer wird zum Teil wieder zum Entchloren benutzt, der Rest (entsprechend 80% der ursprünglich an Cl_2 gebundenen Menge) wird auf Anoden vergossen.

Das Ausfällen des Cu aus der entchlorten Lauge erfolgt elektrolytisch mit unlöslichen Anoden, die aus 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen (Pb, Sn, Mn usw.) bestehen („Chilex“). Um eine Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge zu vermeiden, werden laufend 15% davon abgezweigt, das restliche Cu durch Zusatz von FeCl_2 -Lösung im Überschuß in CuCl übergeführt und aus der Lösung durch met. Eisenschrott gefällt; die Überführung in CuCl hat in beiden Fällen den Vorteil, daß zum Ausfällen nur die Hälfte der Eisenmenge erforderlich ist, als wenn das Cu in zweiwertiger Form vorhanden wäre. Die restlichen 85% der Elektrolysenendlauge (enthaltend 5,5% freie Säure) werden zum Laugen frischen Gutes benutzt. Das erzeugte Kupfer enthält im Durchschnitt 99,96% Cu.

Das Ausbringen wird für 1924 mit 89,7% angegeben (s. a. S. 372).

2. Zu Ajo in Arizona, einem schon lange bekannten Vorkommen im Besitz der New Cornelia Copper Co., erbeutet man täglich 5000 ts gemischter Oxyd-Sulfiderze.

Stammbaum der Hütte zu Ajo.



Die Verarbeitung erfolgt derart, daß aus den auf 10 mm zerkleinerten Erzen zunächst die Oxydverbindungen herausgelaugt werden; den den sulfidischen Bestandteil enthaltenden Rückstand unterwirft man nach erfolgter Weiterzerkleinerung der Flotation und verarbeitet das Konzentrat auf trockenem Wege weiter.

Die Laugung erfolgt in 12 Behältern von je 5000 sh.t's Inhalt, wobei die Lauge nacheinander neun dieser Behälter passiert und sich so allmählich an Cu anreichert. Auch hier benutzt man Endlaugen von der elektrolytischen Abscheidung des Cu, denen noch besonders H_2SO_4 zugesetzt wird. Sie enthalten $Fe_2(SO_4)_3$ (aus dem Eisengehalt des Erzes rührend), welches die Laugung wirksam unterstützt, vor Eintritt in die Elektrolyse aber reduziert werden muß. Die Reduktion erfolgt hier durch SO_2 , welche die vier Wedgeöfen liefern, in denen die Sulfiderze abgeröstet werden.

Auch hier hält man den Gehalt der Laugen an Verunreinigungen dadurch auf konstanter Höhe, daß man ständig einen Teil davon (nach Ausfällen des noch darin enthaltenen Cu durch met. Fe) abstößt; das so erzeugte Zementkupfer wird verschmolzen oder gelangt nach Auflösung durch Ferrisulfat in die Elektrolyse zurück.

Das Ausbringen an Kupfer wird mit 12 kg/t als gerade noch für ein derartiges Verfahren lohnend bezeichnet (s. a. S. 371).

Bei dem Verfahren der Laugung der Oxyderze mit Schwefelsäure verbleiben etwa vorhandene Edelmetalle unverändert im Rückstand und werden in diesem preisgegeben, will man ihn nicht auf Gold und Silber weiterverarbeiten. Dies verursacht jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden der Gold- und Silbergewinnung durch Laugen mit Alkalicyanid oder Amalgamieren insofern Schwierigkeiten, als der noch im Rückstand verbleibende Rest an Kupfer eine unverhältnismäßig große Menge an Lösungsmittel benötigt und die Laugen und das Amalgam verdirbt. Es wurde daher vorgeschlagen, die Ausfällung des Kupfers durch met. Fe ohne vorhergehende Trennung von Lauge und Gangart vorzunehmen und das gewonnene Gemisch von Zementkupfer und Gangart anschließend an die Ausfällung der naßmechanischen Aufbereitung oder der Flotation zu unterwerfen („leaching-precipitation-flotation“). Man erhält dann ein edelmetallreiches Zementkupfer, das auf Anoden vergossen und elektrolytisch raffiniert wird. Die Verfahren sind nur dann anwendbar, wenn der Wert des gewonnenen Au + Ag die Mehrkosten für die erforderliche sehr feine Ausmahlung und die elektrolytische Raffination mehr als aufwiegt. Außerdem ist anzunehmen, daß das Ausbringen an Edelmetallen durch die Aufbereitung allein nicht sehr hoch ist. Glücklicherweise sind edelmetallreiche Oxyderze verhältnismäßig selten.

Die vorgeschlagenen Verfahren sind das von Neville & Soanes und der Websterprozeß. Bei ersterem wird das Erz vor der Laugung im Pachucatum (s. S. 32) fein gemahlen; die Laugung erfolgt unter Erhitzung auf 70° unter gleichzeitiger Ausfällung des Cu durch met. Eisen. Webster führt die Fällung erst nach beendigter Laugung aus. Die angewandte Apparatur hat viel Ähnlichkeit mit der der Cyanlaugung.

Anstatt Schwefelsäure als solcher kann man nach einem Patent von Guenther und einem ähnlichen Verfahren von Ewans, Schader & Marquis saures Natriumsulfat verwenden, ein unter Umständen sehr billig zur Verfügung stehendes Abfallprodukt der Sprengstoffindustrie, dessen hydrolysierte Lösung man sich als ein Gemenge von Na_2SO_4 und H_2SO_4 (im Verhältnis von ca. 68:28) vorstellen kann und in dem die H_2SO_4 sich so verhält, als ob sie frei vorhanden wäre. Der Gehalt an Na_2SO_4 hat dabei die günstige Wirkung, die Lösung von Fe und Al_2O_3 zu verhindern.

Auch eine direkte Verwendung von SO_2 -Gas ist zeitweilig bei der Gernet Copper Co. versucht worden: Das mit Wasser zu einem Brei angerührte gemahlene

Erz wurde in geschlossenen geneigten Rinnen einem Strom von Röstgas entgegengeführt. Die Ausfällung des als Sulfid in Lösung gegangenen Cu erfolgte durch Kochen, met. Fe, Elektrolyse oder (nach Christensen) durch met. Cu oder Cu_2O (als schwefligsaures Kupferoxyduloxyd). Ein großer Nachteil dieser Methode ist die geringe Löslichkeit des erzeugten CuSO_3 .

Wo Schwefelsäure sehr teuer ist, empfiehlt sich unter Umständen die Anwendung saurer Ferrisalzlösungen allein, die aus Ferrosalzlösungen billig herzustellen sind und daher meistens überhaupt keine Beschaffungskosten verursachen (s. S. 337).

b) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure löslich.

1. Stehen gleichzeitig Schwefelerze (vor allem Pyrit) zur Verfügung, so kann man durch sulfatisierendes Rösten (s. d. S. 354) zusammen mit solchen den Cu-Gehalt des oxydischen Materials in wasserlösliche Form überführen, und zwar in sehr weitgehendem Maße, wenn man das Gut vor Einsatz in den Röstofen mit den FeSO_4 -haltigen Endlaugen von der Ausfällung des Cu durch Fe anfeuchtet. Die Laugung erfolgt in diesem Falle mit Wasser allein. Natürlich ist infolge der unvollständigen Überführung des Cu in Sulfat das Ausbringen nicht überwältigend, indessen kann es trotzdem unter Berücksichtigung aller übrigen Umstände befriedigen (z. B. bei der Shannon Copper Co. 72,6 bis 82,2%).

2. Die Ammoniaklaugung. Der Vorschlag, Ammoniak oder ammoniakalische Ammoncarbonatlösungen zur Laugung sehr kalkreicher oxydischer Kupfererze zu verwenden, ist schon in früheren Jahren gemacht worden, doch wurden diesbezügliche Versuche stets wieder aufgegeben, bis es neuerdings gelang, durch Verwendung vollkommen dichter Apparate das zu kostspieligen Verlusten führende und für die Arbeiter äußerst lästige Austreten von NH_3 -Dämpfen zu verhindern; ferner erkannte man, daß die ebenfalls zu großen NH_3 -Verlusten führende Absorption dieses Gases durch die feinsten Beschickungsteilchen sich durch entsprechende Verminderung der NH_3 -Konzentration im Lösungsmittel vermeiden läßt, da sie dieser proportional ist und bei sehr verdünnten Lösungen (von 2% freiem NH_3 an abwärts) und Fehlen von Schlamm vernachlässigt werden kann. Eine reine Apparatefrage ist ferner die Vermeidung der durch vorzeitiges Ausfallen von Kupfer beim Abdestillieren des NH_3 entstehenden Verstopfungen der Rohrleitungen.

Als bestes Laugemittel hat sich eine stark verdünnte Ammoniumcarbonatlösung herausgestellt, die 50 bis 75% freies NH_3 enthält, dessen Menge sich nach der vorliegenden Cu-Verbindung richtet; auch auf Röstgut kann das Verfahren angewandt werden, doch ist die Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur erzeugtes CuO relativ gering. Bei solchem und das Cu als Silicat enthaltendem Material empfiehlt sich daher eine vorhergehende Reduktion bei 300 bis 400°, wie sie neuerdings in großen Trommelöfen durch Generatorgas nach dem „Metals Production Process“ in Bwana M'Kubwa (Nord-Rhodesien) erfolgt. Günstig (wenn auch nicht erforderlich) soll die Anwendung eines Druckes von 3 bis 4 at bei der Laugung sein; ferner wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel auf die Lösung beschleunigend, wobei intermediär gebildetes Cupriammoniumcarbonat als Sauerstoffüberträger wirkt.

Nach einem Patent der Ges. f. Kohletechnik, Dortmund, soll es so auch möglich sein, CuS in Lösung zu bringen.

Beispiele: Die Anlage der Kennecott Copper Co. zu Kennecott, Alaska, verarbeitet monatlich 1800 ts eines Kalkerzes mit 1,1% Cu. Um die Menge der ständig zirkulierenden Flüssigkeit möglichst zu beschränken, erfolgt hier das Auswaschen mit Wasserdampf. Der NH₃-Verbrauch wird mit 0,25 kg/t Erz, das Kupferausbringen mit 82% angegeben. Einzelheiten der Apparatur werden geheimgehalten.

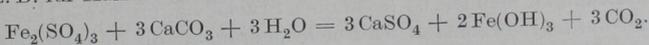
Die von Benedict eingerichtete Anlage der Calumet & Hecla Mg. Co. zu Lake Linden, Mich., verarbeitet monatlich 2000 ts eines nur gediegen Cu enthaltenden Erzes, dessen bei der Aufbereitung fallende Sande 0,4 bis 0,7% Cu enthalten. Um das met. Cu in Lösung zu bringen, wird in den Laugen durch Einblasen von Luft Cupriammoniumcarbonat erzeugt. Sickerlaugung. Ausfällen durch Einleiten von Dampf im Vakuumapparat, wobei NH₃ und CO₂ abdestillieren, NH₃ fast restlos wiedergewonnen wird. Gehalt der Lauge vor der Destillation: 35 g/l Cu, 35 g/l NH₃, 30 g/l CO₂; der regenerierten Lauge (wird noch verdünnt): 150 g/l NH₃, 130 g/l CO₂, kein Cu. Dampfverbrauch ca. 500 kg je cbm behandelte Lösung. Das Kupfer fällt in der Hauptsache als Cu₂O, daneben als CuO, Cu(OH)₂ und basisches CuCO₃ aus, wobei letztere Verbindung wegen starker Neigung zu Krustenbildung sehr unangenehm ist. Das erzeugte Zementkupfer enthält 75,5 bis 82,5% Cu, die Abgänge 0,103 bis 0,187% Cu. Ausbringen an Kupfer (1923) 79,7%.

Ernstliche Störungen kamen nur im Anfang vor, bis sich herausstellte, daß die Filtertücher der Laugebehälter dicht mit CaCO₃ imprägniert waren, das seither mit HCl entfernt wird.

Nach dem Verfahren von Schmidt & Desgraz dient als Lösungsmittel eine Lösung von 1 Tl. Ammoniumcarbonat auf 4 Tle. Wasser unter Zusatz von wenig NH₃. Aus der gesättigten Kupferlösung erhält man durch Eindampfen im Vakuum bei 45° festes Kupferammoniumcarbonat (CuCO₃ · NH₃), das in geschlossener Apparatur bei über 200° durch Wasser-, Generator- oder Leuchtgas zu met. Cu unter Rückgewinnung von (NH₄)₂CO₃ reduziert wird.

3) Schließlich sei hier noch die Behandlung mit SO₂ erwähnt, die versuchsweise bei der Nevada Douglas Copper Co. eingeführt ist (Verfahren von Westby). Die Erze, die neben 4,3% Cu viel säurelösliche Gangart enthalten, werden dort auf 2¹/₂ cm zerkleinert und mit Wasser angerührt in „Absorptionsgefäßen“, deren Konstruktion nicht näher erläutert wird (unter Druck?), mit aus Wedgeöfen stammenden Röstgasen behandelt. Die SO₂-Konzentration soll dabei bezüglich des Ausbringens keine Rolle spielen, wohl aber die Einwirkungsdauer, die wieder von der Korngröße abhängig ist; für Schlamm benötigt man eine solche von 1/2 bis 4 Std., für Grobkorn 10 bis 30 Tage. Das Ausfällen des Cu erfolgt durch met. Eisen, nachdem die Laugen mehrmals repetiert wurden. Das Ausbringen wird mit 98% des in SO₂ löslichen, 84% des gesamten Cu angegeben.

Die von mancher Seite empfohlene Behandlung mit Ferrisalzlösungen erscheint schon aus dem Grunde nicht sehr zweckmäßig, weil diese ein großes Lösungsvermögen z. B. für Kalk besitzen:



Das in großen Mengen erzeugte Hydroxyd ist, da es meist kolloidal ausfällt, eine höchst unangenehme Beigabe; andererseits steht ja durch Oxydation von FeSO₄ erzeugtes Fe₂(SO₄)₃ in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung.

2. Die Laugung sulfidischer Materialien.

a) Ohne Vorbehandlung.

Als Lösungsmittel kommen hier nur solche in Betracht, die Sauerstoff abgeben oder übertragen, also in erster Linie Ferri- und Cuprisalzlösungen. Die Erze dürfen nur CuS und Cu_2S , nicht aber Cu-Fe -Doppelsulfide, wie Kupferkies oder Bornit, enthalten, da solche nicht gelöst werden; auf diese, erst durch Thomas (Diss. Aachen) aufgeklärte Tatsache sind viele frühere und vordem unerklärliche Mißerfolge zurückzuführen.

1. Lösungsmittel: Ferrisulfat.

Die direkte Anwendung als Lösungsmittel ist neu; wahrscheinlich war die unangenehme, in neutraler Lösung in Berührung mit Luft entstehende Bildung basischer, wasserunlöslicher, kolloidaler Salze seiner Einführung bisher hinderlich.

Nach einem von van Arsdale bei der Inspiration Consolidated Copper Co. zu Los Angeles eingeführten Verfahren, das auch auf Mischerze anwendbar ist, werden die auf 3 Maschen je lfd. Zoll zerkleinerten Erze (auch Konzentrate) durch eine Ferrisulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure enthaltende Lösung im Gegenstrom unter Erwärmung gelaugt; dabei soll der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gehalt 0,4 bis 1,0% betragen und 1,5% nicht überschreiten, wahrscheinlich, um einen die Wiederauflösung von Cu bei der Elektrolyse oder zu starken Fe-Verbrauch bei der Zementation bewirkenden Überschuß in der Lauge zu verhindern. Um bei starkem Eisen-gehalt eine Bildung schädlicher Ferrisulfatmengen zu verhindern, verwendet man beim Elektrolysieren Bleianoden, welche FeSO_4 langsamer oxydieren, als die sonst häufig benutzten Graphitanoden. Stromdichte: 75 bis 160 Amp./qm, Temperatur 40 bis 45°.

In größtem Maßstabe dient Ferrisulfat heute noch bei der Haufenlaugung (engl. heap leaching) als Lösungsmittel. Sie beruht auf der Bildung von Ferrisulfat durch Verwitterung des in den Erzen enthaltenen Pyrites, welche durch künstliche Berieselung und Anwesenheit von CuSO_4 (s. Anm. 1, S. 338) begünstigt wird. Da die unter der Bezeichnung „Verwitterung“ zusammengefaßten Vorgänge (s. S. 338) bei niedriger Temperatur zum Stillstand kommen oder so langsam verlaufen, daß sie nicht mehr in Betracht kommen, so ist das Verfahren auf heiße Gegenden beschränkt; es wird schon seit langem auf die das Cu als Cu_2S enthaltenden spanischen Pyrite (Rio Tinto, Huelva, Aznalcollar), neuerdings in zunehmendem Maße auf bisher wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes nicht verarbeitungswürdige Erze in Australien (Wallaroo and Moonta) und Arizona (Bisbee) angewandt. Sein Hauptvorteil besteht in den außerordentlich geringen Kosten, welche die Verarbeitung von Erzen noch zulassen, für die wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes andere Methoden zu teuer sind; eine Zerkleinerung ist nach den neuesten Feststellungen dann nicht nötig, wenn auf Zeit keine Rücksicht zu nehmen ist (es können Stücke von bis 30 cm Durchmesser verarbeitet werden); Brennstoff wird nicht gebraucht; die Anwesenheit oxydischer Cu-Verbindungen schadet nichts, da sie ja durch Ferrisulfat ebenfalls gelöst werden. Ein weiterer Vorteil ist die Vermeidung der Verbrennung des nicht verwitterten Schwefels, so daß die entkupferten Rückstände noch auf Schwefel-

säure verarbeitet werden können. Die Nachteile bestehen in der Beschränkung auf warme Gegenden und auf CuS- und Cu₂S-haltige Erze, so daß die Hauptvorkommen an Schwefelerzen, in denen ja das Cu als Kupferkies enthalten ist, dafür nicht in Betracht kommen; ferner in der langen Zeit (bis zu 5 Jahre), die zur Beendigung des Prozesses erforderlich ist, sowie, im Zusammenhang damit, in dem großen Platzbedarf für die Haufen; beides spielt jedoch bei Vorhandensein geeigneter Erze keine bedeutende Rolle, da das Anlagekapital minimal ist und in der Nähe der Bergwerke meist Platz genug zur Verfügung steht, andererseits in den meist vollständig öden und weitab von allem Verkehr liegenden Gegenden, die hier in Betracht kommen, Brennstoff oft nur mit großen Kosten beschafft werden kann. Die durch Versickerung entstehenden oft recht hohen Verluste lassen sich durch geeignete Behandlung des Untergrundes weitgehend vermindern, so daß man ein Ausbringen von bis zu 90% und darüber erzielen kann.

Beispiel: Rio Tinto.

Das das Cu (3%) ausschließlich als Cu₂S enthaltende, im übrigen in der Hauptsache aus Pyrit bestehende Erz wird in Haufen von je 100 000 sh. ts Inhalt, 9 m Höhe, nach Zerkleinerung auf 50 bis 75 mm aufgeschichtet. Als Unterlage wählt man einen schwach geneigten Abhang; er muß vor Beginn der Arbeit, um Versickerungsverluste zu vermeiden, möglichst festgestampft werden und erhält ein System von Längs- und Querkanälen (60 cm tief, 30 bis 40 cm breit), welche das Abfließen der Laugen in einen gemeinsamen Sammelbehälter gestatten. Auch innerhalb des Haufens sind Kanäle zur Zuführung der zur Oxydation erforderlichen Luft vorgesehen. Die Oberfläche des Haufens wird mit Erzklein abgedeckt und erhält ein System von Verteilungsrinnen, das eine gleichmäßige Verteilung des aufgegebenen Wassers ermöglicht.

Der fertige Haufen wird nun laufend mit Wasser, am besten Grubenwasser, und Endlaugen von der Ausfällung des Cu berieselt, und es setzt bald der Verwitterungsprozeß unter erheblicher Temperatursteigerung (bis zu 80 bis 85°) ein. Die günstigste Temperatur liegt bei 38°, da darunter der Prozeß zu langsam verläuft, darüber infolge der Entwicklung von Wasserdampf der Luftzutritt erschwert wird; ein Anbrennen des Haufens ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Regulierung der Temperatur geschieht durch Änderung der Luftzufuhr durch die Luftkanäle. Nach je 1 Jahr werden die Rinne des Berieselungssystems der Oberfläche verlegt, so daß sie in die ursprünglichen Zwischenräume zu liegen kommen und umgekehrt.

Die Hauptmenge des Kupfers wird so in den ersten Monaten gewonnen, der Rest bis auf 0,3% und darunter innerhalb 2 Jahren. Die Laugen bestehen aus einer neutralen Lösung von CuSO₄ und FeSO₄ und werden zum Zwecke der Ausfällung durch lange Rinne geleitet, in denen Barren von Gußeisen liegen; um den Eisenverbrauch zu vermindern, wird etwa noch vorhandenes Ferrisulfat vorher durch Hindurchleiten der Laugen durch Pyritfilter reduziert.

Die Rückstände bestehen aus fast reinem Pyrit mit 49 bis 50% S, zum Teil in elementarer Form; sie werden an Schwefelsäurefabriken verkauft und aus den dort erzeugten „Kiesabbränden“ mit angereichertem Cu-Inhalt gewinnt man schließlich den Rest des Cu durch chlorierende Röstung (s. d. S. 359).

Eine andere hierhergehörige Methode, welche ebenfalls in steigendem Maße unter besonderen Verhältnissen in Aufnahme kommt, ist die Laugung in situ (engl. underground leaching). Sie geht zurück auf die älteste überhaupt

bekannte Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege, nämlich aus natürlichen Grubenwässern, aus denen es schon lange durch Eisen gefällt wurde, anfangs, um die Pumpeneinrichtungen usw. vor Zerstörung zu schützen, später auch, um die darin enthaltenen geringen Cu-Mengen zu gewinnen. Dagegen ist die Idee, in alte verfallene, nicht mehr abbauwürdige Grubenbauten Wasser einlaufen zu lassen oder einzupumpen, neu und wurde wohl zuerst in Aznalcollar bei einer der Sevilla Sulphur & Copper Co. gehörigen Grube ausgeführt, später auch in den Vereinigten Staaten (Bingham, Cananea, Kimberley in Arizona u. a.).

Wichtig ist auch hier eine gewisse Mindesttemperatur des verwandten Wassers und die Möglichkeit genügenden Luftzutrittes zu den durchfeuchteten Lagerstätten, weshalb die Anwendung ebenfalls auf warme Gegenden und ferner auf alte Grubenbaue oder stark zerklüftete Erzvorkommen beschränkt ist. Die Vorgänge sind denen der Haufenlaugung gleich; die Vorteile dieser gegenüber bestehen in dem Fortfall der Herstellungskosten für die Haufen und unter Umständen der Pumarbeit für das Wasser, da man in besonders günstig gelagerten Fällen Tagewässer zu einem hoch gelegenen Mundloch einführen und die Laugen durch einen tiefer gelegenen Stollen abführen kann. Ein Nachteil ist die Unmöglichkeit einer Kontrolle oder Beeinflussung des Prozesses außer durch den sehr günstig wirkenden Zusatz an Endlaugen von der Eisenfällung.

Die Fällung des Kupfers erfolgt auch hier durch met. Eisen, neuerdings unter gleichzeitigem Einblasen von Luft in die Laugen, um eine ständige Lösung des niedergeschlagenen Kupfers zu bewirken.

Beispiele: Bingham (Ohio Copper Co.): Cu-Gehalt des Erzes 21½%; das in die zusammengebrochene Grube eingeführte Wasser fließt nach 48 Stunden durch einen tieferen Stollen mit 0,23% Cu wieder ab. Das durch entzinnte Blechabfälle oder Eisenschwamm ausgefällte Zementkupfer ist sehr rein (90% Cu). Die Endlaugen gehen zum Teil wieder zurück. Erzeugung 1924 ca. 450 sh.ts monatlich.

Cananea (Cananea Copper Co.): Die vor der Fällung 0,365% Cu enthaltende Lauge wird durch Fe auf 0,0045% entarmt; die Endlaugen wandern zum Teil zurück, zum Teil werden sie zur Vermeidung der Anhäufung lästiger Verunreinigungen abgestoßen. Eisenverbrauch: 1,2 kg je kg Cu; das erzeugte Zementkupfer enthält 85% Cu, 5% Fe. Wirkungsgrad, soweit möglich, zu rd. 80% ermittelt. Erzeugung 1925 rd. 900 sh.ts.

2. Lösungsmittel: Eisenchlorid. Hierher gehört der Dötschprozeß, der vor Einführung der Haufenlaugung und vor der Verdrängung durch diese in Rio Tinto angewandt wurde; ob er heute noch irgendwo ausgeführt wird, ist nicht bekannt.

Als Lösungsmittel dient FeCl_3 , das aus Ferrisulfat und Seesalz in Lösung nach der Reaktion



gewonnen wird. Seine Regenerierung erfolgt durch Chlorgas, das mit den FeCl_2 -haltigen Endlaugen von der Ausfällung berieselte, mit Koks ausgesetzte Türme passiert. Erzeugung von Chlor durch Erhitzen eines Gemisches von Eisenvitriol und Kochsalz im Flammofen.

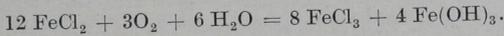
Ausführung der Laugung ebenfalls in mit Luftkanälen versehenen Haufen von $15 \times 15 \times 4$ m; dem Erz wird 1% eines Gemisches von Ferrisulfat und Kochsalz zu gleichen Teilen beigemischt, der fertige Haufen teils mit unveränderten, teils mit regenerierten Endlaugen getränkt.

Die Rückstände waren reicher als die von der Haufenlaugung (0,48% Cu) und wurden ebenfalls auf Schwefelsäure verarbeitet, wobei der noch verbliebene Rest an Cu durch Verflüchtigung verloren ging. Ausbringen nach 4 Monaten 50%, nach 2 Jahren ca. 80%.

Ähnlich ist das bisherige Verfahren der Stadtberger Hütte zu Nd.-Marsberg in Westfalen, das gleichzeitig ein Beispiel für die Verarbeitung eines Misch-erzes bildet. Dieses ist ein Kieselschiefer, in dem das Cu als Buntkupfer, Cu_2S , CuSO_4 und Carbonat auftritt, mit 1,4 bis 1,5% Cu, 25 g/t Ag, 74,3% SiO_2 , 10,9% Al_2O_3 , 2,2% Fe, Rest CaO, S, SO_3 , P_2O_5 , CO_2 usw. Es wurde auf 1,5 bis 2,0 cm zerkleinert und in 2 Stufen gelaugt, wobei man zuerst den oxydischen Teil durch FeCl_2 und HCl, darauf die Sulfide durch FeCl_3 löste.

Erste Laugung: Erfolgte in viereckigen, in die Erde eingegrabenen, außen durch säurefesten Ton abgedichteten Holzbehältern von 100 t Inhalt; 15 cm vom Boden entfernt befand sich ein Filterrost, auf den die Erzschiicht 90 bis 100 cm hoch aufgeschichtet wurde. Lösungsmittel: FeCl_2 -haltige Endlaug von der Eisenfällung mit einem Zusatz von 1,0% des Erzes an HCl und 200 g/l NaCl (zur Lösung des gebildeten AgCl); die unten ablaufende Lauge ging ständig wieder zurück; Laugedauer 3 Tage. Da infolge des ungenügenden Luftzutrittes nur eine sehr geringe Oxydation des FeCl_2 stattfand, lösten sich fast nur die säure- und wasserlöslichen Bestandteile, außerdem das Ag, so daß man eine ein Ag-haltiges Zementkupfer liefernde Lauge erhielt. Ein Auswaschen fand nicht statt.

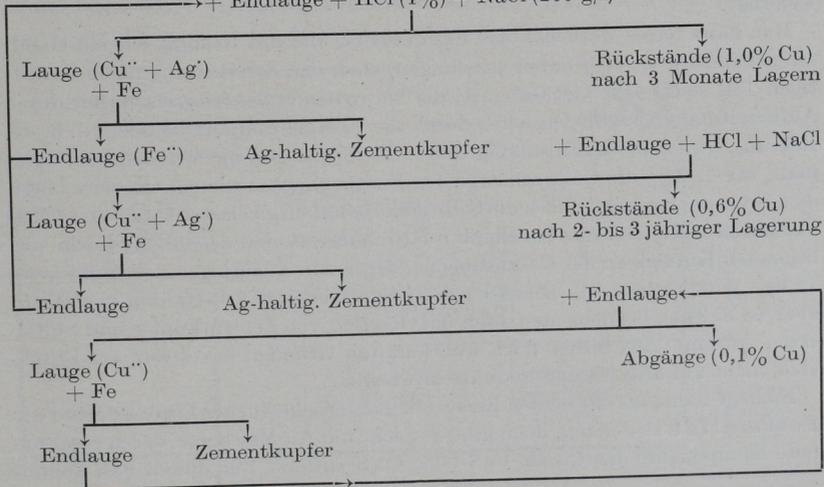
Zweite Laugung: Die Rückstände der 1. Laugung mit noch 1,0% Cu wurden herausgeholt und ungewaschen feucht 3 Monate im Freien gelagert; hierbei fand eine Oxydation des anhaftenden FeCl_2 statt:



Stammbaum des bisherigen Verfahrens der Stadtberger Hütte¹⁾.

Erze mit 1,4 bis 1,5% Cu auf 1,5 bis 2,0 cm zerkleinert

→ + Endlaug + HCl (1%) + NaCl (200 g/l)



¹⁾ Die Angaben verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Direktion dieses Werkes.

Die später zugesetzte HCl löste das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf, so daß schließlich alles in FeCl_3 verwandelt wurde, das Cu_2S zu lösen vermag. Die Laugung erfolgte in Behältern derselben Bauart unter Zusatz von Endlaugen, NaCl und HCl. Auch diese Lauge lieferte bei der Behandlung mit Fe ein Ag-haltiges Zementkupfer. Nach dem Auswaschen gelangten die Rückstände, die noch 0,6% Cu enthielten, auf die Halde, wo der Rest des Cu nach 2- bis 3-jähriger Lagerung durch nochmalige Berieselung mit Endlaugen gewonnen wurde; die sich hierbei ergebenden Laugen sammelten sich auf dem säurefesten Boden an und gelangten ebenfalls in die Fällanlage, wo Abscheidung des Cu durch Fe erfolgte. Fe-Verbrauch: 127% des gefällten Cu. Das Verfahren ist infolge Zunahme der Sulfiderze heute wieder aufgegeben.

3. Lösungsmittel Kupferchlorid. Hierher gehört der inzwischen wieder abgeschaffte Hoepfnerprozeß, bei dem Cu_2S -haltige Erze in rotierenden Trommeln mit heißer CuCl_2 -Lösung behandelt wurden; um das gebildete CuCl in Lösung zu halten, wurde NaCl oder CaCl_2 zugesetzt. Das Verfahren sollte den Vorteil bieten, das Cu in einwertiger Form zu lösen, um es daraus nach einem besonders ausgearbeiteten Elektrolysierv erfahren (s. S. 371) mit gegenüber dem zweiwertig gelösten nur halber Strommenge zu gewinnen. Abgesehen von der umständlichen Elektrolyseneinrichtung (mit Diaphragma) konnte der Prozeß sich auch wegen der schlechten Löslichkeit des Cu_2S in CuCl_2 nicht halten.

Die Verarbeitung von Mischerzen.

Sie bietet insofern gewisse Schwierigkeiten, als wohl die Sulfid-, nicht aber die Oxyderze der Aufbereitung zugänglich sind, d. h. bei der Aufbereitung gehen die Oxydverbindungen mit der Gangart. Die Schwierigkeit läßt sich einigermaßen beheben, wenn man der aufgeschlämmten Erztrübe etwas Alkalisulfid zusetzt, wodurch die Oxydteilchen mit einer hauchdünnen Sulfidhaut überzogen werden und sich nun bei der Aufbereitung wie Sulfide verhalten¹⁾; das Verfahren ist jedoch auf Erze, die das Cu als Silicat enthalten, nicht anwendbar.

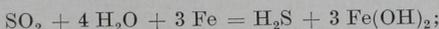
Man kann ferner natürlich das Erz abrösten und das Röstgut wie ein Oxyderz behandeln, ist aber dabei gezwungen, auch den der Röstung nicht bedürftigen Teil sowie sehr viel Gangart, die bei reinen Schwefelerzen vorher durch Aufbereitung abgeschieden wird, durch die Röstöfen mitzuschleppen, d. h. die Röstung wird unverhältnismäßig teuer. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man, wie in Ajo, die Gesamtmenge des Erzes zunächst wie ein Oxyderz laugt, da hierbei die Laugerei durch die Schwefelerze unnötig belastet wird; ein solches Verfahren lohnt sich nur bei einem relativ hohen Anteil des in Oxydform vorliegenden Kupfers an der Gesamtmenge, der einem Ausbringen von mindestens 12 kg/t entsprechen soll. Hierher gehört ferner auch das Verfahren von Webster (s. S. 345), bei dem man dann ein Gemisch von Zementkupfer und Sulfiderzen gewinnt; aus bisher noch unbekanntem Gründen ist es nur auf Frischerze, nicht auf alte Haldenprodukte anwendbar.

Es liegt nahe, an ein beiden Erzsorten gemeinschaftliches Lösungsmittel wie Ferrisulfat zu denken, doch gibt es solche nur für Mischerze, deren geschwefelte Komponente das Cu als CuS oder Cu_2S enthält. Für diesen Fall kommt

¹⁾ Eine ähnliche Wirkung erzielt man durch Überführung des Cu in Kupferacetylid durch Behandlung mit Acetylen.

außer dem obenerwähnten von van Arsdale (Laugung mit Ferrisulfat) vielleicht das kombinierte Ferrisulfat-Säure-Verfahren von van Barneveld in Betracht, das in fast derselben Ausführung auch von Pechey für australische Verhältnisse vorgeschlagen wird:

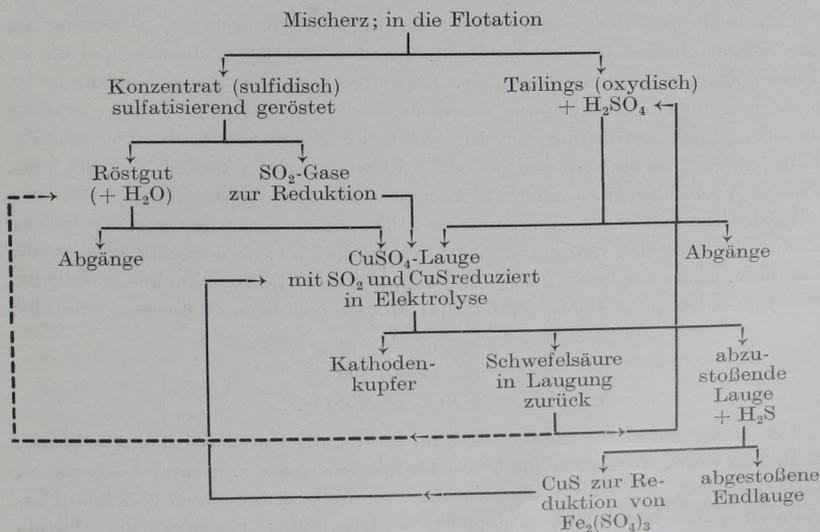
Das feingemahlene Erz wird zur Erzeugung von Ferrisulfat und Schwefelsäure in einer Mischtrommel mit FeSO_4 -haltigen Endlaugen unter Einleiten eines Gemisches von Luft und Röstgas (entsprechend 2% SO_2) behandelt; zur Beschleunigung der Umsetzungen wird auf 50° erhitzt. Direkt anschließend an die Laugung erfolgt ohne Trennung von Lauge und Rückstand Fällung durch Eisen und Aufbereitung des gewonnenen Gemisches von Zementkupfer und Gangart; ein SO_2 -Überschuß in der Trübe ist nur günstig, da er in Berührung mit Fe zur Bildung von H_2S führt nach der Gleichung:



das gebildete H_2S überzieht das Zementkupfer mit einer dünnen Haut von CuS , wodurch dessen Abscheidung durch Flotation begünstigt wird; auch für die elektrolytische Fällung ist, falls eine solche erfolgt, ein Gehalt an SO_2 günstig, das als Depolarisator wirkt und die Bildung von Ferrisulfat während der Elektrolyse verhindert.

Eine andere Methode, die bereits S. 351 beschrieben wurde, ist die der Stadtberger Hütte mit getrennter Laugung des oxydischen und des geschwefelten Bestandteiles hintereinander, wobei besondere Rücksicht auf die Gewinnung des Silbers genommen ist. Schließlich mag hier noch ein speziell für Mischerze ausgearbeitetes Verfahren von Greenawalt Erwähnung finden, da es anscheinend auf großer theoretischer und praktischer Sachkenntnis beruht und sich im Betrieb gut bewährt haben soll. Es ist außerdem, wie aus einer Unzahl von Patenten hervorgeht, sehr variationsfähig und kann sich der jeweiligen Natur des Erzes gut anpassen. Seine Anwendung bietet vor allem dort Vorteile, wo Schwefelsäure teuer ist.

Stammbaum eines Verfahrens von Greenawalt zur Verarbeitung von Mischerzen.



Die Mischerze werden zunächst der Flotation unterworfen und die Sulfide in Form einer relativ geringen Menge reicher Konzentrate von der den oxydischen Teil enthaltenden Gangart (den „tailings“) getrennt. Man röstet sie in Wedgeöfen sehr sorgfältig sulfatisierend und zieht den Cu-Inhalt des Röstgutes mit Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) aus; die CuSO_4 -Lauge wird mit der vom Behandeln der Oxyde gewonnenen vereinigt, durch SO_2 aus den Röstöfen und CuS nach dem oben S. 339 erwähnten Verfahren reduziert und elektrolysiert. Die dabei erzeugte Schwefelsäure dient zum Laugen der oxydischen Tailings (vgl. Stammbaum S. 353).

b) Die Laugung sulfidischer Materialien nach Vorbehandlung.

Zu den Methoden der Vorbehandlung gehört außer der bereits erwähnten sulfatisierenden Röstung und den Chlorierungsmethoden auch das (oxydierende) Totrösten; da hierbei jedoch der gesamte Schwefelinhalt, soweit die erzeugte SO_2 nicht auf die eine oder andere Weise für die Laugung nutzbar gemacht wird, verlorengeht, bzw. es bedeutend einfacher ist, CuSO_4 direkt bei der Röstung und nicht erst auf dem Umweg über H_2SO_4 zu erzeugen, da ferner das beim Totrösten fallende CuO relativ schwer löslich ist, so sieht man heute allgemein von diesem immerhin möglichen Wege ab, der höchstens auf sehr As- und Sb-reiche Erze anzuwenden ist, die kaum mehr die Bezeichnung „Kupfererze“ verdienen.

α) Das sulfatisierende Rösten. Es ist dort anzuwenden, wo direkte Laugung infolge der Anwesenheit von Cu-Fe-Doppelsulfiden nicht möglich ist, ferner, wie bereits erwähnt (S. 346), wenn eine Behandlung des Erzes mit Schwefelsäure oder Ferrisalzen wegen der Anwesenheit löslicher Gangart untunlich erscheint; dieser seltene Sonderfall, in dem die Sulfatisierung ganz besonders sorgfältig vorzunehmen ist und die anschließende Laugung durch Wasser allein zu erfolgen hat, soll im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden.

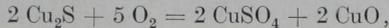
Um die besten Bedingungen für eine möglichst weitgehende Sulfatisierung des Kupferinhaltes der Erze zu ermitteln, muß man sich zunächst über die zu diesem Ende führenden Vorgänge im klaren sein. Zweck des Verfahrens ist nicht nur die Überführung der Cu-Komponente des Erzes in CuSO_4 , sondern daneben die Überführung der übrigen Bestandteile, also vor allem der Fe-Komponente, in eine im angewandten Lösungsmittel (verdünnte H_2SO_4) unlösliche Verbindung; als solche kommt in erster Linie Fe_2O_3 in Betracht.

Leider herrscht bis heute noch keine vollkommene Sicherheit darüber, welche Reaktionen für die Erzeugung von Metallsulfat aus dem Sulfid in Betracht kommen. Indessen kann man wohl mit größtem Rechte annehmen, daß die wichtigsten Vorgänge die folgenden sind (Me: ein beliebiges zweiwertiges Metall):

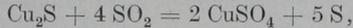
1. $2 \text{MeS} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{MeO} + 2 \text{SO}_2$
2. $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$
3. $\text{MeO} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MeSO}_4$

Der Hauptgrund für diese Annahme ist der, daß man bei der Abröstung, z. B. von Cu_2S , in Abwesenheit von Fe nur eine ganz minimale Ausbeute an CuSO_4 erzielt, die durch den Zusatz von FeS_2 unter sonst gleichen Umständen ganz bedeutend gesteigert werden kann; bestünde die Haupt-

reaktion in der direkten Einwirkung von Sauerstoff auf Cu_2S , etwa nach der Gleichung



oder in der daneben sicher auch stattfindenden Einwirkung von SO_2 auf Cu_2S nach der Gleichung:



so wäre nicht abzusehen, weshalb die Anwesenheit von Fe eine derart wichtige Rolle spielen sollte. Wahrscheinlich wirkt dabei das sich auch schon bei niedrigen Temperaturen in reichlichem Maße bildende und als Sauerstoffüberträger altbekannte Fe_2O_3 oxydierend auf SO_2 ; daneben wohl auch noch aus FeSO_4 direkt abgespaltenes SO_3 , doch nicht ausschlaggebend, da die Sulfatierung des Cu schon unterhalb der Zersetzungstemperatur des FeSO_4 weitgehend erfolgt.

Es sind also drei verschiedene Reaktionen, die nebeneinander und sich teilweise überdeckend nacheinander verlaufen, und es gilt, für jede die besten Bedingungen festzustellen. Für die Ausführung der ersten, welche der oxydierenden Röstung entspricht, wurden bereits S. 181 ff. die Richtlinien festgelegt; da die Oxydation von Kupferkies bei 300° erst schwach beginnt, muß diese Temperatur wesentlich überschritten werden. Für die zweite Reaktion, die Überführung einer möglichst großen Menge von SO_2 in SO_3 mit Fe_2O_3 als Kontaktsubstanz, ist folgendes festzustellen: Die Bildung von Fe_2O_3 ist um so intensiver, je höher (innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen) die Rösttemperatur ist; das Maximum der Wirksamkeit als Kontaktsubstanz liegt (mit 70%) bei 625° , einer Temperatur, bei der jedoch die bei ca. 500° einsetzende Dissoziation von SO_3 zu SO_2 schon eine nennenswerte Geschwindigkeit besitzt. Sehen wir von dem Wirkungsgrad der Kontaktsubstanz ab, so kann die Umsetzung zwischen SO_2 , O_2 und SO_3 durch die Gleichung

$$c_{\text{SO}_3} = c_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{c_{\text{O}_2}}{K}}$$

veranschaulicht werden, in der die Werte für c jeweils den Konzentrationen der betreffenden Gase entsprechen, K die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ist, die um so kleiner wird, je niedriger die Temperatur ist; d. h. die erzeugte SO_3 -Menge wird um so größer, je größer die Menge an SO_2 , je niedriger die Temperatur ist. Aus diesem Grunde und da die Abnahme des Wirkungsgrades von Fe_2O_3 mit der Temperatur eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt, ist eine niedrige Temperatur günstiger als eine hohe; außerdem soll die SO_2 -Konzentration möglichst hoch sein, während die Menge an O_2 , die unter der Wurzel erscheint, hier ebenfalls von untergeordneter Bedeutung ist; jedenfalls muß eine unnötige Verdünnung der Röstgase durch die zugeführte Luft vermieden werden. Es sind also hier zwei einander entgegengesetzte Forderungen zu erfüllen: Erzeugung einer möglichst großen Menge an Fe_2O_3 bei hoher Temperatur und Erzeugung eines Maximums an SO_3 bei niedriger Temperatur. Es liegt nahe, beide Reaktionen hintereinander und nicht gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen zu lassen (s. Verfahren von

Coolbaugh). Hinzu kommt noch die Forderung einer möglichst langen und innigen Berührung zwischen Fe_2O_3 und den Röstgasen.

Die dritte Reaktion endlich erfordert eine möglichst hohe SO_3 -Konzentration in den Röstgasen, d. h. sie verläuft bei gegebener Temperatur um so vollständiger von links nach rechts, je mehr SO_2 vorher in SO_3 übergegangen ist. Da ferner die Dissoziation des gebildeten Kupfersulfates mit steigender Temperatur von ca. 650° ab rasch zunimmt und offenbar durch die Anwesenheit fremder Substanzen, wie Fe_2O_3 , SiO_2 usw., die Zersetzungstemperatur noch weiter herabgedrückt wird, so ist auch in diesem Falle die Forderung einer möglichst niedrigen Temperatur aufzustellen; daneben soll eine möglichst lange und innige Berührung von CuO und SO_3 stattfinden.

Wenn man ferner noch berücksichtigt, daß, solange noch unzersetzte Kupfersulfide vorhanden sind, diese bei ca. 600° mit Kupferoxyden unter Bildung von met. Cu zu reagieren beginnen, und daß bei derselben Temperatur die Bildung von Ferriten und Silicaten des Kupfers anfängt, daß sowohl diese Verbindungen als auch met. Cu infolge ihrer schlechten Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu Verlusten führen, so ergibt sich die Forderung, daß eine Temperatur von 600° nicht überschritten werden soll, wenigstens nicht, solange der Sulfatisierungsprozeß noch nicht beendet ist. Tatsächlich hat sich in der Praxis eine Temperatur von 500 bis 600° als am zweckmäßigsten herausgestellt, während experimentell ermittelt wurde, daß das Optimum der Sulfatisierung zwischen 500 und 550° liegt; die günstigste Temperatur für die sulfatisierende Röstung liegt daher bei ca. 550° .

Weitgehende Zerkleinerung (auf 2 bis 6 mm) und intensive Berührung nicht nur von Erz und Luft, sondern auch von Röstgut und Röstgasen, Innehaltung eines Unterdruckes in mäßiger Höhe, der zwar den Zutritt der erforderlichen Oxydationsluft gestattet, aber einen raschen Abtransport der Röstgase und dessen Verdünnung durch Luftüberschuß vermeidet, und Innehaltung einer Temperatur von ca. 550° bis zur Beendigung der Sulfatisierung sind die wichtigsten Voraussetzungen für rasche und vollständige Überführung der Cu-S-Verbindungen in CuSO_4 .

Bei der genannten Temperatur gelingt es allerdings nicht, alles Fe in unlösliches Fe_2O_3 zu verwandeln, vielmehr enthält bei solcher Temperatur hergestelltes Röstgut stets noch mehr oder weniger große Mengen an unzersetztem FeSO_4 und an FeO ; um daher auch noch diese Verbindungen zu entfernen, empfiehlt es sich, zum Schluß die Temperatur für kurze Zeit vorsichtig zu steigern; es genügt, wenn dies auf etwas über 600° geschieht. Gleichzeitig erreicht man die Umwandlung von etwa noch vorhandenem Cu_2O in das leichter lösliche CuO .

Infolge der Wichtigkeit der Anwesenheit von Fe in genügender Menge empfiehlt es sich, falls von diesem nicht genug vorhanden ist, Pyrit zuzusetzen. Auch ein Befeuchten der Beschickung mit FeSO_4 -haltigen Endlaugen ist infolge des Freiwerdens von SO_3 beim Erhitzen unter Bildung von Fe_2O_3 zweckmäßig, und schließlich kann man sich durch Zugabe von H_2SO_4 zur Erreichung desselben Zweckes (Verbesserung der Röstwirkung) helfen.

Die Ausführung der Röstung kann in denselben Öfen erfolgen wie die oxydierende Röstung (s. S. 189ff.), soweit diese eine genaue Kontrolle der Temperatur und eine Berührung von Röstgut und Röstgasen auf eine längere Strecke gestatten. Neben den, vor allem bei schwefelarmem Material zu empfehlenden, da ein sehr genaues Arbeiten gestattenden Fortschaufelungsöfen mit sehr langem Herd bzw. mehreren Etagen kommen daher mechanische Öfen vom Typus des Herreshoff-, McDougall-, Wedge- oder Drehtrommelofens in Betracht. Um die zum Schluß unerläßliche Temperatursteigerung zu ermöglichen, besitzen sie auch dann eine besondere Feuerung, wenn der S-Gehalt zur Durchführung der eigentlichen Sulfatisierung ausreicht. Auch besondere Konstruktionen kommen vor, welche eine gesonderte Zuführung der vorgewärmten Oxydationsluft zu den einzelnen Etagen und ein getrenntes Abziehen der Röstgase der einzelnen Herde gestatten (z. B. Ofen von MacKay, Fig. 137). Es ist dann möglich, eine Verdünnung der in den oberen Etagen erzeugten SO_3 -reichen Röstgase durch die Gase der unteren, geheizten Herde zu vermeiden.

Diese Bauart vermeidet ferner den zu Überhitzung und Staubbildung führenden freien Fall des Röstgutes sowie ein Aufsteigen der Gase von einer Abteilung zur anderen. Leistung eines Ofens mit 7 Herden von 6,10 m Durchmesser: 45 bis 68 t saures Erz, etwas weniger bei reinem Schwefelerz; ein Erz mit 2% Cu liefert mehr als 90% lösliches Cu, das Röstgut enthält weniger als 0,02% in 2% H_2SO_4 lösliches Fe.

In noch einfacherer Weise erreicht man denselben Zweck dadurch, daß man die Röstgase in derselben Richtung wie das Erz den mechanischen Ofen passieren läßt, wie es neuerdings durch Coolbaugh für Zinkerze vorgeschlagen

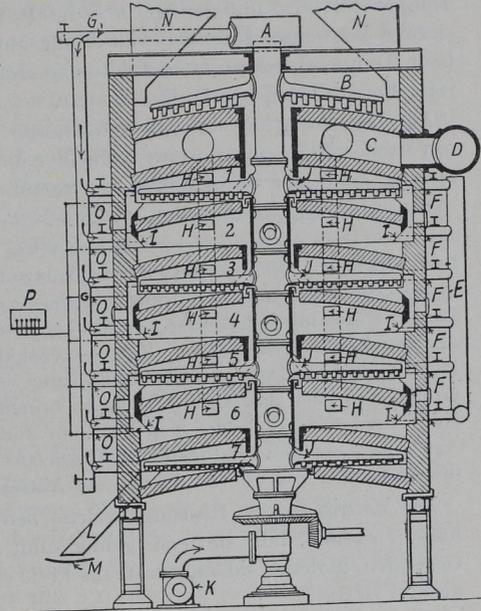


Fig. 137. Mechanischer Sulfatisierofen von MacKay. (Aus Eng. and Mg. Journ. Pr. Jahrg. 123, Bd. 116.) Das durch die Beschickungstrichter N aufgegebene Erz wird zunächst auf der obersten offenen Sohle getrocknet und wandert dann über die Herde 1 bis 7 durch den Ofen, bis es durch die Schurre L auf das Transportband M ausgetragen wird; zur Verhinderung des freien Falles und um einen hydraulischen Abschluß der einzelnen Etagen durch das Röstgut zu schaffen, sind die schrägen Flächen I und J eingebaut. Die Röstluft wird durch den Ventilator K angesaugt, strömt durch die hohle Welle und die Krählarne, wo sie sich vorwärmt, und gelangt schließlich durch A, G und E und durch die regelbaren Öffnungen O und F in den Ofenraum. Die Röstgase entweichen durch die regelbaren Schlitzte H in den Sammelraum C und von da durch D in die Schwefelsäurefabrik.

wurde; man erreicht dadurch gleichzeitig die gewünschte lange und innige Berührung der Röstgase mit dem Röstgut, welche bei dem sonst üblichen Gegenstromprinzip nur sehr unvollkommen bewirkt wird. Außerdem kann bei dieser Arbeitsweise in den oberen Etagen rein oxydierend und bei höherer Temperatur, also mit geringerer Sorgfalt, geröstet werden, da ja die Sulfatierung bei fortschreitender Abkühlung auf den unteren Herden automatisch beim Temperaturoptimum erfolgt, und zwar angeblich auch dann, wenn bereits Ferritbildung stattgefunden hat.

Die Laugung des erzeugten Röstgutes erfolgt in derselben Weise wie die oxydischer Erze unter weitestgehender Verwendung der regenerierten Endlaugen. Auch hier benutzt man, wo irgend angängig, die Sickerlaugung.

Beispiel: Laugereianlage der Washoewerke zu Anaconda: Täglicher Durchsatz 2000 sh.ts Sand von der Halde mit 0,6% Cu, 2,0% S, die auf 2 mm abgesiebt bzw. zerkleinert werden. Die gesamte Anlage ist, um die Transporte möglichst einfach zu gestalten, terrassenförmig aufgebaut; auf der obersten Sohle stehen 28 McDougallöfen mit je 6 Herden von 6 m Durchmesser, Brennstoffverbrauch 2 bis 3% des Durchsatzes. Die mittlere Terrasse enthält die runden Holzbehälter (15,25 m Durchmesser, 3,67 m tief, 670 cbm Fassungsvermögen), in denen die Sickerlaugung erfolgt. Um auch das Ag in Lösung zu bringen, wird hier bei der Laugung etwas NaCl zugesetzt; es bildet sich aus dem durch die Röstung freigewordenen Ag AgCl, das in der NaCl-haltigen Lauge löslich ist. Auf der untersten Sohle findet dann die Ausfällung von Cu und Ag und der Abtransport der Rückstände statt.

Die Endgase der Röstung, welche bereits eine größere Menge SO₂ enthalten, werden, falls sie reich genug sind, auf Schwefelsäure verarbeitet. In Gegenden, in denen sie ungestraft ins Freie entweichen können, wird auch noch ab und zu die

Haufenröstung (sog. künstliche Zementation) ausgeführt, die jedoch fast überall durch die Haufenlaugung verdrängt ist und wohl nur noch dort vorkommt, wo die Außentemperatur für jene nicht ausreicht oder das Cu als Cu—Fe-Sulfid vorliegt, da sie höhere Arbeitskosten als diese erfordert und der überschüssige Schwefel ungenutzt verlorengeht.

In Rio Tinto wurden die Stückerze mit 1,5 bis 2,0% Cu zu runden oder ellip-tischen Haufen von 8 bis 15 m Durchmesser, 3,50 m Höhe, 200 bis 1500 t Inhalt aufgeschichtet, mit vertikalen und horizontalen Luftkanälen versehen und mit wenig Holz entzündet. Die Temperatur wurde durch Regulierung der Luftzufuhr möglichst niedrig gehalten. Brenndauer 2 bis 12 Monate.

Das Laugen erfolgte in gemauerten, innen zementierten Behältern von 30 × 10 m, 1,50 m hoch, 450 cbm Fassungsvermögen, mit doppeltem, mit Matten belegtem Boden aus Holzbohlen durch Wasser, das 5 bis 6 mal repetiert wurde und jedesmal 8 bis 10 Stunden auf dem Erz stehenblieb. Die erzeugte Lauge enthielt 5 bis 10 g/l Cu, die Rückstände 0,4 bis 0,5% Cu. Sie wurden zu riesigen Haufen von 500 000 t Inhalt aufgestapelt, wobei durch nachfolgende Verwitterung beim Berieseln noch ein geringer Teil des Cu gewonnen werden konnte.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Versuch, der gegenwärtig bei der Copper Bell-Grube der Shañon Copper Co. zu Gleeson, Arizona, gemacht wird. Dort wurde ein größerer Erzkörper in situ zur Entzündung gebracht und soll nach dem Ausbrennen unter Wasser gesetzt und so gelaugt werden; die Laugen beabsichtigt man, wieder hochzupumpen und über Tage zu zementieren.

β) Das chlorierende Rösten. Die Behandlung mit Chlorierungsmitteln beschränkt sich im wesentlichen auf die sog. chlorierende Röstung, während die Behandlung direkt mit Chlorgas kaum mehr irgendwo angewandt wird; es ist dies in erster Linie wohl darauf zurückzuführen, daß sie infolge der Notwendigkeit, das Chlorgas gesondert herzustellen, sowohl in der Anlage als auch im Betrieb teurer ist, ohne deshalb entsprechend bessere Resultate zu liefern.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Laugung ist ein sehr altes Verfahren und wird auch heute noch trotz der mehrfach erwähnten Nachteile, welche die Überführung des Kupfers in eine Chlorverbindung mit sich bringt (Chlorentwicklung bei der Elektrolyse, Kupferverluste bei Verarbeitung des Zementkupfers), dort bevorzugt, wo es sich um die Entfernung von Kupfer aus schwefelarmen Kiesabbränden handelt, welche dann noch weiter auf Eisen verschmolzen werden sollen, in dem ein nennenswerter Cu-Gehalt schädlich ist. Auch auf armen gerösteten silberhaltigen Stein läßt sie sich anwenden, nicht jedoch angeblich auf kalk- oder magnesitreiche Erze wegen des zu hohen Verbrauches an Chlorierungsmittel¹⁾. Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die gleichzeitige Gewinnung von Silber, da das gebildete AgCl in den erzeugten Chloridlaugen bzw. in zugesetztem überschüssigem Chlorierungsmittel löslich ist, ein weiterer Vorteil der äußerst geringe Brennstoffverbrauch und die Anwendbarkeit auf sehr S-armes Material.

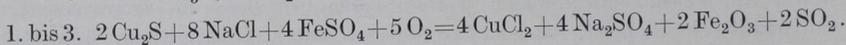
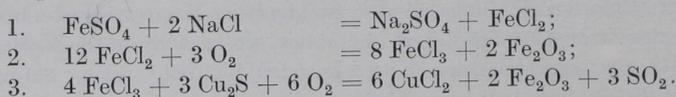
Der Prozeß besteht in der Erhitzung des Gutes zusammen mit einem Alkali- oder Erdalkalichlorid derart, daß dessen Chlorinhalt an das Cu und Ag übergeht, die dadurch in AgCl bzw. in der Hauptsache in wasserlösliche, der Rest in säurelösliche Form übergeführt werden. Der günstigste Kupfergehalt des Ausgangsmaterials liegt zwischen 4 und 8%, doch können auch silberhaltige Abbrände bis herab zu 0,6% Cu gewinnbringend verarbeitet werden.

Die Vorgänge bei der chlorierenden Röstung. Über die Reaktionen der chlorierenden Röstung herrscht noch weniger Klarheit und Übereinstimmung als über die der sulfatisierenden Röstung. Es ist experimentell festgestellt, daß es möglich ist, vollständig eisenfreies Cu_2S durch Erhitzen z. B. mit NaCl zu $\frac{1}{3}$ in wasserlösliches Salz, den Rest in säurelösliche Form (wahrscheinlich Oxychlorid, $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$) überzuführen, während die Wasserlöslichkeit bei Anwesenheit von geschwefeltem Fe auf nahe an 100% steigen kann. Trotzdem also nachgewiesen ist, daß die Anwesenheit von Fe nicht unbedingte Voraussetzung für das Gelingen des Verfahrens ist, spielt dieses Metall, falls anwesend (und das ist wohl stets der Fall), eine sehr wichtige, wenn nicht die Hauptrolle bei Übertragung des Chlors vom Chlorierungsmittel (im allgemeinen NaCl) auf das Kupfer.

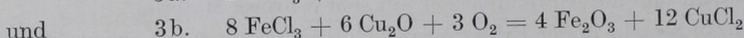
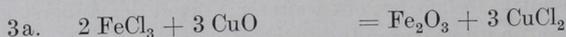
Es liegt nahe, an eine vorausgehende sulfatisierende Röstung zu denken, welche ja, wie wir gesehen haben, durch die Anwesenheit von Fe im allgemeinen erst ermöglicht wird, mit anschließender Umsetzung von CuSO_4 mit NaCl zu Na_2SO_4 und CuCl_2 . Indessen könnte man sich dann ja auf die sulfatisierende

¹⁾ Dieser weitverbreiteten und sich in allen Lehrbüchern findenden Ansicht widerspricht jedoch die Tatsache, daß CaCl_2 selbst als Chlorierungsmittel dienen kann; auf die verflüchtigende chlorierende Röstung trifft sie jedenfalls nicht zu (s. S. 365).

Röstung beschränken; außerdem liegt das Temperaturoptimum der chlorierenden Röstung bei ca. 350°, also ungefähr 200° niedriger als bei der sulfatisierenden. Dagegen fällt das Bildungsmaximum von FeSO_4 bei der Röstung von Chalkopyrit ungefähr mit der obengenannten Temperatur zusammen, und es ist daher wohl berechtigt, die Entstehung dieser Verbindung für den Einfluß des Fe verantwortlich zu machen, zumal sie auch unter relativ ungünstigen Verhältnissen (behinderte Luftzufuhr) leicht erfolgt; dasselbe gilt bezüglich der Weiteroxydation von FeCl_2 zu dem als Chlorüberträger bekannten FeCl_3^1); als Hauptreaktionen sind daher die folgenden zu betrachten:



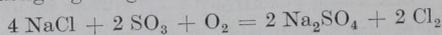
(Der Einfachheit halber ist das Cu als Cu_2S angenommen, was bei der zur Oxydation bzw. Sulfatisierung der Fe-Komponente führenden Temperatur berechtigt ist; daneben finden natürlich, soweit bereits Oxydation von Cu erfolgt ist, die Reaktionen



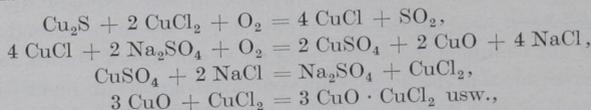
statt.)

Als Endprodukte erhält man also außer CuCl_2 das gesamte beteiligte Fe als schwer lösliches Fe_2O_3 , den an Cu gebundenen Sulfidschwefel als SO_2 und die Base des Chlorierungsmittels als Sulfat, während FeCl_2 und FeCl_3 nur intermediär auftreten.

Daneben läuft jedoch zweifellos noch eine große Anzahl von Nebenreaktionen, die sich mit den genannten ganz oder zum Teil überdecken; so z. B. die eingangs erwähnte Umsetzung von CuSO_4 mit NaCl; ferner die Zerlegung von NaCl durch SO_3 , die unter Vernachlässigung einiger Zwischenreaktionen durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann, und schließlich die Hauptreaktionen der chlorierenden Röstung in Abwesenheit von Fe:



auf die hier im einzelnen nicht weiter eingegangen werden kann. Dabei findet zweifellos auch direkte Chlorierung von FeS_2 , FeS , CuFeS_2 und CuO usw. durch das aus der Zersetzung von NaCl und FeCl_3 entstehende Cl_2 statt, während SO_3 durch Oxydation von SO_2 in Berührung mit Fe_2O_3 (und CuO) sowie durch Zersetzung von FeSO_4 entstehen kann. Gewisse Erscheinungen, so z. B. die Tatsache, daß es unter Umständen auch gelingt, mit einer geringeren als der theoretisch erforderlichen NaCl-Menge auszukommen, lassen darauf schließen, daß ein Teil des wasserlöslichen

¹⁾ FeCl_3 , Eisenchlorid, sublimiert von ca. 150° ab; an der Luft erhitzt zerfällt es in Fe_2O_3 und Cl_2 (bzw. bei Anwesenheit von Wasser HCl), Schmelzp. 280 bis 285°; FeCl_2 gibt an der Luft in der Hitze FeCl_3 und Fe_2O_3 [Gleichung (2)].

Cu im Röstgut als Sulfat vorhanden ist. Enthält die Beschickung, wie fast stets, Feuchtigkeit, so entsteht HCl, die ebenfalls chlorierend wirkt, jedoch nur von untergeordneter Bedeutung ist (entgegen früheren Annahmen).

Infolge der bereits bei 340° einsetzenden Dissoziation von CuCl_2 zu CuCl , die jedoch durch einen NaCl-Überschuß verzögert wird, sowie infolge der schon unter 300°, wenn auch sehr schwach, beginnenden Oxydation von CuCl_2 zu Oxychlorid, beides unter Freiwerden von Cl_2 , erhält man im Betrieb nie quantitative Bildung von CuCl_2 , sondern stets ein Gemisch von diesem mit CuCl und Oxychlorid, von denen es um so mehr enthält, je höher die Temperatur war.

Als Bedingungen für die Durchführung des Verfahrens ergeben sich aus der Feststellung der Hauptreaktionen:

Weitgehende Zerkleinerung und innige Mischung der Beschickungsbestandteile, da es sich zum Teil um Reaktionen zwischen festen Körpern handelt, die nur bei weitgehender Berührung in dem erforderlichen Umfang vor sich gehen. Um jedoch die billige Sickerlaugung noch ausführen zu können, erfolgt die Zerkleinerung nicht weiter als auf 2 mm, was sich auch für die Durchführung der Reaktionen noch als ausreichend herausgestellt hat.

Innehaltung einer Temperatur von 350 bis höchstens 400°; in diesem Intervall verlaufen die Reaktionen mit der erforderlichen Geschwindigkeit, während, vor allem bei NaCl-Überschuß, die Bildung von CuCl und Oxychlorid sowie die Verdampfung der Cu—Cl-Verbindungen noch gering ist¹⁾.

Besondere Vorkehrungen zur Erzielung einer innigen Berührung mit Luft, wie bei den übrigen Röstmethoden, sind nicht unbedingt erforderlich; man kann daher auf Krählen verzichten, soweit es nicht zur Fortbewegung des Gutes erforderlich ist.

Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials muß mindestens dem theoretischen Verhältnis 3 Mol. S : 2 Mol. Cu entsprechen, praktisch rechnet man mit 1 Gew.-Tl. S auf 1 Gew.-Tl. Cu; jeder Schwefelüberschuß hat unnötig großen Verbrauch an Chlorierungsmittel und zu starke Temperatursteigerung zur Folge, ist also schädlich; außerdem stört abdestillierender S die Reaktionen; unter Umständen muß daher der chlorierenden eine oxydierende Röstung vorausgehen. Andererseits soll der Schwefelgehalt 3,5% nicht unterschreiten, soll es möglich sein, die durch Strahlung entstehenden Wärmeverluste durch die exothermen Reaktionen zu kompensieren und so mit einem Minimum an Brennstoff auszukommen. Ist zu wenig S vorhanden, so muß also solcher in Form von Pyrit zugefügt werden (günstig ist ferner ein Zusatz von FeSO_4); wirksam ist nur der an Cu und Fe gebundene S, nicht z. B. als ZnS vorliegender.

Der Zusatz an Chlorierungsmittel richtet sich in erster Linie nach dem wirksamen Schwefelgehalt der Beschickung, außerdem nach deren Zerkleinerungsgrad und dem Ag-Gehalt, da zur Lösung von AgCl ein Überschuß an Chlorierungsmittel zu geben ist, der zugleich der Bildung von CuCl entgegen-

¹⁾ Bei Anwesenheit von Zn wird meist, um auch dieses, wenigstens zum Teil, in lösliche Form überzuführen, noch höher erhitzt. Infolge der leichten Schmelzbarkeit von CuCl und dessen Doppelsalzen mit NaCl, die zu einer Unterbrechung der Reaktionen führen kann, soll diese Temperaturerhöhung nicht vor Beendigung der Chlorierung des Cu erfolgen.

wirkt und solches ebenfalls löst. Eine feste Vorschrift kann daher nicht gegeben werden; die erforderliche Menge liegt im allgemeinen zwischen 7 und 15% (NaCl) des Erzgewichtes und soll im Interesse einer weitgehenden Verteilung 5% nicht überschreiten; bei Verwendung mechanischer Röstöfen, die ja gleichzeitig als Mischer dienen, ist sie wesentlich geringer als bei Fortschauflern. Da nicht alles Cu in wasserlösliches Chlorid übergeführt wird, kommt man unter Umständen sogar mit weniger als der theoretischen, dem Verhältnis 1 Mol. Cl_2 :1 Mol. Cu entsprechenden Menge aus.

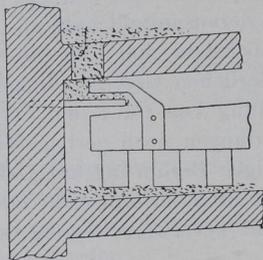
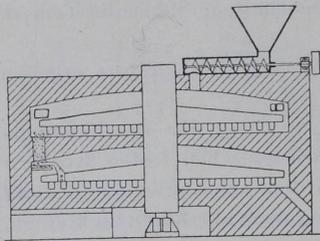


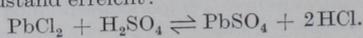
Fig. 138a. Ofen von Ramén und Beskow; schematische Skizze. (Aus Klason, Chloridizing Roasting on the Ramén-Beskow-System, Mining Magazine 1918.) Der freie Fall von einem Herd zum anderen wird durch die in der unteren Abbildung vergrößert dargestellte Einrichtung vermindert, die auch einen gasdichten Abschluß der einzelnen Herde ermöglicht.

Als Chlorierungsmittel dient ganz allgemein Kochsalz, das in unreiner Form billig und nicht so hygroskopisch ist wie z. B. CaCl_2 ; außerdem bildet das aus den Endlaugen gewinnbare Glaubersalz ein gesuchtes Handelsprodukt, während der bei Verwendung von CaCl_2 ausfallende Gips nur sehr geringen Wert besitzt.

Von Verunreinigungen werden As und Sb zum Teil als Chloride verflüchtigt, zum Teil gehen sie in die Laugen; andere, wie Fe und Ni, finden sich ebenfalls schließlich in den Laugen, Fe jedoch nur in sehr geringer Menge, da es fast vollständig in das im Lösungsmittel beinahe unlösliche Fe_2O_3 übergeht. Zn wird zwar zum Teil chloriert (jedoch nur in Anwesenheit anderer Schwermetallsulfide), wirkt aber aus bis jetzt noch unbekannter Ursache der Chlorierung des Cu entgegen und ist daher schädlich. Pb bildet bei genügendem Luftzutritt in der Hauptsache unlösliches PbSO_4 , daneben schwer lösliches PbCl_2 , das sich beim Abkühlen der Lauge wieder ausscheidet und zusammen mit mitgerissenem Sulfat vor der Kupferfällung durch Absitzenlassen entfernt werden muß¹⁾; der so gewonnene Schlamm ist oft goldhaltig. Au geht in der Hauptsache durch Verdampfung als AuCl_3 verloren, während Ag das erst von ca. 1000° ab flüchtige AgCl bildet, das sich in den NaCl-haltigen Chloridlaugen löst.

Als Röstöfen benutzte man früher von Hand bediente Fortschaufler, auch die besonders viel Brennstoff verbrauchenden Muffelöfen wurden angewandt. Heute erfolgt die Chlorierung meistens in mechanischen Röstöfen mit 5 bis 7 Etagen vom Typ des Parkes- oder Wedgeofens. Besonders die Konstruktion von Ramén & Beskow (Fig. 138) hat sich gut bewährt. Der Ofen besitzt eine gut kontrollierbare Gasheizung, welche nur den obersten Herd auf ca. 200

¹⁾ PbCl_2 geht mit H_2SO_4 des Lösungsmittels zum Teil in PbSO_4 über, doch wird bald ein Gleichgewichtszustand erreicht:



bis 250° anheizt; sobald der Prozeß hierdurch eingeleitet ist, verläuft er infolge der vorwiegend exothermen Reaktionen unter Steigerung der Temperatur auf 350 bis 400° (beginnende Rotglut) von selbst weiter, so daß der Brennstoffverbrauch mit ca. 2% des Einsatzes (auf Kohle umgerechnet) außerordentlich gering ist; bei hohem Schwefelgehalt soll der Brennstoffverbrauch nach Angabe der Firma (Ramén's Patenter Ltd., Helsingborg) bis auf 1% sinken. Zufuhr an Oxydationsluft und Abtransport der Röstgase werden durch einen Ventilator geregelt. Eine besondere Kühlung von Welle und Rührarmen ist infolge der niedrigen Temperatur nicht nötig. Der Durchsatz in 24 Std. wird bei 5 Herden von 5,80 m Durchmesser mit 45 bis 55 sh.ts, bei 7 Herden mit

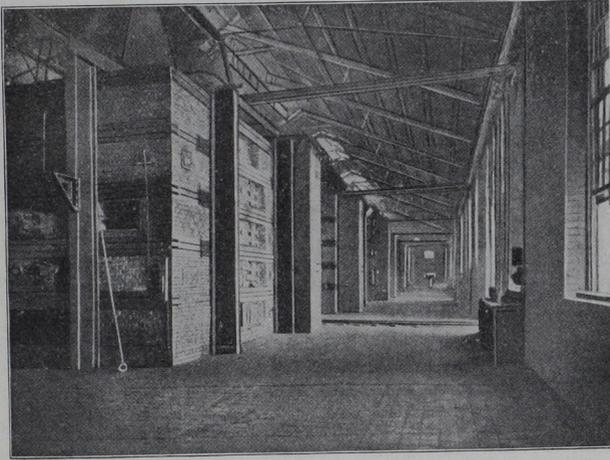


Fig. 138b. Ansicht einer Reihe von Ramén-Beskow-Öfen mit fünf Herden. (Aus einem Prospekt der A. B. Ramén's Patenter, Helsingborg.)

65 bis 80 sh.ts angegeben. Kraftverbrauch eines fünfherdigen Ofens: ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 PS. Ein Mann bedient 2 bis 3 Öfen.

Außer den mechanischen Röstöfen werden auch solche Konstruktionen vorgeschlagen, bei denen sich die (lose oder brikettierte) Beschickungssäule in einem schachtförmigen Ofen in Ruhe befindet, während die zur Verbrennung des (falls der S-Inhalt nicht ausreicht, zugesetzten) Brennstoffes erforderliche Luft hindurchgepreßt wird. Man kann sich vorstellen, daß hierdurch Reaktionen zwischen festen Körpern, also z. B. zwischen FeSO_4 und NaCl , in vollkommener Weise vor sich gehen können, als wenn ihre Berührung durch das Krählen ständig gestört wird. Allerdings tauscht man dafür den Nachteil eines diskontinuierlichen Betriebes ein.

In Betracht kommen in diesem Zusammenhang die Verblaseöfen von Buddëus und von Holt & Dern. Ersterer benutzt zylinderförmige Sintertöpfe von zirka 2,20 m Durchmesser, 2,00 m Höhe mit Rostboden, die nach Art der Huntington-Heberleinapparate bedient werden und von denen mehrere aufeinander gesetzt werden können; dies geschieht stets so, daß ein frisch gefüllter zwischen einen fertig

verblasenen, noch heißen (unten) und einen bereits abgekühlten (oben) zu stehen kommt. Die am Boden der untersten Abteilung eingeführte Luft erhitzt sich in dieser, so daß sie den Inhalt der mittleren zur Entzündung bringt, und gelangt dann nach deren Passieren mit SO_2 , SO_3 , Cl_2 und HCl beladen in den obersten Behälter, wo die Sulfatisierung und Chlorierung bei niedriger Temperatur beendet wird.

Der Holt-Dernofen entspricht ziemlich genau einem Vorläufer des Sinter- topfes, dem Jobofen: Ein Schacht aus Mauerwerk oder Eisenbeton (z. B. $2,13 \times 2,75$ m Durchmesser, 1,83 m hoch) besitzt unten einen zur Entleerung mechanisch drehbaren Rost von besonderer Konstruktion, ca. 0,75 m darüber eine Füllöffnung. Das Verblasen erfolgt wie in einem Sintertopf nach Entzündung durch heißes Röstgut von der vorigen Charge. Zum Schluß findet teilweise Entleerung und sofort anschließend Neufüllung statt; das Röstgut ist fest und porös und zum Laugen sehr geeignet. Ein solcher Ofen bewältigt 6 Chargen zu je 4,5 sh.ts in 24 Stunden. Natürlich muß die Temperatur durch Regulierung der Wind- und Brennstoffmenge möglichst tief gehalten wird.

Die ein Gemisch von SO_2 , SO_3 , HCl und Cl_2 mit überschüssiger Luft bilden- den Röstgase werden in mit säurefestem Gitterwerk ausgesetzte wasser- berieselte Türme geleitet (12 bis 15 m hoch, ca. $2,50 \times 2,50$ m Querschnitt), welche eine zur Laugung geeignete, stark verdünnte „Turmsäure“ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$) liefern.

Das Röstgut enthält das Cu in der Hauptsache in wasserlöslicher Form, daneben CuCl und Oxchlorid, das Fe als praktisch unlösliches Fe_2O_3 und außerdem Na_2SO_4 und NaCl (außer den Verunreinigungen). Infolge des hohen Gehaltes an wasserlöslichen Anhydriden ist bei der Laugung darauf zu achten, daß ein Zusammenbacken ungenügend genäßter Partien durch Auskristalli- sieren kristallwasserhaltiger Salze (z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) verhindert wird; dies geschieht durch Zuleiten von Wasser schon beim Austrag aus dem Ofen, manchmal unter Verwendung einer besonderen Mischeinrichtung.

Die Sickerlaugung erfolgt in großen gemauerten oder betonierten Be- hälttern mit Holzaukleidung und säurefester Zwischenlage, die am Boden einen mit Kiesfilter bedeckten Lattenrost besitzen (3,5 bis 4,0 m Seitenlänge oder Durchmesser, 1,2 bis 3,0 m l. Höhe). Sie werden fast vollständig gefüllt und an- schließend so lange Lösungsmittel zugeführt, bis die Oberfläche des Behälter- inhaltes davon bedeckt ist; dabei steigt die Temperatur der Lauge infolge der dem Röstgut noch innewohnenden Wärme auf 50 bis 60°. Eine Laugung durch Wasser und verdünnte Säure gesondert, wobei die erstere ein besonders reines Zementkupfer mit der Hauptmenge des Ag liefert, wird heute wohl nur noch dort angewandt, wo sehr As-reiche Abbrände verarbeitet werden.

Als Lösungsmittel verwendet man Waschwässer einer früheren Laugung, welche durch Turmsäure auf 0,5% (bis 2%) Säuregehalt angesäuert wurden. Das Auswaschen geschieht durch Frischwasser (1 bis 1,2 cbm je t Beschickung), das ständig oben zu- und unten abläuft, so lange, bis der Gehalt der ablaufen- den Flüssigkeit nur noch 1% Cu beträgt.

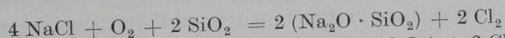
Die Ausfällung aus den im Durchschnitt 2 bis 3% Cu enthaltenden Laugen erfolgt durchweg durch met. Fe, in manchen Betrieben nach gesonderter Aus- fällung des Ag durch met. Cu oder NaJ (als AgJ, das durch Na_2S in Ag_2S über- geführt wird unter Regenerierung des NaJ — Claudet-Henderson-Prozeß);

meist erspart man sich jedoch heute nach Einführung der Elektroraffination diese Mühe und erzeugt ein Ag-haltiges Zementkupfer. Aus den Endlaugen kann durch Ausfrierenlassen ein sehr reines, in der Glasfabrikation gebrauchtes Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gewonnen werden, das vor Versand calciniert wird, um Frachtkosten zu sparen. Die Waschwässer gehen in die Laugung zurück.

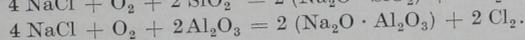
Die Laugerückstände enthalten noch 0,05 bis 0,1% Cu und gelangen entweder als sog. „Purple ore“ oder „blue billy“, ein geschätztes Ausgangsmaterial für die Eisengewinnung, direkt in den Handel, oder sie werden an Ort und Stelle für die Verschmelzung im Hochofen in Stückform gebracht. Dies geschieht durch Agglomerieren auf Dwight-Lloyd-Apparaten (s. S. 209ff.) nach etwas Brennstoffzusatz oder durch Brikettieren. Die Briketts müssen zu ihrer Verfestigung noch einem Sinterverfahren unterworfen werden, wozu man nach dem Verfahren von Groendal Kanalöfen mit kontinuierlichem Betrieb benutzt, in denen sie auf ca. 1450° erhitzt werden; das fertige Produkt besteht in der Hauptsache aus Fe_3O_4 und ist porös, dabei aber sehr fest.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Verflüchtigung (engl. chloridizing volatilisation). Anstatt die erzeugten Chloride am Schluß auszulaugen, kann man sie auch durch Steigerung der Temperatur verflüchtigen und so eine gute Trennung von der Gangart und den nichtflüchtigen Bestandteilen erzielen. Man hat bei diesem neuerdings eingeführten Verfahren den großen Vorteil, auf die ganze Laugerei verzichten zu können, soweit es sich nicht um die Verarbeitung der aufgefangenen Chloride handelt, deren Menge im Vergleich zu der des gesamten Erzes natürlich ganz unbedeutend ist. Es werden diesem Verfahren daher auch arme Oxyderze (vor allem Ag-haltige) unterworfen, nachdem man erkannt hat, daß die Anwesenheit von Schwefel für die chlorierende Röstung nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Möglichkeit der chlorierenden Röstung ohne Schwefel beruht auf der Tatsache, daß die Chlorierungsmittel durch gewisse Beschickungsbestandteile, z. B. freie SiO_2 oder Al_2O_3 , die nach Bedarf auch zugesetzt werden können, unter Freiwerden von Chlor in der Hitze zerlegt werden:



und



Bei Anwesenheit von Al_2O_3 entsteht dabei stets noch eine gewisse Menge des bei 183° siedenden und daher sehr leicht flüchtigen AlCl_3 . Das erzeugte Chlor vereinigt sich bei der hohen Temperatur, die zur Durchführung dieser Reaktionen erforderlich ist (über 750°), mit dem Cu-Inhalt der Erze in der Hauptsache zu CuCl , das bei weiterer Temperatursteigerung verdampft und in Berührung mit HCl -Dämpfen nach der Abkühlung zum Teil in CuCl_2 übergeht. Die Kondensation der Dämpfe erfolgt in elektrischen Gasreinigungsanlagen, die allein hierfür in Betracht kommen.

Als Apparate für die Chlorierung und anschließende Verflüchtigung benutzt man in den Vereinigten Staaten den Holt-Dern- oder den Trommelofen.

Die Verarbeitung der aufgefangenen Chloride auf Kupfer kann auf nassem Wege erfolgen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Koks; die hierbei gewonnene noch Cu-haltige Schlacke kann infolge ihres CaCl_2 -Gehaltes wieder als Chlorierungsmittel benutzt werden.

B. Die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen.

Es würde zu weit führen und den Umfang der Aufgaben dieses Buches überschreiten, wenn hier die Theorien der Vorgänge bei der Ausfällung besprochen werden sollten. Es mag daher genügen, sich an die Tatsachen zu halten, die ja zum Teil bereits im Zusammenhang mit den Verfahren zur Herstellung der Lösungen mitgeteilt wurden.

Die Ausfällung des Kupfers kann dieses in metallischer Form liefern oder als chemische Verbindung, aus der es ohne große Mühe in Metall übergeführt werden kann. Für die Wahl der Fällmethode ist vor allem die Frage maßgebend, ob und in welchem Umfange dabei das Lösungsmittel regeneriert bzw. aus den entkupferten Laugen wieder gewonnen werden kann, d. h. die Natur des Lösungsmittels ist in erster Linie ausschlaggebend. Daneben spielen, wenn man die Wahl zwischen mehreren Fällmethoden hat, natürlich örtliche Verhältnisse eine große Rolle. So wird man z. B. für Sulfatlaugen dann den elektrischen Strom benutzen, wenn solcher billig zur Verfügung steht, dagegen met. Eisen dort, wo solches als Schrott oder Roheisen zu niedrigem Preise angeschafft werden kann oder reine Eisenerze zur Herstellung von Eisenschwamm in der Nähe vorkommen. Dabei ist oft eine sehr genaue Kalkulation erforderlich, bei der die Kosten für Laugenreinigung und Weiterverarbeitung von Zementkupfer usw. berücksichtigt werden müssen.

Prinzipiell wird man Sulfatlaugen elektrolytisch oder durch Eisen fällen (durch Schwefelwasserstoff nur, wenn sehr arm), Chloridlaugen durch Eisen und Ammoniaklaugen durch Erhitzen.

1. Gewinnung des Kupfers als Metall.

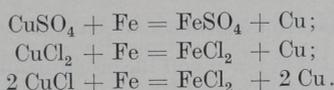
Abgesehen von der Möglichkeit, aus einer Sulfatlösung das Kupfer durch Einleiten von SO_2 in der Hitze und unter Druck auszufällen, wobei jedoch nur ein Teil gewonnen wird, verwendet man den elektrischen Strom oder die Ausfällung durch ein elektropositiveres Metall; von allen hierfür zur Verfügung stehenden Metallen ist das Eisen weitaus das billigste und auch deshalb am geeignetsten, weil, wie wir bereits früher gesehen haben, die dabei in die Endlaugen übergehenden Eisenmengen in Ferriverbindungen übergeführt werden können, die selbst wieder als Lösungsmittel dienen; dies führt zwar zu keiner Ersparnis an Eisen, wohl aber zu einer Nutzbarmachung der gebundenen Schwefelsäure. Außerdem ermöglicht der Eisengehalt der Laugen die direkte Überführung von SO_2 aus Röstgasen in Schwefelsäure.

a) Die Fällung durch Eisen.

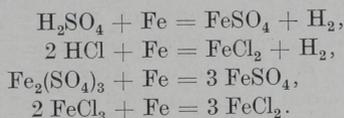
Es ist dies das älteste Verfahren, das ursprünglich auf der Beobachtung beruht, daß Eisenteile der Pumpen, des Grubenausbaues usw., die mit kupferhaltigen Grubenwässern in Berührung kamen, unter Abscheidung von Kupfer in Lösung gingen. Auch heute noch wird es allgemein angewandt, so vor allem in brennstoffarmen Gegenden, in denen auch keine Wasserkraft zur billigen Stromerzeugung zur Verfügung stehen, ferner zur Ausfällung aus Chloridlaugen, in erster Linie also aus den bei der chlorierenden Röstung gewonnenen Lösungen, so daß man wohl sagen kann, daß die Hauptmenge des auf nassem Wege erzeugten Kupfers auf diese Weise gewonnen wird.

Die Vorzüge des Verfahrens beruhen, abgesehen von der Gewinnung des Kupfers als Metall, auf dem meist niedrigen Preis für das Fällmittel und der großen Einfachheit der Einrichtung und des Betriebes; auch der Umstand, daß eine besondere Vorbehandlung der Laugen, z. B. zur Reduktion von Ferrisalzen, nicht unbedingt erforderlich ist, ist unter Umständen günstig, ferner die Möglichkeit einer Ausnutzung des SO_3 -Gehaltes der Laugen, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, und die öfters erwähnte Verwertungsmöglichkeit von SO_2 zur direkten Laugung. Ein Nachteil ist allerdings, vor allem gegenüber der elektrolytischen Fällung, die Neutralisierung noch freier Schwefelsäure in den Laugen auf Kosten von Eisen, ferner der unter Umständen sehr hohe Eisenverbrauch und, falls die Laugen sehr unrein, die Erzeugung eines sehr unreinen Zementkupfers, dessen Raffination dann erhebliche Kosten verursacht.

Die Fällung beruht auf den bekannten Reaktionen:



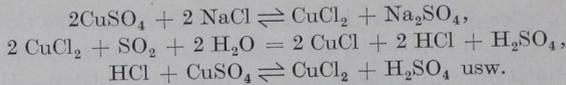
Bei Anwesenheit freier Säure oder von Ferrisalzen treten ferner noch folgende, zu einer Erhöhung des Eisenverbrauches führenden Reaktionen auf:



Außerdem zersetzt sich FeSO_4 bei längerer Einwirkung von atmosphärischer Luft zu basischem Sulfat und H_2SO_4 , was ebenfalls erhöhten Eisenverbrauch zur Folge hat. Außer Kupfer werden noch andere Metalle gefällt, die elektro-negativer sind als Eisen, so z. B. (als AgCl gelöstes) Silber und Arsen, das zum Teil eine sehr unangenehme Verunreinigung des Zementsilbers bildet; seine Ausfällung erfolgt in um so stärkerem Maße, je Cu-ärmer die Laugen sind, also in der Hauptsache gegen Ende des Prozesses.

Der Verbrauch an Eisen ist aus den angeführten Gründen und infolge häufig in den Laugen enthaltener Verunreinigungen bedeutend höher, als der theoretischen Menge (0,878 kg Fe : 1,000 kg Cu) entspricht; er beträgt im Durchschnitt 150% des ausgefällten Cu und kann bei sehr unreinen Laugen auf 200 bis 300% steigen. Er ist (*ceteris paribus*) um so niedriger, je leichter löslich das benutzte Eisen ist, d. h. eine je größere Oberfläche es bietet (Verwendung von Eisenschwamm!). Liegt das Kupfer in der Cuproform vor, so ist der theoretische Eisenverbrauch nur halb so groß (rd. 44%), kann aber praktisch auch dann auf über 120% steigen. Um ihn zu vermindern, bedient man sich zur vorhergehenden Reduktion von Ferrisulfat häufig eines Kiesfilters (s. S. 339). Ein geringer Gehalt (0,1 bis 0,2%) an freier Säure ist unschädlich und sogar zur Beschleunigung des Prozesses sehr erwünscht.

Um den Eisenverbrauch möglichst gering zu gestalten, kann man auch nach dem Verfahren von Hunt & Douglas das CuSO_4 durch Behandeln mit einem Chlorid und Einleiten von SO_2 in die neutrale Lösung bei 80 bis 90° in CuCl überführen:

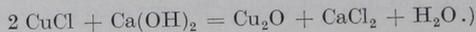


Gleichzeitig wird hierbei ein Teil des an Cu gebundenen SO_3 regeneriert und die eingeleitete SO_2 in H_2SO_4 übergeführt, so daß man die Endlaugen wieder zum Lösen frischen Materials benutzen kann.

CuCl ist bei richtiger Bemessung der Zusätze in den Endlaugen unlöslich, setzt sich nach dem Abkühlen rasch ab und wird in noch feuchtem Zustande mit met. Fe in Berührung gebracht. Dabei findet die Umsetzung



rasch und vollständig statt, das entstandene FeCl_2 kann wieder zur Chlorierung von CuSO_4 dienen. (Bei Behandlung von CuCl mit Kalkmilch in der Hitze erhält man Cu_2O :



Das Verfahren ist anscheinend inzwischen durch andere verdrängt worden.

Man verwendet das Eisen in Form von Blechsrott (neuerdings werden vielfach entzinnte Weißblechabfälle genommen), ferner Gußeisenbarren, die wenig Platz beanspruchen, aber langsam wirken, und als Eisenschwamm, einem das Fe in fein verteilter Form enthaltenden Reduktionsprodukt von Fe—O-Verbindungen; dieser bietet neben der günstigen Fällwirkung den großen Vorteil, daß er mit verhältnismäßig geringen Kosten und ohne kostspielige Einrichtung dort, wo reine Eisenerze in der Nähe des Werkes zur Verfügung stehen, aus solchen selbst erzeugt werden kann, so daß die oft recht erheblichen Transportkosten für anderes Eisenmaterial gespart werden¹⁾. Um eine unnötige Verunreinigung des Zementkupfers durch unlösliche Gangart zu vermeiden, ist nur ein außerordentlich reines Eisenerz als Ausgangsmaterial brauchbar.

Auch Eisenpulver, das am raschesten wirkt, kann natürlich verwandt werden, doch ist es zu teuer. Schmiedeeisen liefert ein lockeres, grobkörniges Zementkupfer; graues Gußeisen wirkt rascher als weißes und gibt einen pulverförmigen Niederschlag, dieses einen solchen in zusammenhängender Form.

Ein Zusatz von Koks soll infolge Bildung eines Lokalelementes in Berührung mit Eisen dessen Verbrauch vermindern, die Bildung basischer Salze verhindern und die Ausfällung beschleunigen. Bringt man eine Kupferplatte in leitende Berührung mit dem zur Fällung benutzten Eisen, so entsteht ebenfalls ein Lokalelement mit einer Potentialdifferenz von theoretisch 0,81 Volt und das Cu scheidet sich nicht mehr auf dem Fe, sondern in Form eines dichten Überzuges auf dem Kupfer ab. Die Lösung soll dabei auf 30° angewärmt und schwach sauer sein.

Bei Ausführung der Fällung ist es wichtig, die Oberfläche des Eisens ständig sauber zu halten bzw. die Laugen stets mit frischer Eisenoberfläche in Berührung zu bringen, d. h. das niedergeschlagene Kupfer soll ständig von dem Eisen getrennt werden; unbedingte Voraussetzung ist dies allerdings bei der meist porösen Beschaffenheit des Zementkupfers nicht, in dessen kann dadurch die Fällung stark beschleunigt werden. (So gelang es z. B. durch Einführung

¹⁾ Die rationelle Erzeugung von Eisenschwamm ist anscheinend jetzt nach langen Bemühungen des Bureau of Mines in den Vereinigten Staaten gelungen; sie ist bei manchen Werken die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit nasser Prozesse.

einer entsprechenden Einrichtung bei der Witkowitz Bergbau- u. Eisenhütten-Gew. die Fälldauer von 16 auf $\frac{1}{2}$ Std. zu ermäßigen.) Man erreicht den gewünschten Zweck durch Einbau eines Rührwerkes in die Fällbehälter oder dadurch, daß man das Eisen in automatisch bewegten Körben oder Wiegen aus Kupfer oder Holz einführt; auch rotierende, säurefest (z. B. mit Hartgummi) ausgekleidete Eisentrommeln haben sich vorzüglich bewährt. Bei Verwendung von Gerinnen zum Ausfällen besorgt die Bewegung der hindurchströmenden Laugen die selbsttätige Trennung von Eisen und Niederschlag.

Die Fällkästen bestehen im allgemeinen aus Holz oder zementiertem Mauerwerk mit säurefestem Anstrich von rechteckigem oder kreisrundem Querschnitt, 1 bis 2 m tief; die Lauge zirkuliert häufig durch mehrere solcher hintereinander angeordneter Kästen, außerdem kann die Ausfällung durch Erhitzen mittels Wasserdampfes beschleunigt werden. Gerinne verwendet man hauptsächlich für die Laugen der Haufenlaugung; sie sind schwach geneigt (0,4 bis 2%) und bestehen aus imprägniertem Holz oder Mauerwerk mit säurefester Verkleidung (z. B. Rio Tinto: 98 m lang, 1,70 m breit, 0,70 m tief); zur Ausfällung dient hier Gußeisen in Barrenform, das aufgestapelt den Boden bedeckt.

Die Entkupferung wird, falls die Lauge nicht zurückgeht, so weit getrieben, daß ein hineingehaltenes blankes Eisenblech keinen Kupferniederschlag mehr zeigt; wandert die Lauge in den Betrieb zurück, so ist nicht nur eine Entfernung des Kupfers bis auf 20 bis 50 g/cbm ausreichend, sondern ein Cu-Gehalt der Laugen wirkt, wie wir gesehen haben, bei der Oxydation von FeSO_4 nur günstig. Wo ein Teil der Endlaugen zur Niedrighaltung der Verunreinigungen laufend abgestoßen wird, muß er noch besondere Entkupferungsbäder passieren, wo dann häufig nicht mit Eisen, sondern durch das für stark verdünnte Lösungen besonders geeignete H_2S gefällt wird.

Das erzeugte Zementkupfer kann ganz außerordentlich verschieden zusammengesetzt sein, der Cu-Gehalt zwischen 20 und 96% und darüber schwanken. An Verunreinigungen enthält es neben mitgerissenen, vor allem tonigen Erzteilchen Reste des zur Fällung benutzten Eisens und dessen gesamte Verunreinigungen, besonders Graphit bei Verwendung von Gußeisen, Gangart des Ausgangsmaterials zur Herstellung von Eisenschwamm; ferner basische Eisen-salze, As und andere Elemente, die gegenüber Fe elektronegativer sind. Außerdem haften ihm meist noch Laugenreste an, was vor allem bei ungenügend gewaschenem Zementkupfer von der chlorierenden Röstung zu sehr unangenehmen Verflüchtigungsverlusten bei der Raffination führt. Größere Mengen von Verunreinigungen, die ein niedriges spezifisches Gewicht besitzen (Ton, Gangart), kann man vor der Weiterverarbeitung durch einen Schlammprozeß weitgehend entfernen. Im übrigen richtet sich jene in erster Linie nach dem Arsengehalt.

So unterscheidet man z. B. in Rio Tinto 3 Sorten:

1. Sorte mit mindestens	94% Cu,	höchstens	0,3 % As;
2. „ „ „	92% Cu,	„	0,75% As;
3. „ „ „			bis 5% As.

Während die ersten beiden Sorten auf Raffinad verschiedener Qualität im Flammofen verschmolzen werden können, muß die dritte zum Zwecke der Abscheidung

des As in einer Speise im Schachtofen auf Stein verarbeitet werden, was natürlich einen erheblich höheren Kostenaufwand zur Folge hat.

Meist wird das oberflächlich getrocknete Zementkupfer zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten in Ziegelform gepreßt und so an Kupferhütten verkauft. Über seine Verarbeitung im Raffinierofen s. S. 312.

Über die Regenerierung der Endlaugen, insbesondere die Überführung der als FeSO_4 darin gebundenen H_2SO_4 in freie Säure unter Verwendung von intermediär gebildetem Ferrisulfat durch Einblasen eines Gemisches von SO_2 und Luft, wurde bereits an anderer Stelle (s. S. 337) ausführlich gesprochen.

Neuerdings hört man da und dort in der Literatur, daß das alte Problem der Fällung mit Sägemehl nunmehr gelöst sei. Nach einem von Bardt ausgearbeiteten Verfahren soll in Copiapo (Chile) eine Anlage zur Verarbeitung von 600 sh.ts/Tag Kupfererz nach dieser Methode arbeiten. Das Kupfer fällt bei Behandlung der Laugen mit Sägemehl, Hobelspänen und anderen Holzabfällen bei 140° und etwa 4 at Druck in met. Form aus. Ob dabei gewisse Polysaccharide, die im Holz enthalten sind, eine Rolle spielen, oder ob sich, wie von anderer Seite vermutet wird, CO bildet, das nach der Gleichung



wirkt, ist anscheinend noch nicht aufgeklärt.

b) Die elektrolytische Ausfällung (von Dr. H. Wohlwill).

Die Gründe dafür, daß das heute in ständig wachsendem Umfange ausgeführte Verfahren nicht eher zu allgemeinerer Anwendung gelangte, liegen nicht in Unkenntnis der Vorgänge; denn die theoretischen Grundlagen waren mit der Einführung der elektrolytischen Raffination gegeben, und es sei in diesem Zusammenhang daher auf diesen Abschnitt (S. 374ff) hingewiesen. Der Durchführung stellten sich jedoch eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten in den Weg.

Fast alle durch Erzlaugung gewonnenen Lösungen enthalten Eisen, und zwar teils als Oxydul-, teils als Oxydsalz; ersteres wird durch die Vorgänge an der Anode ebenfalls in Oxydsalz verwandelt. Da, wie wir bereits früher gehört haben, Eisenoxydsalze met. Kupfer auflösen und außerdem durch deren Reduktion an der Kathode elektrische Energie verbraucht und dadurch die Stromausbeute vermindert wird, so gilt es, die Lösungen dieser Salze nach Möglichkeit von der Kathode fernzuhalten. Man hat versucht, dies durch Anwendung von Diaphragmen zu erreichen, ohne jedoch erhebliche Erfolge damit zu erzielen. Dagegen hat der andere Weg, Behandlung der Lösungen mit Reduktionsmitteln, wie SO_2 in schwefelsaurer Lösung oder Kupfer in Chloridlösungen, in der Praxis vielfach Anwendung gefunden.

Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Wahl des geeigneten Anodenmaterials. In Chloridlösung sind Graphitanoden — speziell aus Achesongraphit — frühzeitig mit gutem Erfolg angewandt worden. Schwieriger war das Problem in schwefelsaurer Lösung, in der Graphitanoden einem schnellen Verbrauch unterliegen, während die vielfach genannten Hartbleianoden mit 3% Sb nur in chlorfreier Lösung hinreichende Haltbarkeit besitzen. Mit sehr großen Schwierigkeiten hatte daher lange Zeit die Chile Copper Co. in ihrer Laugerei- und Elektrolysenanlage in Chuquicamata, Chile, zu kämpfen. Blei

und Hartblei waren infolge eines gewissen Chlorgehaltes der Laugen unanwendbar. Man versuchte dann der Reihe nach Magnetitelektroden in Form von Hohlprismen, die man anfänglich aus Deutschland bezog, später selbst fabrizierte, und hochsiliciumhaltigen Eisenguß, den man aber ebenso wie die ersteren wegen allzu großen Verbrauches durch Bruch wieder aufgab. Heute werden in Chuquicamata mit relativ gutem Erfolg „Chillex“-Anoden aus Siliciumkupfer mit 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen, Pb, Sn, Mn usw., angewandt (s. auch S. 344).

Wirtschaftlich liegt das Hauptproblem in dem Kraftverbrauch, der recht erheblich ist. Er beträgt mindestens 2000 bis 2200 kW-Std. je metr. Tonne erzeugtes Kupfer. Das Verfahren ist also im allgemeinen nur anwendbar, wo billige Kraft zur Verfügung steht. In einzelnen Fällen hat man versucht, durch Einführung eines Reduktionsmittels, wie SO_2 , das depolarisierend auf die Anode wirkt, den Kraftverbrauch zu vermindern.

Den erwähnten Gesichtspunkten sind die folgenden typischen Beispiele elektrolytischer Fällungsverfahren entsprungen. Zunächst sei der beiden ältesten hierhergehörigen Verfahren gedacht, des Siemens & Halske-Verfahrens und des Höpfnerverfahrens. Das erstere bestand in einer Laugung mit Eisenoxysulfat und Elektrolysierung unter Anwendung eines Leinwanddiaphragmas und horizontal angeordneter Kohleanoden in Gestalt eines Kohlenstabgitters. Die bei der Laugung gewonnene eisenoxysulfat-haltige Cu-Lösung wurde dem Kathodenraum zugeführt, gab hier ihr Kupfer ab und gelangte dann in den Anodenraum, wo das Eisenoxysulfat wieder zu Oxydsalz oxydiert und so für die Zwecke der Laugung regeneriert wurde.

Ähnlich arbeitete das Höpfnerverfahren (s. S. 352), das an Stelle des Eisenoxysulfats Kupferchloridlösung verwandte, welche bei der Laugung zu Kupferchlorür reduziert und elektrolytisch regeneriert wurde.

Beide Verfahren arbeiten mit relativ geringem Kraftverbrauch auf Grund der depolarisierenden Wirkung von Ferro- resp. Curposalz, sind jedoch nie in größerem Maßstab zur Anwendung gekommen.

Auch das Laszczynskiverfahren, das eine Bildung von Eisenoxysalz an der Anode durch Umhüllung derselben mit einem enganliegenden Baumwollgewebe zu verhindern suchte, hat keine größere Bedeutung erlangt, obwohl sich das Prinzip scheinbar in mehreren größeren Versuchsanlagen bewährt hat. Für den Großbetrieb scheinen sich Diaphragmen, seien sie auch noch so primitiv und einfach, nirgends bewährt zu haben.

Als Beispiele wirklicher Großbetriebe sei auf zwei Anlagen etwas näher eingegangen.

1. In der Anlage der New Cornelia Copper Co. in Ajo (Ariz.) (s. a. S. 345) werden die von der Laugung ihrer armen (1,5% Cu haltenden) Mischerze stammenden Laugen elektrolysiert. Die zur Elektrolyse gehenden Laugen enthalten 3,3% Cu, 1,8% freie H_2SO_4 , 1,9% Ferrosulfat, 0,2% Ferrisulfat, 2,4% Al. Sie werden, ehe sie in die Elektrolyse gelangen, in Türmen durch SO_2 -Gas reduziert. Die Anoden bestehen aus 3 mm starken Platten aus Hartblei mit $3\frac{1}{2}\%$ Sb. 85 Anoden ($1,016 \times 1,295$ m) hängen in einem Bad von 9 m Länge, 1,4 m Breite und 1,3 m Tiefe. Als Kathoden dienen Kupferbleche.

Stromstärke 15000 Amp., Stromdichte 86 Amp./qm.
Der Elektrolyt verläßt das Bad mit 2,8% Cu, 2,8% freier Schwefelsäure, 1,3% Ferrosulfat, 0,8% Ferrisalz, 2,4% Al. Es findet also bei jedem Durchfluß des

Elektrolyten durch die Bäder und zurück zur Laugerei nur eine verhältnismäßig geringfügige Entkupferung statt. Offenbar will man damit verhindern, daß der Gehalt an Ferrisalz zu weit ansteigt und die Ausbeute verschlechtert. Die praktisch erzielte Ausbeute soll ca. 85% betragen.

Die Tagesleistung der Anlage im beschriebenen Umfang entspricht ca. 50 t Kupfer. Das erzeugte Elektrolytkupfer soll 99,15 bis 99,85% Cu enthalten. As- und Sb-Gehalt sind gering, jedoch enthält das Kupfer stets etwas Chlor.

2. Anders liegen die Verhältnisse in der Elektrolyse der Chile Copper Co. in Chuquicamata (s. a. S. 343).

Die zur Elektrolysierung gelangende Lösung enthält hier 5% Cu, 2,5 bis 3% freie Schwefelsäure und stets geringe Mengen Chlor und Nitrat. Von der Laugerei kommen die Laugen mit ursprünglich höherem Chlorgehalt, der aber durch Behandlung mit Zementkupfer soweit wie möglich reduziert wird. Dabei geht vorhandenes CuCl_2 in CuCl über, das in FeCl_2 -haltigen Endlaugen gelöst wird und in Berührung mit Fe met. Kupfer bildet. Die entchlorte Lauge wird unter Verwendung von Siliciumkuperanoden (s. oben) elektrolysiert mit einer Stromdichte von 122 Amp./qm.

Es stehen 894 Bäder von je 5,6 m Länge, 1,1 m Breite und 1,75 m Tiefe zur Verfügung. Noch ist das Werk in ständigem Ausbau begriffen.

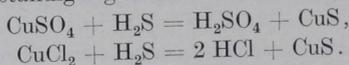
In jedem Bad hängen 44 Anoden und 45 Kathoden von je $0,91 \times 1,02$ m. Die Stromstärke wird also ca. 10000 Amp., die Leistung ca. 220t Kupfer am Tag, die Ausbeute soll ca. 90% betragen. Entkupfert wird bis etwa 1,5% Cu. Das erzielte Kupfer ist bestem Elektrolytkupfer gleichwertig und wird direkt auf Wirebars verarbeitet.

2. Die Ausfällung des Kupfers in nichtmetallischer Form.

Die in Betracht kommenden Verfahren werden, abgesehen von der Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen, nur in Ausnahmefällen oder in sehr beschränktem Umfange angewandt.

a) Die Fällung als CuS .

Die Methode ist der laboratoriumsmäßigen Ausfällung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff (H_2S) nachgebildet und schon sehr alt, indessen umständlich und vor allem mit dem Nachteil behaftet, daß das Endprodukt noch einer mehr oder weniger kostspieligen Weiterverarbeitung unterzogen werden muß. Es besitzt andererseits den Vorteil, daß nicht nur Kupfer, sondern auch Silber und Gold quantitativ ausgefällt werden, und daß der Gehalt der Lösungen an gebundener Säure vollständig regeneriert wird:



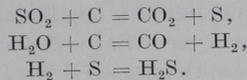
Man verwendet das Verfahren daher zur Entkupferung sehr armer Laugen, bei denen sich die Verwendung von Eisen nicht mehr lohnt (da dessen Verbrauch durch Nebenreaktionen unverhältnismäßig hoch ist), oder solcher Laugen, die wegen ihres Gehaltes an Verunreinigungen abgestoßen werden müssen.

Die Herstellung des zur Fällung benutzten H_2S erfolgt am häufigsten durch Behandeln von sehr armem Stein (FeS) mit verdünnter Schwefelsäure:



Die Apparatur entspricht in ihren Grundlinien den in Laboratorien angewandten Einrichtungen. Eine andere, allerdings noch wenig vervollkommnete Methode be-

steht im Hindurchleiten eines Gemisches von SO_2 (Röstgas) und Wasserdampf durch glühenden Koks oder glühende Holzkohle; es bilden sich Schwefel und Wasserstoff, die sich in statu nascendi vereinigen:



Auch durch Überleiten von Generatorgas über Pyrit in Rotglut erhält man durch Einwirkung von H_2 und Kohlenwasserstoffen auf die Schwefeldämpfe H_2S .

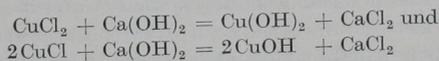
Voraussetzung für die störungslose Durchführung des Verfahrens ist, daß die zu fällende Lauge schwach sauer ist oder einen Überschuß an Cl_2 oder Ferrisalz enthält, die beim Einleiten von H_2S Säure ergeben. Ein aus neutraler oder alkalischer Lösung erzeugter Niederschlag ist schwer filtrierbar und durch andere Sulfide verunreinigt; je höher der Säuregehalt, um so höher allerdings der H_2S -Verbrauch.

Zur Ausführung der Fällung benutzt man einen „Fällturm“, in dem die fein verteilten Laugen dem von unten zugeführten Gas entgegenrieseln. Der das Kupfer und die Edelmetalle neben Schwefel enthaltende Schlamm läuft mit der Endlauge unten ab, passiert einige Klärbehälter, wo er sich innerhalb 4 bis 8 Stunden absetzt (ein Dorreindicker, s. S. 31, ließe sich natürlich auch verwenden) und gelangt schließlich in eine Filterpresse. Er wird nach dem Trocknen entweder in primitiver Weise an der Luft abgebrannt und der Rückstand auf Vitriol verarbeitet, oder man gibt ihn der Konverterbeschickung bei, oder er dient, wie wir z. B. beim Greenawaltprozeß gesehen haben, zum Reduzieren von Laugen, die Ferrisalze enthalten.

Beispiel: Behandlung von Grubenwässern in Schmöllnitz (Ungarn) mit nur 100 bis 150 g/cbm Cu. Abgesehen von dem unverhältnismäßig hohen Eisenverbrauch war das früher erzeugte Zementkupfer infolge starker Ockerausscheidung unverkäuflich. Erzeugung von H_2S aus SO_2 (einem Kiesbrenner entstammend) und H_2O -Dampf. Entkupferung bis auf 0,2 bis 0,5% der ursprünglich vorhandenen Menge. Der an der Luft abgebrannte Schlamm enthält 55% CuSO_4 , 30% CuO , 2% CuS , 1% Al_2O_3 , 1% Fe_2O_3 . Ausbeute: mindestens 90%.

b) Die Fällung in oxydischer Form.

1. Durch Kalkmilch. Wird heute wohl kaum mehr angewandt und ist wegen der Bildung von nur wenig löslichem Gips auf CuSO_4 -haltige Laugen nicht anwendbar, kommt daher nur für Chloridlösungen in Betracht; die Fällung ergibt nach den Gleichungen



einen sehr voluminösen, schwer filtrierbaren Niederschlag und CaCl_2 , das allerdings als Chlorierungsmittel wieder verwandt werden kann (einziger Vorteil!).

2. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Hierher gehört die Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen von der Ammoniumcarbonatlaugung. Die dort erzeugten Laugen enthalten das Cu als Cupri- oder Cuproammoniumcarbonat, in denen die Cu—O-Komponente nur schwach gebunden ist und sich bei Erhitzen der Lösung unter Entweichen von NH_3 (neben CO_2) als blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. gelbes CuOH abscheidet, die beide sehr rasch in schwarzes CuO übergehen. Man erreicht also gleichzeitig mit der Ausfällung

des Kupfers eine Wiedergewinnung des Ammoniaks, das in Wasser aufgefangen und mit Kohlensäure behandelt oder bei längerem Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Lösungsmittel ergibt. Das erzeugte Kupferoxyd kann nach dem Abfiltrieren und Trocknen für sich mit Reduktionskohle im Flammofen auf met. Kupfer verschmolzen oder z. B. bei Beginn des Raffinationsprozesses als willkommenes Oxydationsmittel zugesetzt werden.

II. Die elektrolytische Kupferraffination.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Die aus dem Flammofen gegossenen Anoden wandern in die Kupferelektrolyse, deren Endzweck einerseits die Erzeugung reinsten Kupfers ist, wie es namentlich in der Elektrotechnik verlangt wird, andererseits die Gewinnung der in den meisten Kupfersorten enthaltenen, mehr oder weniger erheblichen Mengen an Edelmetall. Dieser Prozeß, der vor gerade 50 Jahren fast gleichzeitig mit der Einführung der Dynamomaschine in die Praxis als erster elektrochemischer Prozeß in Deutschland in industriellem Maßstab zur Einführung gelangte und im Laufe dieser Periode der unentbehrliche Abschluß des Verhüttungsganges für fast alle in der Welt vorkommenden Kupfererze geworden ist, erscheint uns heute als das denkbar einfachste Verfahren in der gesamten Hüttentechnik. Und doch beruht er auf einem in der gesamten Chemie und Hüttenkunde, d. h. in der Chemie aller Temperaturgebiete, einzigartigen Vorgang, der darin besteht, daß durch Aufwendung von Energie bestimmter Form in zugemessener Menge aus einem Rohmetall, das noch geringfügige Beimengungen zahlreicher Fremdmetalle enthält, die letzteren praktisch quantitativ ausgeschieden und das Hauptmetall in reinsten Form gewonnen wird. So verwickelt eine solche Aufgabe dem nicht mit dem Rüstzeug elektrochemischer Methoden ausgestatteten Chemiker vorkommen mußte, so einfach erscheint uns die Lösung, die sich der heutigen Technik in dem Weg der elektrolytischen Scheidung bietet. Das im Flammofen erzeugte Rohkupfer, das 98 bis 99% Cu, daneben aber wechselnde Mengen sämtlicher Schwermetalle enthalten kann (und meistens enthält), also Zn, Fe, Ni, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Au, Ag, Pt, dient als Anode in einem elektrolytischen Bade, dessen Elektrolyt aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung besteht, während als Kathode reinstes Kupferblech zur Anwendung kommt. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms löst sich die Anode auf, während sich gleichzeitig an der Kathode ausschließlich Kupfer abscheidet, so daß das erzeugte Elektrolytkupfer frei oder fast frei ist von sämtlichen Begleitmetallen des Rohkupfers. Ihrem Verhalten nach lassen sich die letzteren in 4 Gruppen teilen:

1. Solche Metalle, die anodisch vollständig unangegriffen und deshalb im Rückstand (Anodenschlamm) bleiben, wie alle Edelmetalle, Au, Ag, Pt und Pt-Metalle.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten bilden, wie Pb, Sb, Sn, Bi, die als Sulfate oder Oxyde im Anodenschlamm zurückbleiben.