

es namentlich in Hütten vorkommt, die keine große einheitliche Alimentation haben, sondern Material jeder Herkunft übernehmen müssen. Es mag sein, daß die Nichols Copper Co. im Durchschnitt die gleiche Qualität von Anoden verarbeitet wie die übrigen Werke der Vereinigten Staaten. In europäischen Anlagen muß man aber damit rechnen, daß erhebliche Mengen von sehr unreinem Kupfer vorlaufen, dessen Raffination im Ofen mehr kostet als die Raffination in der Elektrolyse. Sicher ist ferner — und das wird auch von den Verfechtern des Seriensystems zugegeben —, daß infolge der kleinen Abstände die Silberverluste in der Kathode größer werden. Sie betragen nach Morris bei der Nichols Copper Co. im Durchschnitt 2,3 bis 2,4%, beim Multiplesystem sicher nicht mehr als 0,75%. Bei einem Silbergehalt der Anode von 1 kg/t und einem Silberpreis von 90 M. pro Kilogramm bedeutet diese Differenz einen Geldwert von 1,44 M. je Tonne, bei 2 kg/t 2,88 M. je Tonne, bei 3 kg/t 4,32 M. Bei höheren Silbergehalten kann also der Silberverlust allein die Kraftersparnis ausgleichen.

III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kupfervitriol dienen zum Teil Endlaugen von der elektrolytischen Raffination, die wegen ihres Gehaltes an allmählich darin angesammelten Verunreinigungen aus dem Betrieb entfernt werden mußten; früher verwendete man ferner Laugen von der Behandlung edelmetallreichen gerösteten Kupfersteins mit Schwefelsäure, und auch heute werden noch große Mengen edelmetallreichen unreinen Kupfers (z. B. vom Spleißen der Speise) gelaugt und der Kupferinhalt der Laugen auf Vitriol verarbeitet.

Der Vorteil der Gewinnung des Kupfers in Form eines verkaufsfähigen Vitriols beruht in erster Linie auf dem höheren Preis, den das darin enthaltene Kupfer meist gegenüber dem als Handelskupfer gewonnenen erzielt; allerdings ist der Vitriolpreis starken Schwankungen unterworfen, da es sich hier um einen Saisonartikel handelt, dessen Nachfrage (er wird hauptsächlich in Weinbau treibenden Ländern zur Bekämpfung des Erregers der Traubenkrankheit, *Oidium Tuckeri*, verwendet) sehr schwankt. Außerdem sind die Anlagen, vor allem zum Reinigen der Laugen, unter Umständen sehr umfangreich, und zwar um so umfangreicher, je höher der Gehalt an Verunreinigungen ist, so daß man es sich bei sehr unreinen Elektrolysen-Endlaugen genau überlegen muß, ob es nicht lohnender ist, diese einfach mit Eisenschrott auszufällen und die entkupferten Laugen mitsamt den darin enthaltenen Verunreinigungen abzustößen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß dann auch der gesamte Gehalt an (gebundener und freier) Schwefelsäure verlorengeht, während er im Vitriol, in der Hauptsache wenigstens, gewonnen und bezahlt wird; ferner, daß der Eisenverbrauch wegen des Gehaltes an freier Säure sehr hoch ist und das erzeugte Zementkupfer infolge des Mitausfallens von Arsen und anderen Verunreinigungen sehr unrein; an vielen Orten ist schließlich das Abstoßen derartiger unreiner Laugen in die Flußläufe mit Rücksicht auf die Fischwirtschaft streng verboten und neue Konzessionen werden nur unter sehr strengen Bedingungen in dieser Richtung erteilt.

a) Die Auflösung des Kupfers.

Da met. Kupfer sich nur in Gegenwart von Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure löst und da die Lösung um so rascher und vollkommener erfolgt, je größer die Oberfläche ist, so muß das Kupfer vorher granuliert werden; man erreicht damit die Überführung in eine Form, welche ein Maximum an Oberfläche besitzt und der Luft und dem Lösungsmittel leichten Zutritt zu jener gewährt.

Das Granulieren erfolgt nach Entfernung der meisten Verunreinigungen am besten nach dem bereits oben (S. 313) geschilderten Haeg Verfahren; ent-

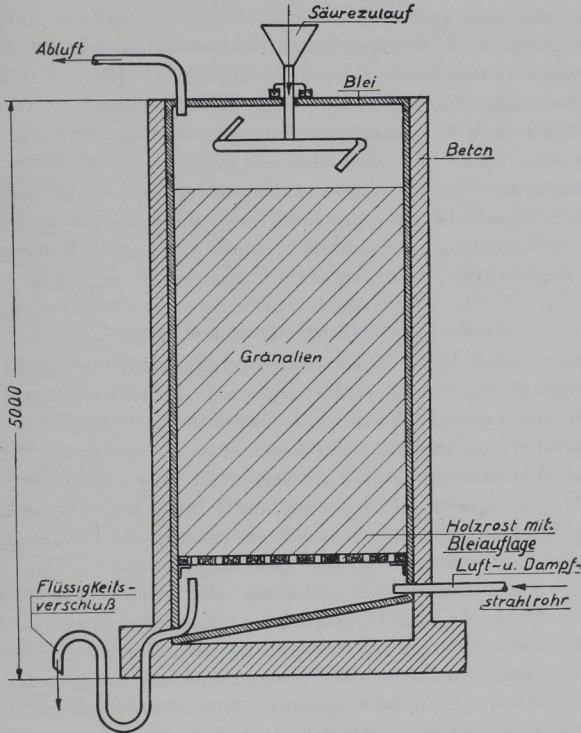


Fig. 146. Schema eines Löseturms für Kupfervitriolherstellung. — Nach Agde & Barkholt in M. u. E. 24 (27), S. 49.

hält das Metallbad keinen oder nicht genügend Schwefel, so setzt man solchen in Form von Spurstein zu und bläst in das eine Granulierrinne mit kräftigem Wasserstrahl passierende Kupfer Luft ein; auf die Verwendung grünen Holzes zur Verteilung des Strahles kann dann verzichtet werden. Das Abflauen muß dabei natürlich sehr vorsichtig und in dünnem Strahl erfolgen, um Explosionen zu vermeiden; am besten arbeitet man mit Überlauf, d. h. mit offener Brust (s. d. S. 318). Weniger zweckmäßig ist das Ausschöpfen mit Löffeln; es wird meist nur noch dann ausgeführt, wenn es sich um das Granulieren eines geringen Teiles des Ofeninhaltes, z. B. zur Erzeugung der für das Neutralisieren der

Elektrolysenendlaugen erforderlichen geringen Menge an Granalien, handelt, während der im Ofen verbliebene Rest fertig raffiniert wird. Natürlich kann man auch schwefelfreies Kupfer granulieren; man erhält dann kleine massive Körner, die dem Durchgang des Lösungsmittels und der Luft im Laugeturm bedeutend größeren Widerstand bieten und bei der Laugung eine Schicht von wesentlich geringerer Höhe bilden dürfen als die hasel- bis walnußgroßen, hohlen und leichten Kugeln des Haage verfahrens.

Die Lösung der Kupfergranalien erfolgt heute meist in Türmen aus Beton oder Holz mit Bleiauskleidung oder aus säurefesten Steinen, die in ihrem Innern einen oder mehrere leicht zugängliche Roste besitzen, auf welche das Laugegut in mehr oder weniger hoher Schicht aufgepackt wird (Fig. 146). Das Lösungsmittel (verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé) und dünne Vitriol-lösung (Mutterlauge), die bei dieser Gelegenheit konzentriert wird, rieselt, durch ein Segnersches Wasserrad od. dgl. gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, von oben herab und wird meist so lange repetiert, bis der Gehalt an freier Säure auf unter 1% abgesättigt ist. Von unten wird ein Gemisch von Luft und Dampf (zur Beschleunigung der Reaktion) eingeleitet. Wo solche zur Verfügung steht, mischt man wohl auch SO₂ zu, die ja bei 100° nach der Gleichung $\text{Cu} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ wirkt.

b) Die Weiterverarbeitung der Laugen.

Handelt es sich um Endlaugen der elektrolytischen Raffination, so muß deren Säuregehalt zunächst neutralisiert werden, was in denselben Apparaten wie die Lösung des Kupfers erfolgen kann; d. h. man läßt die Laugen zunächst durch einen mit granuliertem Anodenkupfer beschickten Laugeturm unter Einleiten von Luft und Wasserdampf laufen und repetiert sie so lange, bis der Säuregehalt unter 1% gesunken ist; Arbeitsdauer: 4 bis 7 Tage. Wo Wasserdampf nicht zur Verfügung steht, genügt es auch, die Säure bzw. Lauge vor Passieren der Türme auf 75° zu erhitzen. Anstatt granulierten Kupfers kann man ferner zum Neutralisieren geröstetes Zementkupfer oder gemahlene Spurstein verwenden, der bei einer so hohen Temperatur totgeröstet wurde, daß eine Auflösung von Fe nicht mehr erfolgt; wegen der geringen Korngröße dieser Produkte empfiehlt sich dann nicht die Verwendung eines Laugeturmes, sondern man benutzt eine Rührpfanne oder eine mit Rühr- oder Schütteleinrichtung versehene Laugerinne, zumal ja ein Einleiten von Luft hier nicht erforderlich ist. Will man in solchen Apparaten Kupfergranalien verarbeiten, so empfiehlt sich deren vorhergehende Oxydation durch Rösten z. B. in einem Fortschaufungs-Ofen.

Alle unter den obwaltenden Umständen unlöslichen Bestandteile des Kupfers bzw. Steines, in erster Linie also die Edelmetalle, ferner die Hauptmenge des Sb und Bi und ein Teil des As (wahrscheinlich in Form unlöslicher Arseniate) sowie praktisch alles Pb, Se, Te, Fe und Ni und an Cu gebundener S sammeln sich am Boden des Löseapparates und in dahinter angeordneten Klärkästen in Gestalt eines Schlammes an; er wird von Zeit zu Zeit herausgeholt, durch Schlämmen von Resten ungelösten Kupfers befreit, getrocknet und auf die darin enthaltenen wertvollen Metalle weiterverarbeitet. Dies geschieht bei den Rückständen der Kupferlaugung analog der Verarbeitung der

Elektrolysenschlämme (Eintränken oder Verschmelzen für sich), unter Umständen, d. h. wenn sehr silberreich, können sie auch als Ausgangsmaterial für die Höllensteinfabrikation dienen. Spursteinrückstände wandern meist in den Kupferverhüttungsprozeß zurück.

Die Laugen passieren zur Abscheidung der letzten Schlammreste eine Filterpresse und dienen nun als Ausgangsprodukt für die eigentliche Vitriolgewinnung. Sie enthalten alle löslichen Bestandteile des Kupfers bzw. Steines, so außer Cu das gesamte Zn als Sulfat, außerdem die Hauptmenge des As (als H_3AsO_4) und geringe Mengen Sb, Pb, Fe, Co und Ni. Da man nur aus Laugen mit höchstens 6% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch Abkühlungskristallisation technisch reinen Vitriol erhält, ist es zweckmäßig, vor der Weiterverarbeitung höhere Eisengehalte abzuscheiden; dies geschieht durch weitgehendes Neutralisieren mittels CuO (als totgerösteter Stein oder geröstete Kupfergranalien) unter Einleiten von Luft. (Die Verwendung von Kalk zum Neutralisieren empfiehlt sich wegen der Sättigung der Laugen mit Gips nicht, da dieser später stört.) Das Eisen fällt zusammen mit der Hauptmenge des As als basisches Ferrisulfat bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus. Geringere Eisengehalte läßt man in der Lösung und verhindert ihr vorzeitiges Ausfallen durch einen geringen Säuregehalt.

Die Erzeugung des Vitriols erfolgt durch fraktioniertes Auskristallisieren aus den (falls erforderlich) vorher auf 35 bis 42° Bé eingedampften Laugen¹⁾ (die bei 40° Bé = spez. Gewicht 1,375 erreichte Konzentration entspricht der einer bei 70 bis 80° gesättigten Kupfervitriollösung [$45 - 50\% \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 630 - 700 \text{ g/l CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 15 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$], so daß also beim Abkühlen das von den noch in Lösung befindlichen Salzen am schwersten lösliche $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zuerst ausfällt). Das Eindampfen nimmt man in flachen, offenen, mit Blei ausgekleideten Pfannen vor durch Erhitzen mittels Heizschlangen aus Blei, in denen Dampf zirkuliert. Hierauf gelangt die heiße Lauge in die Kristallisiergefäße, die dicht unter ihnen aufgestellt sind, um eine Abkühlung während des Transportes zu vermeiden. Es sind dies meist mit 6 bis 8 mm Bleiblech ausgeschlagene hölzerne, seltener in Beton oder Mauerwerk mit säurefestem Anstrich ausgeführte runde oder viereckige Gefäße, in welche an darübergelegten Holzlatten oder Kupferstäben befestigte Streifen aus Bleiblech hängen. Je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je neutraler die Lösung ist, um so größer, dunkler und reiner sind die erzeugten Vitriolkristalle; infolgedessen erhält man die beste Ware an den Bleistreifen, während sich an den der Abkühlung stärker ausgesetzten Seitenwänden etwas kleinere Kristalle bilden; die am (hohlgelegerten) Boden ausgeschiedenen „Bodenkristalle“, welche noch durch solche, die sich an der Oberfläche bilden und dann herabsinken, vermehrt werden, sind am unreinsten, da sie noch feinste, in den Laugen suspendierte Schlammteilchen aufnehmen. Im Interesse einer langsamen Abkühlung soll während des Auskristallisierens jede Laugenzirkulation vermieden werden; aus demselben Grunde ist natürlich jede Beschleunigung der Abkühlung durch Einbau von Kühlrohren oder Rühren schädlich, da man dann kleine, unscheinbare Kristalle erhält, die, auch wenn sie chemisch einwandfrei sind, trotzdem

¹⁾ Je weniger stark eingedampft wird, um so reiner ist das Produkt, um so geringer aber auch die Kristallausbeute.

geringeren Handelswert besitzen. Abkühlungsdauer: 8 bis 12 Tage. Sind die Laugen noch zu sauer, so erhält man stark hygroskopische Kristalle, die ebenfalls niedriger bezahlt werden.

Fand eine Reinigung der vom Schlamm befreiten Laugen vorher nicht statt, so kann man die ausgeschiedenen Kristalle, soweit sie unrein sind, durch Umkristallisieren von As und Sb befreien. Diesem Prozeß müssen alle Bodenkristalle unterworfen werden, während die an den Wänden abgeschiedenen, wenn rein, meist direkt verkauft werden können. Die Umkristallisation besteht in einem Wiederauflösen in reinem Wasser und nochmaligem Abkühlen der filtrierten und entsprechend konzentrierten Laugen unter denselben Verhältnissen (es ist so möglich, z. B. den Gehalt an As und Sb in Bodenkristallen von 0,434 bzw. 0,113% auf 0,076 bzw. 0,013% herabzudrücken unter gleichzeitiger Erzeugung neuer Bodenkristalle mit 0,117% As, 0,014% Sb).

Die erzeugte Handelsware wird mit hölzernen oder kupfernen Werkzeugen¹⁾ von den Bleistreifen und Wänden entfernt, auf Sieben mit eigener Mutterlauge oder kaltem Wasser gewaschen, in Zentrifugen getrocknet und abgeseibt; das feine Unterkorn geht entweder zum Umkristallisieren zurück oder es wird (manchmal zusammen mit den von den Seitenwänden abgekratzten Kristallen) als zweite Sorte verkauft. Die Verpackung erfolgt in Holzfässern. Ein zu scharfes Trocknen, etwa durch heiße Luft, ist zu vermeiden, da dadurch Kristallwasser ausgetrieben wird und das Produkt eine weiße Oberfläche erhält, die ebenfalls den Wert vermindert; außerdem findet dadurch eine Anreicherung an Cu statt, was einen Verlust für den Verkäufer bedeutet, da Vitriol nach Gewicht und nicht nach dem Cu-Gehalt gehandelt wird, soweit der garantierte Mindest-Gehalt von 98% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ eingehalten ist. Besonders große, ausgesuchte Kristalle, sog. „Augensteine“, die einen Überpreis erzielen, werden wohl auch noch gesondert verkauft. Ihre Erzeugung kann durch besondere, geheimgehaltene Verfahren begünstigt werden. Ein guter Vitriol enthält mindestens 99% Kupfersulfat.

Die Mutterlaugen (mit 20 bis 25% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 1,2$ bis 1,5% $\text{H}_2\text{SO}_4 = 230$ bis 300 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 15$ bis 20 g/l H_2SO_4) werden aus den Kristallisiergefäßen abgehebert und je nach der Menge und Art der darin enthaltenen Verunreinigungen verschieden weiterbehandelt. Ist deren Menge gering, so kann man die Laugen beim Auflösen des Kupfers wieder mit aufgeben und so oder durch Eindampfen konzentrieren; es kristallisiert dann eine meist geringere Vitriolsorte aus. Man kann sie ferner einem nochmaligen Reinigungsprozeß unterwerfen, wobei die Möglichkeit der Gewinnung reinen Vitriols besteht. Ist ihr Nickelgehalt hoch, so erhält man schließlich einen Mischvitriol, aus dem das Ni z. B. durch NH_3 ausgefällt und der Niederschlag für sich weiter auf NiO verarbeitet werden kann. Gerade die Verarbeitung solcher Vitriolgemische, die außerdem stets noch Eisensulfat und oft Zinksulfat enthalten, ist häufig besonders schwierig und wird von den Werken als Geheimnis gehütet. Ob und wie weit sie sich lohnt, ist Kalkulationssache. Handelt es sich hierbei um eine Kristallisation, bei der ein Verkaufsprodukt nicht erzielt

¹⁾ Selbstverständlich müssen alle mit den kupferhaltigen Laugen in Berührung kommenden Werkzeuge aus Holz oder Kupfer bestehen.

werden soll, so benutzt man mit Vorteil Einrichtungen, welche die Ausscheidung der Kristalle auf Kosten ihrer Größe beschleunigen, also Rührapparate, „Kristallisierwiegen“ usw., meist noch mit besonderer Heizung.

Ist die Menge der Verunreinigungen in den Mutterlaugen so stark angewachsen, daß deren Weiterverarbeitung nicht mehr lohnt, so stößt man sie ab, nicht ohne vorher die letzten Kupfermengen durch Zementieren mit Eisen herausgeholt zu haben. Man benutzt dazu mit Blei ausgekleidete Behälter, die mit dem zum Ausfällen dienenden Eisen (meist Blehschrott aus dem eigenen Betrieb) gefüllt und durch eingeleiteten Wasserdampf geheizt werden. Der Eisenverbrauch ist naturgemäß sehr hoch (bis 200% des ausgefallenen Kupfers), das Zementkupfer sehr unrein (z. B. 70% Cu, 5% Fe, 10% As).

6. Literatur über Kupfergewinnung.

a) Allgemeine Kupfergewinnung (Gesamtgebiet).

E. Guenther in Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie Bd. 7. Berlin und Wien 1919, Urban & Schwarzenberg. — Der Artikel gibt einen vorzüglichen Überblick über das Gesamtgebiet.

W. Borchers, Metallhüttenbetriebe Bd. 1, Kupfer. Halle 1915, W. Knapp.

H. O. Hofman-Hayward, The Metallurgy of Copper. New York 1924, McGraw-Hill Book Co. — Das neueste Werk, vor allem über die gegenwärtigen amerikanischen Verhüttungsmethoden.

M. Altmayer-Guillet, Metallurgie du Cuivre. Paris 1925, J. B. Baillièrre et Fils.

T. T. Read, Recent Copper Smelting. San Francisco 1914, Mining & Scientific Press. — Zusammenstellung einzelner bis 1913 erschienener Artikel über Kupfergewinnung mit vielen Spezialangaben von lokaler Bedeutung.

b) Trockene Prozesse.

E. D. Peters, Modern Copper Smelting. New York, Hill Publishing Co.

E. D. Peters, Practice of Copper Smelting. New York 1911, McGraw-Hill Book Co.

E. D. Peters, Principles of Copper Smelting. New York 1907, Hill Publishing Co. — Alle drei Bücher von Peters sind die Standardwerke des modernen Kupferhüttenmannes, soweit es sich um trockene Verfahren handelt, für den Anfänger wie den Betriebsmann eine Fundgrube des Wissens.

c) Nasse Prozesse.

W. E. Greenawalt, The Hydrometallurgy of Copper. New York 1912, McGraw-Hill Book Co. — Hauptwerk über nasse Prozesse mit vielen wertvollen Angaben über deren chemische Grundlagen; eine Neuauflage mit Berücksichtigung der neuesten Prozesse dringend erwünscht.

M. Eissler, The Hydrometallurgy of Copper. London 1902, Grosby, Lockwood and Son. — Klassisch, jedoch veraltet.

d) Kupferelektrolyse.

L. Addicks, Copper Refining. New York 1921, McGraw-Hill Book Co. — Das neueste amerikanische Werk über dieses Gebiet.