

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **220 346 A5**4(51) **C 25 C 1/12****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 C / 263 715 7  
(31) 514538(22) 01.06.84  
(32) 19.07.83(44) 27.03.85  
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Goffman, Martin; Jordan, Thomas L., US

(73) ASARCO INC., New York, N.Y., 120 Broadway, US

(54) **Verfahren zum elektrolytischen Reinigen von Kupfer**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Kupfer, bei dem ein hierfür geeigneter Elektrolyt hergestellt wird, der eine wäßrige Lösung von Schwefelsäure und Kupfersulfat mit einer wirksamen Konzentration enthält. Ferner sind in der Lösung kleine Massenanteile von Zusatzstoffen enthalten, von denen einer Thioharnstoff ist. Während des Raffinationsprozesses befindet sich der Elektrolyt in einem geeigneten Behälter, bei dem ein Elektrolyt-Einlaufstrom und ein Elektrolyt-Auslaufstrom durch einen Einlaß- bzw. Auslaßöffnungsquerschnitt fließen. Dem Einlaufstrom wird eine bestimmte Menge Thioharnstoff zugesetzt, die die Thioharnstoffkonzentration auf einem höheren Wert als die Spurenmengenkonzentration hält. Hierbei wird in dem Behälter Kupfer dem elektrolytischen Raffinationsprozeß unterzogen. Fig. 2

Verfahren für den Zusatz von Thioharnstoff zu Elektrolyt-  
lösungen, die geeignet für die Kupferraffination sind

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die vorliegende Erfindung betrifft die elektrolytische Kupferraffination, und, spezifischer ausgedrückt, ein Verfahren für die konstante Aufrechterhaltung einer wirksamen Thioharnstoffkonzentration in der Elektrolytlösung während der elektrolytischen Raffination von Kupfer.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Herkömmlicherweise erfolgt die elektrolytische Raffination von Kupfer in einem Prozeß, bei dem ein elektrischer Strom zwischen gegossenen Anoden aus Verunreinigungen enthaltendem Rohkupfer und Kathoden fließt, auf denen eine im wesentlichen verunreinigungsfreie Reinkupferabscheidung niedergeschlagen wird, wobei sowohl die Anoden als auch die Kathoden in einen geeigneten Elektrolyten eingetaucht werden. Der Elektrolyt, welcher in der Technik allgemeine Anwendung gefunden hat, ist eine wässrige Lösung von Kupfersulfat und Schwefelsäure. Bei dem Raffinationsprozeß erfolgt zunächst die Auflösung des Verunreinigungen enthaltenden Anodenkupfers in der Elektrolytlösung und anschließend der Transport der Kupferionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) zu einer in einem geringen Abstand von der Anode angeordneten Kathode, auf der das Kupfer als praktisch verunreinigungsfreies Metall ( $\text{Cu}^0$ ) niedergeschlagen wird. Sobald nach einer bestimmten Zeitspanne eine Kupferabscheidung mit einer gewünschten Dicke auf den Kathoden niedergeschlagen worden ist, werden diese aus dem Elektrolysebad

herausgenommen und später für den Abguß in die verschiedenen üblichen Erzeugnisformen geschmolzen.

Im Verlaufe der elektrolytischen Raffination ergeben sich verschiedene Probleme, die demzufolge Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten gewesen sind. Da der Energiepreis auch weiter in die Höhe geht, ist die Steigerung der Stromausbeute bei der elektrolytischen Raffination ein Faktor von außerordentlich großer Wichtigkeit geworden. Eine Änderung der Stromausbeute in einer großen modernen Kupferelektrolyseanlage um ein Prozent kann zu einer wesentlichen Erhöhung der Kupferproduktionskapazität oder zu einer Senkung des Elektroenergieverbrauches pro Produktionseinheit führen. Weiterhin ist es wünschenswert, mit höheren Stromdichten in der Elektrolyseanlage zu arbeiten, ohne eine Einbuße an Stromausbeute in Kauf zu nehmen. Eine derartige Verbesserung würde eine größere und schnellere Kupferausbringung sowie Rückgewinnung von verschiedenen erwünschten Nebenprodukten, wie beispielsweise Silber, ermöglichen, und würde außerdem die Notwendigkeit von Mehrschichtarbeit verringern, und somit die Lohnkosten senken.

Verschiedene Zusätze, wie zum Beispiel diejenigen, die in den US-Patentbeschreibungen 2,660,555 und 3,389,064 beschrieben worden sind, haben dazu beigetragen, die Qualität des auf den Kathoden niedergeschlagenen Kupfers zu verbessern. Insbesondere der Zusatz einer Kombination von Leim "Avitane" und Thioharnstoff - wobei unter "Thioharnstoff" hier im folgenden sowohl reiner Thioharnstoff als auch Thioharnstoff technischer Qualität sowie die meisten organischen Verbindungen, welche eine Thioharnstoffgruppe enthalten, entsprechend der Beschreibung in der US-Patentschrift 3,389,064 verstanden werden - hat sich als förderlich für die Ausbildung einer glatten, dichten und gleichmäßigen Kupferabscheidung an der Kathode erwiesen.

Ohne die Verwendung derartiger Zusätze neigt das auf den Kathoden niedergeschlagene Kupfer dazu, "Knospen" ("nodules") zu entwickeln. Dabei handelt es sich um unregelmäßige, bäumchenartige Kristallauswüchse, die häufig die Ursache störender Kurzschlüsse während des Raffinationsprozesses sind. Hinzu kommt, daß starke Riefenbildungen ("striations"), bei denen es sich um furchenartige Kristallwachstumsformen in der Kathode handelt, Verunreinigungen einschließen können, die in dem Elektrolyten enthalten sind; wobei diese Gefahr besonders dann besteht, wenn die Verunreinigungskonzentration, und vermutlich insbesondere die Thioharnstoffkonzentration, in dem Elektrolyten auf unerwünscht hohe Werte ansteigt.

Als ein Problem, das durch die Verwendung von Zusätzen hervorgerufen wird, hat sich die Notwendigkeit erwiesen, die optimalen Konzentrationen für den Betrieb der Raffinationsanlage schnell und genau zu bestimmen und ebenfalls die richtigen Maßnahmen zu treffen, um die maximale Stromausbeute während des Kupferabscheidungsprozesses zu erreichen. Die US-Patentbeschreibung 3,389,064 legt die chemischen Reaktionen, denen die beschriebenen Zusätze in dem Elektrolyten unterworfen sind, nicht offen, sondern legt vielmehr die Annahme zugrunde, daß die Zusatzstoffe während des Prozesses der elektrolytischen Raffination aufgebraucht zu werden scheinen. Bei jedem technischen Verfahren im industriellen Maßstab, einschließlich der elektrolytischen Raffination, kann die erfolgreiche Verfahrensführung jedoch von einer Anzahl von Variablen abhängig sein; und daher ist es wünschenswert, eine Methode für die schnelle und genaue Messung der kritischen Parameter des Systems zu finden, um dieses ständig unter maximalen Betriebsbedingungen betreiben zu können, ohne auf überholte, auf empirischen Näherungswerten basierende Verfahrenskorrekturen zurückgreifen zu müssen, sowie die Mengenbereiche

von Zusatzkonzentrationen zu bestimmen, mit denen bei der elektrolytischen Kupferraffination gearbeitet werden sollte.

#### Ziel der Erfindung:

Dementsprechend besteht ein Vorteil der vorliegenden Erfindung darin, daß sie ein verbessertes Verfahren zur Verfügung stellt, das für die elektrolytische Kupferraffination von Nutzen ist.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß sie ein verbessertes Verfahren für die elektrolytische Kupferraffination zur Verfügung stellt, durch welches die Stromausbeute erhöht wird, und infolgedessen die Betriebskosten und der Arbeitskräftebedarf verringert werden.

Ein anderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bestimmt wird, wie verschiedene Thioharnstoffkonzentrationen in dem Elektrolyten die Qualität des auf der Kathode niedergeschlagenen Kupfers beeinflussen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung:

Diese und andere Vorteile der Erfindung werden durch ein verbessertes Verfahren für die elektrolytische Raffination von Kupfer erzielt, bei dem ein für die Kupferraffination geeigneter Elektrolyt hergestellt wird, der eine wässrige Lösung von Schwefelsäure und Kupfersulfat, zusammen mit kleineren Masseanteilen von Zusatzstoffen, von denen einer Thioharnstoff ist, umfaßt, wobei sich der Elektrolyt während des Kupferabscheidungsprozesses in einem zweckdienlichen Behälter befindet, bei dem ein Elektrolyt-Einlaufstrom und ein Elek-

trolyt-Auslaufstrom durch einen Einlaß- beziehungsweise Auslaßöffnungsquerschnitt fließen; bei dem zu dem Elektrolyt-Einlaufstrom mindestens eine solche Menge von Thioharnstoff zugesetzt wird, welche ausreichend ist, damit die Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom auf einem Wert gehalten wird, der mindestens höher als Spurenkonzentrationen ist, das heißt, auf einem Wert, der eine meßbare Menge darstellt, wobei die maximale zulässige Konzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom ein Wert ist, oberhalb dessen die Verunreinigung des auf der Kathode niedergeschlagenen Kupfers signifikant wird, das heißt, ein Wert, oberhalb dessen die in dem Elektrolyten enthaltenen Verunreinigungen die Qualität des niedergeschlagenen Kupfers wesentlich beeinflussen; und bei dem die vorstehende Prozedur mindestens in periodischen Zeitabständen wiederholt wird, während die elektrolytische Kupferraffination in dem genannten Badbehälter stattfindet.

#### Ausführungsbeispiel:

Die Figur 1 veranschaulicht in schematischer Darstellung zwei als Alternativen anwendbare Ausführungen der elektrischen Parallelschaltungsanordnung von Anoden und Kathoden in einem Elektrolysebad.

Die Figur 2 veranschaulicht einen Kupferraffinations-Elektrolytumlaufzyklus für eine Elektrolyseanlage, die nur eine einzige Bädergruppe umfaßt.

Es gibt Schätzungen, die besagen, daß annähernd 95 Prozent des gesamten heutzutage produzierten Kupfers im Laufe der Verarbeitung vom Zustand des im Bergwerk abgebauten Erzes bis zum Fertigerzeugnis eine elektrolytische Raffination durchlaufen. Die elektrolytische Raffination ist ein Prozeß,

bei dem zunächst Kupfer, welches Verunreinigungen enthält, aus einer Anode auf elektrochemischem Wege herausgelöst wird, und das gelöste Kupfer anschließend selektiv in praktisch verunreinigungsfreier Form auf einer Kathode niedergeschlagen wird. Ein derartiger Prozeß dient somit zwei Zwecken: zum einen werden durch ihn Verunreinigungen, welche sich schädlich auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Kupfers auswirken, praktisch eliminiert; zum anderen trennt er von dem Kupfer wertvolle Fremdbestandteile ab, die entweder als metallische Nebenprodukte gewonnen werden können, falls dies wirtschaftlich durchführbar ist, oder einer anderen Verwendung zugeführt werden können.

Die elektrolytische Raffination, so wie sie heutzutage in industriellen Elektrolyseanlagen durchgeführt wird, erfolgt fast ausschließlich unter Anwendung des Systems der monopolaren Schaltung oder Parallelschaltung der Bäder ("multiple" or "parallel" system), bei dem alle Anoden und alle Kathoden in jedem einzelnen Elektrolysebad in einer elektrischen Parallelschaltungsanordnung zusammengeschaltet werden. Betrachtet man die Figuren 1A und 1B, so sind dort zwei als Alternativen anwendbare Ausführungsformen der Anoden-/Kathodenschaltung sowie der Badschaltungsanordnung veranschaulicht. Bei jeder der Ausführungsformen erfolgt die Stromzuführung zu allen Anoden, 2A beziehungsweise 2B, in dem einzelnen Bad mit ein und demselben elektrischen Potential, während sich alle Kathoden, 4A beziehungsweise 4B, auf einem zweiten, niedrigeren elektrischen Potential befinden. Jede einzelne Anode, 2A beziehungsweise 2B, wird zwischen 2 Kathoden, 4A beziehungsweise 4B, angeordnet, um zu erreichen, daß die Materialauflösung an allen Anoden mit einer im wesentlichen einheitlichen Geschwindigkeit abläuft.

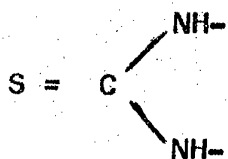
Alle einzelnen Bäder ("cells") werden in elektrischer Reihenschaltungsanordnung zu Bädergruppen ("sections") zusammengeschaltet; und die einzelne Bädergruppe, die im allgemeinen aus ungefähr 20 bis 45 Bädern besteht, bildet eine separate unabhängige Anlageneinheit ("module") der Raffinationselektrolyseanlage und kann für die Durchführung solcher Arbeiten, wie dem Einsetzen und Herausnehmen von Elektroden, der Entfernung von Anodenresten von der Bodenfläche des Badbehälters, sowie von Wartungsarbeiten, von den anderen Anlageneinheiten hinsichtlich der Prozeßführung elektrisch und chemisch abgetrennt werden.

Da jedes unmittelbar benachbarte Bad in Reihenschaltung mit dem jeweils daneben angeordneten Bad verbunden wird, befinden sich alle Kathoden in jedem einzelnen Bad in direkter Verbindung, das heißt, auf dem gleichen Potential, mit den Anoden in dem jeweils daneben angeordneten Bad.

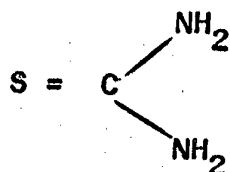
Bei dem Elektrolyten, der in modernen Kupferraffinationsanlagen verwendet wird, handelt es sich um eine wässrige Lösung von ungefähr 40 bis 50 g/l Kupfer und 175 bis 225 g/l Schwefelsäure, wobei die Lösung außerdem kleine Mengen an Verunreinigungen, in der Hauptsache Nickel, Arsen, Eisen und Antimon, enthält. Dampfbeheizungseinrichtungen halten die Temperatur der Lösung am Einlauf des elektrolytischen Bades auf einem Wert von ungefähr 60 bis 65 °C. Beim Umlauf des Elektrolyten durch die Elektrolysebäder während der Kupferraffination sinkt die Temperatur desselben ab und erreicht am Auslauf Werte im Bereich von ungefähr 55 bis 60 °C. Die Durchflußgeschwindigkeit beziehungsweise die Zirkulation des Elektrolyten innerhalb und außerhalb des Bades bewirken, daß der Elektrolyt eines typischen großen industriellen Elektrolysebades die Anlage in einem Zeitraum von fünf bis sechs Stunden

jeweils einmal durchläuft. Eine Elektrolytzirkulation in dieser Form ist aus verschiedenen Gründen wesentlich; einer von diesen Gründen ist die Notwendigkeit, die in Lösung gegangenen Verunreinigungen aus dem Bad herauszutransportieren und gleichmäßige Kupferionenkonzentrationen an den Elektrodenoberflächen sicherzustellen.

Der Elektrolyt enthält verschiedene "Zusatzstoffe", deren Zusatz mit dem Ziel erfolgt, die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen. Wenn diese Zusatzstoffe dem Elektrolyten nicht beigemischt würden, so erhielte man entweder weiche oder grobkristalline Kupferabscheidungen. Das Wachstum von "Kupferknospen" an den Kathoden, welche oft wachsen, bis sie eine benachbart angeordnete Anode berühren und auf diese Weise einen Kurzschluß herbeiführen, würde begünstigt werden. Die Folge wäre der Bedarf zusätzlicher Arbeitskräfte für die Entfernung der knospenartigen Kathodenauswüchse sowie eine Verminderung der Stromausbeute der Elektrolyseanlage. Zusatzstoffe, die heutzutage bei der Kupferraffination üblicherweise eingesetzt werden, sind Knochenleim (Tafelleim), hydrolysiertes Kasein, sulfonierte Holzfaserstoffe, wie zum Beispiel Zellstoffextrakt ("goulac"), "Bindarene" und "Lignone" (Holzstoff), sowie Erdöllaugen, insbesondere das allgemein bekannte "Avitone A". Ein solcher Zusatz, der sich als außerordentlich wichtig bei der Optimierung der Raffinationsanlagenleistung erwiesen hat, ist die Verwendung von Thioharnstoff in dosierten Mengen. In der vorliegenden Patentbeschreibung wird der Terminus "Thioharnstoff" ("thiourea") in dem Sinne verwendet, daß darunter jedwede organische Verbindung verstanden wird, die einen Thioharnstoffkern enthält, nämlich:



und insbesondere technisch reiner Thioharnstoff beziehungsweise Thioharnstoff handelsüblichen Reinheitsgrades.



Auf Grund der geringen Mengen, in denen Thioharnstoff eingesetzt wird - üblicherweise in der Größenordnung von millionsten Teilen (ppm) des Elektrolyten (1 ppm =  $10^{-4}$  Volumenprozent =  $1 \text{ mm}^3/\text{l}$ ) -, und besonders auf Grund der Schwierigkeit, diese Konzentrationen in dem Elektrolyten zu messen, ist im wesentlichen unbekannt, in welcher Art und Weise der Thioharnstoff in Kupferraffinationsbadlösungen wirksam wird. Fragen von großem Interesse sind insbesondere die Menge oder die Mengen pro Zeiteinheit, in der beziehungsweise in denen Thioharnstoff während des Betriebes der Elektrolyseanlage verbraucht wird; die Auswirkung, die verschiedene Werte der Thioharnstoffkonzentration in bezug auf die Kupferabscheidung an den Kathoden haben; sowie die Auswirkung von zunehmenden Verunreinigungsanteilen in dem Elektrolyten. Herkömmlicherweise ist man in der Industrie bei der Steuerung des Wachstums von knospenartigen Auswüchsen und Riefenbildungen an der Kathode, bei der Verbesserung der Stromausbeute und bei der Verbesserung der Qualität des auf den Kathoden niedergeschlagenen Kupfers sehr wenig wissenschaftlich vorgegangen. Demzufolge ist es ein Ziel der Industrie gewesen, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, die genannten Phänomene besser zu verstehen und zu steuern.

Ein solches Verfahren ist nun entwickelt worden und wird in seiner detailliertesten Ausführungsform am besten unter Bezugnahme auf die Figur 2 veranschaulicht, welche in der Form

einer schematischen Zyklusdarstellung ein Kupferraffinationsverfahren zeigt, wobei die Raffinationselektrolyseanlage nur eine einzige Bädergruppe umfaßt. Der Mischbehälter 2 bildet den Ausgangspunkt für den Thioharnstoff, der dem Raffinationsprozeß zugeführt wird; und gleichzeitig auch den Ausgangspunkt für verschiedene andere Zusatzstoffe und Salzzusätze. In Abhängigkeit von dem im Einzelfalle angewandten System kann der Thioharnstoff entweder kontinuierlich oder in periodischen Zeitabständen dem Elektrolyten zugesetzt werden. Der in den Mischbehälter 2 eingebrachte Thioharnstoff durchläuft ein Rohr oder ein anderes geeignetes Durchflusselement 4, passiert die Durchflußregeleinrichtung 6 und fließt dann in das Rohr 8, und tritt damit in den Hauptelektrolytumlauf ein. Indem man die zugeführte Thioharnstoffmenge in dieser Weise reguliert, wird die Einlaufkonzentration des Thioharnstoffes in der Rohrleitung 8 typischerweise auf Werten im Bereich zwischen ungefähr 800 und 2500 ppb, oder - in dem am typischsten Falle - auf Werten zwischen ungefähr 1500 und 2000 ppb, gehalten. Die Einlaufkonzentration sollte jedoch so variiert werden, daß in dem Elektrolyt-Auslaufstrom aus jeder einzelnen Bädergruppe der Anlage mindestens Spurenmengenkonzentrationen von Thioharnstoff enthalten sind; das heißt, mindestens eine meßbare Menge, und bevorzugterweise mindestens ungefähr 100 ppb. Überraschenderweise ist festgestellt worden, daß die Einlaufkonzentration des Thioharnstoffes höhere Werte haben kann, als man für praktisch anwendbar gehalten hat, ohne daß dadurch nachteilige Folgen herbeigeführt werden. So sind im Einzelfalle Thioharnstoffkonzentrationen in dem Elektrolyt-Einlaufstrom in der Größenordnung von 5000 ppb mit zufriedenstellenden Ergebnissen angewendet worden. Dies ist in hohem Maße überraschend, weil man angenommen hat, daß bei derartig hohen Thioharnstoffkonzentrationen durch die resultierende

Verunreinigung, welche sich insbesondere aus dem Schwefel ergibt, der in dem Thioharnstoff enthalten ist, Schäden an den Kupferabscheidungen an den Kathoden verursacht werden würden. Das Arbeiten mit derartig hohen Thioharnstoffkonzentrationen bringt jedoch keinen wirtschaftlichen oder sonstigen Vorteil.

Wiederum entsprechend der Darstellung in der Figur 2, strömt der Elektrolyt anschließend aus der Rohrleitung 8 in die Bädergruppe oder Anlageneinheit 10 ein, welche in eine größere Anzahl von Bädern (Zellen) 12 unterteilt ist, wobei jedes einzelne Elektrolysebad 12 in der Weise ausgeführt wird, wie dies in der Figur 1 dargestellt worden ist. Bei dem Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung kann jedoch eine beliebige geeignete Bad- oder Elektrolyseanlagenausführung verwendet werden; und diese besondere Ausführung der Elektrolyseanlage, die mit nur einer einzigen Bädergruppe arbeitet, ist gewählt worden, um die Erläuterung zu vereinfachen. Nach der Zirkulation durch die Bädergruppe 10 und dem Mitwirken beider elektrolytischen Raffination von Verunreinigungen enthaltenden Anoden zu praktisch verunreinigungsfreien Kupferkathoden verläßt die Elektrolytlösung die Bädergruppe 10 durch das Auslaufrohr 14. Zum Zwecke der Messung der Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom wird an der Öffnung 16 eine Probe entnommen, die anschließend mit Hilfe von einer Meßeinrichtung 18 einer quantitativen Analyse unterzogen wird, wobei die räumliche Anordnung der Meßeinrichtung nicht von Bedeutung ist, solange die richtigen Auslaufstromkonzentrationen so schnell und genau gemessen werden können, daß erforderliche Änderungen der Elektrolyseführung unverzüglich vorgenommen werden können.

Bevorzugterweise erfolgt die Bestimmung der Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyten mit Hilfe einer analytischen Verfahrensweise, die unter der Bezeichnung "Differentialimpulspolarographie" (DPP = differential pulse polarography) bekannt ist. Unter Anwendung eines als Polarograph bekannten Analysiergerätes, wie zum Beispiel des EG&G-Princeton-Applied-Research-Modelles Nr. 384, das gegenwärtig von der Princeton Applied Research Corporation, Princeton, N. J., bezogen werden kann und dessen Arbeitsweise in der Veröffentlichung "EG&G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division Application Note P-2" erläutert worden ist - wobei die Bezugnahme auf diese Erläuterung einbezogen wird -, und bei Modifizierung des Gerätes durch das Einsetzen einer anderen Bezugselektrode, das heißt, unter Verwendung einer  $\text{KNO}_3$ -Bezugselektrode anstelle der von dem Gerätehersteller empfohlenen Ag-AgCl-Bezugselektrode, können Thioharnstoffkonzentrationen in der Größenordnung von 100 ppb aufgezeichnet werden. Die Elektrolytlösung der Raffinationsanlage wird auf ein Zehntel ihrer Konzentration verdünnt und dann analysiert. Der Grund für die Verdünnung der Elektrolytlösung ergibt sich aus dem Bemühen, jedwede Beeinflussung der Analyse durch andere enthaltene Verunreinigungen, und insbesondere durch Chlor, auszuschließen. Der Polarograph wird bevorzugterweise auf eine niedrige Abtastungsgeschwindigkeit, auf ungefähr zwei bis fünf Millivolt pro Sekunde, und auf eine Impulshöheneinstellung von fünfundzwanzig Millivolt eingestellt, um auf diese Weise die beste Anzeige der Polarographenablesewerte zu erreichen. Diese Verfahrensweise ergibt genaue Konzentrationsablesungen bis herunter auf Werte von ungefähr 100 ppb, wohingegen dieses Ergebnis nicht erzielt werden konnte, wenn die für den Einsatz des Gerätes empfohlene Verfahrensweise angewendet wurde, obschon die Gerätehersteller das Gegenteil behaupten. Jeder geeignete Polarograph kann je-

doch schnell für die Anwendung bei dem Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung zweckentsprechend angepaßt werden; und jede andere Meßeinrichtung, welche in der Lage ist, Thioharnstoffkonzentrationen dieser Größenordnung schnell und genau zu generieren, ist für das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung ebenfalls vollkommen geeignet, wenngleich angenommen wird, daß derartige Meßeinrichtungen gegenwärtig nicht zur Verfügung stehen.

Überraschenderweise ist festgestellt worden, daß die Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom einen wichtigen Parameter bei der Optimierung der Stromausbeute der Elektrolyseanlage darstellt. Spezifischer ausgedrückt bedeutet dies, daß eine Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom, die bei einem Wert, der mindestens höher als Spurenmengenkonzentrationen ist, das heißt, mindestens bei einem Wert, der eine meßbare Menge darstellt, und bevorzugterweise bei einem Wert liegt, der höher als ungefähr 100 ppb ist, zu einer erhöhten Stromausbeute, glatteren Kathoden, weniger Kurzschlüssen zwischen Anode und Kathode und zu einer niedrigeren Verunreinigungskonzentration in den Kathoden führen wird.

Nachdem die Probenentnahme aus der umlaufenden Elektrolytlösung an der Öffnung 16 vorgenommen worden ist, fließt die Elektrolytlösung durch die Rohrleitung 20 und strömt in den Behälter 22 ein, der als Quelle frischen Elektrolyts fungiert; das heißt, über den dem Verfahrenszyklus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeführt werden. Nach dem Ausströmen aus dem Behälter 22 durchfließt die frische Elektrolytlösung die Rohrleitung 24 und passiert die Pumpeneinheit 26, um anschließend in den Wärmeaustauscher 32 und die Rohrleitung 28 einzuströmen, wobei die Temperatur des Elektrolyten auf ungefähr  $65^\circ\text{C}$  erhöht wird.

Im Anschluß daran strömt die Flüssigkeit durch die Rohrleitung 32 in den erhöht angeordneten Vorratsbehälter 34, hinein, durch diesen hindurch und schließlich wieder aus ihm heraus in die Rohrleitung 8. Als nächstes wird der Elektrolyt durch die Zugabe von Thioharnstoff und anderen Zusatzstoffen verstärkt, bevor der Einlauf des Elektrolyten in die Bädergruppe 10 erfolgt, und der Verfahrenszyklus in dieser Weise kontinuierlich fortgesetzt wird. Im Hinblick auf die Anwendung dieses Verfahrens in der Praxis muß hervorgehoben werden, daß viele andere Kreislaufsysteme und dazugehörige Ausrüstungen in den Gegenstandsbereich der vorliegenden Erfindung fallen, denn die Art und Weise, in welcher der Elektrolyt nach der Bestimmung der Thioharnstoffkonzentration in dem aus der Bädergruppe ausfließenden Elektrolytstrom bis zur Verstärkung des Einlaufstromes mit der gewünschten Menge von Thioharnstoff verfahrensmäßig behandelt wird, bildet keinen entscheidenden Bestandteil des Verfahrens.

In ihrer bevorzugten Ausführungsform besteht die vorliegende Erfindung aus einem neuartigen verbesserten Verfahren der elektrolytischen Kupferraffination, das in einer aus Bädern bestehenden Elektrolyseanlage oder anderen geeigneten Behältern realisiert wird, wobei die Verbesserung die Messung der Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom mit Hilfe einer geeigneten Meßeinrichtung, und bevorzugterweise mittels Differentialimpulspolarographie; die Korrektur oder Neueinstellung der Thioharnstoffkonzentration durch den Zusatz einer solchen wirksamen Thioharnstoffmenge zu dem Elektrolyt-Einlaufstrom, daß die Thioharnstoffkonzentration des Elektrolyt-Auslaufstromes innerhalb eines gewünschten Größenbereiches bleibt, wobei der Bereich durch einen Maximalwert, oberhalb dessen Verunreinigungen in den Kathoden auftreten, und durch eine Mindestkonzentration, bei der es sich mindestens

um einen meßbaren Wert und bevorzugterweise um eine Konzentration von ungefähr 100 ppb handelt, begrenzt wird, unterhalb welcher sich die Bildung von knospenartigen Auswüchsen an der Kathode beschleunigt; sowie die in periodischen Zeitabständen erfolgende Wiederholung der vorstehend spezifizierten Verfahrensweise umfaßt, wobei diese Wiederholung der Prozedur in der Weise erfolgt, daß die gemessene Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom zwischen den genannten oberen und unteren Grenzwerten, und im Falle der typischen Badelektrolyseanlage für die elektrolytische Raffination bevorzugterweise im Größenbereich von ungefähr 100 bis 2500 ppb bleibt.

Wenngleich sich die Patentanmelder auf keine bestimmte Theorie festlegen wollen, so scheint die Anwendung der Differentialimpulspolarographie (DPP) für die Messung der Thioharnstoffkonzentration an verschiedenen Punkten innerhalb der Elektrolyseanlage doch immerhin die Art und Weise erhellt zu haben, in der Thioharnstoff verbraucht wird. Der genaue Wert der optimalen Thioharnstoffkonzentration variiert von Bädergruppe zu Bädergruppe und muß für jede Anlageneinheit experimentell bestimmt werden. Die Verarmung des Elektrolyten an Thioharnstoff erfolgt im Laufe einer Zeitspanne selbst dann, wenn keine Elektrolyse stattfindet, obgleich die pro Zeiteinheit verbrauchte Menge an Thioharnstoff der Stromdichte proportional zu sein scheint. Die überraschendste Entdeckung ist die Tatsache, daß die Überwachung der Thioharnstoffkonzentration in der Art und Weise, wie sie bei der Erläuterung des durch die Patentanmelder offengelegten Verfahrens beschrieben worden ist, zu einer Verbesserung der Stromausbeute um drei bis sechs Prozent sowie zu einer Abnahme der Kurzschlüsse um bis zu achtzig Prozent geführt hat. In der Tabelle I auf der Seite sind die Stromausbeutewerte (C.E. = current efficiency) und die Anzahl der Kurzschlüsse in einer industriellen Raffi-

nationsanlage für eine Zeitspanne von vier Monaten tabellarisch zusammengestellt worden, wobei während des ersten Monats konventionelle Raffinationstechnologien, einschließlich der Zugabe von Thioharnstoff, Leim und "Avitone" zu dem Elektrolyten entsprechend der eingeführten Verfahrensweise, angewendet wurden, wohingegen während der letzten drei Monate das von den Patentanmeldern offengelegte neuartige Verfahren zur Anwendung gelangte. Anfängliche Messungen ergaben das Nichtvorhandensein von Thioharnstoff in dem ausfließenden Elektrolytstrom. Als die Thioharnstoffzusätze zu dem Elektrolyten jedoch in Übereinstimmung mit den Merkmalen der vorliegenden Erfindung bis zu einem Wert erhöht wurden, bei dem in dem ausfließenden Elektrolytstrom eine meßbare Menge von Thioharnstoff festgestellt wurde, zeigte sich, daß die Anzahl der Kurzschlüsse abnahm und die mittlere Stromausbeute in den Bädergruppen der Elektrolyseanlage anstieg. In der Tabelle II auf der Seite sind die Kurzschlüsse pro Tag aufgeführt worden, die in zwei Bädergruppen der Elektrolyseanlage im Laufe einer Zeitspanne von neun Tagen auftraten, und zwar jeweils vor der Anwendung des in der vorliegenden Patentbeschreibung offengelegten Verfahrens sowie nach der Einführung desselben.

Die aufsehererregende Steigerung der Stromausbeute in der Raffinationsanlage und Abnahme der Anzahl der herbeigeführten Kurzschlüsse, wie sie in den Tabellen I und II demonstriert werden, stellen eine völlig unerwartete Entwicklung dar. Es sind Stromdichten von bis zu nicht weniger als 23 Ampere pro Quadratfuß ( $1 \text{ ft}^2 = 929 \text{ cm}^2$ ) erreicht worden - im Gegensatz zu den normaleren 17 Ampere pro Quadratfuß -, ohne daß dabei eine Einbuße an Stromausbeute in Kauf genommen werden mußte. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit von den spezifischen Charakteristika der im Einzelfalle verwendeten Elektrolyseanlage variieren; es ist jedoch nicht zu

übersehen, daß beträchtliche wirtschaftliche Einsparungen bei einem Prozeß, der seit Jahrzehnten im wesentlichen unverändert ausgeführt worden ist, ein in hohem Maße überraschendes und unerwartetes Resultat darstellen.

Offensichtlich sind im Hinblick auf die vorstehend erläuterten Merkmale zahlreiche Modifizierungen und Varianten der vorliegenden Erfindung möglich. Es wird daher vorausgesetzt, daß die Erfindung innerhalb des Abdeckungsbereiches der angefügten Patentansprüche anders realisiert werden kann, als dies in der vorliegenden Patentbeschreibung spezifiziert worden ist.

Anmerkung des Übersetzers: Für "ppb" (parts per billion) wurde kein Umrechnungsfaktor angegeben, da nicht eindeutig zu entnehmen ist, ob es sich um billionste oder um milliardste Teile der Elektrolytmenge handelt. Letzteres ist allerdings wahrscheinlicher.

In diesem Falle wäre  $1 \text{ ppb} = 10^{-7} \text{ Volumenprozent} = 0,001 \text{ mm}^3/\text{l}$ .

Tabelle I

| <u>Monat</u> | <u>Bäder-<br/>gruppe</u> | <u>Anzahl von<br/>Kurz-<br/>schlüssen</u> | <u>Thioharnstoff<br/>im ausfließen-<br/>den Elektrolyt-<br/>strom<sup>+</sup>)</u> | <u>Stromausbeute<br/>(C.E.) in<br/>Prozenten</u> |
|--------------|--------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Monat I      | A                        | 679                                       | nein                                                                               | 93,18                                            |
|              | B                        | 749                                       | nein                                                                               | 92,43                                            |
|              | C                        | 759                                       | nein                                                                               | 90,15                                            |
|              | D                        | 465                                       | nein                                                                               | 93,14                                            |
|              | E                        | 491                                       | nein                                                                               | 93,42                                            |
| Monat II     | A                        | 336                                       | ja                                                                                 | 96,32                                            |
|              | B                        | 388                                       | ja                                                                                 | 96,11                                            |
|              | C                        | 381                                       | nein/ja <sup>++</sup> )                                                            | 94,79                                            |
|              | D                        | 330                                       | nein                                                                               | 94,38                                            |
|              | E                        | 322                                       | ja                                                                                 | 94,58                                            |
| Monat III    | A                        | 327                                       | ja                                                                                 | 96,54                                            |
|              | B                        | 371                                       | ja                                                                                 | 96,33                                            |
|              | C                        | 270                                       | ja                                                                                 | 95,76                                            |
|              | D                        | 149                                       | ja                                                                                 | 96,97                                            |
|              | E                        | 174                                       | ja                                                                                 | 96,54                                            |
| Monat IV     | A                        | 213                                       | ja                                                                                 | 97,80                                            |
|              | B                        | 249                                       | ja                                                                                 | 96,83                                            |
|              | C                        | 254                                       | ja                                                                                 | 96,26                                            |
|              | D                        | 133                                       | ja                                                                                 | 97,51                                            |
|              | E                        | 149                                       | ja                                                                                 | 97,33                                            |

+) Thioharnstoffmessungen wurden wöchentlich durchgeführt während der Monate I und II und bis zum 19. Tage des Monates III; danach wurden sie täglich durchgeführt.

++) Bei der Anlageneinheit C ergab sich in der Mitte des Monates II eine Veränderung von einer Nullanzeige zu der Anzeige eines meßbaren Wertes.

**Tabelle II****Kurzschlüsse pro Tag<sup>+</sup>****Bädergruppe A**

| <u>Tag</u> | <u>Vorher</u> | <u>Danach</u> |
|------------|---------------|---------------|
| 1          | 402           | 115           |
| 2          | 433           | 134           |
| 3          | 409           | 92            |
| 4          | 485           | 92            |
| 5          | 410           | 134           |
| 6          | 335           | 66            |
| 7          | 439           | 75            |
| 8          | 557           | 58            |
| 9          | 469           | 61            |

**Bädergruppe B**

| <u>Vorher</u> | <u>Danach</u> |
|---------------|---------------|
| 415           | 121           |
| 406           | 105           |
| 399           | 124           |
| 389           | 129           |
| 282           | 86            |
| 346           | 101           |
| 421           | 114           |
| 452           | 123           |
| 389           | 101           |

**+)** Die Werte wurden in der Elektrolyseanlage der Kupferraffination von ASARCO Incorporated in Amarillo ermittelt.

### Patentansprüche

1. Verfahren für die elektrolytische Raffination von Kupfer; gekennzeichnet dadurch, daß man einen für die Kupferraffination geeigneten Elektrolyten herstellt, der eine wässrige Lösung von Schwefelsäure und Kupfersulfat mit einer wirksamen Konzentration umfaßt, wobei die Lösung kleine Masseanteile von Zusatzstoffen einschließt, von denen einer Thioharnstoff ist, und wobei sich der Elektrolyt während des Raffinationsprozesses in einem zweckdienlichen Behälter befindet, bei dem ein Elektrolyt-Einlaufstrom und ein Elektrolyt-Auslaufstrom durch einen Einlaß- beziehungsweise Auslaßöffnungsquerschnitt fließen;  
dem Elektrolyt-Einlaufstrom eine solche Menge von Thioharnstoff zusetzt, die ausreichend ist, um die Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom auf einem Wert zu halten, der mindestens höher als Spurenmengenkonzentrationen ist; und  
Kupfer in dem Behälter einem elektrolytischen Raffinationsprozeß unterzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1; gekennzeichnet dadurch, daß die Thioharnstoffkonzentration in dem Elektrolyt-Auslaufstrom mit Hilfe einer effektiven Meßeinrichtung in periodischen Zeitabständen gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2; gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Meßeinrichtung um ein nach der Methode der Differentialimpulspolarographie arbeitendes Gerät handelt.
4. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche; gekennzeichnet dadurch, daß die Mindestkonzentration des Thioharnstoffes in dem Elektrolyt-Auslaufstrom ungefähr 100 ppb beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4; gekennzeichnet dadurch, daß der Größenbereich der Thioharnstoffkonzentrationen in dem Elektrolyt-Auslaufstrom in einem Bereich zwischen ungefähr 100 und 5000 ppb liegt.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche; gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Behälter um eine Kupferraffinations-Elektrolyseanlage handelt.

- Hierzu ein Blatt Zeichnungen -

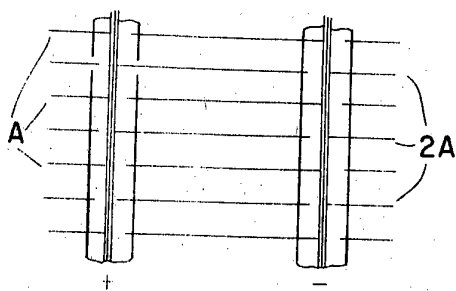


**FIG. 1A**

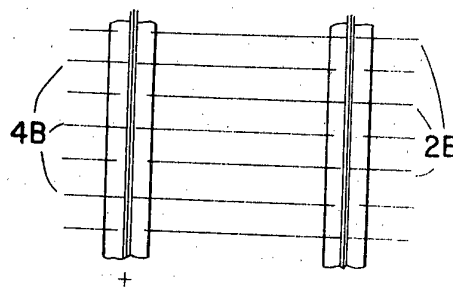


**FIG. 1B**

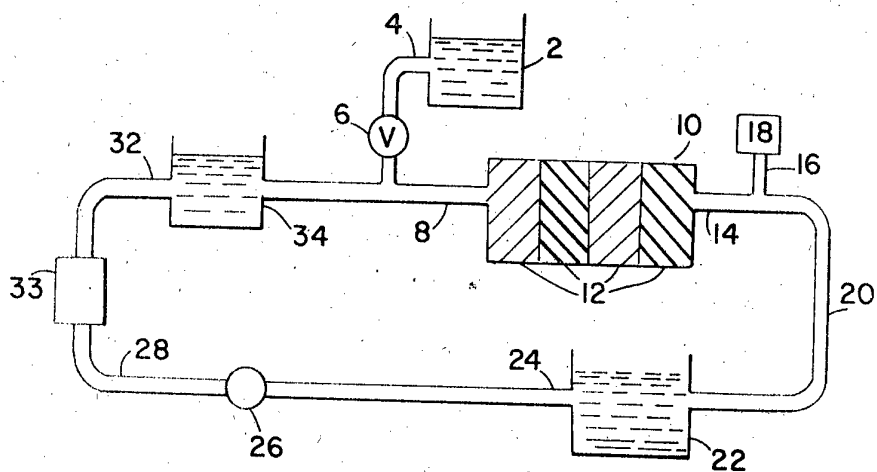


**FIG. 2**