

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 992 597 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(51) Int. Cl.⁷: **C22B 15/14, C22B 9/05**

(21) Anmeldenummer: **99119000.0**

(22) Anmeldetag: **27.09.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.09.1998 DE 19844667**

(71) Anmelder:

**Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:

- **Fasshauer, Karl
04430 Dölzig (DE)**
- **Steffner, Frank
06686 Lützen (DE)**
- **Dauterstedt, Hans-Joachim
06295 Eisleben (DE)**
- **Albrecht, Michael
39240 Calbe (DE)**
- **Wernicke, Eberhard
06333 Hettstedt (DE)**

(54) **Verfahren zum Polen von Kupfer mit Wasserstoff und Stickstoff**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polen (Desoxidieren) von Kupfer in schmelzflüssigem Zustand, bei dem ein gasförmiges Desoxidationsmittel in die Schmelze geleitet wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Desoxidationsgas ein Wasserstoff und Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, enthaltendes Gasgemisch mit 35 bis 90 Vol-% Wasserstoff angewandt wird. Mit Vorteilen wird als Desoxidationsgas ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 60 bis 72 Vol-% Wasserstoff angewandt wird und zudem eine desoxidierende Atmosphäre über der Schmelze erzeugt.

EP 0 992 597 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polen (Desoxidieren) von Kupfer in schmelzflüssigem Zustand, bei dem ein gasförmiges Desoxidationsmittel in die Schmelze geleitet wird.

5 [0002] Die Anwendung von Wasserstoffgas und Erdgas zur Desoxidation von Kupfer ist - neben der von Holz oder daraus gewonnenen Materialien - bekannt (vgl. DE-PS 34 27 435).

Einleitende Betrachtung zur Reduktion von flüssigem Kupfer

10 [0003] Im Raffinationsprozeß zur Erzeugung von Anodenkupfer erfolgt als letzte Prozeßstufe vor dem Gießen eine Reduktion im schmelzflüssigen Kupferbad. Der Fachausdruck für diese Prozeßstufe ist das Polen. Das eingesetzte Reduktionsmittel (verschiedene Einsatzstoffe) hat dabei vornehmlich die Aufgabe den Sauerstoffgehalt auf ein bestimmtes Endmaß zu senken und im Kupferbad befindliches Schwefeldioxid auszutreiben. Die derzeit angewendete Technologie sieht den Einsatz von Hartholzstämmen vor, die mittels Kran in das flüssige Kupferbad eingedrückt werden. Die dabei stattfindenden sehr intensiven Reaktionen des Holzes mit der Schmelze bewirken eine Senkung der Sauerstoffkomponente und - wenn vorhanden - der Schwefeldioxidkomponente. Es ist immer von größter Wichtigkeit, daß vor Beginn des Reduktionsprozesses die wichtigsten, schädlichen Beimengungen verschlackt worden sind und die Badoberfläche sauber abgezogen ist. Ansonsten werden die in der Schlacke sich befindlichen, auf dem Kupferbad schwimmenden Metalloxide zu Metallen reduziert, treten als Metallverunreinigungen wieder im Anodenkupfer auf und stören teilweise sehr erheblich in der Weiterverarbeitung auf naßmetallurgische Wege. Für den gesamten Reduktionsprozeß von 3-4 Stunden, werden ca. 7- 8 m Stämme benötigt mit gebundenem Hallenkran und Kranfahrer. Der Prozeß läuft diskontinuierlich ab, weil nach dem Abbrennen des eingeführten Holzes neues Stämme bereitgestellt werden müssen.

Der Teil des Holzes, der nicht in das Kupferbad eintaucht, verbrennt außerhalb der Schmelze bzw. des Flammofens und senkt den Gesamtwirkungsgrad zusätzlich auf insgesamt ca. 35 %. Infolge der Längenabmessung der Polstangen ist ferner nicht völlig zu vermeiden, daß Abgase in die Ofenhalle emittiert werden. Die hohe Wärmeentwicklung am Arbeitstor belastet die dort tätigen Mitarbeiter sehr (Kranfahrer, 1. und 2. Raffinierer).

Einsatz von Wasserstoff zum Polen

30 [0004] Der Polprozeß ist bekanntermaßen schon mit verschiedensten Reduktionsmitteln durchgeführt worden. Neben der ursprünglichen Methode mit Holzstämmen wurde z.B. in den 80-er Jahren Erdöl der Sorte HT-B unter 2 % Schwefel-Gehalt zur Anodenerzeugung verwendet. Fast gleichzeitig wurden Versuche gefahren, mit CH₄ die Reduktionsphase zu gestalten.

35 Das erstgenannte Ölen brachte jedoch große Umweltprobleme mit sich, wenn der anfallende Kohlenstoff im Abgas keine Nachbehandlung und Filterung erfuhr.

[0005] Das Polen mit CH₄ im Anodenbetrieb war und ist problematisch, weil eine sehr wichtige Voraussetzung, die hohe Starttemperatur des oxidierten Anodenkupfers, nur mit großem Aufwand erreichbar ist.

Jedoch konnte insbesondere bei der Umschmelzarbeit zur Herstellung von Drahtbarren das Erdgaspolen häufig zumindest als Teilprozeß eingeführt werden.

40 Dadurch, daß das Vorlaufmaterial Kathodenqualität besaß, wurden auch ohne große energetische Verluste die Temperaturen von ca. 1.250°C erreicht, welche dann ein Erdgaspolen mit zwei Lanzen wirtschaftlich zuließen. Die technologische Bedingungen sahen begründet vor, bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 800 -1.000 ppm, den Polprozeß mit Holzstämmen bis zum Ende weiterzuführen, weil die O₂-Entfernung bei diesen Gehalten schnell vor sich geht und die Probenahme sowie O₂-Bestimmungen nicht miteinander kumulierten.

45 [0006] Da in den genannten Beispielen das Reduktionsmittel nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff im Kupfer reagieren kann, muß zunächst eine Aufspaltung in reaktionsfähige Bestandteile (CO/H₂) erfolgen, die allerdings nur mit Energiezuführung zu erreichen ist. Deshalb gingen die Überlegungen dahin, ein Gas als Reduktionsstoff einzusetzen, welches schon Reduktionsmittel ist und dem Prozeß durch seine "Verbrennung" Energie zuführt. Daher wurde der Einsatz von Wasserstoff für diesen Zweck bereits vorgeschlagen.

Beispiel für Wasserstoff-Polung

55 [0007] Im Flammofen eines Anodenbetriebes einer ehemaligen Kupferhütte wurde eine Wasserstoff-Polung durchgeführt. Der Flammofen ist stationär; die Zustellung besteht aus CM-Material innen sowie aus Schamott außen und diese ist im Herdbereich ab der 2. Schicht nach unten angeordnet. Der Ofenabstich befindet sich stirnseitig gegenüber der beiden festinstallierten Erdgas/Sauerstoffbrenner. Das Abgas verläßt den Ofenraum über ein unterirdisch geführtes Kanalsystem zum Ofenfilter sowie durch das Arbeitstor über das System des Nebenhaubenfilters. Der Ofen wird über

zwei Gewölbe-Öffnungen kalt beschickt und besitzt ein Fassungsvermögen von ca. 155 t Gesamteinsatz bei einem Anodenausbringen von etwa 135 - 140 t pro Charge.

Weitere Ofendaten:

5

[0008]

Chargenzeit = 28 - 30 Stunden
 Erdgasverbrauch = 105 m³/t An.
 10 O₂-Verbrauch = 185 m³/t An.
 Schlackenabfall = 10 % v. Vorlf.
 Anodenkupfer = 99,2 % Cu
 Kupferbadoberfläche = ca. 24 - 26 m²

15 **[0009]** Eindüsvorrichtung bzw. Pollanze für die H₂-Zugabe: Es wurde Gasrohr 3/4 " als Außenmantel benutzt in das ein ca. 3/8" Rohr eingeschoben wurde. Da der Gasstrom durch das innere Rohr fließen sollte wurden am Kopfstück mit Gewindeausführung beide Gasrohre verschweißt. Die Rohrlänge der Pollanze betrug 3 m. Der unter Teil erfuhr einen Thermoschutz aus Kunststoff-Gewebe in Verbund mit Schamottmörtel und Natronwasserglas. Aus beiden Komponenten wurde in breiiges Gemisch erzeugt und über eine Spindel mit Rollensitz für die Aufnahme des Gewebes gleichmä-
 20 ßig, spiralförmig über das Außenrohr gezogen. In einer Länge von ca. 1,5 m wurde die Lanze am unteren Ende damit überzogen.

[0010] Die Gesamtausführung einer derartigen Pollanze erfüllte damit folgende Faktoren:

- Hohe Standzeit durch mechanische Stabilität (Doppelrohr) und Feuerfestschutz durch das Aufbringen der Isolation in Selbstherstellung.
- Dichte Verbindung durch Verschraubung am Lanzenende mit einem flexiblen Metallschlauch mit Kugelhahn.
- Gute Ausströmgeschwindigkeit am Übergang mit Lanze zu Flüssigkupfer bei einem konstant eingestellten Druck.
- Einfache Herstellung; unkomplizierte Handhabung beim Wechsel und während des Polprozesses; geringe Fertigungskosten.

30

Ablauf:

[0011]

- 35 - *Einleitung des Polvorgangs:* Vor dem Polvorgang wird das Leitungssystem mit Stickstoff gespült: Spüldauer 2 min.
- *Polvorgang mit Wasserstoff:* Polen unter Wasserstoff-Eintrag über die beschriebene, in die Cu-Schmelze eintauchende Pollanze oder auch mehrere Pollanzen.
- Abschluß-Stickstoff-Spülung.

40 **[0012]** Die Anwendung von Wasserstoffgas zur Desoxidation ergibt jedoch folgende Nachteile:

- die Pollanzen unterliegen einem relativ hohen Verschleiß;
- insbesondere gegen Ende der Desoxidationsprozesses langer Zeitbedarf bis Desoxidationsziel erreicht ist.

45 **[0013]** Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabenstellung zugrunde, ein einfach durchführbares, funktionsfähiges und auch effektives Desoxidationsverfahren auf der Basis gasförmiger Behandlungsmittel anzugeben.

[0014] Erfindungsgemäß wird dies dadurch gelöst, daß als Desoxidationsgas ein Wasserstoff und Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, enthaltendes Gasgemisch mit 35 bis 90 Vol-% Wasserstoff angewandt wird. Vorzugsweise wird erfindungsgemäß als Desoxidationsgas ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 60 bis 72 Vol-% Wasserstoff angewandt
 50 wird. Weitere Ausgestaltungsvarianten sind den anhängenden Unteransprüchen zu entnehmen.

[0015] Überraschenderweis konnte festgestellt werden, daß durch den Einsatz eines H₂/N₂-Gemisches eine Verkürzung der effektiven Polzeit im Vergleich zum Polen mit Erdgas erzielt sowie eine Verringerung des Verschleißes der Pollanzen erreicht werden kann. Das H₂/N₂-Gemisch wirkt nicht nur als Reduktionsmittel sondern gleichzeitig als Energieträger aufgrund der exothermen Reaktionen in der Kupferschmelze.

55 **[0016]** Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben:

Es wird ein Polvorgang mit einem Ofen und mit einer Eindüsvorrichtung wie oben beschrieben vorgestellt. Vor dem Polvorgang wird das Leitungssystem mit Stickstoff gespült. Hierzu erfolgen folgende Bedienschritte:

- Eintauchen der Eindüslungslanze in die Cu-Schmelze,
- Schließen der Hauptabspernung für Wasserstoff und der Abspernung sowie der Hauptabspernung für Stickstoff aus dem Tank,
- Öffnen der Strangabspernung für Wasserstoff,
- 5 • Öffnen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,
- Öffnen der Hauptabspernung für Stickstoff - Spüldauer 2 min.

Zum Polen erfolgt:

10 **[0017]**

- Schließen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,
- Schließen der Hauptabspernung für Stickstoff,
- Öffnen der Hauptabspernung für Wasserstoff sowie einer Abspernung sowie der Hauptabspernung für Stickstoff aus dem Tank,
- 15 • Polen unter Wasserstoff-Stickstoff-Eintrag.

Beendigung des Polvorgangs:

20 **[0018]** Zur Beendigung des Polvorgangs wird das Leistungssystem erneut mit Stickstoff gespült. Bedienschritte:

- Die Eindüslungslanzen verbleiben in der Cu-Schmelze,
- Schließen der Hauptabspernung für Wasserstoff,
- Öffnen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,
- 25 • Öffnen der Hauptabspernung für Stickstoff,
- Spüldauer 2 min.,
- Schließen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,
- Schließen der Hauptabspernung für Stickstoff,
- Schließen der Strangabspernung für Wasserstoff und der Abspernung sowie der Hauptabspernung für Stickstoff aus dem Tank,
- 30 • Herausziehen der Eindüslungslanzen aus der Cu-Schmelze
- Druckentlastung des Leitungssystems durch kurzzeitiges Öffnen einer Strangabspernung für Wasserstoff.

Ergebnis der geschilderten H₂/N₂-Polung:

35 **[0019]** Der Verschleiß der Pollanzen ist gegenüber der Verfahrensweise mit reinem Wasserstoff deutlich reduziert. Die Pollanzen konnten für bis zu 3 Chargen wiederverwendet werden. Der Volumenanteil von H₂ im H₂/N₂ Gemisch liegt besonders vorteilhaft im Bereich 60 bis 72 Vol.-%. Durchschnittliche H₂/N₂ Verbräuche bezogen auf den Versuchszeitraum:

- 40 • H₂ = 8,474 m³ N / t Anoden
- N₂ = 4,45 m³ N / t Anoden.

[0020] Die Durchflußmenge je Lanze (H₂/N₂-Gemisch) bewegen sich vorteilhaft im Bereich von 200 - 350 m³ N/h und Lanze. Dabei wurden mit Einblasdrücken von 10 bar vor Lanze und einem Lanzenaustrittsquerschnitt von 1,2265 * 10⁻⁴ m² (d_i = 12,5 mm) günstige Ergebnisse erreicht.

[0021] Zur Ermittlung der optimalen Zustellung der Pollanzen konnte - bezogen auf die vorhandenen Verhältnisse - festgestellt werden, daß mit der Erhöhung des Versorgungsdruckes und mit der damit verbundenen geringeren Austrittsquerschnitten d = 10 mm und steigender Austrittsgeschwindigkeit über 12 bar hinaus keine Intensivierung der Reduktion erreicht werden konnte. Nachteilig bei diesen Versuchen mit Einblasdrücken bis 15 bar war der höhere Verschleiß der Pollanzen. Die Einsatzdauer pro Lanze lag maximal nur bei einer Charge.

Mit der gewählten Lanzenkonstruktion sind Austrittsgeschwindigkeiten in Höhe der Schallgeschwindigkeit erreicht worden. Die Überdrücke am Austrittsquerschnitt werden auf etwa 2 - 3 bar geschätzt.

Bei der Verwendung von Düsen ergeben sich, bezogen auf den Vordruck von 10 bar, höhere Staudrücke am Austritt der Lanzen etwa 5 - 6 bar. Dadurch werden auch höhere Austrittsgeschwindigkeiten erreicht, die unter Umständen noch zu einer weiteren Intensivierung der Reduktion führen können.

Energetische Effizienz

[0022] Von den bisher bekannten Verfahren zur Reduktion von Kupferschmelzen mit dem Einsatz von

- Holz (sog. Polstangen)
- Heizöl, L u. M (Steinkohleheizöl) und
- Erdgas, H

geht der Trend bei der Herstellung von Kupferanoden hin zum Gaspolen mit der Verwendung von Erdgas der Gruppe H.

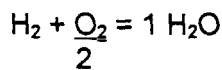
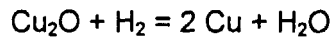
Obwohl für einen Vergleich des Nutzungsgrades die jeweilige Ofentype, das Chargengewicht und die eingesetzten kupferhaltigen Vorlaufmaterialien von Einfluß sind, kann doch - bezogen auf einen Sauerstoffgehalt im Bad von $\leq 1\%$ - eine Vergleichbarkeit zu den in der entsprechenden Fachliteratur für angegebene spezifische Verbräuche bei der Herstellung von Kupfer-Anoden zur Bewertung des Nutzungsgrades angenommen werden.

Der Produktionslauf zur Herstellung der Kupferanoden im Chargenregime mit der Untergliederung der Prozeßstufen ist:

- Einsetzen,
- Einschmelzen,
- Oxidieren,
- Polen,
- Vergießen und
- Vorbereiten.

Bezogen auf das Chargenregime werden für den Polvorgang im Mittel etwa 10 % der Zeitdauer benötigt. Zur Bewertung des Nutzungsgrades kann in erster Näherung die durchschnittlich zu reduzierende Sauerstoffmenge mit 9 kg / t Anoden zu Grunde gelegt werden. Dies entspricht bei einem Nutzungsgrad = 1.

[0024] Es gilt:



[0025] H₂-Bedarf pro t:

$$\frac{9}{\frac{32}{22,4} \cdot 0,5} = 12,6 \text{ m}^3 \text{ N/t Anoden}$$

[0026] Zusammenstellung der Ist-Polgas-Verbräuche sowie der theoretisch erforderlichen Wasserstoffverbrauchs-mengen:

Chargennummer	Chargengewicht	H ₂ -Ist verbrauch m ³ N/Charge	N ₂ -Ist Verbrauch M ³ N/Charge	H ₂ /N ₂ Verhältnis	Theoretischer H ₂ - Verbrauch m ³ N/Charge
39	133,3	1.003	900		
40	134,4	1.240	300		
41	145,7	1.028	400	71,98/28,02	1.285
44	139,3	1.058	600	63,8/36,2	1.073
45	140,5	1.086	650	62,55/37,45	1.261

(fortgesetzt)

Chargennummer	Chargengewicht	H ₂ -Ist verbrauch m ³ N/Charge	N ₂ -Ist Verbrauch M ³ N/Charge	H ₂ /N ₂ Verhältnis	Theoretischer H ₂ - Verbrauch m ³ N/Charge
46	129,8	1.086	250	-	- (Fertigpolen mit Holz)
47	140,3	1.396	750	65,05/34,95	1.604
50	139,4	1.168	450	72,19/27,81	1.550
51	134,7	1.304	750	63,48/36,52	1.371
52	126	1.040	650	61,54/38,46	1.177
55	135,7	1.222	600	67/33	1.581
56	144,8	912	600	60,32/39,68	1.521
57	144,5	1.049	650	61,74/38,26	987
58	139	1.360	650	66,77/33,23	1.332
61	139	1.587	1.000	61,34/38,66	1.230

[0027] Aus dem Verhältnis der Wassertoffmengen in m³ N / Charge theoretischer Verbrauch zu Ist-Verbrauch resultieren Nutzungsgrade von 0,77 bis größer 1(!). Aufgrund dieser Tatsache ist wahrscheinlich, daß durch die Aufwirbelung des Kupferbades im Eintauchbereich der Pollanzen durch die Flammengase der Erdgas/Sauerstoff-Feuerung eine weitere, nennenswerte Reduktion erfolgt.

In den Beispielfällen wurde zur Ofenbeheizung eine Luftverhältniszahl von $\lambda \geq 0,6$ eingehalten. Im Vergleich zum Polen mit Erdgas wird bei der Verwendung von H₂/N₂-Gemisch > 60/40 Vol.% und den geschilderten Atmosphärenverhältnissen der energetische Nutzungsgrad um das 2-fache erhöht.

[0028] Durch den Einsatz von Wasserstoff und Stickstoff in den angegebenen Mengenverhältnissen und deren Einleitung - vorteilhafter Weise in einem Eintauchwinkel von größer 30 bis 90° - mit einem definierten Volumenstrom und mit einem definierten Versorgungsdruck sowie durch die Einhaltung einer reduzierenden Ofenatmosphäre ergeben sich besonders vorteilhafte Bedingungen beim Polen. Besonders gute Ergebnisse wurden insbesondere mit einer Befuerung des Raffinierofens mit Erdgas/Sauerstoff erzielt.

Durch die Aufwirbelung des Kupferbades bei den Pollanzen durch das Reduktionsmittel einerseits und durch die Flammengase andererseits entstehen offensichtlich ausgesprochen günstige Reduktionsbedingungen mit nennenswerter Reduktion auch über dem Schmelzebad, wo 1300 bis 1400 °C herrschen. Die Luftverhältniszahl der Heizbrenner beträgt hierbei vorteilhafterweise zwischen 0,5 und 0,8, vorzugsweise liegt sich im Bereich von 0,6 bis 0,7.

[0029] Insgesamt ergibt sich mit dem geschilderten Verfahren,

also einem Verfahren zur Desoxidation von Kupferschmelzen in einen Raffinierofen mit direkter Flammbeheizung und mit Einblasen eines brennbaren, gasförmigen Reduktionsmittels in die Schmelze, das dadurch gekennzeichnet ist,

daß als Reduktionsmittel ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff in einem Volumenverhältnis von 60 zu 40 bis 72 zu 28 eingesetzt wird und

daß im Ofenraum eine desoxidierende Atmosphäre durch entsprechende Einstellung der Ofenbeheizung, d.h. der Heizbrenner, auf eine Luftverhältniszahl von 0,5 bis 0,8 eingehalten wird,

ein hochwirksames, schnelles und gut praktikables Verfahren zur Desoxidation und Raffination von Kupfer.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polen (Desoxidieren) von Kupfer in schmelzflüssigem Zustand, bei dem ein gasförmiges Desoxidationsmittel in die Schmelze geleitet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Desoxidationsgas ein Wasserstoff und Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, enthaltendes Gasgemisch mit 35 bis 90 Vol.% Wasserstoff angewandt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Desoxidationsgas ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 50 bis 75 Vol.%, vorzugsweise 60 bis 72 Vol.%, Wasserstoff angewandt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß über der Schmelze eine desoxidierende Atmosphäre erzeugt wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die desoxidierende Atmosphäre über der Schmelze durch entsprechende Einstellung der Heizbrenner erzeugt wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gasförmige Desoxidationsmittel in und auf die Schmelze geleitet wird und damit zumindest ein Teil der reduzierenden Atmosphäre über der Schmelze erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Falle von Rohrlanzen das Desoxidationsgas mit Vordrucken von 5 bis 15 bar, vorzugsweise 8 bis 12 bar, in die Schmelze eingebracht wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Falle von Rohrlanzen die Durchflußmenge je Lanze (H_2/N_2 -Gemisch) im Bereich von 200 - 350 m^3 N/h eingestellt wird, wobei Lanzenaustrittsquerschnitte von 1 bis $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ($= \text{cm}^2$) eingehalten werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 9000

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 2 225 024 A (MITSUBISHI METAL CORP) 23. Mai 1990 (1990-05-23)	1,5	C22B15/14 C22B9/05
Y	* Seite 5 - Seite 6; Ansprüche 1,4; Abbildungen 1,2; Tabelle 1 * * Seite 10 - Seite 12, Zeile 8 *	2-4	
Y	US 3 844 772 A (SHERMAN J) 29. Oktober 1974 (1974-10-29) * Spalte 1, Zeile 46 - Zeile 53 *	2	
Y	US 3 529 956 A (FOARD WILLIAM HAROLD ET AL) 22. September 1970 (1970-09-22) * Zusammenfassung *	3,4	
A	US 3 987 224 A (BRINKMANN JOSEPH BERNARD ET AL) 19. Oktober 1976 (1976-10-19) * Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 42 *	1,2	
A	DE 27 11 369 A (CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES) 22. September 1977 (1977-09-22) * Anspruch 1 *	3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	DE 19 19 850 A (NORANDA MINES LTD.) 15. April 1971 (1971-04-15) * Abbildungen 1-3; Tabelle I *	6,7	C22B
Y	J.J. OUDIZ: "Poling processes for copper refining" JOURNAL OF METALS, Bd. 25, Nr. 12, Dezember 1973 (1973-12), Seiten 35-38, XP002126913 Warrendale, Pa, USA * Seite 36 - Seite 37 *	2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Januar 2000	Prüfer Bombeke, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 9000

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-01-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2225024 A	23-05-1990	JP 2141540 A	30-05-1990
		JP 2689540 B	10-12-1997
		DE 3938656 A	23-05-1990
		FI 97394 B	30-08-1996
		GB 2255984 A, B	25-11-1992
		US 5037471 A	06-08-1991
		US 5143355 A	01-09-1992
US 3844772 A	29-10-1974	CA 1015955 A	23-08-1977
US 3529956 A	22-09-1970	KEINE	
US 3987224 A	19-10-1976	CA 1079073 A	10-06-1980
DE 2711369 A	22-09-1977	BE 839754 A	20-09-1976
DE 1919850 A	15-04-1971	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82