



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 992 597 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**24.07.2002 Patentblatt 2002/30**

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

(21) Anmeldenummer: **99119000.0**

(22) Anmeldetag: **27.09.1999**

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

Deoxidation of copper melt by gas poling with hydrogen-nitrogen mixture

Désoxidation du cuivre fondu moyennant un mélange gazeux d'hydrogène et d'azote

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

- **Albrecht, Michael**  
**39240 Calbe (DE)**
- **Wernicke, Eberhard**  
**06333 Hettstedt (DE)**

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

(74) Vertreter: **Kasseckert, Rainer**  
**Linde AG**  
**Zentrale Patentabteilung**  
**Dr.-Carl-von-Linde-Strasse 6-14**  
**82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.04.2000 Patentblatt 2000/15**

(73) Patentinhaber: **Linde AG**  
**65189 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 1 919 850**                      **DE-A- 2 711 369**  
**GB-A- 2 225 024**                      **US-A- 3 529 956**  
**US-A- 3 844 772**                      **US-A- 3 987 224**

(72) Erfinder:

- **Fasshauer, Karl**  
**04430 Dölzig (DE)**
- **Steffner, Frank**  
**06686 Lützen (DE)**
- **Dauterstedt, Hans-Joachim**  
**06295 Eisleben (DE)**

- **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**

**EP 0 992 597 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**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.

[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**

[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 fm 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**

[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 CH<sub>4</sub> die Reduktionsphase zu gestalten. Das erstgenannte Ölen brachte jedoch große Umweltprobleme mit sich, wenn der anfallende Kohlenstoff im Abgas keine Nachbehandlung und Filterung erfuhr.

[0005] Das Polen mit CH<sub>4</sub> 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.

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 O<sub>2</sub>-Entfernung bei diesen Gehalten schnell vor sich geht und die Probenahme sowie O<sub>2</sub>-Bestimmungen nicht miteinander kumulierten.

[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/H<sub>2</sub>) 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**

[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 Gesamteinatz bei einem

Anodenausbringen von etwa 135- 140 t pro Charge.

Weitere Ofendaten:

|                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| Chargenzeit =               | 28 - 30 Stunden            |
| 5 Erdgasverbrauch =         | 105 m <sup>3</sup> /t An.  |
| O <sub>2</sub> -Verbrauch = | 185 m <sup>3</sup> /t An.  |
| Schlackenabfall =           | 10 % v. Vorlf.             |
| Anodenkupfer =              | 99,2 % Cu                  |
| 10 Kupferbadoberfläche =    | ca. 24 - 26 m <sup>2</sup> |

[0008] Eindüsvorrichtung bzw. Pollanze für die H<sub>2</sub>-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 gleichmäßig, spiralförmig über das Außenrohr gezogen. In einer Länge von ca. 1,5 m wurde die Lanze am unteren Ende damit überzogen.

[0009] Die Gesamtausführung einer derartigen Pollanze erfüllte damit folgende Faktoren:

- 20 • 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.
- 25 • Einfache Herstellung; unkomplizierte Handhabung beim Wechsel und während des Polprozesses; geringe Fertigungskosten.

[0010] Ablauf:

- 30 - *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.

[0011] Die Anwendung von Wasserstoffgas zur Desoxidation ergibt jedoch folgende Nachteile:

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

[0012] Aus der GB-A-22 25 024 ist ein gattungsgemäßes Verfahren zum Polen von Kupfer bekannt, bei dem als Reduktions- bzw. Desoxidationsgas ein Wasserstoff/Inertgas-Gemisch mit einem Wasserstoffgehalt zwischen 0.5 und 50 Vol-% zur Anwendung kommt. Ferner offenbart die US-A-3 844 772 ein weiteres gattungsgemäßes Verfahren zum Polen von Kupfer, bei dem als Desoxidationsgas gespaltenes Ammoniak verwendet wird.

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

45 [0014] Erfindungsgemäß wird dies dadurch gelöst, 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 Lufverhältniszahl von 0,5 bis 0,8 eingehalten wird. Damit ergibt sich ein hochwirksames, schnelles und gut praktikables Verfahren zur Desoxidation und Raffination von Kupfer.

50 [0015] 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:

- 55 • Eintauchen der Eindüslanze 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,
- Öffnen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,

- Öffnen der Hauptabspernung für Stickstoff - Spüldauer 2 min.

Zum Polen erfolgt:

- 5
- 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,
  - Polen unter Wasserstoff-Stickstoff-Eintrag.
- 10

Beendigung des Polvorgangs:

**[0016]** Zur Beendigung des Polvorgangs wird das Leistungssystem erneut mit Stickstoff gespült. Bedienschritte:

- 15
- Die Eindüsenlanzen verbleiben in der Cu-Schmelze,
  - Schließen der Hauptabspernung für Wasserstoff,
  - Öffnen des angeschlossenen Stickstoff-Bündels,
  - Öffnen der Hauptabspernung für Stickstoff,
  - Spüldauer 2 min.,
- 20
- 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,
  - Herausziehen der Eindüsenlanzen aus der Cu-Schmelze,
- 25
- Druckentlastung des Leitungssystems durch kurzzeitiges Öffnen einer Strangabspernung für Wasserstoff.

#### Ergebnis der geschilderten H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Polung:

30 **[0017]** 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 H<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch liegt besonders vorteilhaft im Bereich 60 bis 72 Vol.-%. Durchschnittliche H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Verbräuche bezogen auf den Versuchszeitraum:

- 35
- H<sub>2</sub> = 8,474 m<sup>3</sup> N / t Anoden
  - N<sub>2</sub> = 4,45 m<sup>3</sup> N / t Anoden.

**[0018]** Die Durchflußmenge je Lanze (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch) bewegen sich vorteilhaft im Bereich von 200 - 350 m<sup>3</sup> N/h und Lanze. Dabei wurden mit Einblasdrücken von 10 bar vor Lanze und einem Lanzenaustrittsquerschnitt von 1,2265 \* 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> (d<sub>i</sub> = 12,5 mm) günstige Ergebnisse erreicht.

40 **[0019]** 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.

45 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.

50

#### Energetische Effizienz

**[0020]** Von den bisher bekannten Verfahren zur Reduktion von Kupferschmelzen mit dem Einsatz von

- 55
- Holz (sog. Polstangen)
  - Heizöl, L u. M (Steinkohleheizöl) und
  - Erdgas, H

## EP 0 992 597 B1

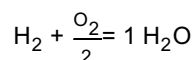
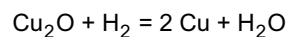
geht der Trend bei der Herstellung von Kupferanoden hin zum Gaspolen mit der Verwendung von Erdgas der Gruppe H. Obwohl für einen Vergleich des Nutzungsgrades die jeweilige Ofentype, das Chargengewicht und die eingesetzten kupferhaltigen Vorlaufmaterialien von Einfluß sind, kann doch - bezogen auf einen 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.

**[0021]** 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.

**[0022]** Es gilt:



$$\text{H}_2\text{-Bedarf pro t: } \frac{9}{\frac{32}{22,4} * 0,5} = \underline{\underline{12,6 \text{ m}^3 \text{ N/t Anoden}}}$$

**[0023]** Zusammenstellung der Ist-Polgas-Verbräuche sowie der theoretisch erforderlichen Wasserstoffverbrauchsmengen:

| Chargennummer | Chargengewicht | H <sub>2</sub> -Ist<br>verbrauch m <sup>3</sup><br>N/Charge | N <sub>2</sub> -Ist<br>Verbrauch M <sup>3</sup><br>N/Charge | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub><br>Verhältnis | Theoretischer<br>H <sub>2</sub> -Verbrauch<br>m <sup>3</sup> 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   |
| 46            | 129,8          | 1.086   | 250   | -  | - (Fertigpolen<br>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   |

(fortgesetzt)

| Chargennummer | Chargengewicht | H <sub>2</sub> -Ist<br>verbrauch m <sup>3</sup><br>N/Charge | N <sub>2</sub> -Ist<br>Verbrauch M <sup>3</sup><br>N/Charge | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub><br>Verhältnis | Theoretischer<br>H <sub>2</sub> -Verbrauch<br>m <sup>3</sup> N/Charge |
|---------------|----------------|---|---|--|---|
| 61            | 139            | 1.587   | 1.000   | 61,34/38,66                                  | 1.230   |

**[0024]** Aus dem Verhältnis der Wassertoffmengen in m<sup>3</sup> 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 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch > 60/40 Vol.% und den geschilderten Atmosphärenverhältnissen der energetische Nutzungsgrad um das 2-fache erhöht.

**[0025]** 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 Schmelzbad, wo 1300 bis 1400 °C herrschen. Die Luftverhältniszahl der Heizbrenner beträgt hierbei zwischen 0,5 und 0,8, vorzugsweise liegt sich im Bereich von 0,6 bis 0,7.

### Patentansprüche

- Verfahren zum Polen (Desoxidieren) von Kupfer in schmelzflüssigem Zustand, bei dem ein gasförmiges Reduktionsmittel in die Schmelze geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, 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.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gasförmige Reduktionsmittel in und auf die Schmelze geleitet wird und damit zumindest ein Teil der reduzierenden Atmosphäre über der Schmelze erzeugt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Falle von Rohrlanzen das Reduktionsgas mit Vordrücken von 5 bis 15 bar, vorzugsweise 8 bis 12 bar, in die Schmelze eingebracht wird.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Falle von Rohrlanzen die Durchflussmenge je Lanze (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch) im Bereich von 200 bis 350 m<sup>3</sup> N/h eingestellt wird, wobei Lanzenaustrittsquerschnitte von 1 bis 1,5 \* 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> (= cm<sup>2</sup>) eingehalten werden.

### Claims

- Process for poling (deoxidizing) copper in the molten state, in which a gaseous reducing agent is passed into the melt, **characterized in that** the reducing agent used is a mixture of hydrogen and nitrogen in a volumetric ratio of between 60 to 40 and 72 to 28, and **in that** a deoxidizing atmosphere is maintained in the furnace chamber by suitably setting the furnace heating, i.e. the heating burners, to a numerical air ratio of 0.5 to 0.8.
- Process according to Claim 1, **characterized in that** the gaseous reducing agent is passed into and onto the melt, and thereby at least some of the reducing atmosphere is produced above the melt.
- Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that**, in the case of tubular lances, the reducing gas is intro-

duced into the melt at admission pressures of 5 to 15 bar, preferably 8 to 12 bar.

- 5 4. Process according to Claim 3, **characterized in that**, in the case of tubular lances, the quantitative throughput per lance ( $H_2/N_2$  mixture) is set in the range from 200 to 350  $m^3/h$  (s.t.p.), with lance outlet cross sections of 1 to  $1.5 * 10^{-4} m^2$  ( $= cm^2$ ) being maintained.

### Revendications

- 10 1. Procédé pour le perchage (la désoxydation) du cuivre à l'état fondu, dans lequel un agent réducteur gazeux est introduit dans le bain, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme agent réducteur un mélange d'hydrogène et d'azote avec un rapport en volume de 60 à 40 jusqu'à 72 à 28 et **en ce que** l'on maintient dans la chambre du four une atmosphère désoxydante par le réglage correspondant du chauffage du four, c'est-à-dire des brûleurs de chauffage, à un coefficient d'air de 0,5 à 0,8.

- 15 2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on introduit l'agent réducteur gazeux dans et sur le bain et **en ce que** l'on produit ainsi au moins une partie de l'atmosphère réductrice au-dessus du bain.

- 20 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, dans le cas de lances tubulaires, on introduit le gaz réducteur dans le bain avec des pressions d'alimentation de 5 à 15 bar, de préférence de 8 à 12 bar.

- 25 4. Procédé suivant la revendication 3, **caractérisé en ce que**, dans le cas de lances tubulaires, on règle le débit par lance (mélange  $H_2/N_2$ ) dans la gamme de 200 à 350  $m^3N/h$ , les sections transversales de sortie des lances étant maintenues de 1 à  $1,5 * 10^{-4} m^2$  ( $= cm^2$ ).