

48 bis 60 Stunden durchsetzen, besser als große Öfen mit einem Durchsatz von 11 bis 13,5 t in 90 bis 120 Stunden.

Direkt anschließend an das Raffinationsschmelzen wird fein getrieben unter Zusatz von Salpeter oder einem Gemisch von Salpeter und Soda. Die hierbei fallenden Schlacken sind sehr reich und wandern daher nach dem Auslaugen des Salzüberschusses in den Betrieb zurück. Die übrigen, neben den Edelmetallen in der Hauptsache Pb, Sb, As und Cu enthaltenden Schlacken werden an Kupfer- oder Bleihütten verkauft und wandern hier in die Stein-, Blei- oder eine besondere Reicharbeit.

Bei gleichzeitig hohem Cu- und Se- bzw. Te-Gehalt der Schlämme bildet sich ein Stein oder eine Speise, beides wegen ihres hohen Edelmetallgehaltes besonders unangenehme Zwischenprodukte; man zieht sie, soweit die direkte Oxydation im Ofen mit Salpeter nicht möglich ist, gesondert ab, mahlt, röstet, entfernt Cu durch Laugen mit Schwefelsäure und gibt den Laugerückstand in den Ofen zurück. (Derartige Zwischenprodukte können sich auch bei der Eintränkarbeit bilden.)

II. Laugeverfahren (lixiviation-processes).

Sie spielen, wie bereits oben (S. 73) gesagt, nur dann eine Rolle, wenn der trockene Weg nicht anwendbar ist, sei es, daß die Brennstoffkosten zu hoch sind oder der Transport zur nächsten Bleihütte zu weit usw. Die beiden wichtigsten Verfahren sind dann das der Amalgamation, evtl. nach vorhergegangener chlorierender Röstung, und das der Cyanlaugung, welches heute mehr und mehr in den Vordergrund tritt, nachdem die Amalgamation jahrhundertlang die Hauptmenge des Silbers in den brennstoffarmen Gegenden Mexikos, Südamerikas und gewisser Teile Nordamerikas geliefert hat. Daneben besitzen andere Verfahren, so die Laugung mit Thiosulfat oder mit Wasser nach sulfatisierender Röstung (Ziervogelprozeß), untergeordnete Wichtigkeit bzw. sind von mehr lokaler Bedeutung. Bei all diesen Verfahren muß im Vergleich zu denen der Goldlaugung im Auge behalten werden, daß der Wert des Silbers nur ungefähr den 30 Teil von dem des Goldes beträgt, und daß daher ein Silbererz unter sonst gleichen Verhältnissen mindestens 30mal soviel Metall wie ein Golzerz enthalten muß, um noch laugewürdig zu sein (0,1 bis 0,2% gilt als untere Grenze); es handelt sich also hier um die Behandlung bedeutend reicherer Erze als dort, in denen zudem das Metall in der Regel nicht gediegen, sondern meist als Sulfid, Sulfosalz oder Kerat (Chlorid, Bromid, Jodid) vorhanden ist. Es ist aus diesem Grunde auch nicht möglich, die Verhältnisse der Goldlaugung oder -amalgamation immer ohne weiteres auf die der Silberlaugung oder -amalgamation anzuwenden.

A. DIE AMALGAMATION.

1557 von Bartholomé de Medina, einem Grubenbesitzer in Pachuca, erfinden, bald darauf in Mexiko, 1561 in Peru eingeführt.

Das Verfahren bezweckt die Überführung des Silbers in eine Ag-Hg-Legierung (Silberamalgam) bzw. die Auflösung des Silbers in Quecksilber und daran anschließend die Zerlegung des Amal-

gams in der Hitze in dampfförmiges Quecksilber, das aufgefangan und wieder verwandt wird, und zurückbleibendes Silber, das man umschmilzt und raffiniert.

Daß auch bei der Amalgamation von Silbererzen deren Aufschließung durch Zerkleinerung erfolgen muß (vgl. S. 14), braucht kaum betont zu werden; sie findet auch hier fast stets unter Zusatz von Wasser statt, und zwar nicht nur vor der Behandlung mit Quecksilber, sondern die zur Vermischung mit diesem Metall dienenden Apparate bewirken außerdem meist noch eine weitgehende weitere Ausmahlung des vorzerkleinerten Gutes. Zur Vorzerkleinerung dienen Steinbrecher und Pochwerke, Walzenmühlen oder Kollergänge, für die Feinerzerkleinerung, abgesehen von den Amalgamiereinrichtungen selbst, in manchen Fällen noch die alte Arrastra (vgl. S. 51) sowie schnell laufende Mühlen, wie die chilenische, Bryan- und Huntingtonmühle. Meist benutzt man jedoch heute langsam laufende Mahleinrichtungen vom Typus der Rohr- oder Kugelmühle (s. Fig. 15 u. 16, S. 28).

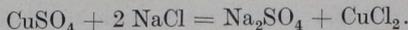
Wie bereits S. 66 ff. ausgeführt, werden met. Silber und AgCl (sowie AgBr und AgJ) von Quecksilber leicht gelöst bzw. zersetzt, letzteres unter Bildung von HgCl_2 ; wesentlich langsamer löst sich Ag_2S , wobei Ag frei bzw. amalgamiert wird und der S mit Hg die Verbindung HgS erzeugt; nicht angegriffen werden Sulfosalze. Man kann also direkt amalgamieren: alle Erze, die Silber gediegen oder als Kerat enthalten („free milling ores“), außerdem Ag_2S in geringen Mengen. Alle übrigen Erze, also besonders solche, in denen Ag_2S in größerer Menge, oder Sulfosalze bzw. Arsenide oder Antimonide, oder bei denen das Silber in Schwermetallsulfiden äußerst fein verteilt (vererzt) vorhanden ist, müssen einer Vorbehandlung unterzogen werden, durch welche das Silber aufgeschlossen, d. h. in leicht amalgamierbare Form (Metall oder Chlorid) übergeführt wird. Dies geschieht entweder durch Behandlung mit Lösungen der Chloride von Schwermetallen oder durch chlorierende Röstung (vgl. später). Zugleich mit dem Silber wird das Gold amalgamiert, nicht jedoch das Platin, das sich normalerweise mit Hg nicht legiert.

Es erscheint ohne weiteres klar, daß ein Verfahren nach Art der Plattenamalgamation (s. S. 12 ff.) nur ganz ungenügende Resultate liefern kann, da infolge des höheren Metallgehaltes und des im Vergleich zu Gold niedrigeren spez. Gewichtes des Silbers die auch bei wesentlich verlängerten Platten zur Verfügung stehende Zeit nicht ausreicht, um vollständige Aufnahme des Silbers herbeizuführen. Man ist daher gezwungen (wenn es sich nicht um silberhaltige Golderze handelt), Verfahren anzuwenden, die eine innige Vermischung von Erz und Quecksilber während längerer Zeit gewährleisten. Hierdurch findet schon eine wesentliche Verteuerung des Verfahrens gegenüber der Behandlung von Golderzen statt.

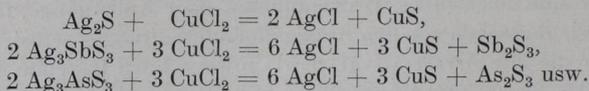
Da außerdem Erze, die nur met. Silber und (oder) Kerate enthalten, selten und meist noch Schwefel- oder Arsen- und Antimonverbindungen damit vergesellschaftet sind, so trat auch in der Blütezeit der Silberamalgamation die Behandlung der Erze mit Quecksilber allein bzw. ohne Vorbehandlung gegenüber anderen Methoden stark zurück.

Von Chloridlösungen zum Zwecke der Chlorierung des Silbers auf nassem Wege kommen hauptsächlich die des Kupfers (CuCl_2 und CuCl) und Eisens (FeCl_3 und FeCl_2) in Betracht; am wirksamsten ist CuCl .

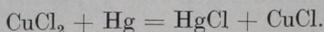
Kupferchlorid, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: Herstellung durch Einwirkung von Kochsalz auf Kupfersulfat (in unreinem Zustande in Südamerika „Magistral“ genannt) nach der Gleichung:



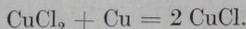
CuCl_2 ist in Wasser sehr leicht löslich. Seine Einwirkung auf Sulfide und Sulfosalze des Silbers erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Durch Metalle wird es zu CuCl reduziert, z. B.:

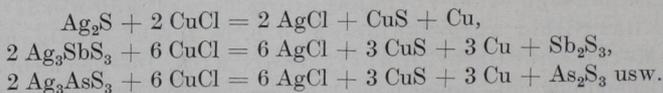


Kupferchlorür, CuCl : Herstellung aus CuCl_2 durch Einwirkung von met. Cu (oder anderen Metallen):



CuCl ist in Wasser unlöslich, in Chloridlösungen, vor allem in der Hitze, verhältnismäßig leicht löslich, so z. B. in einer heißen wässrigen Lösung von NaCl . In feuchtem Zustande findet unter Einfluß des Lichtes teilweise Hydrolyse statt unter Bildung von bas. Chlorid (Oxychlorid), HCl und CuCl_2 . Durch Hg findet Zerlegung nicht statt (Weiteres s. S. 336).

Reaktionen:



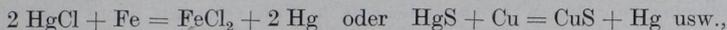
Bei diesen Verfahren der Amalgamation mit gleichzeitiger Chlorierung mittels Cu-Cl -Verbindungen arbeitet man zum Zwecke der Lösung des angewandten oder erzeugten CuCl mit Kochsalzüberschuß und, wo die Verhältnisse es gestatten, mit Erhitzung.

Die Wirkung des FeCl_3 bzw. FeCl_2 ist der der Kupfersalze analog, doch erfordert FeCl_2 zu seiner Lösung weder Erhitzung noch Überschuß an Kochsalz.

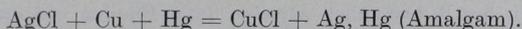
Die chlorierende Röstung ist nur möglich bei Anwesenheit von Sulfiden der Schwermetalle (vor allem des Eisens), deren Silbergehalt hierbei für die Amalgamation zugänglich gemacht wird, oder von freier Kieselsäure; Arsen und Antimon werden dabei verflüchtigt, und da in bezug auf die Rolle der Verunreinigungen bei der Amalgamation auch hier das im Kapitel Gold Gesagte gilt, so wird man die chlorierende Röstung mit Vorliebe bei solchen Erzen vorausschicken, die größere Mengen an Schwermetallsulfiden oder As- bzw. Sb-Verbindungen enthalten.

Bei Zerlegung von AgCl , CuCl_2 und Ag_2S durch Hg entstehende Quecksilberverbindungen bewirken Verluste an diesem Metall, die sich jedoch leicht vermeiden lassen, wenn gleichzeitig solche Metalle vorhanden sind, die eine größere Affinität zu Chlor und Schwefel besitzen (z. B. Eisen, Kupfer); diese

werden entweder besonders zugesetzt oder der Apparatur entnommen, deren in-
folgedessen besonders rasch zerstörte Teile leicht ersetzbar sein müssen. Zum
Teil entsteht auch Cu nach den auf vor. S. angegebenen Reaktionen mit CuCl.
Bereits gebildetes HgCl und HgS wird zerlegt nach den Gleichungen:



oder es kommt gar nicht zur Bildung dieser Verbindungen:



Die sich hierbei bildenden löslichen Cl-Verbindungen wirken natürlich gleich-
zeitig zersetzend auf Ag-S-Verbindungen nach den oben mitgeteilten Reak-
tionen, so daß unter Umständen ein besonderer Zusatz solcher Chloride nicht
mehr erforderlich ist.

Das Ausbringen an Silber ist bei der Amalgamation im allgemeinen ge-
ringer als bei den nassen Verfahren.

Praktische Ausführung.

Selbstverständlich kommen auch hier alle möglichen Kombinationen vor, so
z. B. Plattenamalgamation mit anschließender Klassierung der Trübe, Ver-
arbeitung der Schlämme nach einem der folgenden Amalgamationsverfahren
unter Benutzung von Reagentien und verbleiendes Verschmelzen der Konzen-
trate. Oder man röstet die als Konzentrat herausgewaschenen Sulfide und Sulfo-
salze chlorierend und laugt den Schlamm mit KCN-Lösung. Auch direkte
Amalgamation in einer Rohrmühle unter Zusatz einer Cyanlösung kommt vor
(z. B. für die sehr reichen Erze des Cobaltdistriktes) usw., doch handelt es sich
hierbei um für einen besonderen Zweck zugeschnittene Arbeitsmethoden, deren
ausführliche Behandlung hier zu weit führen würde. Abgesehen davon unter-
scheidet man also die zwei Hauptmethoden der Amalgamation mit
gleichzeitiger Chlorierung durch Reagentien und der Amalgama-
tion nach vorausgehender chlorierender Röstung.

Von der großen Anzahl der hierhergehörenden und im Laufe der Jahre an-
gewandten Methoden seien die wichtigsten im folgenden zusammengestellt;
ihre Anwendung ist und war häufig auf rein lokale Zufälligkeiten zurückzu-
führen.

1. Amalgamation unter gleichzeitiger Benutzung von chlorieren- den Reagentien.

Auf metallisches Silber und Kerate enthaltende Erze mit geringem Gehalt an
Sulfiden (besonders der Schwermetalle) und Sulfosalzen angewandt.

a) Patioprozeß oder mexikanische Haufenamalgamation.

Ältestes Verfahren, bis vor kurzem noch in Mexiko in Benutzung (vielleicht an
manchen Stellen noch heute): In der Arrastra (vgl. S. 51) fein gemahlenes, kiese-
liges Erz wird in breiigem Zustand in flachen Kuchen auf einem gepflasterten Platz
(span. patio) ausgebreitet, Kochsalz und Magistral (unreines CuSO₄) als Reagen-
tien zugesetzt, dann Quecksilber; die Mischung erfolgt durch Hindurchtreiben von
Maultiergespannen, deren Hufeisen gleichzeitig als Metall zur Zerlegung der ent-
stehenden Quecksilberverbindungen dienen.

Gesamtdauer 2 bis 6 Wochen. Amalgam aus dem Endprodukt schließlich herausgewaschen. Silberausbringen: 70 (bis 80)%; Quecksilberverlust: 1 bis 2 kg je Kilogramm Silber.

b) Cazo- oder Caldronprozeß, heiße Kesselamalgamation.

1609 von dem Mönch Alonzo Barba in Chile erfunden, heute wohl überall abgeschafft.

Verwendung kupferner, mit Heizung versehener Rührapparate (span. cazo); HgCl durch Cu der Rührpfannen zersetzt unter Bildung von CuCl_2 bzw. CuCl , die als Chlorierungsmittel dienen; zur Lösung von CuCl wird NaCl -Lösung zugefügt und zum Sieden erhitzt. Aus dem Produkt wäscht man das Amalgam naßmechanisch heraus. Silberausbringen bei Abwesenheit von S-Ag-Verbindungen: bis zu 90%; Quecksilberverlust: bis 2 kg je Kilogramm Silber.

c) Kröhnkeprozeß.

1860 durch den deutschen Konsul Kröhnke in Copiapo, Chile, eingeführt. Verwendung rotierender Fässer, Heizung durch Einleiten von Dampf. Als Chlorierungsmittel dient eine heiße, besonders zubereitete Lösung von CuCl in NaCl -Lösung, als Metall Zink- oder Bleiamalgam (mit angeblich galvanischer Wirkung). Ag-Amalgam schließlich herausgewaschen. Silberausbringen bis 93%.

Hohe Anlagekosten, billiger Betrieb, gutes Ausbringen, heute jedoch durch Cyanlaugung verdrängt.

d) Washoe prozeß oder nasse Pfannenamalgamation (pan amalgamation).

Name von dem silberreichen Washoedistrikt in Nevada, in dem der berühmte Erzgang Comstock Lode auftritt. Verfahren zum Teil heute noch in Anwendung.

Die Erze, welche Blei und Ton nicht enthalten dürfen, werden im Brecher und Pochwerk unter starkem Wasserzusatz auf 0,1 bis 0,5 mm vorzerkleinert; hinter dem Pochwerk sind häufig amalgamierte Kupferplatten eingefügt. Daran schließen sich Absitzbehälter

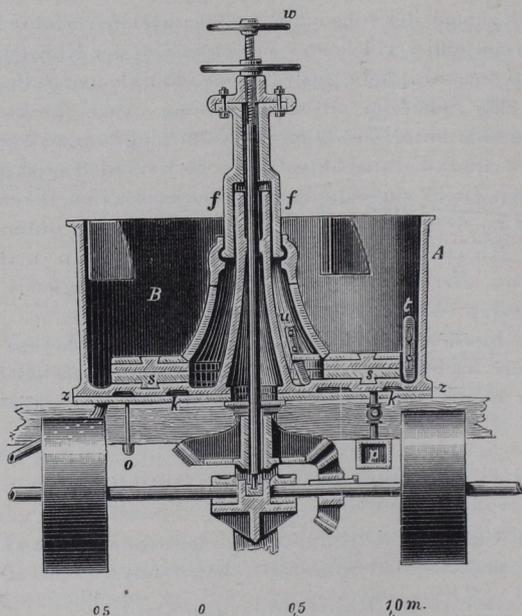


Fig. 61. Gußeiserne Amalgamierpfanne („Horn-Pfanne“). (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

zur Abscheidung des Wasserüberschusses; von da gelangt der Schlamm in runde eiserne Amalgamierpfannen (pans, Fig. 61) oder solche aus Holz, mit auswechselbaren Eisenplatten (dies, s) belegt (0,60 bis 0,76 m hoch,

1,20 bis 1,70 m Durchmesser, Fassung 400 bis 2000 kg); sie besitzen einen heb- und senkbaren, um eine Vertikalachse rotierenden Läufer (spider) mit auswechselbaren Eisenschuhen (shoes), mittels deren eine innige Durchknetung des Schlammes mit zugesetztem Hg (10%) erfolgt. Kupfersulfat und Kochsalz werden nur nach Bedarf, d. h. bei Gegenwart von Sulfosalz, zugesetzt. Als Metall wirkt das Eisen der Pfannen und Läuferschuhe. Erhitzung durch Einleiten von Dampf (bei *o*) in unter dem Pfannenboden liegende Kanäle (*k*).

Die Trennung von Amalgam und Rückständen erfolgt nach Verrühren mit genügend Wasser in einer zweiten größeren, mit Rührwerk versehenen Pfanne (settler) durch Absitzenlassen des Amalgams; das Rühren bewirkt hierbei gleichzeitig eine Vereinigung der Amalgamkörnchen. Verlust an Hg: 0,5 bis 1,50% des Erzes. Silberausbringen: 70 bis 80%.

e) Bossprozeß (M. P. Boss, Kalifornien).

Verbesserung des vorigen durch Verwendung einer Reihe (bis zu 10) hintereinander angeordneter Pfannen mit kontinuierlichem Betrieb. Ist durch anderweitige Verbesserungen, bei denen dasselbe in einfacherer Weise erreicht wird, überholt.

2. Amalgamation nach vorhergegangener chlorierender Röstung.

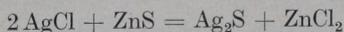
Anzuwenden auf Erze mit nennenswertem Gehalt an As oder Sb sowie an Sulfiden der Schwermetalle; PbS soll nicht über 5% bis höchstens 10% vorhanden sein.

Die chlorierende Röstung (chloridizing roasting).

Sie besteht, soweit es sich um Sulfiderze handelt, in einer sulfatisierenden Röstung in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalichlorides (meist NaCl). Dabei werden zunächst die Schwermetallsulfide teils in Sulfate, teils in Oxyde unter Entwicklung von SO_2 übergeführt; dieses verbindet sich in Berührung mit Metalloxyden (Fe_2O_3 , CuO) mit überschüssigem Luftsauerstoff zu SO_3 (außerdem entsteht SO_3 bei Zersetzung von Sulfaten, in der Hauptsache von FeSO_4 , jedoch erst bei Temperaturen über ca. 500°). Das zugesetzte Chlorierungsmittel reagiert wahrscheinlich teils mit Sulfaten des Fe, (Cu), Ag usw. direkt (nach der Hauptgleichung $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2$), teils wird es durch SO_3 zerlegt unter Freiwerden von Chlorgas, das mit Metalloxyden, metallischem Silber und einigen Sulfiden und Arseniden Chloride bildet. Die verschiedenen Reaktionen überdecken sich gegenseitig bzw. laufen nebeneinander her und sind noch nicht vollkommen und einwandfrei aufgeklärt. Eine Verdampfung des zugesetzten Chlorierungsmittels kommt bei den angewandten Temperaturen nicht in Betracht, als Hauptchlorüberträger wirkt wahrscheinlich das nach obiger Gleichung gebildete FeCl_3 (siehe ausführlicher S. 359 ff.).

Ag_2S zerfällt bereits bei schwacher Rotglut in Ag und S, der verbrennt (lediglich zum Zwecke der Überführung von Ag_2S in amalgamierbaren Zustand würde also ein schwaches Erhitzen genügen — anders verhalten sich die Sulfosalze, vgl. S. 70). Das abgeschiedene Silber wird bei höherer Temperatur durch SO_3 sulfatisiert, Ag und Ag_2SO_4 durch flüchtige Chloride der Schwermetalle und bei nachfolgender Behandlung mit Wasser durch gelöste Chloride chloriert.

Die gebildeten Chloride bzw. Chlorüre des Fe, Cu, Zn und Pb¹⁾ sind beim Erhitzen an der Luft bei höheren Temperaturen teils unzersetzt flüchtig und wirken ihrerseits selbst chlorierend, teils gehen sie in flüchtige Verbindungen über, teils zersetzen sie sich unter Abgabe von Chlor. PbCl₂ bildet sich nur bei ungenügendem Luftzutritt, während sonst sich nicht weiter veränderndes PbSO₄ entsteht. As und Sb entweichen als flüchtige Oxyde, Sulfide und Chloride. Schädlich ist ZnS, das beim Rösten zum Teil unverändert bleibt und mit AgCl nach der Gleichung



reagiert; es kann so unter Umständen ein bedeutender Silberverlust entstehen.

Chlorüre der Schwermetalle verhalten sich gegenüber Quecksilber neutral, desgleichen die Sulfate; soweit diese wasserlöslich sind, werden sie bei der anschließenden in Gegenwart von Wasser erfolgenden Amalgamierung durch einen Überschuß des Chlorierungsmittels chloriert und befinden sich dann als Chloride in Lösung; schädlich wirken dabei: CuSO₄ bzw. CuCl₂ infolge der Abscheidung von met. Cu in Berührung mit zugesetztem Eisen und Eisenteilen der Apparatur, die dabei selbst zerstört werden, während das ausgeschiedene Cu Quecksilber bindet; und PbCl₂, das sich nur sehr unvollkommen in Wasser löst und durch Quecksilber zerlegt wird, so ebenfalls zu Verlusten an diesem kostbaren Material führend. Zur Entfernung löslicher Cu-Verbindungen kann man vor der Amalgamation das Röstgut waschen, oder der Prozeß ist so zu führen, daß CuCl₂ (samt As und Sb) verdampft oder sich zu Oxyd zersetzt; ferner ist die Bildung von PbCl₂ durch genügenden Luftzutritt zu vermeiden, so daß schließlich nur noch Oxyde neben dem am schwersten flüchtigen AgCl vorhanden sind. Andererseits ist eine zu hohe Temperatur und vor allem zu rasche Temperatursteigerung sehr schädlich, da sonst die Gefahr besteht, daß große Mengen AgCl bei der plötzlichen Verflüchtigung der anderen Bestandteile mitgerissen werden und verlorengehen. Da ferner Cu-S-Verbindungen durch Hg unter Bildung von HgS zerlegt werden, so ergeben sich folgende Forderungen für Ausführung des Prozesses: Niedrige Temperatur (350 bis 500°), die erst zum Schluß für kurze Zeit auf ca. 600° gesteigert wird; Anwesenheit von so viel S, als zum Freimachen des erforderlichen Chlors und zur Überführung von Cu in lösliche oder flüchtige Verbindungen erforderlich ist; Vermeidung eines großen Schwefelüberschusses, um eine Regelung der Temperatur innerhalb der genannten Grenzen durchführen zu können (und um Chlorierungsmittel zu sparen — vgl. weiter unten); ausreichender Luftzutritt.

Die Menge des Chlorierungsmittels muß empirisch festgestellt werden, da auch der Verteilungsgrad der zu chlorierenden Metalle sowie der Zerkleinerungsgrad und Schwefelgehalt eine Rolle spielen; sie richtet sich in der Hauptsache nach dem Gehalt an Cu (neben Ag) und schwankt zwischen 5 und 20% des Erzes²⁾. Bei Anwesenheit von Zinkblende und Bleiglanz empfiehlt es

¹⁾ FeCl₃: Siedepunkt 280°; FeCl₂: bildet an der Luft FeCl₃ und Fe₂O₃; CuCl₂: zerfällt von 250° an in CuCl, CuO und Cl₂; CuCl: Siedep. 1000°, beginnt schon bei 340° zu sublimieren; PbCl₂: Siedep. ca. 900°; ZnCl₂: Siedep. 730°; As₂S₃: Siedep. 707°; AsCl₃: Siedep. 130°; As₂O₃: sublimiert bei Rotglut, desgleichen Sb₂O₃; Sb₂S₃: Siedep. ca. 990°; SbCl₃: Siedep. 223°.

²⁾ Im Interesse einer guten Verteilung soll 5% nicht unterschritten werden.

sich, das Chlorierungsmittel nicht von Anfang an zuzusetzen, da sonst infolge der langsamen Abröstung dieser Sulfide Chlor und flüchtige Chloride entweichen, ohne das in ihnen enthaltene Ag zu chlorieren. Ein Zuviel kann dadurch schädlich werden (abgesehen von der Unwirtschaftlichkeit), daß in konzentrierter Chloridlauge AgCl löslich ist; zur Sicherheit ist es daher stets notwendig, die sämtlichen Abwässer durch große mit Eisenschrott gefüllte Bassins zu leiten,

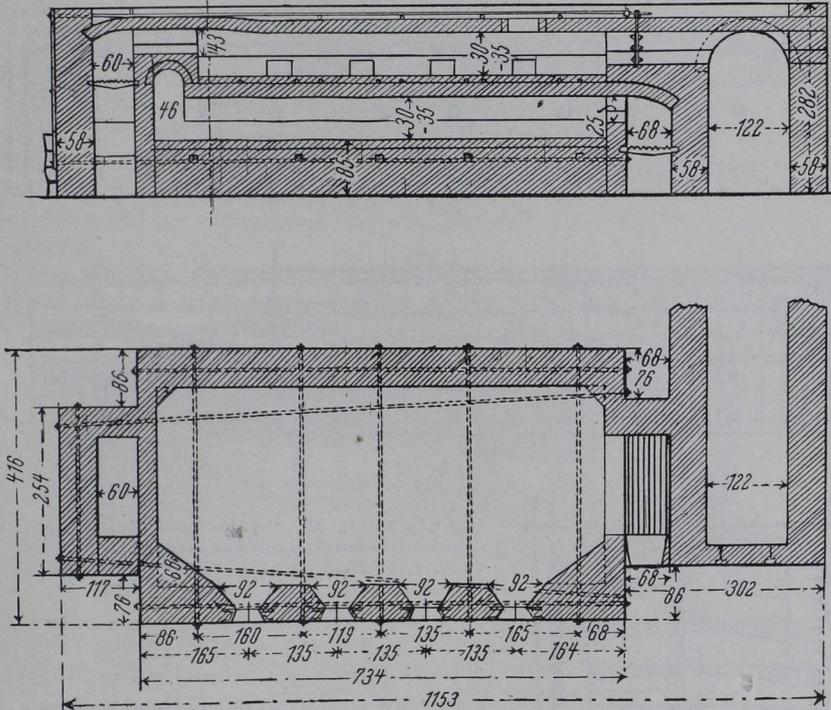


Fig. 62. Fortschaulungs-ofen der Santa Barbara Mg. Co. mit zwei gesondert heizbaren Herden zum chlorierenden Rösten von Silbererzen. (Aus Hofman, Hydrometallurgy of Silver.) Maße in cm.

in denen sich AgCl (bei Verdünnung) bzw. Zementsilber oder silberhaltiges Zementkupfer ausscheidet. Meist wird etwa gelöstes Silber schon vorher durch die Einwirkung von Kupfer oder Eisen (aus den Gefäßwänden oder während der Behandlung mit Wasser besonders zugesetzt) wieder ausgefällt.

Für die erforderliche Schwefelmenge gilt als Faustregel, daß sie zur Bildung von Na_2SO_4 (bzw. CaSO_4) ausreichen muß, sie richtet sich daher nach der Menge an zugesetztem Chlorierungsmittel und umgekehrt; daher frißt ein Zuviel an Schwefel nur unnötig Salz und muß auch aus diesem Grunde vorher entfernt werden.

Der notwendige Zerkleinerungsgrad richtet sich nach der Verteilung der Silberminerale in Gangart und Sulfiden und schwankt innerhalb weiter Grenzen; je feiner das Material, um so inniger die Mischung, um so besser und rascher erfolgt die Chlorierung und Amalgamation, um so größer sind aber auch die Verstäubungsverluste während der Röstung und beim Entleeren der Röstapparate. Daher empfiehlt es sich, die obere Grenze der noch zulässigen Korngröße empirisch zu ermitteln.

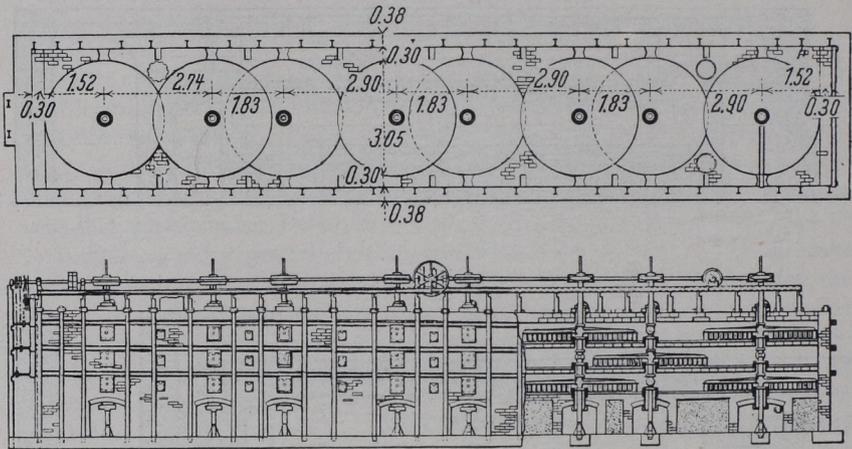


Fig. 63 a.

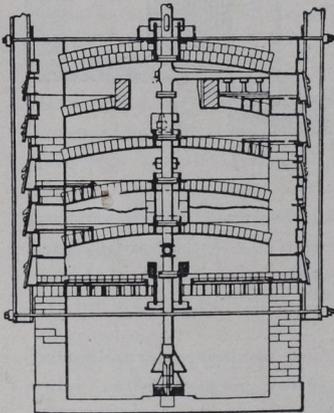


Fig. 63 b.

Fig. 63a und b. Merton-Röstofen mit drei rechteckigen Herden und mechanischer Krähleinrichtung. (Aus Eng. und Mg. Journ. Bd. 99, Jahrg. 1915, S. 181.) Maße in m.

Die Ausführung der Röstung erfolgt auch heute noch meist in von Hand bedienten Fortschaufungsöfen (Fig. 62), da es mit solchen noch am ehesten möglich ist, die geforderten Bedingungen innezuhalten und der Nachteil der teuren und beschwerlichen Handarbeit durch die Vorteile guter Chlorierung und geringen Silberverlustes reichlich aufgehoben wird.

Der zweierdige abgebildete Fortschaufungsöfen setzt in 24 Std. 10 t Erz mit einem Kohlenverbrauch von 6 bis 8% der Beschickung durch.

Die Arbeit im Fortschaufungsöfen erfolgt in der Weise, daß man das meist vor Einsatz mit der erforderlichen Menge an Chlorierungsmittel gemischte Erz zunächst langsam auf dunkle Rotglut bringt, bis Entzündung des abdestillierten Schwefels eintritt und die exothermen Reaktionen der Oxydation und

Chlorierung einsetzen („Anrösten“); man kann dann mit dem Feuer stark zurückgehen und hat (unter Umständen durch entsprechende Zuführung von Frischluft) dafür zu sorgen, daß eine übermäßige Erhitzung der Beschickung (auf über 500°) nicht erfolgt (Entschwefeln, Chlorieren); bei hohem Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials ist ein Teil des Schwefels vor Zusatz des Chlorierungsmittels abzurösten, da sonst die Temperatur trotz aller Vorsicht zu hoch steigt. Nimmt die Temperatur wieder ab, d. h. ist die Chlorierung beendet, wird das Feuer wieder verstärkt, und es findet nun eine kurze Erhöhung der Temperatur auf ca. 600° und darüber statt, um die noch vorhandenen flüchtigen Verbindungen zu verjagen.

Neben dem Fortschaufler benutzt man für gutartige Erze, d. h. solche, die nur wenig flüchtige Chloride erzeugen, ferner dort, wo die Arbeitskräfte sehr teuer sind, mechanische Öfen nach dem Typ der Öfen von MacDougall, Wedge usf. (vgl. Röstung von Kupfererzen, S. 198 ff.). Neuerdings wird der Mertonofen (Fig. 63 a u. b) mit drei schwach geneigten Herden besonders empfohlen; ja es soll sogar möglich sein, in ihm mit ebenso niedrigem Silberverlust zu rösten und mit geringeren Kosten ein gleichmäßigeres Röstgut als im Fortschaufler zu erzielen.

Ein besonders billig arbeitender Ofen ist der Drehtrommelofen von Howell & White (Fig. 64) mit kontinuierlichem Betrieb, der vor allem für

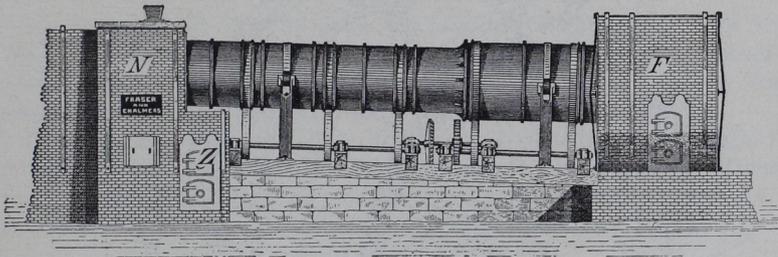


Fig. 64. Drehtrommelofen nach White und Howell. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Nur der weitere, an die Feuerung *F* anschließende Teil ist mit feuerfester Auskleidung versehen. *N* Beschickungs- und Fuchsende; *Z* Zusatzfeuerung zum Nachchlorieren des Flugstaubes.

„selbst brennende“ Erze, die sich also ohne Brennstoffaufwand rösten lassen, in Betracht kommt. Von Nachteil ist allerdings die allen Drehtrommelöfen anhaftende starke Flugstauberzeugung und Bildung von Ansätzen bei leicht sintender, also vor allem bleireicher, Beschickung, die durch den Zusatz von Kochsalz noch begünstigt wird.

Ofenmaße: 7,30 bis 8,20 m lang, 1,00 bis 1,50 m Durchmesser i. L.

Umdrehungszahl regulierbar, $2\frac{1}{2}$ bis 3/Min.

Durchsatz je nach Umdrehungszahl und Neigung bis zu 30 t/24 Stunden.

Bedienung: 1 Mann an jedem Ende für je drei Öfen.

Der Silberverlust durch Verflüchtigung beträgt bei normalem Erz im Fortschaufler 4 bis 5%, in mechanischen Öfen bis 8%, bei hohem Gehalt an flüchtigen Verbindungen und solche bildenden Bestandteilen und bei unvorsichtiger Erhitzung kann er bis 18% und weit darüber steigen.

Nach Austragen des Röstgutes läßt man es noch 12 bis 30 Std. in Haufen liegen, wobei unter allmählicher Abkühlung durch die in den Zwischenräumen festgehaltenen chlorhaltigen Gase noch eine nachträgliche Weiterführung des Chlorierungsvorganges erfolgt („heap chlorination“); die Überführung des Silbers in das Chlorid erfolgt so im günstigsten Falle bis zu 96%.

Die Amalgamierung des Röstgutes.

Sie erfolgt genau nach denselben Richtlinien wie die von Roherzen, die metallisches Silber und Kerate enthalten. Bei Anwesenheit löslicher Unedel-

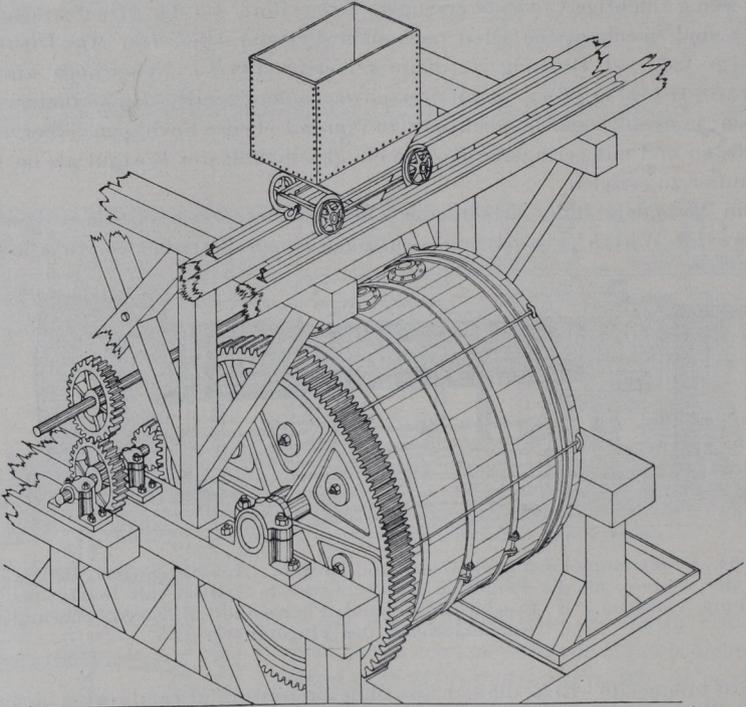


Fig. 65. Amalgamfaß in Holzkonstruktion. (Aus Borchers, Hüttenwesen.) Durchm. 1,68 m, Länge 1,80 m, der Länge nach von Boden zu Boden von Holzstäben durchzogen, um ein Zusammenballen der Massen zu verhindern. Fassungsvermögen: 3000 kg Erz (ohne Zuschläge).

metallverbindungen, die durch das zugesetzte Metall ausgefällt werden, also vor allem von CuCl_2 und CuCl , muß ein Auswaschen mit (am besten heißem) Wasser zu deren Entfernung vorhergehen.

Je nach der angewandten Apparatur unterscheidet man:

- a) Die Fässer- oder europäische Amalgamation (1790 durch Gellert in Halsbrücke eingeführt).

Verwendung rotierender, horizontal liegender Fässer (Fig. 65) aus Eisen oder Holz (1 bis 1,8 m lang, 0,9 bis 1,7 m Durchmesser, zu $\frac{2}{3}$ mit 300 bis 3000 kg

Erz gefüllt); zur Zerlegung von HgCl dient metallisches Eisen, das als solches zugesetzt wird. Die innige Vermischung von Erztrübe und zugesetztem Quecksilber (ca. 30% des Erzes) erfolgt durch längeres Rotieren der Fässer. Der Betrieb ist diskontinuierlich. Silberausbringen: 90 bis 95%; Quecksilberverlust: 220 bis 450 g auf 1000 kg Erz.

b) Die Pfannenamalgamation, Reese-Riverprozeß (zuerst im Reese-Rivergebiet in Nevada eingeführt).

Das Verfahren arbeitet mit derselben Einrichtung wie der Washoeprozeß (s. d.), doch ist der Quecksilberverlust geringer (250 g je t Erz), das Silberausbringen höher (bis 97%); verläuft weit schneller als das vorige.

c) Die Tinaamalgamation, Francke-Tinaprozeß (durch den deutschen Konsul Francke in Bolivien eingeführt).

Das Verfahren ist beinahe identisch mit dem vorigen, verwendet jedoch Holzgefäße (span. tina) mit kupfernem Boden, in denen Läufer mit Kupferschuhen rotieren. Die Erhitzung erfolgt auch hier durch eingeleiteten Wasserdampf. Silberausbringen: 80 bis 90%; Quecksilberverlust: 17 bis 33% des Silbers.

Die Behandlung des Silberamalgams.

Sie unterscheidet sich in nichts von der des Goldamalgams (vgl. S. 18). Wegen der meist größeren Menge verwendet man zum Destillieren lieber liegende Retorten (1,20 bis 1,50 m lang, 0,30 bis 0,35 m Durchmesser, Wandstärke 4 cm) mit größerem Fassungsvermögen (bis 1 t), als Tiegel.

Das gewonnene Silber enthält noch 1 bis $1\frac{1}{2}\%$ Hg und wird, wenn sehr rein, mit entsprechenden verschlackenden Zuschlägen direkt in Tiegeln eingeschmolzen, anderenfalls zunächst im Feinbrennofen raffiniert oder eingetränkt. Bei scheidewürdigem Goldgehalt erfolgt anschließend Scheidung (s. d.).

B. DIE NASSEN PROZESSE.

Bei ihnen findet die Gewinnung des Silbers durch Überführung in wässrige Lösung und anschließende Ausfällung mit Hilfe geeigneter Fällmittel statt. Am wichtigsten ist heute der Cyanidprozeß (Laugen mit Cyankalilösung), während der Pateraprozeß (chlorierende Röstung und anschließendes Laugen mit einer wässrigen Lösung von Thio-sulfat) mit oder ohne den ergänzenden Russellprozeß nur noch selten und der gleichfalls hier behandelte Ziervogelprozeß bei Erscheinen dieses Buches wohl nirgends mehr ausgeführt wird; der Augustinprozeß sowie die Variante des Pateraprozesses nach Kiss haben niemals größere Bedeutung erlangt.

1. Der Cyanidprozeß.

Die Cyanlaugung der Silbererze hat erst ihre heutige Bedeutung gewonnen, als man erkannte, daß eine wesentlich feinere Ausmahlung und bessere Durchlüftung als bei Golderzen erforderlich ist, um auch bei Sulfiden eine entsprechend weitgehende Extraktion zu erzielen. Als mit sinkendem Silberpreis gegen Ende des 19. Jahrhunderts, vor allem seit Abschaffung der