Verwitterungsprodukte der vorigen anzusprechen sind. Meist bilden diese das Anstehende der Erzlager und gehen mit zunehmender Teufe in Sulfiderze über, was für die auf deren Verarbeitung eingerichteten Hüttenwerke manchmal eine recht unangenehme Umstellung im Gefolge hat. Daneben kommen auch Sulfo-, Arsen- und Antimonverbindungen (Fahlerze) vor, die sich allerdings nicht sehr großer Beliebtheit bei den Hüttenleuten erfreuen.

Fast stets sind die Kupfermineralien vergesellschaftet mit anderen Schwefelverbindungen bzw. deren Zersetzungsprodukten, so vor allem des Eisens, ferner des Bleies, Zinks, Nickels, Wismuts, außerdem enthalten sie fast stets Gold, daneben auch Silber. Die Gangart ist häufiger sauer als basisch; von ganz besonderem Interesse ist das Vorkommen der Mansfelder Mulde: ein bis gegen 20% Bitumen enthaltender Schiefer.

Eine Übersicht der wichtigsten Kupfermineralien mit Angaben über deren chemische Zusammensetzung, Cu-Gehalt, die häufigsten Begleitmineralien bzw. -metalle und das Vorkommen bietet beifolgende Zusammenstellung S. 164.

Die Kupfergehalte der zur Verarbeitung kommenden Erze sind im allgemeinen sehr gering; so z. B. waren die Durchschnittsgehalte sämtlicher im Jahre 1912 geförderten Erze (nach Hochschild) in:

Nordamerika	1,50%	
Chile	7,28%	
Australien	3,00%	(darunter solche mit 16,67 und 14,46%)
Afrika	6,47%	
Spanien	1,41%	
Deutschland	2,33%	
Serbien	5,67%	

Bis zu welchem Kupfergehalte herab ein Erz noch verarbeitet werden kann, hängt, abgesehen von dem Marktpreis für Kupfer, von den örtlichen Kosten der Aufbereitung und Verhüttung, der Natur und Zusammensetzung des Erzes, der Gangart und den Begleitmetallen ab. Während des Krieges, als Kosten keine Rolle spielten, wurden z. B. noch Mansfelder Kupferschiefer mit einem Gehalt verarbeitet, an deren gewinnbringende Verhüttung heute trotz des relativ hohen Silbergehaltes nicht mehr zu denken ist.

Außer den eigentlichen Kupfererzen spielen natürlich auch noch solche eine Rolle, die Kupfer als Begleitmetall enthalten; bei deren Verarbeitung reichert es sich in gewissen Zwischenprodukten (Steine, Speisen, Schlicker, Laugerückstände, Kiesabbrände usw.) an, die dem Kupfergewinnungsprozeß sinngemäß eingefügt werden müssen, manchmal allerdings noch besondere Vorbereitung bzw. Weiterverarbeitung nötig machen.

5. Gewinnungsmethoden.

Allgemeine Gesichtspunkte.

Die Gewinnungsmethoden werden seit alters in nasse und trockene unterschieden. Was die Wahl zwischen beiden betrifft, so ist dabei folgendes zu berücksichtigen:

Die nassen Verfahren bedingen häufig eine Vorbereitung auf trockenem Wege (z. B. sulfatisierende, chlorierende Röstung); ein vollkommener Verzicht

auf die Verwendung von Brennstoffen ist daher nicht immer möglich; andere nasse Verfahren sind nur in heißen Gegenden anwendbar. Die Schwierigkeiten der Laugung wachsen mit steigendem Metallgehalt der Erze unverhältnismäßig rasch an: die Menge des erforderlichen Lösungsmittels sowie die aufzuwendende Zeit erreichen bald eine obere Grenze, bei der die Größe der Einrichtung und damit die Kosten der Amortisation, ferner der Verzinsung des Metallstockes sowie für den Laugentransport und die sonst aufzuwendende Energie in keinem Verhältnis mehr zu dem gewinnbaren Metallwert stehen. Arbeitet man mit konzentrierten Lösungsmitteln, so ist es zwar möglich, diese Kosten zum Teil herabzudrücken, doch steigen dafür die Ausgaben für das Lösungsmittel und die Laugenreinigung, da gleichzeitig mit dem Kupfer viele unerwünschte Bestandteile des Erzes in Lösung gehen; außerdem entstehen Schwierigkeiten, für die Apparatur ein Material zu beschaffen, das dem Angriff des konzentrierten Lösungsmittels standhält; auch die Regenerierung des Lösungsmittels wird unverhältnismäßig erschwert. Hinzu kommt in manchen Fällen noch die Notwendigkeit weitgehender Zerkleinerung, die bei trockenen Verfahren oft ganz fortfallen kann und zwar um so eher, je reicher das Erz ist; ist dieses dagegen arm, so begnügt man sich häufig mit einem relativ geringen Zerkleinerungsgrad auf Kosten eines geringeren prozentualen Ausbringens, da dann der absolute Metallverlust trotzdem gering sein kann.

Aus den angeführten Gründen gibt man dem trockenen Weg grundsätzlich stets dann den Vorzug, wenn der Kupfergehalt hoch ist und billige Brennstoffe zur Verfügung stehen. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen später der heute noch allgemein übliche trockene Weg durch den nassen verdrängt wird; gerade in den letzten Jahren sind in dieser Beziehung viele Fortschritte gemacht worden, besonders bei Behandlung komplexer Erze. Die Abneigung mancher Metallurgen gegen nasse Prozesse beruht noch häufig auf Überlieferung und Vorurteilen sowie auf der zum Teil geringeren Kenntnis der Vorgänge bei den Laugeprozessen und den vorbereitenden Arbeiten. Die nassen Verfahren haben unstreitig den Vorteil der fast restlosen Gewinnung der in Lösung gegangenen Metalle und einer weitgehenden Ersparnis an Brennstoffen, ein Gesichtspunkt, der auch in bis jetzt noch brennstoffreichen Ländern mehr und mehr in den Vordergrund tritt.

In vielen Fällen spielt auch die Frage der Gewinnung der Edelmetalle eine ausschlaggebende Rolle; während die meisten Lösungsmittel für Kupfer Edelmetalle nicht lösen, ein Gehalt an solchen also den Ausschlag für die Anwendung trockener Verfahren geben kann, erfolgt die Gewinnung der Edelmetalle aus Rohkupfer heute ausschließlich auf nassem Wege.

Infolge des meist niedrigen Kupfergehaltes der Erze wendet man grundsätzlich zunächst Konzentrationsarbeiten an, welche die Möglichkeit bieten, einen großen Teil des tauben Gesteins abzuscheiden, so daß die anschließenden Prozesse damit nicht mehr belastet sind. Wo es irgend angängig ist, wird man daher zunächst die Erze einem Aufbereitungsprozeß unterwerfen. (Ob ein solcher am Platze ist, hängt neben dem Kupfergehalt auch von der Beschaffenheit des Erzes und örtlichen Verhältnissen ab und ist meist Sache der Kalkulation.)

Für die Aufbereitung sind die rein sulfidischen, also die Mehrzahl der Erze, meist recht gut geeignet und vor allem die Flotationsverfahren liefern hier fast immer brauchbare Resultate. Die Weiterverarbeitung des so gewonnenen angereicherten Produktes sowie derjenigen Schwefelerze, welche reich genug sind, um auf eine Aufbereitung verzichten zu können, erfolgt grundsätzlich auf trockenem Wege unter weiterer Anreicherung des Kupfers in einem Stein. Wo jedoch Aufbereitung wegen der Zusammensetzung des Erzes nicht anwendbar ist, wird man in allen den Fällen grundsätzlich nasse Verfahren auch bei Sulfiderzen anwenden, in denen der Gehalt an wertvollen Metallen ein Verschmelzen der Gesamtmenge nicht mehr lohnt; die Grenze liegt im allgemeinen bei ca. 2% Cu.

Anders liegen die Verhältnisse bei den oxydischen Erzen; hier versagen die Aufbereitungsverfahren meist gänzlich, und man greift daher hier mit Vorliebe zur Anwendung nasser Prozesse, die ja ebenfalls die Trennung des Kupfers von der Gangart gestatten. Unterstützt wird dieses Vorhaben durch die Tatsache, daß die in der Natur vorkommenden oxydischen Kupferverbindungen, soweit sie nicht, wie z. B. Kupfersulfat, in Wasser löslich sind, sich durch das nächst diesem billigste Lösungsmittel, die verdünnte Schwefelsäure, meist leicht lösen lassen. Natürlich kommen auch so reiche oxydische Erze vor, daß deren direkter Verschmelzung nichts im Wege steht. Wo die Grenze im Kupfergehalt liegt, ist ebenfalls Kalkulationssache und in erster Linie von den Kosten für Brennstoffe bzw. Lösungsmittel abhängig. Der Edelmetallgehalt spielt hier im allgemeinen keine Rolle, wohl aber die Löslichkeit der Gangart.

Eine besondere Stellung nehmen die sog. gemischten Erze ein, die aus einem Gemisch von Sulfid- und Oxyderzen bestehen und meist aus der Übergangszone dieser in jene stammen. Für sie sind im allgemeinen kombinierte nasse und trockene Verfahren, evtl. nach erfolgter Aufbereitung, notwendig, die oft je nach dem Verhältnis beider Komponenten von Fall zu Fall ausgearbeitet werden müssen und daher häufig nur örtlich beschränkte Anwendungsmöglichkeit bieten. Ihnen ist im Anschluß an die Verarbeitung der oxydischen Erze ein besonderer Unterabschnitt gewidmet.

Bei den gediegen Kupfer enthaltenden Erzen bietet eine Aufbereitung keine Schwierigkeit, falls eine solche überhaupt notwendig ist. Der gegebene Weg für die Verarbeitung ist hier der trockene.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich nun für die verschiedenen Erzsorten folgendes Verarbeitungsprinzip:

I. Sulfiderze; Aufbereitungsprodukte und reiche Erze: trockener Weg.
   Arme Erze (bis ca. 2% Cu): nasser Weg.
II. Oxyderze: Nasser Weg.
III. Gediegen Kupfer enthaltende Erze: trockener Weg.

Bei der trockenen Methode erhält man das Kupfer schließlich in Gestalt unreinen „Schwarz- oder Rohkupfers", bei der nassen meist als unreines „Zementkupfer" oder als handelsfähiges „Elektrolytkupfer"[1]). Schwarz- und Zementkupfer müssen einem besonderen Reinigungsverfahren unterworfen werden, der „Raffination", die daher in einem besonderen Abschnitt zu behandeln ist.

[1]) Selten als chem. Verbindung, z. B. Sulfid oder Hydroxyd.

A. Die trockenen Verfahren.

I. Die Herstellung von Roh- oder Schwarzkupfer.

CHEMISCHE GRUNDLAGEN.

1. Kupfer, Cu.

Schmelzp. 1084°, sinkt beim Erhitzen an der Luft infolge Aufnahme von Cu_2O bis zum Schmelzpunkt des Cu-Cu_2O-Eutektikums mit 3,4% Cu_2O, 1062°. Dampfdruck beim Schmelzp. 0,012 mm, erreicht bei 2305° 1 at (Siedepunkt). Spez. Gewicht: 8,933.

Fein verteiltes Cu absorbiert zwischen 500 und 600° begierig SO_2 unter Bildung von Cu_2S, $CuSO_4$ und Cu_2O:

$$6\,Cu + SO_2 \rightleftharpoons Cu_2S + 2\,Cu_2O.$$
$$3\,Cu + 2\,SO_2 \rightleftharpoons Cu_2S + CuSO_4.$$

Diese Gleichungen sind bei höherer Temperatur umkehrbar — vgl. Cu_2S — und verlaufen dann nur noch bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln, z. B. Holzkohle, von links nach rechts. Neben $CuSO_4$ ist Cu bei den genannten Temperaturen nicht existenzfähig, da das nach der Gleichung

$$3\,Cu + CuSO_4 \rightleftharpoons 4\,Cu_2O + SO_2$$

gebildete SO_2 mit überschüssigem Cu sofort nach obiger Gleichung reagiert.

Näheres über Kupferlegierungen und deren Verhalten vgl. S. 297ff.

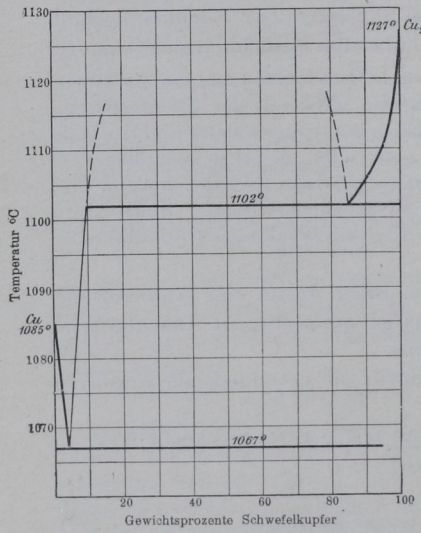


Fig. 74 a. Zustandsschaubild des Systems Cu-Cu_2S. (Nach Heyn und Bauer und Friedrich und Waehlert.)

2. Verbindungen des Kupfers und Schwefels.

Kupfer besitzt unter allen hier in Betracht kommenden Metallen nächst dem Mangan die größte Verwandtschaft zum Schwefel. Neben solchem (in elementarer Form oder als Sulfid an ein anderes Metall gebunden) können daher Cu und dessen Verbindungen bei höherer Temperatur nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße existieren, d. h. es bildet sich beim Erhitzen Cu-haltiger Produkte in Gegenwart S-haltiger stets Cu_2S, z. B. nach der Gleichung:

$$Cu_2O + FeS \rightleftharpoons Cu_2S + FeO.$$

Hierauf beruht die Möglichkeit, Cu in einem Stein zu konzentrieren (S. 180), sowie der Trennung des Cu von anderen Metallen durch Einführen von Schwefel in das geschmolzene Bad.

Die Reaktion $MeS + 2\,Cu \rightleftharpoons Me + Cu_2S$ (Me: ein beliebiges zweiwertiges Metall mit geringerer Affinität zum S als Cu) stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der um so vollkommener von links nach rechts verläuft, je höher die Temperatur ist und je rascher die Trennung von Me und Cu_2S erfolgt.

Mit S bildet Cu die Verbindungen CuS und Cu_2S, doch ist das System Cu—S nur bis zum Cu_2S untersucht (vgl. Fig. 74 a).

Demnach besteht bei 3,8% Cu_2S (0,8% S) ein Eutektikum mit einem Schmelzp. von 1067°; ferner Schichtenbildung im flüssigen Zustand zwischen 9 und 85% Cu_2S (1,8 bis 17,1% S), deren obere Grenze allerdings noch nicht sicher feststeht und auch mit 96 bis 97% Cu_2S (19,3 bis 19,5% S) angegeben wird. Vollständige Mischbarkeit tritt wahrscheinlich erst oberhalb 1500° ein.

2a) Kupfersulfid, CuS.

In der Natur als Covellin oder Kupferindig auftretend, Farbe schwarz bis schwarzblau.

Beginn der Dissoziation bei 450° unter Abgabe von S zu Cu_2S:

$$2\,CuS \rightleftharpoons Cu_2S + S.$$

CuS ist daher in Hüttenprodukten, die höherer Temperatur ausgesetzt waren (z. B. im Stein), kaum vorhanden.

Feuchtes, fein verteiltes CuS geht an der Luft leicht in $CuSO_4$ über.

2b) Kupfersulfür, Cu_2S.

In der Natur als Chalkosin, Kupferglanz, auftretend. Infolge der Dissoziation von CuS beim Erhitzen ist es praktisch die einzige Cu-S-Verbindung in Produkten der trockenen Verhüttung. Farbe des natürlich vorkommenden schwärzlich bleigrau, des künstlich erzeugten blauschwarz.

Schmelzp. 1130 bis 1135°. Spez. Wärme: 0,121; latente Schmelzwärme je kg: ca. 30 Kal. Unter Luftabschluß erhitzt, dissoziiert es erst bei sehr hohen, hier kaum in Betracht kommenden Temperaturen zu Cu und S. An der Luft erhitzt, oxydiert es schon von 250° ab schwach, bei ca. 440° lebhaft, zu CuO (bei ungenügendem Luftzutritt oder oberhalb der Dissoziationstemperatur des CuO — s. d. — zu Cu_2O bzw. einem Gemenge von beiden). Die wichtigsten Oxydationsgleichungen sind demnach:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2\,CuO + SO_2$$
$$2\,Cu_2S + 3O_2 = 2\,Cu_2O + 2\,SO_2.$$

Neben CuO und Cu_2O entsteht beim Rösten auch $CuSO_4$, doch ist noch nicht genügend aufgeklärt, ob direkt nach der Gleichung

$$2\,Cu_2S + 5O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,CuO$$

oder, was wahrscheinlicher ist, durch Einwirkung von intermediär gebildetem SO_3 auf CuO nach der Gleichung

$$CuO + SO_3 = CuSO_4;$$

hierauf deutet wenigstens die Begünstigung der Sulfatbildung durch die Anwesenheit von Eisen bzw. des die Bildung von SO_3 stark fördernden Fe_2O_3. (Daneben soll auch durch direkte Einwirkung von SO_2 auf Cu_2S und CuS Sulfat entstehen:

$$Cu_2S + 4\,SO_2 = 2\,CuSO_4 + 5\,S;$$

der ganze Röstchemismus ist, soviel auch schon darüber geschrieben wurde, wie man sieht, noch nicht vollkommen aufgeklärt, und es ist auch hier nicht der Ort, auf alle Theorien einzugehen.)

Über das Verhalten gegenüber Chlor und Chlorierungsmitteln vgl. S. 333 u. 360, „Chlorierende Röstung". Gegenüber Cu-O-Verbindungen wirkt Cu_2S als Reduktionsmittel, z. B. nach der wichtigen „Reaktionsgleichung"

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightleftharpoons 6\,Cu + SO_2 - 29{,}5\ \text{Kal.},$$

ferner:

$$Cu_2S + CuSO_4 \rightleftharpoons 3\,Cu + 2\,SO_2 - 58{,}5\ \text{Kal}.$$

Beide Reaktionen sind umkehrbar (vgl. S. 168 unter 1.) und verlaufen erst bei höheren Temperaturen (von ca. 900° ab) von links nach rechts, worauf auch die negative Wärmetönung hindeutet: Gewinnung von met. Kupfer nach der „Röst-Reaktionsmethode" (S. 266ff.).

2c) Kupfer-Eisen-Sulfür.

In der Natur hauptsächlich als Chalkopyrit, Kupferkies, $CuFeS_2$, vorkommend; wichtigstes Kupfermineral. Früher als isomorphes Gemisch von Cu_2S und Fe_2S_3 oder von CuS und FeS aufgefaßt, neuerdings durch Röntgenuntersuchung als einheitlicher Körper erkannt. Farbe messinggelb, metallglänzend. Spez. Wärme 0,131.

Beim Erhitzen an der Luft findet infolge der Anwesenheit von Eisen sehr leicht und weitgehend Sulfatisierung statt. Beginn der Oxydation: 300°, der Bildung von $FeSO_4$: 300° (Maximum: 400°), der Bildung von $CuSO_4$: 350° (Maximum: 550°). Durch vorsichtiges Erhitzen auf ca. 550° gelingt es, einen großen Teil des Cu in $CuSO_4$ überzuführen: „sulfatisierende Röstung".

Ganz analog verhält sich eine andere natürlich vorkommende Cu—Fe—S-Verbindung, der Bornit oder Buntkupferkies, Cu_3FeS_3 oder Cu_5FeS_4, der als eine feste Lösung von Cu_2S in $CuFeS_2$ aufgefaßt wird.

2d) Kupferstein[1]).

Eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Kupferverhüttung, besteht in reinem Zustande aus Cu_2S und FeS, doch ist der Fe-Gehalt infolge der Dissoziation von FeS häufig höher, als der Berechnung entspricht.

Über das pseudobinäre System Cu_2S—FeS ist schon sehr viel gearbeitet worden, indessen besteht noch keine Übereinstimmung der Befunde. Während neuerdings von amerikanischen Forschern die Existenz einer Verbindung zwischen beiden Komponenten ganz in Abrede gestellt wird, scheint nach, auch neueren, deutschen Untersuchungen die Existenz einer Verbindung, $2\,Cu_2S \cdot FeS$ mit 62,7% Cu, 78,4% Cu_2S, sicher zu sein; diese zerfällt allerdings zwischen 548° und 180° in Cu_3FeS_3 (Buntkupferkies) und met. Cu:

$$2\,Cu_2S \cdot FeS = Cu_3FeS_3 + Cu.$$

[1]) Leider konnten die neuesten Ergebnisse der Untersuchungen von Guertler und Reuleaux (M. u. E. 24, 1927, S. 97 u. 129), weil erst nach erfolgter Drucklegung erschienen, nur noch kurz berücksichtigt werden. Fig. 75 ist dieser Arbeit entnommen.

Im übrigen besteht vollständige Mischbarkeit zwischen FeS und Cu_2S in flüssigem Zustande und ein Eutektikum mit 32,0 bis 32,5% Cu_2S (25,6 bis 26,0% Cu), Schmelzp. 995°; FeS vermag bis zu 7,5% Cu_2S in festem Zustande zu lösen.

FeS-reiche, Cu-arme Steine besitzen in flüssigem Zustande ein zum Teil sehr hohes Lösungsvermögen für andere Metalle (Fe, Cu, Pb, Edelmetalle usw., Sulfide und Arsenide), das, soweit es sich um die letzteren und Fe handelt, mit steigendem Kupfergehalt sinkt. Armer Stein besitzt daher die Eigenschaft, eiserne Gezähne usw. zu korrodieren, in besonders hohem Maße, und zwar wird Schmiedeeisen stärker angegriffen als Gußeisen. Infolge der Abnahme des Lösungsvermögens für Arsenide mit steigendem Kupfergehalt wird die Abscheidung von Speise durch solchen begünstigt, während gleichzeitig die Menge an Verunreinigungen im Stein geringer wird. Von Oxyden ist nur Fe_3O_4 (angeblich bis zu 10%) löslich.

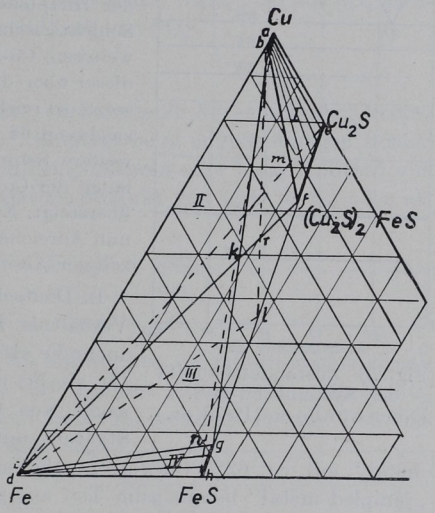


Fig. 75. Erstarrungsdiagramm des Systems Cu-Fe-S. (Nach Guertler und Reuleaux.)

Steine, die in flüssigem Zustande viel gelöstes Metall (Fe, Pb) enthalten, neigen stark zur Ausscheidung von met. Cu beim Erstarren, das in Gestalt feiner Haare zwischen den Kristalliten herausgepreßt wird („Haarkupfer", „Mooskupfer"). Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion

$$MeS + 2\,Cu \rightleftharpoons Cu_2S + Me$$

umkehrbar ist und mit sinkender Temperatur in steigendem, dem Massenwirkungsgesetz entsprechendem Maße von rechts nach links verläuft. Hierauf deutet wenigstens die oft auffallende Haarkupferausscheidung in armen, sehr bleireichen Steinen.

Auf wesentlich andere Ursachen ist dagegen die Ausscheidung von häufig ebenfalls als Haar- oder Mooskupfer bezeichnetem met. Kupfer aus sehr reichem Stein zurückzuführen. Diese kann ihre Ursache haben in dem bereits erwähnten Zerfall der Verbindung $2\,Cu_2S \cdot FeS$ oder in einer Wiederausscheidung von gelöstem Cu beim Erstarren des Steines. Auch eine Zerlegung von Cu_2S durch met. Fe nach der Gleichung

$$3\,Cu_2S + Fe = 2\,Cu_2S \cdot FeS + Cu$$

liegt im Bereich der Möglichkeit, und schließlich kann Cu aus sehr reichen Spurschlacken durch Fe nach der Gleichung

$$Cu_2SiO_3 + Fe = FeSiO_3 + 2\,Cu$$

ausgeschieden werden und zur Bildung von Haarkupfer Veranlassung geben. Man sieht aus dem Gesagten, daß die überwiegende Affinität des Cu zum S gegenüber anderen Metallen nicht immer und unter allen Umständen gilt, ohne deshalb ihre generelle Gültigkeit einzubüßen.

Hierher gehören auch die Untersuchungen über das System Cu—Fe—S, die allerdings bisher noch ohne Berücksichtigung einer Cu_2S—FeS-Verbindung durchgeführt wurden[1]). Trägt man diese in das ternäre Diagramm noch ein, so erhält man die Zustandsfelder Cu—Fe—2 $Cu_2S \cdot FeS$, Cu—Cu_2S—2 $Cu_2S \cdot FeS$, Fe—2 $Cu_2S \cdot FeS$—FeS und FeS—Cu_2S—S (Fig. 75). Während die Fe—FeS-Schmelzen vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand besitzen (Fig. 76), wird diese bereits durch einen Cu-Zusatz von 3% verhindert: es bildet sich ein S-armer Regulus mit geringem Cu-Gehalt, in der Hauptsache aus Fe bestehend, und darüber eine Schicht geschmolzenen Steines, dessen Cu-Gehalt bei weiterem Cu-Zusatz bis zu 50% steigen kann. Wird dieser über die Linie Fe—2Cu_2S·FeS hinaus fortgesetzt, so reichert sich die Metallschicht an Cu an, bis sie davon 94 bis 95% enthält, d. h. es findet keine weitere Schwefelung des zugefügten Cu statt, solange der Cu-Gehalt des Regulus 94 bis 95% nicht übersteigt. Erst bei weiterem Kupferzusatz erfolgt nun Anreicherung des Steines an Cu unter gleichzeitiger Abscheidung von Fe in den Regulus.

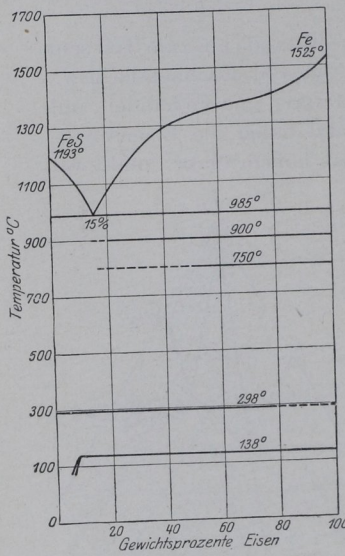


Fig. 76. Zustandsschaubild des Systems Fe-FeS. (Nach Loebe und Becker.)

In Deutschland unterscheidet man je nach dem Verhältnis Fe: Cu im Stein: „Rohstein" mit mehr Fe als Cu, „Konzentrationsstein" mit mehr Cu als Fe und „Spurstein", der in der Hauptsache aus Cu_2S besteht. In den Vereinigten Staaten unterscheidet man auch noch „blue metal" mit ca. 62% Cu von „withe metal" mit 72 bis 78% Cu, während „pimpled metal" bereits zum Teil aus met. Kupfer besteht.

3. Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

3a) Kupferoxyd, CuO.

In der Natur als Tenorit vorkommend. Schwarz. Wichtigstes Oxydations- (bzw. Dissoziations-)Produkt der Kupferverbindungen, bildet daher (zusammen mit Cu_2O) das Endprodukt beim Totrösten der meisten Kupfererze. Schmelzpunkt des unzersetzten CuO: 1148° (?).

Beim Erhitzen beginnt CuO schon unterhalb 800°, wenn auch sehr schwach, zu dissoziieren; die Dissoziation ist bei 1050° lebhaft, ohne daß Schmelzung eintritt. Dissoziationsprodukt: Cu_2O:

$$4\,CuO \rightleftharpoons 2\,Cu_2O + O_2.$$

Bei 1105° beträgt der Sauerstoffdruck des CuO 1 at. Das erzeugte CuO—Cu_2O-Gemisch bildet ein Eutektikum mit einem Schmelzp. von 1080°.

Mit Reduktionsmitteln erfolgt schon bei relativ niedrigen Temperaturen Reduktion, z. B.:

$$CuO + CO = Cu + CO_2\ (130°); \qquad CuO + Cu = Cu_2O.$$

$$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2; \qquad 6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2.$$

[1]) S. Anm. auf S. 170.

Mit SO_3 entsteht bei 600 bis 650° $CuSO_4$, mit Chlor $CuCl_2$ bzw. Oxychlorid, z. B. $3\,CuO \cdot CuCl_2$. Auch beim Erhitzen mit Eisensulfat entsteht $CuSO_4$ (von 300° ab, bei 600° lebhaft):

$$4\,CuO + 4\,FeSO_4 = 4\,CuSO_4 + 4\,FeO$$

und

$$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3.$$

In der Hitze scheint CuO schwach sauren Charakter anzunehmen, wenigstens sind (außer dem in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Chrysokoll, $CuSiO_3 \cdot 2\,H_2O$) CuO-Silikate und -Ferrite kaum bekannt.

Ähnlich dem Fe_2O_3, jedoch bedeutend schwächer, wirkt CuO auf SO_2 katalytisch als Sauerstoffüberträger unter Bildung von SO_3.

3b) Kupferoxydul, Cu_2O.

In der Natur als Cuprit, Rotkupfererz, vorkommend. Farbe bräunlich kochenillerot. Schmilzt unzersetzt bei 1235°. Entsteht beim unvollständigen Rösten von Cu—S-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen oder beim Erhitzen von met. Cu an der Luft bzw. als Dissoziationsprodukt von CuO (s. d.) oder als dessen Reduktionsprodukt:

$$6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2,$$
$$5\,CuO + CuS = 3\,Cu_2O + SO_2,$$
$$2\,CuO + CO = Cu_2O + CO_2 \quad \text{usw.}$$

Cu_2O bildet mit SiO_2 schon von 600° ab Silicate von charakteristischer ziegelroter Farbe, deren Sinterung bei ca. 900° beginnt ($2\,Cu_2O \cdot SiO_2$; $Cu_2O \cdot SiO_2$ usw.); auch mit Fe_2O_3 entstehen relativ leicht schmelzende Ferrite. Der Verschlackung von CuO muß also eine Reduktion zu Cu_2O vorhergehen.

Die Reduktion von Cu_2O kann natürlich nur zu met. Kupfer erfolgen. Über die Reaktion mit Cu_2S vgl. dieses.

4. Verbindungen des Kupfers mit Arsen.

In der Natur kommt Kupfer zusammen mit Arsen vor allem in den Fahlerzen verschiedener Zusammensetzung vor, doch sind dies wahrscheinlich keine chemischen Cu—As-Verbindungen, sondern isomorphe Gemenge von As_2S_3 mit Cu_2S (und anderen Metallsulfiden). Dagegen entstehen beim reduzierenden Verschmelzen arsenhaltiger Kupfermaterialien richtige Kupferarsenide, deren Träger die sog. Speisen sind.

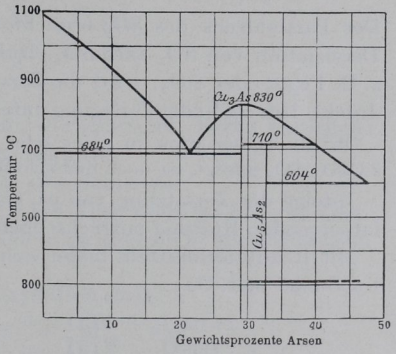


Fig. 77. Zustandsschaubild des Systems As-Cu. (Nach Friedrich.)

Das binäre System Cu—As (Fig. 77) ist nur bis etwas über 40% As aufgestellt. Es zeigt vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustande, während in festem Zustande nur enge Gebiete von Mischkristallen (0 bis 4% und 28,2 bis 29,6% As) festzustellen sind. Mit einiger Sicherheit kann man die Existenz wenigstens einer Verbindung behaupten (Cu_3As, Schmelzp. 830°), die mit Cu ein

Eutektikum mit 21,5% As, Schmelzp. 684°, bildet. Weniger sicher erscheint die Existenz einer anderen Verbindung, Cu_5As_2, die beim Abkühlen aus As-reicherer Schmelze bei 710° entsteht.

Aus allen Cu—As-Legierungen mit Ausnahme der Cu-reichen Mischkristalle wird Arsen sehr leicht abgegeben und entweicht auch nach deren Erstarren bis herab zu einer Temperatur von ca. 300° als weißes As_2O_3.

Mit As_2O_5, also auch beim Abrösten von Speise, entsteht Kupferarsenat, das beim Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. auch Schwefel, wieder in das Arsenid übergeht.

Ganz ähnlich wie die Arsenide verhalten sich die Antimonide des Kupfers. Das Zustandsschaubild Cu—Sb s. Fig. 123, S. 301.

5. Kupfersalze.

5a) Kupfersulfat, $CuSO_4$.

In der Natur als blaues, basisches, wasserhaltiges Salz, Brochantit, $CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, vorkommend. Auch das normale kristallisierte Sulfat, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, ist blau; Anhydrid (z. B. als Röstprodukt) weiß.

Infolge seiner starken Löslichkeit in Wasser ist $CuSO_4$ das wichtigste Zwischenprodukt für nasse Methoden der Kupfergewinnung und ist daher dort nochmals näher zu behandeln. Es entsteht durch „sulfatisierende" Röstung (bei einer Temperatur von 550—600°) von Cu—S-Verbindungen (vgl. Cu_2S) oder durch Behandeln von Cu—O-Verbindungen mit Schwefelsäure.

Beim Erhitzen beginnt reines $CuSO_4$ zwischen 650 und 685° zu dissoziieren nach der Gleichung:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons CuO + SO_3.$$

Der Partialdruck des SO_3 erreicht bei 825° 1 at. Daneben entsteht infolge Dissoziation von SO_3 auch SO_2. Durch die Anwesenheit fremder Substanzen, z. B. Fe_2O_3 oder SiO_2, wird die Zersetzungstemperatur anscheinend herabgedrückt, bzw. es findet Zerlegung unter Bildung von Ferriten und Silicaten statt.

Ob die Dissoziation in einer oder in zwei Stufen über das basische Sulfat $2\,CuO \cdot SO_3$ erfolgt, ist noch nicht vollkommen sichergestellt.

Infolge der Zersetzung von ca. 650° ab soll diese Temperatur bei der sulfatisierenden Röstung möglichst nicht überschritten werden.

Mit Reduktionsmitteln bildet sich in der Hitze neben SO_2 teils Cu_2S, teils Cu_2O oder met. Cu:

$$\begin{aligned}
2\,CuSO_4 + 6\,CO &= Cu_2S + SO_2 + 6\,CO_2;\\
CuSO_4 + 2\,CO &= Cu + SO_2 + 2\,CO_2;\\
CuSO_4 + 3\,Cu &= 2\,Cu_2O + SO_2 \quad (500 \text{ bis } 600°);\\
CuSO_4 + Cu_2S &= 3\,Cu + 2\,SO_2;\\
4\,CuSO_4 + Cu_2S &= 6\,CuO + 5\,SO_2 \text{ usw.}
\end{aligned}$$

5b) Kupfercarbonat, $CuCO_3$.

In der Natur kommen zwei basische wasserhaltige Carbonate vor: grüner Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, und blauer Azurit, Kupferlasur, $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Beide verlieren schon bei mäßigem Erhitzen (auf 220°) Kohlensäure und Wasser unter Bildung von CuO. Andere Carbonate spielen hüttentechnisch keine Rolle.

5c) Kupfersilicate, -ferrite.

Außer dem in der Natur vorkommenden grünen, wasserhaltigen Silicat des CuO (Chrysokoll, $CuSiO_3 \cdot 2\,H_2O$) kennt man in Zwischenprodukten praktisch nur Cuprosilicate und -ferrite, deren Reduktion anscheinend keine Schwierigkeiten macht. (Dagegen ist ihre Bildung bei der sulfatisierenden Röstung zum Zwecke der nachfolgenden Laugung wegen ihrer Unlöslichkeit in verdünnten Lösungsmitteln sehr unangenehm.) Sie besitzen niedrige Bildungstemperatur (min. 600°) und verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt (min. 900°).

Farbe: ziegelrot (sehr charakteristisch).

Außer den angeführten Kupferverbindungen spielen noch einige Substanzen eine wichtige Rolle, die als Begleitmineralien und Gangart in den Kupfererzen vorhanden sind. Soweit es sich um Verbindungen von Metallen handelt, die in diesem Buche behandelt werden, sei auf die diese Metalle behandelnden Kapitel verwiesen. Von besonderer Wichtigkeit, weil in Kupfererzen fast stets vorhanden, sind die

6. Verbindungen des Eisens.

6a) Eisenbisulfid, FeS_2.

In der Natur als Pyrit oder Markasit, Eisenkies, vorkommend. Farbe messinggelb, metallglänzend. Beginnt schon bei 300° zu dissoziieren:

$$FeS_2 = FeS + S.$$

In indifferenter Atmosphäre ist es so möglich, schon bei 700 bis 800° alles FeS_2 in FeS und elementaren Schwefel überzuführen.

An der Luft erhitzt beginnt Oxydation bei 250° zu FeO und Fe_2O_3:

$$2\,FeS_2 + 5\,O_2 = 2\,FeO + 4\,SO_2,$$
$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2.$$

6b) Eisensulfid, Schwefeleisen, FeS.

In der Natur als Magnetkies, Pyrrhotin, vorkommend. Farbe natürlich: gelblich, metallglänzend; künstlich erzeugt: schwarz.

Neben Cu_2S wichtigster Bestandteil des Steines!

Schmelzp. 1170 bis 1171°. Spez. Wärme: 0,136. Dissoziiert bei höheren Temperaturen (Beginn 1220 bis 1250°), das gebildete Fe löst sich in überschüssigem FeS (vgl. Fig. 76, S. 172).

An der Luft erhitzt findet von 250° an Oxydation statt:

$$2\,FeS + 3\,O_2 = 2\,FeO + 2\,SO_2 \quad \text{und}$$
$$4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

FeO entsteht mehr bei niedrigen, Fe_2O_3 bei höheren Temperaturen. Gleichzeitig setzt Bildung von $FeSO_4$ ein, wohl in der Hauptsache infolge Einwirkung von SO_3 (aus SO_2 in Berührung mit Fe_2O_3 entstanden) auf FeO, aber auch durch Reaktion von SO_2 mit FeS nach der Gleichung:

$$FeS + 2\,SO_2 = FeSO_4 + 2\,S.$$

Bei Anwesenheit von SiO_2 entstehen nur FeO bzw. FeO-Silicate, falls deren Bildungstemperatur erreicht wird.

6c) Eisensulfat, Eisenvitriol, $FeSO_4$.

Wasserhaltig: grünes Salz, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$; wasserfrei: weiß. Entsteht ungefähr gleichzeitig mit dem Beginn der Abröstung von FeS. Beginn der Dissoziation zwischen 400 und 500°, SO_3-Druck erreicht 1 at bei ca. 665°. Ähnlich wie bei der Zersetzung des $CuSO_4$ erscheint es noch zweifelhaft, ob dabei zunächst basisches Sulfat entsteht, das erst bei weiterer Erhitzung unter weiterer SO_3-Abgabe in FeO bzw. Fe_2O_3 übergeht, oder ob dieser Vorgang in einer Stufe erfolgt. Neben SO_3 entsteht dabei SO_2 infolge Dissoziation von SO_3 oberhalb 500°, vielleicht auch nach der Gleichung:

$$2\,FeO + SO_3 = Fe_2O_3 + SO_2.$$

Infolge der niedrigen Zersetzungstemperatur unter Abgabe von SO_3 ist $FeSO_4$ ein wichtiges Sulfatisierungsmittel für Cu und andere Metalle (z. B. Ag). Außerdem vermag es mit deren Oxyden direkt zu reagieren (vgl. 3a, S. 173).

Neben dem Sulfat des zweiwertigen Eisens entsteht, wenn auch in untergeordnetem Maße, bei der Röstung braunes Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Es spielt bei den nassen Verfahren eine bedeutende Rolle infolge seines Lösungsvermögens für met. Cu und Cu_2S.

Beide Salze sind leicht in Wasser löslich, doch tritt, vor allem bei Ferrisulfat, bald Hydrolyse unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze ein.

6d) Eisenoxyd, Fe_2O_3.

In der Natur als Hämatit, roter Glaskopf usw. vorkommend, auch wasserhaltig bzw. als Hydroxyd (Roteisenstein). Farbe braunrot. Schmelzp. 1565°. Verhalten in der Hitze ähnlich dem des CuO: Dissoziiert zum Teil in FeO und O_2; bildet mit FeO ein Ferroferrit, Fe_3O_4 (in der Natur als Magnetit vorkommend), mit dem Schmelzp. 1527°.

Fe_2O_3 ist das wichtigste Oxydationsprodukt eisenhaltiger Materialien; es wirkt besonders infolge seiner Fähigkeit, SO_2 als Kontaktsubstanz zu SO_3 zu oxydieren, stark sulfatisierend und, da SO_3 selbst ein wichtiger Sauerstoffüberträger ist, auch stark oxydierend auf andere Sulfide; d. h. es befördert die Röstwirkung in außerordentlichem Maße und wirkt so günstig. Das Maximum der Wirksamkeit als Katalysator (ca. 70%) liegt bei 625°; eine Beimengung von CuO oder $CuSO_4$ vermindert diese Wirkung.

Wirkt in der Hitze als ziemlich starke Säure und bildet daher keine Silicate (wohl ist es in solchen zum Teil löslich!); dafür vermag es mit Basen Verbindungen einzugehen, die „Ferrite". In den hier in Betracht kommenden Systemen kommen zum Teil recht niedrige Schmelzpunkte vor, so in dem mit PbO ein solcher von 950°, mit ZnO von 730 bis 750° usw.

6e) Eisenoxydul, FeO.

In der Natur wasserfrei als brauner Glaskopf, das Hydroxyd als Brauneisenstein, Raseneisenerz usw. vorkommend. Schmelzp. 1380°. Oxydiert, an der Luft erhitzt, zu Fe_2O_3, bei Luftabschluß findet bei sehr hoher Temperatur Dissoziation zu Fe und Fe_3O_4 statt:

$$4\,FeO = Fe + Fe_3O_4.$$

Infolge der leichten Oxydierbarkeit tritt FeO als Bestandteil der Röstprodukte stark in den Hintergrund. Dagegen ist es einer der wichtigsten Schlackenbildner, da es mit SiO_2 relativ leichtschmelzige Silicate (bzw. Eutektika) zu bilden vermag ($FeO \cdot SiO_2$, Schmelzp. 1110°; $2\,FeO \cdot SiO_2$, Schmelzp. 1270°), deren Bildungstemperaturen noch tiefer liegen. Findet die Erzeugung von FeO daher bei diesen Temperaturen statt, so oxydiert es nicht weiter, sondern geht sogleich mit SiO_2 eine Verbindung ein. Andernfalls muß man zum Zwecke der Verschlackung bereits gebildetes Fe_2O_3 (oder Fe_3O_4) reduzieren, was durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel, CO, Sulfide, aber auch met. Fe, leicht erfolgt. Durch CaO wird FeO aus der Verbindung mit SiO_2 verdrängt (Bildung einer Eisensau aus kalkreicher Schlacke), andererseits vermag FeO ZnO aus der Schlacke zu verdrängen.

7. Andere wichtige Bestandteile der Gangart.

7a) Calciumcarbonat, $CaCO_3$.

In der Natur als Kalkspat vorkommend. Farbe weiß. Dissoziiert bei ca. 910°:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

7b) Ätzkalk, CaO.

Dissoziationsprodukt des $CaCO_3$, Schmelzp. 2572°. Besitzt große Verwandtschaft zu SO_3, mit dem es $CaSO_4$ bildet, und verhindert daher die Bildung von Sulfaten anderer Metalle beim Rösten, vermag außerdem bereits gebildete Sulfate wieder zu zerlegen.

CaO ist einer der wichtigsten Schlackenbildner; die Silicate sind schwerer schmelzbar als solche von FeO, doch leichter als die des MgO oder ZnO. Mit Fe_2O_3 entstehen bereits von 600° ab Ferrite, doch scheint deren Bildung durch freie SiO_2 verhindert zu werden. Infolge des verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes besonders der basischen CaO-Verbindungen dient CaO (bzw. $CaCO_3$) als häufiger Zusatz bei der Röstung zur Vermeidung des Zusammensinterns des Röstproduktes.

7c) Calciumsulfat, $CaSO_4$.

In der Natur als wasserhaltiger Gips, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, oder als wasserfreier Anhydrit vorkommend. Farbe weiß.

Schmelzp. 1450°. Dissoziiert von 800° ab schwach nach der Gleichung:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons CaO + SO_3;$$

der SO_3-Druck erreicht bei 1375° 1 at. Wird durch SiO_2 bei über 1000°, durch Fe_2O_3 bei 1100° zerlegt unter Bildung von Silicat bzw. Ferrit und SO_3. Bei Anwesenheit von Metallsulfiden findet Zerlegung durch SiO_2 schon bei Temperaturen unterhalb 800° statt:

$$CaSO_4 + MeS + SiO_2 + O_2 = CaO \cdot SiO_2 + MeO + 2\,SO_2.$$

Hierdurch und zum Teil auch durch die oxydierende Wirkung des bei der Zersetzung durch SiO_2 allein frei werdenden SO_3 erklärt sich zur Genüge die die Röstung befördernde Wirkung eines Kalkzusatzes bei der Sinterröstung (s. S. 207).

In stark reduzierender Atmosphäre erfolgt von ca. 500° ab Reduktion von $CaSO_4$ zu dem hygroskopischen CaS, welches jedoch in der Hauptsache seinen Schwefelgehalt an Cu abgibt. CaS-haltige Produkte (Stein, Schlacke) zerfallen an der Luft sehr rasch zu feinem Pulver, kommen jedoch bei der Verhüttung des Kupfers aus dem angegebenen Grunde kaum vor. Oberhalb 900° bildet sich neben CaS CaO, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist.

7d) Magnesiumverbindungen.

Sie sind ganz analog den Calciumverbindungen zusammengesetzt und kommen auch häufig (z. B. Dolomit) mit diesen zusammen vor. Auch ihre Eigenschaften unterscheiden sich nur wenig voneinander; doch sind die Mg-Verbindungen fast durchweg schwerer schmelzbar, so vor allem die Silicate, weshalb man sie als Schlackenbildner fürchtet.

Dissoziationstemperatur des $MgCO_3$ 570 bis 600° (für natürliches $MgCO_3$ wird 481 bis 484° angegeben); des Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) 730°; des $MgSO_4$ 1150°; Schmelzp. des MgO 2800°; des $MgSO_4$ 1155°.

7e) Tonerde, Al_2O_3

In der Natur meist als Feldspat, $Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ (Ca, Mg, Fe, K_2, Na_2)O oder in Form anderer Silicate, wie des Andalusit oder Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, und deren wasserhaltiger Zersetzungsprodukte, des Tones ($2\,Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O$), vorkommend. Abgesehen von der Vertreibung des Wassers bleiben diese Verbindungen beim Rösten vollkommen unverändert.

Schmelzp. des Al_2O_3 2020°.

Beim Verschmelzen geht Tonerdesilicat wohl in der Hauptsache als Mullit ($3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) in die Schlacke; es wird dabei also meist SiO_2 frei. Freies Al_2O_3 kann entweder als schwache Säure oder als schwache Base auftreten; als Base wird es durch stärkere Basen (CaO, FeO usw.) verdrängt und wirkt dann einem Überschuß von diesen gegenüber als Säure unter Bildung eines Aluminates; als Säure wird es durch stärkere Säuren (SiO_2, Fe_2O_3) verdrängt und wirkt einem Überschuß von diesen gegenüber dann als Base. Eine Regel hierfür konnte jedoch bis jetzt nicht aufgestellt werden. Infolge des hohen Schmelzpunktes der in Betracht kommenden Verbindungen kann es in größerer Menge, vor allem bei Anwesenheit von ZnO, gefährlich werden. In normal zusammengesetzten Kupferschlacken spielt es kaum eine Rolle und ist daher im allgemeinen zu vernachlässigen. Vielleicht wird die durch andere Basen und Säuren verdrängte Al_2O_3 von den so gebildeten Schlacken gelöst, verhält sich also chemisch indifferent.

7f) Kieselsäure, SiO_2.

In der Natur als Quarz in freiem Zustande oder gebunden als Silicat vorkommend.

Schmelzp. 1710°. Bleibt beim Erhitzen chemisch vollkommen unverändert. In freiem Zustande weitaus wichtigster Schlackenbildner, in der Hitze die stärkste, uns zur Verfügung stehende Säure, vermag daher alle anderen hier in Betracht kommenden Säuren (SO_3, Fe_2O_3) aus ihren Verbindungen zu verdrängen unter gleichzeitiger Bildung von Silicaten mit den freigemachten Basen.

Die Silicatschlacken sind im allgemeinen komplexe Lösungen und Gemenge von verschiedenen Silicaten, von Verbindungen solcher untereinander und von überschüssiger SiO_2, Al_2O_3 usw. mit im allgemeinen um so niedrigerem Schmelzpunkt, je mehr Komponenten sie enthalten; daneben wird der Schmelzpunkt durch die Silizierungsstufe und die darin enthaltenen Basen bestimmt.

Bei rascher Abkühlung bilden sie sog. Gläser, d. h. sie zeigen infolge starker Unterkühlungserscheinungen keinen wohldefinierten Erstarrungspunkt und sind dann stets durchscheinend, in dünner Schicht auch wohl durchsichtig. Bei sehr langsamer Abkühlung „versteinen" sie, d. h. es scheiden sich aus den instabilen unterkühlten Lösungen die einzelnen Komponenten in stabiler, kristalliner Form aus, das Glas geht in eine basaltartige Masse von bedeutend höherer Zähigkeit und Bruchfestigkeit über.

Die die Kupferschlacken bildenden Bestandteile sind in der Hauptsache FeO- und CaO-Silicate, und zwar je nach der bei ihrer Bildung herrschenden Temperatur und dem Verhältnis Basen zu SiO_2 als Singulo- oder Bisilicate. Daneben spielen auch noch andere Basen, wie ZnO, MgO, MnO, Al_2O_3 usw. eine unter Umständen nicht unerhebliche Rolle. Man nimmt heute an, daß die alkalischen Erden, CaO und MgO, bei den normalen Ofentemperaturen stets Bisilicate, die Schwermetallbasen, soweit überhaupt Silicate entstehen, in Schlacken von mittlerer Azidität Singulosilicate bilden. Infolge der Mannigfaltigkeit der schlackenbildenden Bestandteile und der Fähigkeit der Silicate, Doppel- und Mehrfachsilicate zu bilden, ist es sehr schwierig, wohldefinierte Verbindungen festzustellen; trotzdem sind wahrscheinlich nur solche[1]) vorhanden, und die vielen Silizierungsstufen, mit denen man früher rechnete, existieren nicht.

Näheres über die Rolle der einzelnen Schlackenbestandteile und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Schlacke bei der Kupferverhüttung vgl. Abs. „Schachtofenbetrieb".

Die spez. Wärme der Schlacken kann mit ungefähr 0,17, die latente Schmelzwärme mit ca. 50 Kal./kg angenommen werden.

Die Arbeitsmethoden.

Wie wir bereits oben (S. 166) hörten, ist der trockene Weg grundsätzlich auf Aufbereitungsprodukte und reiche Erze anzuwenden. Er bezweckt die Herstellung eines Schwarzkupfers, das möglichst den gesamten Kupfer- und Edelmetallinhalt des Erzes enthält, während die Gangart (zu der hier auch die Eisen-Verbindungen gehören) in Gestalt einer möglichst kupferarmen Schlacke abzuscheiden ist. Der nächstliegende Weg wäre ein Totrösten des Erzes mit anschließendem reduzierendem Verschmelzen der gebildeten Kupfer-Sauerstoff-verbindungen, also die Anwendung der „Röstreduktionsarbeit"; daneben käme noch die „Röstreaktionsarbeit" in Betracht, d. h. ein teilweises Abrösten mit anschließendem Verschmelzen des Röstgutes, wobei als Reduktionsmittel für die Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen der Schwefelgehalt noch vorhandener Schwefelverbindungen wirkt, z. B. nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2;$$

natürlich ließe sich derselbe Zweck durch Verschmelzen von totgeröstetem, also praktisch schwefelfreiem, Erz mit Roherz erreichen.

[1]) bzw. deren Eutektika.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß es im allgemeinen nicht zweckmäßig ist, sofort auf metallisches Kupfer hinzuarbeiten, da es unmöglich ist, neben solchem eine Schlacke von wirtschaftlich befriedigend niedrigem Kupfergehalt zu erzeugen. Hinzu kommt der auch bei guter Aufbereitung immer noch recht geringe Kupfergehalt der Erze. Der Erfolg wäre die Erzeugung einer großen Menge reicher Schlacke und damit ein unverhältnismäßig hoher Verlust an verschlacktem Kupfer bzw. eine sehr kostspielige Repetition (Wiederverschmelzung) der erzeugten Schlacken.

Bei Verarbeitung von einem Erz mit 15% Cu erhalte man beispielsweise 60% des Erzgewichtes an Schlacke mit 0,6% Cu = 0,36 kg verschlacktes Cu auf 15 kg Cu im Vorlauf = 2,4% Kupferverlust; dieser steigt für ein Erz mit 8% Cu auf 4,5% und bei einer Schlackenmenge von 80% des Erzes auf 6%.

Man hilft sich daher in der Weise, daß man zunächst ein Konzentrationsschmelzen durchführt, bei dem noch nicht metallisches Kupfer, sondern ein an Kupfer angereichertes Cu—S-Produkt, sog. „Stein" (engl. matte), erzeugt wird unter gleichzeitiger Abscheidung der Hauptmenge der Gangart in Form einer armen absetzbaren Schlacke mit ca. 0,3% Cu. Solange nämlich dem Kupfer beim Schmelzen noch mindestens so viel Schwefel zur Verfügung steht, als zur Bildung von Cu_2S erforderlich ist, findet dessen Verschlackung nur in äußerst geringem Maße statt. Dies erklärt sich aus der großen Verwandtschaft des Cu zum S, welche die aller hier in Betracht kommenden Metalle (mit Ausnahme des Mn) übertrifft und zur Folge hat, daß das Kupfer, gleichgültig in welcher Verbindungsform vorhanden, stets in erster Linie den Schwefel an sich reißt.

In dem oben angeführten Beispiel würde dann der prozentuale Kupferverlust in der Schlacke nur etwa die Hälfte betragen und da der erzeugte Stein aus noch zu erläuternden Gründen stets noch nicht unerhebliche Mengen an Eisen enthält, die fallende Schlackenmenge also geringer ist, tatsächlich noch weniger.

Man hat so allerdings noch kein metallisches Kupfer erzeugt; indessen schadet es nicht allzuviel, wenn die bei der Weiterverarbeitung des Steines fallende Schlacke reich ist, da ihre Menge relativ gering sein wird und die durch ihre Repetition zum Zwecke der Entarmung aufzuwendenden Kosten in keinem Verhältnis zu dem Wert des Plus an gewonnenem Metall stehen.

Natürlich gibt es eine kalkulatorisch genau feststellbare obere Grenze des Kupfergehaltes im Erz, bei der die Kosten für die Weiterverarbeitung des Steines und der dabei fallenden Schlacke den Metallgewinn ausgleichen; indessen sind so reiche Erze oder Aufbereitungsprodukte nicht häufig und werden ihrer geringen Menge wegen kaum je für sich verarbeitet werden.

Die Methode der Herstellung von an Kupfer angereichertem Stein (Kupferstein), beruht ebenfalls auf der großen Affinität dieses Metalles zu Schwefel: Entfernt man den Schwefelinhalt des Erzes (durch Rösten) so weit, daß er gerade noch der zur Bildung von Cu_2S erforderlichen Menge entspricht, so erhält man beim anschließenden Verschmelzen einen Stein, der das gesamte Kupfer[1]) als Sulfür enthält. Ist die Schwefelmenge im Röstgut größer, so enthält der Stein auch noch Eisen (als FeS), welches nächst

[1]) Abgesehen natürlich von der Menge, welche in die Schlacke geht.

dem Kupfer die größte Affinität zum Schwefel besitzt; ist sie geringer, so wird Kupfer als Metall ausgeschieden bzw. verschlackt. Um eine solche Verschlackung sicher zu vermeiden, läßt man stets noch so viel Schwefel im Röstgut (oder gibt, was auf dasselbe hinausläuft, beim Verschmelzen noch so viel Schwefel in Form von Roherz zu), daß er auch noch zur Bindung eines Teiles des in den Sulfiderzen ja stets vorhandenen Eisens ausreicht. Der so erzeugte Kupferstein enthält also neben Cu_2S auch noch FeS in mehr oder weniger großer Menge. Der Rest des Eisens geht dann beim Verschmelzen als Eisen-Sauerstoff-Verbindung (FeO) in die Schlacke und kann auf diese Weise leicht vom Kupfer getrennt werden.

Die „Steinarbeit" zerfällt also normalerweise in die Röstarbeit und in die Schmelzarbeit, die beide auch nebeneinander oder gleichzeitig in demselben Apparat ausgeführt werden können (Pyritschmelzen, halbpyritisches Schmelzen, Knudsenprozeß, s. d.).

In ganz seltenen Fällen (z. B. Mansfelder Kupferschiefer) ist das Verhältnis Schwefel: Kupfer im Roherz schon derart, daß es genügt, die vorhandenen Sulfide ohne vorhergehende Abröstung einfach auszuschmelzen, um einen ausreichend konzentrierten Stein zu gewinnen.

Die Weiterverarbeitung des Kupfersteines auf metallisches Kupfer kann nach zwei verschiedenen Grundsätzen erfolgen: Durch einen Röstreduktionsprozeß (Totrösten mit anschließendem Reduzieren der gebildeten Kupferoxyde: „Deutsche Arbeit") oder durch einen Röstreaktionsprozeß (teilweises Abrösten und anschließende Reaktion mit unveränderten Sulfiden: „Englische Arbeit"; oder gleichzeitiges Rösten und Reaktionsschmelzen: „Verblasen" oder „Bessemern"). In allen diesen Fällen muß eine auf demselben Prinzip wie die Anreicherung des Kupfers im Stein beruhende Abscheidung noch vorhandenen Eisens durch dessen Oxydation und Verschlackung vorhergehen. Von den genannten Verfahren ist das Verblasen im Konverter oder Bessemern am wichtigsten und heute fast ausschließlich angewandt.

Die „Schwarzkupferarbeit" zerfällt also wie die Steinarbeit in eine Röst- und eine Schmelzarbeit, die beide auch gleichzeitig nebeneinander ausgeführt werden können (Bessemern).

A. Die Steinarbeit.

I. Die Röstarbeit (engl. roasting).

Über die Vorgänge bei der Röstung der einzelnen Bestandteile eines Kupfererzes vgl. „Chemische Grundlagen" S. 168 bis 175. Bei der komplexen Natur der meisten Erze ist es stets eine größere Anzahl von Reaktionen, die beim Erhitzen an der Luft nebeneinander verlaufen bzw. sich teilweise überdecken und gegenseitig beeinflussen. Allen gemeinsam ist jedoch die Tatsache, daß es sich — abgesehen von den Dissoziationsvorgängen und gewissen Reaktionen bei der Sinterröstung — bei den eigentlichen Oxydationsvorgängen um Reaktionen zwischen festen Körpern (den Sulfiden) und einem Gas (dem Sauerstoff der Luft) handelt. Dabei besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen der Röstung von Erz und der von Stein nicht.

Sehen wir von der sekundären Bildung von Sulfaten und deren Wiederzersetzung zunächst ab, so ist der Röstvorgang ein exothermer Oxydationsprozeß, der an der Berührungsfläche der Sulfide mit der Luft stattfindet. Je größer die Oberfläche der Beschickungsteilchen ist, d. h. je größer der Verteilungsgrad, um so vollständiger und rascher erfolgt diese Reaktion bei gleichzeitig ungehindertem Luftzutritt. Hieraus ergibt sich die Forderung weitgehender Zerkleinerung und der Schaffung günstiger Berührungsverhältnisse sowie der Vermeidung des Schmelzens der Beschickung. Umgekehrt kann man sagen: je gröber das Korn, je behinderter der Luftzutritt, um so länger ist die Röstdauer bzw. um so schlechter ist bei gleicher Zeitdauer die Entschwefelung. Allerdings soll der Zerkleinerungsgrad nicht übermäßig weit getrieben werden, da sonst zu starke Staubbildung und bei manchen Ofenkonstruktionen Festbacken eintritt; dabei ist natürlich neben der Schaffung der erforderlichen Oberfläche auch für genügende Aufschließung etwa in Gangart eingeschlossener Sulfide zu sorgen.

Aus dem Umstand, daß es sich bei der Röstung um einen exothermen Prozeß handelt, ergibt sich ferner die Tatsache, daß es genügt, die Beschickung bis zum lebhaften Einsetzen des Prozesses[1]) zu erhitzen (die Temperatur des Oxydationsbeginnes genügt meistens nicht). Verläuft er rasch genug und sorgt man dafür, daß keine unnötige Abkühlung eintritt, so genügt bei ausreichender Luftzufuhr die frei werdende Wärmemenge, um die Entzündungstemperatur auch bei geringem Anfangsschwefelgehalt (untere Grenze ca. 8%) bzw. auch dann aufrechtzuerhalten, wenn der Schwefelgehalt gegen Ende des Prozesses stark abgenommen hat. Je geringer der Gehalt an Schwefel, um so rascher muß die Reaktion verlaufen, damit die erzeugte Wärmemenge bis zu Ende vorhält, d. h. um so ungehinderter muß die Luftzufuhr erfolgen, um so weiter gehend muß zerkleinert werden; und umgekehrt, je grobkörniger das Gut, je stärker der Luftzutritt behindert ist, um so höher muß der anfängliche Schwefelgehalt sein, will man den Prozeß ohne besondere Wärmezufuhr durchführen, bzw. um so rascher kommt er bei geringem Schwefelgehalt zum Stillstand, um so schlechter ist die Abröstung. — Unnötige Abkühlung kann erfolgen durch Ableitung der erzeugten Wärmemenge durch das Ofenmaterial (dieses muß daher die Wärme möglichst schlecht leiten), durch zu großen Überschuß an Verbrennungsluft (Vermeidung unnötig starken Zuges) und unter Umständen durch kalte Verbrennungsluft; diese braucht jedoch infolge der niedrigen Entzündungstemperatur des fast stets vorhandenen FeS_2 beim Abrösten von Kupfererzen im allgemeinen nicht vorgewärmt zu werden. Ferner wirkt in diesem Zusammenhang ein Feuchtigkeitsgehalt des Röstgutes und ein solcher von Carbonaten (Kalkstein) ungünstig, da zur Verdampfung des H_2O und Verjagung der CO_2 Wärme aufgewandt werden muß.

Da die Reaktion der Sulfidabröstung exotherm ist, könnte man ferner annehmen, sie werde bei Temperatursteigerung die Tendenz haben, in umgekehrter Richtung zu verlaufen, desgleichen bei Zunahme der SO_2-Konzentration der Röstgase über eine gewisse Grenze hinaus. Eine Umkehrung der allgemeinen Röstgleichung $2\,MeS + 3\,O_2 = 2\,MeO + 2\,SO_2$ ist indessen bis jetzt nicht be-

[1]) Die „Entzündungstemperatur".

obachtet worden[1]), d. h. es findet eine solche anscheinend erst bei so hohen Temperaturen statt, daß sie hier vernachlässigt werden kann. Es ist aus diesem Grunde also nicht notwendig, auf die Innehaltung niedriger Temperatur zu achten, vielmehr muß zum Zwecke der Totröstung mindestens die Zersetzungstemperatur des $CuSO_4$ (825°) erreicht werden. Trotzdem ist natürlich eine unnötige Steigerung darüber hinaus nicht erwünscht, und zwar nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen, sondern auch, um ein Schmelzen der Beschickung zu vermeiden, sei es, daß ein solches infolge Erreichens des Schmelzpunktes der Beschickung, sei es infolge Bildung leicht schmelzender Verbindungen (z. B. Silicate) eintritt. Übermäßige Steigerung der SO_2-Konzentration (auf über 8 Vol. %) verbunden mit zu langsamem Abtransport der Röstgase, kann allerdings, wie jede Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre, zu einer abnormen Verzögerung des Röstprozesses führen, zumal bei starker SO_3-Bildung unter dem Einfluß von Kontaktsubstanzen (Fe_2O_3), da diese günstige Bedingungen für die Bildung von Sulfaten schafft, deren Zersetzung außerdem Wärme absorbiert. In diesem Zusammenhang ist die Innehaltung einer hohen Rösttemperatur erwünscht, da die Dissoziation von SO_3 oberhalb 500° rasch ansteigt und so Sulfatbildung weitgehend vermieden werden kann.

Aus dem Gesagten ergeben sich folgende Forderungen für eine rasche und wirtschaftlich günstige Durchführung der oxydierenden Röstung.

1. Weitgehende Zerkleinerung der Beschickung, und zwar im allgemeinen um so weiter gehend, je schwefelärmer das Erz und je kupferärmer es ist, d. h. je mehr es aufgeschlossen werden muß. Der Zerkleinerungsgrad wird begrenzt: a) durch wirtschaftliche Erwägungen, da die Zerkleinerungskosten proportional der erzeugten Oberflächengröße wachsen; b) durch die zunehmende Verstäubungsgefahr; c) durch die Gefahr des Schmelzens der Beschickung infolge zu plötzlicher Oxydation und damit zu hoher Temperatursteigerung.

2. Intensive Zuführung der Oxydationsluft. Diese wird erreicht entweder a) durch flaches Ausbreiten der Beschickung im Ofen und ständigen Transport der unteren Teilchen an die Oberfläche unter gleichzeitigem Darüberleiten von Oxydationsluft (Fortschaufler, mechanische Röstöfen, Trommelöfen); oder b) durch (freies oder behindertes) Herabfallenlassen der Beschickung entgegen einem Strom von Oxydationsluft (Röstschachtöfen für Feinerz, Schüttöfen); oder c) durch Hindurchpressen oder -saugen der Oxydationsluft durch die ruhende Erzschicht (Sinterröstung).

3. Innehaltung einer Temperatur von mindestens 825° unter gleichzeitiger Vermeidung unnötiger Temperatursteigerung; wie hoch man gehen darf, hängt im wesentlichen von der Natur des Erzes und von dessen Verunreinigungen ab. So muß z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit von nennenswerten Mengen an Pb und SiO_2 zunächst bei niedrigerer Temperatur abgeröstet und darf erst nach Entfernung des Sulfidschwefels die zur Zerlegung der Sulfate erforderliche Temperatur erreicht werden.

[1]) Neuere Beobachtungen, nach denen eine solche Umkehrung bereits bei sehr niedrigen Temperaturen (75 bis 310°) erfolgen soll, erscheinen so unwahrscheinlich daß sie zunächst noch der Nachprüfung bedürfen.

4. Vermeidung eines übermäßigen Überschusses an Oxydationsluft sowie eines 8 Vol. % übersteigenden SO_2-Gehaltes der Röstgase.

5. Flotter Abtransport der erzeugten Röstgase.

Beide Forderungen sind häufig schwer gleichzeitig zu erfüllen, nämlich dann, wenn die Oxydationsluft durch den im Ofen herrschenden Unterdruck angesaugt wird.

6. Vortrocknung der Beschickung.

7. Die Röstung soll nach Möglichkeit kontinuierlich sein.

Arsen und Antimon wirken stets schädlich und unangenehm, da bei der Abröstung neben flüchtigem Trioxyd (As_2O_3 und Sb_2O_3) auch die nicht flüchtigen höheren Oxydationsstufen (As_2O_5 und Sb_2O_5, Sb_2O_4) entstehen, die beim nachfolgenden Verschmelzen zur Bildung von Arseniden, Speisen, führen.

Die Vorgänge bei der Abröstung stückigen Materials.

Obgleich der Röstprozeß auf eine Reaktion zwischen Gas und festem Material zurückzuführen ist, kann bei sehr eisen-schwefelreichen Erzen und Stein auf eine Zerkleinerung bis zu einem gewissen Grade verzichtet werden; allerdings muß man dafür eine verlängerte Röstdauer bzw. eine ungenügende Röstung in Kauf nehmen. Die zunächst verblüffende Erscheinung beruht auf der porösen Beschaffenheit des erzeugten Fe_2O_3, auf der Bildung von SO_3 aus SO_2 in Anwesenheit von Fe_2O_3 als Kontaktsubstanz und auf der oxydierenden Wirkung von SO_3 auf FeS:

$$FeS + 4\,SO_3 = FeSO_4 + 4\,SO_2$$
$$2\,FeS + 7\,SO_3 = Fe_2O_3 + 9\,SO_2.$$

Zu Beginn verläuft die Abröstung zunächst an der Oberfläche des Stückes normal unter Bildung von Fe_2O_3 und CuO, das jedoch durch abdestillierenden Schwefel (aus FeS_2) wieder geschwefelt werden kann. Damit ist nun die Röstung nicht beendet, es setzt die Einwirkung des entstandenen SO_3 auf die darunterliegende Fe—S-Komponente ein; die dabei entwickelte Wärmemenge genügt, die unveränderte Cu—S-Komponente[1]) zum Schmelzen zu bringen, und diese wandert kapillar durch die poröse Fe_2O_3-Hülle ins Innere des Stückes, wo sie sich mit noch unzersetzten Sulfiden vereinigt. Es findet so eine ständig zunehmende Anreicherung des Kupfergehaltes in einem von porösem, fast kupferfreiem Fe_2O_3 umgebenen Kern statt, der schließlich aus fast reinem Cu_2S besteht.

Zum Schluß kann sogar eine Bildung von CuO bzw. Cu_2O in der Randzone des Kernes erfolgen (nach der Gleichung

$$Cu_2S + 3\,SO_3 = Cu_2O + 4\,SO_2),$$

das dann mit unverändertem Cu_2S unter Bildung von met. Cu weiter reagieren kann. Wegen der dichten Beschaffenheit der Kupferoxyde ist allerdings ein tieferes Eindringen dieser Reaktionen nicht möglich.

---

[1]) Vielleicht auch ein hypothetisches sehr leichtschmelziges Eutektikum von Cu_2S und Cu_2SO_4.

Der hier beschriebene Vorgang findet im Grunde genommen bei jeder Abröstung Fe-S-haltigen stückförmigen Materials statt, doch kann natürlich die Wirkung der SO_3 durch von außen zugeführte Luft unterstützt werden. Je nach deren Menge wird man dann neben der Oxydation des Eisens auch eine solche des Kupfers erzielen, d. h. man wird eine mehr oder weniger mit CuO bzw. $CuSO_4$ durchsetzte Rinde erhalten; Anreicherung des Kernes an Cu erfolgt aber stets. Bei der früher angewandten „Kernröstung" wurde nun ganz besonders langsam und mit einem Minimum von Luftzufuhr gearbeitet, so daß tatsächlich eine sehr kupferarme Schale entstand, die dann nach Beendigung des Prozesses durch Handarbeit von dem den Kern bildenden Kupferstein abgetrennt werden konnte.

Es leuchtet ein, daß die Abröstung stückigen Gutes und noch mehr die eigentliche Kernröstung nur auf Material mit sehr geringer Beimengung fremder Bestandteile angewandt werden kann, und daß die Entschwefelung um so geringer ist, je mehr Gangart z. B. die Erze enthalten. Da außerdem die aufzuwendende Zeit sehr lang ist, so finden derartige Prozesse in modernen Kupferhüttenbetrieben, in denen es auf rasche Realisierung der Metallwerte und auf gute Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Platzes ankommt, kaum mehr Verwendung.

Der erforderliche Abröstungsgrad richtet sich natürlich nach dem gewünschten Verhältnis Cu:S. Da man meist aus den oben erläuterten Gründen (im Gegensatz z. B. zur Abröstung von Blei- oder Zinkerzen) nicht totröstet, sondern vielmehr noch einen gewissen Schwefelüberschuß über die zur Bindung von Cu als Cu_2S theoretisch erforderliche Menge im Röstgut lassen muß, so kann der Röstprozeß im allgemeinen zugunsten eines erhöhten Durchsatzes abgekürzt werden. Natürlich hat man es stets in der Hand, bei zu weitgehender Abröstung das richtige Verhältnis Cu:S beim nachfolgenden Verschmelzen des Röstgutes durch Zusatz nicht oder zu wenig abgerösteten Materials zu erreichen. Da ferner beim anschließenden Verschmelzen stets (auch im Schachtofen) noch ein gewisser Schwefelabbrand stattfindet, so muß auch dieser bei Ermittlung des im Röstgut noch zulässigen Schwefelgehaltes berücksichtigt werden.

Beispiel für die Berechnung des Abröstungsgrades.

Ein 5% Cu enthaltendes Erz soll auf einen Stein mit 40% Cu verarbeitet werden. — In dem Stein entsprechen 40 kg Cu (bezogen auf 100 kg Stein) rd. 10 kg S als Cu_2S. Vernachlässigt man die Verunreinigungen, was bei einer derart überschlägigen Berechnung zulässig ist, so besteht der Rest von 50 kg aus FeS entsprechend 32 kg Fe und 18 kg S. Auf 40 kg Cu im Stein kommen dann $10 + 18 = 28$ kg S. Auf 5 kg Cu im Erz kommen also $5 \times (28:40) = 3{,}5$ kg S, d. h. ohne Abbrand beim Verschmelzen und ohne Gewichtsveränderung beim Rösten müßte auf 3,5% S herab geröstet werden. Angenommen, der Abbrand beim Verschmelzen betrage noch 10% des Schwefels, d. h. von der hier vorgelaufenen Menge gehen nur 90% in den Stein, dann verhält sich die tatsächlich noch erforderliche S-Menge zu der berechneten wie 100:90. Bei einem gewichtsmäßigen Ausbringen an Röstgut von z. B. 80% des Vorlaufs an Erz findet eine prozentuale Anreicherung des Cu im Röstgut im Verhältnis 100:80 statt, und es muß daher auch ein entsprechend höherer S-Gehalt vorhanden

sein. Man erhält dann den gewünschten Schwefelgehalt im Röstgut nach der Gleichung:

$$X = 3{,}5\,\frac{100 \times 100}{90 \times 80} = 4{,}9\%,\ \text{rd. } 5\%\,.$$

Es hat natürlich keinen Sinn, eine solche Berechnung auf zehntel oder gar hundertstel Prozent durchzuführen, da eine derartige Genauigkeit im Betrieb doch nicht erreicht werden kann und die möglichen Fehler und Unsicherheiten bedeutend größer sind.

DIE RÖSTAPPARATE. (engl. calciners)

Im allgemeinen kann infolge des hohen Schwefelgehaltes der Kupfererze auf besondere Heizung — außer beim Anzünden — verzichtet werden; solche kommt, von Ausnahmefällen, die durch die Ofenkonstruktion bedingt sind, abgesehen, im allgemeinen nur dann in Betracht, wenn die Erze sehr S-arm sind oder bei Totröstung von Stein.

a) Rösten von stückförmigem Material (engl. lumps).

Hierher gehören die primitivsten Einrichtungen (Haufen, Stadel), die heute nur noch an wenigen Stellen der Erde angewandt werden; ferner die „Kiesbrenner" und „Kilns", das sind Schachtöfen, bei denen der Prozeß der Abröstung infolge ungehinderten Zutrittes der Luft von unten unter dem Einfluß des Zuges rascher erfolgt.

1. Haufen (engl. heaps).

Die Erze werden zu einem Haufen in Gestalt einer abgestumpften Pyramide mit natürlichem Böschungswinkel und manchmal sehr großer Grundfläche aufgeschichtet, die gröbsten Stücke kommen nach innen, nach außen werden sie allmählich kleiner. Untergrund vorher geglättet, Lehm oder Ton aufgestampft, um Verluste durch eingesickerte Laugen zu vermeiden. Unter das Erz kommt ein Röstbett aus Scheit- oder Abfallholz, mit dazwischen ausgeparten Kanälen, um die Entzündung des Haufens zu ermöglichen. Bei sehr langen Haufen werden auch in diesen selbst Kanäle aus Holzschwarten eingebaut. Zum Schluß, meistens erst nach der Entzündung, deckt man das Ganze mit dem bei der groben Zerkleinerung der Erze stets fallenden feinen Schliech ab; es ist so möglich, bis zu 10% der gesamten Erzmenge an Schliech mit zu verarbeiten. Da der Prozentsatz an Feinem bei mechanischer Zerkleinerung stets größer (ca. 17%) ist, so erfolgt diese besser von Hand.

Die Höhe des Haufens richtet sich nach dem Schwefelgehalt und der Stückgröße, von ihr ist mit die Röstdauer abhängig; im allgemeinen macht man sie um so geringer, je höher der Schwefelgehalt (z. B. 2,10 m bei 35 bis 40% S, Röstdauer ca. 75 Tage; 2,75 m bei 15% S, Röstdauer ca. 70 Tage).

Bei Abröstung unter freiem Himmel entstehen durch Auslaugen von gebildetem Vitriol leicht Verluste; in regenreichen Gegenden sind die Haufen daher meist besonders überdacht. Außerdem empfiehlt es sich, zur Anlage ein schwach geneigtes Gelände zu verwenden und oberhalb einen Abzugskanal für Tagewasser anzulegen.

Für die Arbeit geeignet sind Erze mit mindestens 15% S; bei niedrigerem S-Gehalt muß noch Abfallholz oder minderwertiger Brennstoff lagenweise in dem Haufen verteilt werden, auch bei nennenswerten Gehalten an As und Sb, um gebildete Arsenate und Antimonate wieder zu reduzieren. Bei sehr hohem Pyritgehalt bringt man in der Decke halbkugelige Vertiefungen (30 cm Durchmesser, 20 cm tief) an, in denen sich ein geringer Teil (ca. 1%) des abdestillierten Schwefels flüssig ansammelt, der ausgeschöpft werden kann.

Auch die zulässige Stückgröße des Erzes ist vom Schwefelgehalt abhängig (bei mindestens 25% S 7 bis 8 cm Seitenlänge, bei unter 25% S ca. 5 cm); sie muß für jede Erzsorte empirisch festgelegt werden.

Ausbringen an schmelzwürdigem Röstgut von relativer Oberflächengröße des Haufens abhängig, da die oberste Schicht stets schlecht abgeröstet ist; je größer also der Haufen, um so besser das Ausbringen (bis zu 90%); doch sind Haufen von mehr als 1000 t Inhalt (entsprechend einer Grundfläche 26 × 13 m) selten, da die Röstdauer bei steigender Größe zu lange wird. Will man dies vermeiden, so benutzt man die „V-Methode", d. h. man füllt nach einigen Wochen Brenndauer den V-förmigen Zwischenraum zwischen zwei nebeneinanderliegenden langen Haufen aus, so daß aus beiden ein großer Haufen entsteht.

Durchsatz: 25 bis 35 kg/qm/24 Stunden; Abröstung: auf 7,5 bis 15% S. Vorteile: Kosten für Arbeit und Brennstoff (zum Anzünden) sehr gering. Nachteile: Röstung dauert sehr lange, ist schwer zu kontrollieren, häufig unvollkommen; vor allem schädlich für die Nachbarschaft ist das ungehinderte Entweichen der Röstgase; Haufenröstung daher in den meisten Kulturstaaten verboten, nur noch in vegetationslosen Gegenden von Nordamerika, Mexiko, Australien, ferner im Kaukasus und vielleicht noch an manchen Orten von Norwegen und Ungarn in Benutzung. Ungeheurer Platzbedarf; bei einer Tagesleistung von 33 kg/qm bedarf man zur Abröstung von 100t Erz täglich einer Fläche von rd. 3000 qm, ohne die Zwischenräume zu berücksichtigen.

2. Stadel (engl. stalls).

Zur besseren Ausnutzung bzw. zur besseren Zusammenhaltung der Wärme und damit zur Abkürzung der Röstdauer umgab man die (kleinen) Haufen mit einer niedrigen Wand aus gewöhnlichem Mauerwerk. Die so geschaffenen „Stadel" besaßen meist gemauerte schräge Sohle, außerdem Luftöffnungen in der Stirnwand und waren, zu mehreren nebeneinander angeordnet, an einen gemeinsamen, mit einer Esse verbundenen Kanal angeschlossen. Eine besondere Verbesserung („Wellnersche Stadel") bestand in der Anbringung einer Rostfeuerung zum Anheizen. Die Erze konnten etwas S-ärmer sein als bei Haufenröstung. Größe zwecks guter Temperaturregulierung beschränkt, durch Anzahl ersetzt. Maße: 2,00 bis 3,25 m × 2,50 bis 3,75 m Grundfläche, Höhe 1,50 bis 1,80 m, Fassung: 20 bis 35 t.

Durchsatz: 50 bis 100 kg/qm/24 Stunden. Abröstung etwas besser als bei der Haufenröstung.

Vorteile: bessere Abröstung, größere Leistung je Quadratmeter Bodenfläche, geringere Belästigung der Nachbarschaft durch Röstgase. Möglichkeit der Verwendung minderwertigen Brennstoffes an Stelle von Holz.

Nachteile: dieselben wie bei Haufen, jedoch in vermindertem Maße; dafür Anlagekosten und Arbeitslöhne höher.

Heute wohl überall wieder abgeschafft.

3. Schachtöfen (engl. shaft furnaces).

Da es sich hier um vollkommen geschlossene, richtige Öfen handelt, besteht die Möglichkeit, die Röstgase ohne Belästigung der nächsten Umgebung abzuleiten, und da es nur sehr schwefelreiches Material ist, das hier verarbeitet wird, sind die Röstgase meist SO_2-reich genug zur Herstellung von Schwefelsäure. Aus diesem Grunde werden Kiesbrenner auch heute noch allgemein zur billigen Abröstung von Cu-haltigen Schwefelkiesen zum Zwecke der Schwefelsäuregewinnung, Kilns, wenn auch seltener, zur Ab-

röstung armer Steine und sehr S-reicher Kupfererze (am besten solcher mit 30 bis 50% S, 3 bis 8% Cu) verwandt.

Gänzlich ungeeignet sind solche Erze und Steine, die in der Hitze leicht zusammenbacken und große Klumpen bilden, welche nur mit sehr großer Mühe im Ofen zerkleinert und aus ihm entfernt werden können, z. B. Bleistein, viel Bleiglanz oder Kupferglanz enthaltende Erze; ferner solche Materialien, die, wie z. B. reiner Kupferkies, in der Hitze dekrepitieren und viel zu Verstopfungen führendes Feines liefern.

3a. Kiesbrenner (Fig. 78).

Niedriger Schacht von rechteckigem Querschnitt, meist drei zu einem Massiv mit gemeinsamem Abgaskanal vereinigt. Die Erzsäule ruht auf einem Rost aus

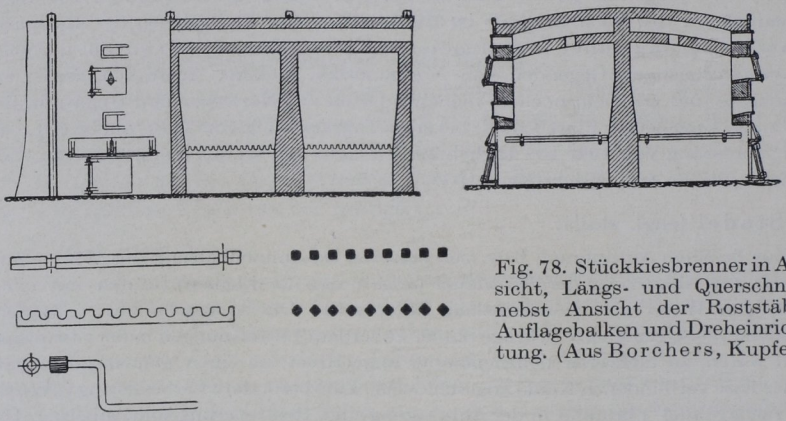


Fig. 78. Stückkiesbrenner in Ansicht, Längs- und Querschnitt nebst Ansicht der Roststäbe, Auflagebalken und Dreheinrichtung. (Aus Borchers, Kupfer.)

drehbaren Vierkantstäben, durch den die Oxydationsluft zutritt. Durch Drehen der während des Betriebes mit einer Kante nach unten gelagerten Roststäbe um 45° wird deren Zwischenraum so weit vergrößert, daß die Beschickung in darunter aufgestellte Wagen fallen kann. Beschickung erfolgt durch die Arbeitstüre; Luftzutritt durch regelbare Öffnungen in der Räumtüre.

Abmessungen: 1,20 bis 1,50 m × 1,35 bis 1,80 m Querschnitt i. L., 1,20 m Höhe über dem Rost. Beschickungshöhe: 0,40 bis 0,60 m. Zulässige Stückgröße: höchstens 3,5 cm, meist Bohnen- bis Walnußgröße; Erze sollen mindestens 40% S enthalten. Abröstung bei Cu-haltigen Pyriten auf 5 bis 6% S, kann bis 4% getrieben werden. Betrieb diskontinuierlich (Nachteil!), da Ofen vor Neubeschickung vollkommen entleert werden muß.

Durchsatz je Schacht: 175 bis 300 kg/qm/24 Std. Ein Schacht wird in 24 Std. 2- bis 3mal beschickt, das ganze Massiv in zyklischer Folge 6- bis 9mal. Gehalt der Röstgase an SO_2: 6 bis 8 Vol.%.

3b. Kilns (roasting kilns, Fig. 79).

Unterscheiden sich von den Kiesbrennern durch bedeutendere Höhe und kontinuierliche Arbeitsweise. Stets mehrere Schächte zu einer Batterie mit gemeinsamem Kanal für die Abgase vereinigt. Beschickung durch das Gewölbe;

an der Vorderwand befinden sich mehrere Arbeitstüren und regelbare Luftöffnungen für die Oxydationsluft. Am Boden ist kein Rost, sondern die Beschickung ruht auf einer zur Räumöffnung geneigten oder sattelförmig ausgebildeten, gemauerten Sohle, um ein gutes Abrutschen des fertigen Röstgutes in davor aufgestellte Wagen zu ermöglichen.

Abmessungen: 1,00 bis 1,50 m × 1,50 bis 2,50 m Querschnitt i. L., 2,80 bis 4,50 m Höhe. Infolge besserer Wärmeausnutzung (höherer Schacht!) kann S-Gehalt der Erze geringer (25 bis 40%) als bei Kiesbrennern sein.

Durchsatz: 500 bis 600 kg/qm/24 Std. Abröstung auf 6 bis 10% S. Gehalt der Röstgase an SO_2: 4 bis 5 Vol.%.

Sehr schwere Arbeit, vor allem mit leicht backendem Material, daher hohe Arbeitslöhne. Weniger auf Erze, mehr auf Stein angewandt. Heute fast allgemein durch modernere (Feinerz-) Öfen verdrängt.

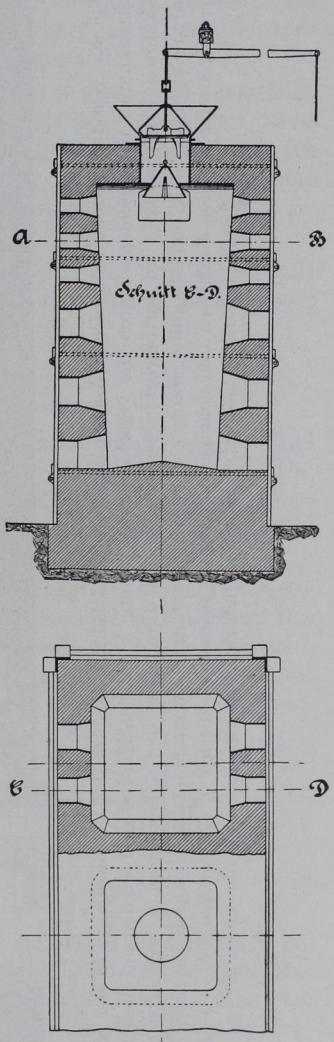


Fig. 79. Mansfelder Kiln in Grund- und Aufriß. (Aus Borchers, Kupfer.)

b) Rösten von feinem Material.

Hierher gehören die wichtigsten und verbreitetsten Rösteinrichtungen. Man unterscheidet:

I. Öfen und Apparate ohne getrennte Führung von Heiz- und Röstgasen (falls überhaupt Heizung erforderlich ist).

1. Krählöfen mit im wesentlichen horizontaler Fortbewegung (der Oxydationsluft und) des Gutes unter gleichzeitigem Umwenden durch die Anwendung von Röstschaufeln (von Hand bewegt) oder von „Krählen", die entweder selbst mechanisch bewegt werden bei feststehendem Herd oder feststehen bei bewegtem Herd. Einer oder mehrere Herde übereinander. Stets kontinuierlicher Betrieb. Heute fast allgemein angewandt.

2. Schachtöfen. Das Erz rieselt frei oder durch eingebaute Widerstände behindert senkrecht herab, so der im Gegenstrom aufsteigenden Oxydationsluft seine gesamte Oberfläche bietend. Meist keine besondere Heizung erforderlich. Stets kontinuierlicher Betrieb. Heute kaum mehr in Anwendung.

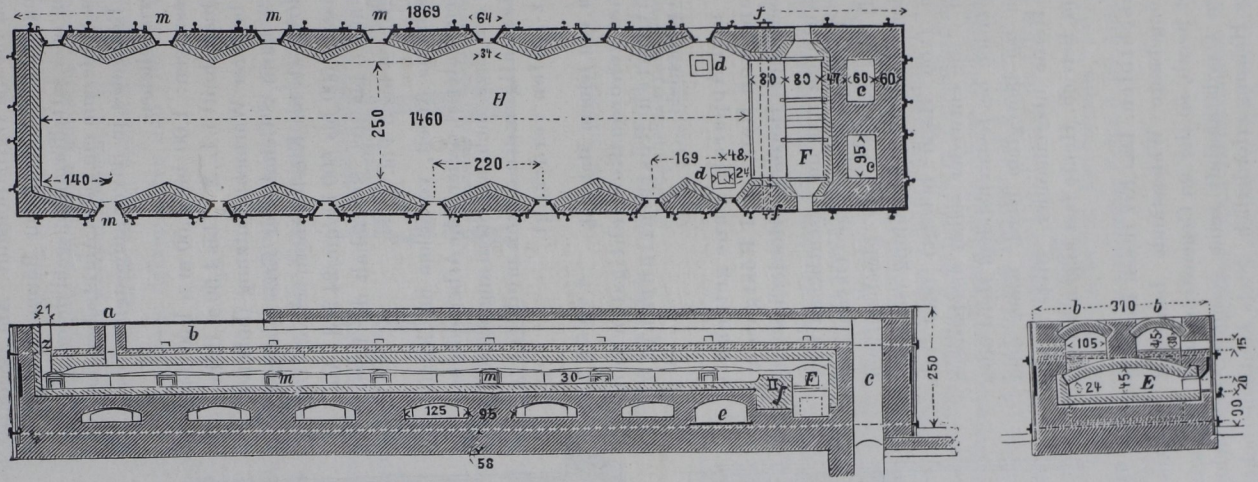


Fig. 80. Hand-Fortschauflungsofen. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Die auf der Gewölbeplatte in der Nähe des Fuchses getrockneten Erze gelangen durch die verschließbare Öffnung a auf den Herd H und werden auf diesem nach der luftgekühlten Feuerbrücke f zu fortbewegt; hier werden sie durch eine der Arbeitstüren m herausgeschafft oder fallen durch Öffnungen d in den Abkühlungsraum e. Die der Feuerung F entstammenden Heizgase streichen über den Herd, vereinigen sich mit den Röstgasen und gelangen mit diesen zusammen durch z in die Feuerzüge $b, b,$ so den Herdraum E auch von oben heizend, und schließlich durch die Kanäle c in die Esse.

3. Trommelöfen. Können als Kombination von 1. und 2. aufgefaßt werden: gegen die Horizontale schwach geneigter, runder, drehbarer Schacht (Trommel), meist mit besonderer Heizung; Umwenden und Fortbewegen des Gutes durch Drehung der Trommel bewirkt. Früher auch ganz horizontale Apparate mit diskontinuierlichem Betrieb angewandt.

4. Sinterapparate. Durch die unbewegte Erzschicht wird nach deren Entzündung die Oxydationsluft hindurchgedrückt oder -gesaugt. Meist keine besondere Heizung. Während bei allen übrigen Röstapparaten die Beschickung feinkörnig bleibt, erhält man hier ein poröses, gesintertes Produkt, das vor allem für die Weiterverarbeitung im Schachtofen geeignet ist.

II. Öfen und Apparate mit getrennter Führung von Heiz- und Röstgasen: Muffel- oder Gefäßöfen. In Kupferhütten kaum angewandt. Näheres darüber vgl. Kapitel „Zink" (Bd. II).

---

1. Krählöfen (reverberatory calciners).

Die verwirrende Vielheit der verschiedenen, zum Teil auch heute noch nebeneinander gebrauchten Konstruktionen wird erst verständlich, wenn man deren Entwicklung aus gewissen „Urtypen" historisch verfolgt. Für diese kann wieder als die gemeinsame Ausgangsform angesehen werden:

Der Hand-Fortschaufelungsofen (hand reverberatory calciner; Fig. 80). Flammofen mit rechteckigem Herd und stets mit besonderer Feuerung. Das Gut wird an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende durch eine verschließbare Öffnung im Gewölbe eingetragen, flach ausgebreitet und von Hand mit Hilfe von sog. Röstschaufeln (rabbles; Fig. 81) nach dem heißeren Ende trans-

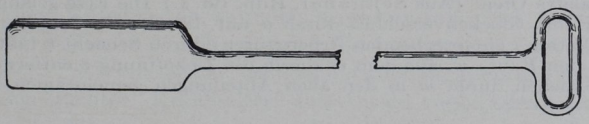


Fig. 81. Röstschaufel.

portiert, wobei gleichzeitig die tiefsten Schichten ständig an die Oberfläche gebracht werden. Diese Arbeitsweise erfordert viele Arbeitstüren an einer oder (falls von beiden Seiten gearbeitet wird) beiden Langseiten, durch welche auch der Austrag erfolgen kann. Die Herdbreite ist im Interesse einer guten Zugänglichkeit des Inhaltes (wie bei allen Flammöfen) beschränkt, meist 2,50 m, kann bis über 4,80 m (Bearbeitung von beiden Seiten) steigen. Die Herdlänge richtet sich nach dem Schwefelgehalt der Beschickung, d. h. je höher dieser, um so längere Zeit muß das Gut im Ofen verweilen, um so länger muß der Herd sein; man rechnet bis 25% S mit 19 bis 20 m, bis 20% S mit 15 m, bis 15% S mit 10 bis 12 m Herdlänge. Der dadurch bedingte gewaltige Platzbedarf kann dadurch vermindert werden, daß man den Herd in zwei (oder mehrere)

kürzere Herde unterteilt und diese übereinander anbringt. Man erreicht so gleichzeitig eine bessere Ausnutzung der Wärme, da die heißen Herdsohlen und -gewölbe die darunter und darüber befindlichen Herde mit heizen; außerdem besitzt der ganze Ofen eine geringere strahlende Oberfläche. Mit der Anzahl der Herde, d. h. mit der Höhe des Ofens wächst allerdings auch die Schwierigkeit der Bearbeitung von Hand, weshalb die Fortschaufler selten mehr als zwei Herde besitzen. Am Ende jedes Herdes fällt das Gut durch eine schlitzförmige Öffnung auf den nächsttieferen, wodurch Staubentwicklung unvermeidlich wird.

Der Durchsatz in 24 Stunden schwankt je nach dem Grad der Abröstung und dem ursprünglichen S-Gehalt zwischen 110 und 170 kg/qm und mehr. Brenn-

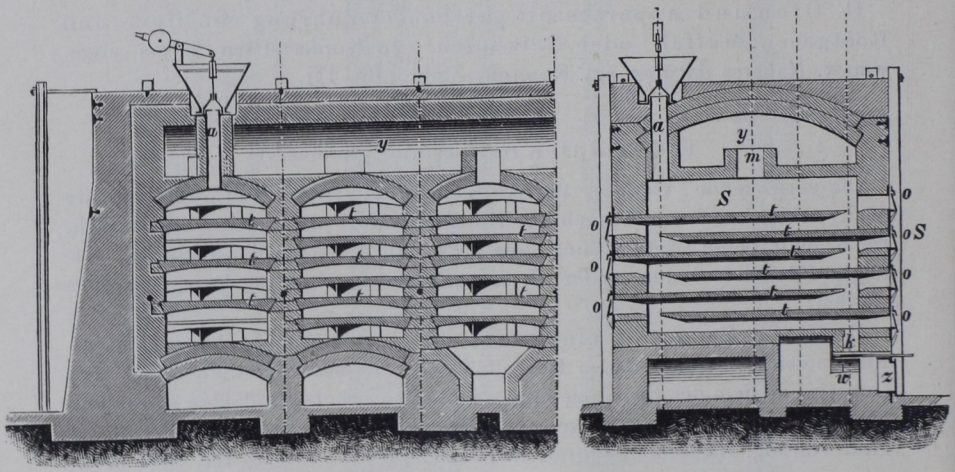


Fig. 82. Malétra-Ofen. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.) Die Erze gelangen aus dem Fülltrichter mit Glockenverschluß durch *a* auf die oberste Sohle; *o*, *o* die den einzelnen Platten *t* entsprechenden Arbeitstüren; durch Schacht *k* fällt das fertige Röstgut in den Raum *w*, aus dem es durch die Ziehöffnung *z* entfernt wird. Die Röstgase ziehen durch *m* in den allen Abteilungen gemeinsamen Kanal *y*

stoffverbrauch ebenfalls stark vom S-Gehalt und dem Abröstungsgrad abhängig (8 bis 20% des Durchsatzes).

Da man das Röstgut an jeder beliebigen Arbeitstüre austragen und an jeder Stelle des Ofens, d. h. bei jeder Temperatur, beliebig lange verweilen lassen kann, ist es möglich, jeden beliebigen Abröstungsgrad zu erzielen, besteht ferner eine untere zulässige Grenze des Schwefelgehaltes nicht, d. h. der Ofen eignet sich vor allem zum Totrösten und zur Verarbeitung sehr schwieriger, leicht backender oder aus anderen Gründen ein sehr enges Temperaturintervall erfordernder Erze. Dies ist auch der Grund, weshalb er trotz der großen Nachteile noch nicht vollkommen verschwunden ist. Diese Nachteile bestehen in der sehr anstrengenden und daher kostspieligen Handarbeit, die außerdem infolge des nicht zu vermeidenden Austretens von Röstgasen während der Arbeit un-

gesund ist; ferner in dem meist hohen und auch bei hohem S-Gehalt unvermeidlichen Brennstoffaufwand; sowie in der Unmöglichkeit, die infolge des zeitweiligen Einströmens kalter Luft im Überschuß durch die Arbeitstüren in ihrem SO_2-Gehalt stark schwankenden Röstgase auf Schwefelsäure zu verarbeiten.

Die Fortschaufler werden daher heute nur noch in Spezialfällen benutzt.

Der Malétraofen (Fig. 82). (Ursprüngliche Idee von Olivier-Perret, von Malétra, später von Schaffner, verbessert.)

Ein verbesserter Fortschauflungsofen. Herdfläche in eine große Anzahl (meist sieben) kurzer, schmaler, übereinander angeordneter Herde unterteilt, von denen jeder nur eine Arbeitsöffnung an der Schmalseite besitzt. Mehrere solcher Einheiten sind zu einem Massiv mit gemeinsamem Abgaskanal vereinigt. Handarbeit dadurch erleichtert, daß die Bewegung des Gutes nicht mehr von rechts nach links (bzw. umgekehrt), sondern von vorn nach hinten oder umgekehrt erfolgt; andererseits erschwert die hohe Lage der obersten Herde die Arbeit. Die durch die Bauart bedingte bessere Wärmeausnutzung ermöglicht ferner ein Arbeiten ohne besonderen Brennstoffaufwand, wenn der ursprüngliche S-Gehalt hoch genug (mindestens 35%) ist, und schließlich gestattet die Vereinigung mehrerer Öfen mit gemeinsamem Gaskanal die Erzeugung eines Röstgases von gleichmäßiger Zusammensetzung, das auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann. Die Öfen wurden daher lange Zeit als „Feinkiesbrenner" zur Verarbeitung von Pyrit und sehr pyritreichen feinen Kupfererzen auf Schwefelsäure benutzt, sind jedoch heute fast überall wegen des geringen Durchsatzes und der immer noch schweren Handarbeit durch mechanische Öfen verdrängt[1]).

Die mechanischen Fortschaufelungsöfen (automatic reverberatory calciners).

Die weitere Entwicklung des Fortschauflungsofens bestand in erster Linie in dem Ersatz der teuren, ungesunden und anstrengenden Handarbeit durch mechanische. Es entstand sehr bald der eigentliche „Krählofen", d. i. ein solcher, bei dem ein quer zur Richtung des Erzstromes im Ofen angebrachter „Krählhalter" eine Anzahl verschieden geformter, in der einfachsten Ausführung aus schräg gestellten Flacheisen bestehender Röstschaufeln, die „Krähle", trägt, welche das Umwenden und den Weitertransport des Röstgutes besorgen; und zwar wird entweder, wie meistens, der Krählhalter mechanisch bewegt, während der Herd in Ruhe verharrt, oder der Herd bewegt sich mitsamt dem darauf lagernden Gut an den feststehenden Krählen vorbei. Unter anfänglicher Beibehaltung der rechteckigen Herdform und in Nachahmung der Krählarbeit von Hand entstanden Ofenkonstruktionen, bei denen der Krählhalter an einer Stange, Kette oder einem Drahtseil durch den Ofen gezogen wird. Die Fortentwicklung des Malétraofens in dieser Richtung ergab den Ofen von Spence und dessen Verbesserung den Ofen von Keller,

[1]) Der Ofen wird auch als Schachtofen mit eingebauten Platten bezeichnet (wie übrigens auch die weiter unten behandelten runden, mechanisch betriebenen Mehretagen-Telleröfen); natürlich hat auch diese Auffassung ihre Berechtigung, stimmt jedoch meines Erachtens nicht mit der hier betonten historischen Entwicklung überein.

Gaylord und Cole mit wesentlich verlängerten Herden und hin und her gehenden Krählhaltern. (Auch der heute noch zum Rösten von Zinkerzen benutzte Mathiessen & Hegeler-Ofen gehört in diese Kategorie.) Ausgehend vom ursprünglichen Fortschaufler entstand zunächst der Ofen von O'Harra, ein zweiherdiger Ofen von zum Teil geradezu ungeheuren Abmessungen, bei dem mehrere Krählhalter an einer Kette ohne Ende angebracht sind und abwechselnd die obere und die untere Etage bestreichen. Trotzdem die Antriebsscheiben weit außerhalb des Ofens angebracht waren, um eine Abkühlung der bewegten Eisenteile zu deren Schonung herbeizuführen, genügte dies nicht. Vielmehr traten ständig Störungen des Mechanismus unter dem Einfluß der heißen und sauren Gase ein. Die Beseitigung dieses Übelstandes bezweckten die Verbesserungen von Allen (die Krählhalter besitzen Rollen, die auf im Ofen verlegten Schienen laufen) und von Brown (Verlegung der Führungsschienen in seitliche Nischen); ferner der Ofen von Wethey, bei dem die Führungsschienen außerhalb des Ofens liegen und so zwar ständig gekühlt werden, doch hat diese Konstruktion den Nachteil, daß die Krählhalter durch seitliche Schlitze durch die Seitenwände hindurchgeführt werden müssen. Eine andere Bauart von Hixon verlegt die Führungsschienen in eiserne, in die Herdsohle eingebaute Büchsen, durch welche die Oxydationsluft streicht, die so gleichzeitig kühlt und sich selbst erwärmt; dieser Ofen arbeitet außerdem mit hin und her gehenden Krählhaltern. Die besten Erfolge in der einmal eingeschlagenen Richtung erzielte von der Ropp mit seinem einherdigen Ofen, der an manchen Orten noch heute in Benutzung ist.

Der Roppofen (Fig. 83) besitzt auf vierrädrigen Wagen befestigte Krählhalter; die Schienen laufen in einem auch während des Betriebes zugänglichen Kanal unter dem Herd; Antrieb durch ein Seil ohne Ende und an senkrechten Achsen befestigte Seilscheiben; nach Passieren des Ofens bewegt sich der Krählwagen auf außerhalb verlaufenden Schienen zurück, wodurch vollkommene Kühlung erreicht wird. Viel Leerarbeit!

Um die zum Teil ungeheure Ausdehnung vor allem der einherdigen Öfen in der Längsrichtung zu vermeiden, ging schon Brown dazu über, den einzigen Herd seines Ofens zu einem elliptischen Band zu krümmen; es entstand der „horse shoe"- oder „Hufeisenofen". Einen Schritt weiter ging Pierce, der einen Ofen mit ein bis zwei ringförmigen Herden baute und dadurch eine wesentliche Vereinfachung der ganzen Konstruktion erzielte: die Krähle sind an Armen befestigt und diese radial an einer zentralen, außerhalb der Herde liegenden senkrechten Welle angebracht. Auch dieser Ofen besitzt, wie der vorige, noch keinen zusammenhängenden Ofenraum, sondern eine Unterbrechung des Gewölbes zur Kühlung der Krähle und für die Erzaufgabe und damit den allen diesen Ofenkonstruktionen anhaftenden Nachteil der schwingenden Ofentüren für den Durchlaß der Krählhalter an Anfang und Ende des eigentlichen Herdes, ferner die schon beim Wetheyofen gerügte Schwierigkeit, die Krählarme gasdicht durch die Seitenwände hindurchzuführen.

Die bei den ursprünglichen Fortschauflern an einer Schmalseite des Ofens liegende Feuerung hatte bei den genannten mechanischen Öfen hier keinen

Platz mehr und wanderte daher an eine Längsseite; mit fortschreitender Verlängerung des Herdes mußte ihre Anzahl vermehrt werden, was wiederum eine gewisse Anpassungsmöglichkeit der Heizung an den Schwefelgehalt der Erze zur Folge hatte, indem man je nach Bedarf alle oder nur einige Feuerungen in Betrieb nahm.

Trotz der vielen, zum Teil sehr genialen Verbesserungen (die hier genannten bilden nur einen geringen Teil der Vorschläge und Ausführungen) gelang es erst, einen wirklich brauchbaren Röstofen zu schaffen, als man sich von der alten Form des Fortschauflers emanzipierte und den Herd tellerförmig gestaltete, die die Röstarme tragende zentrale Welle in den Ofenraum selbst verlegte. Die Konstruktion wurde dadurch wesentlich vereinfacht, und außerdem war nun die Möglichkeit einer theoretisch fast unbegrenzten

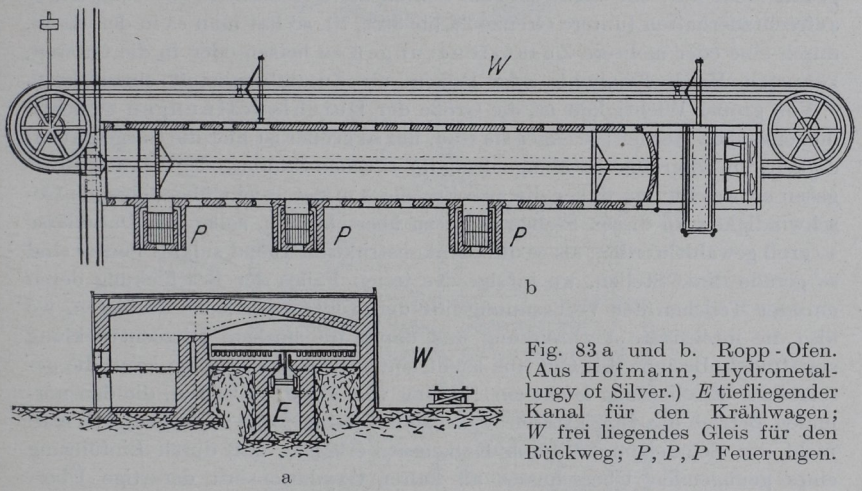


Fig. 83 a und b. Ropp-Ofen. (Aus Hofmann, Hydrometallurgy of Silver.) *E* tiefliegender Kanal für den Krählwagen; *W* frei liegendes Gleis für den Rückweg; *P*, *P*, *P* Feuerungen.

Vermehrung der Anzahl der Herde und damit einer Ausdehnung in die Höhe bei geringer bebauter Fläche gegeben. Natürlich wurde dadurch wieder die Frage des Schutzes der bewegten Teile (Welle und Krählarme) gegen die heißen Röstgase akut, indessen kann man sich jetzt leicht dadurch helfen, daß man diese Teile hohl ausführt und entweder Kühlwasser hindurchleitet oder Luft, die zugleich als vorgewärmte Oxydationsluft dienen kann. Einen großen Nachteil besitzen allerdings diese, heute den verbreitetsten Typ darstellenden Öfen: die Krählarme mitsamt den daran befestigten Krählen sind außerordentlich schwer zugänglich, und die einzelnen neuzeitlichen Konstruktionen und Verbesserungen unterscheiden sich daher in der Hauptsache durch die verschiedenen mehr oder weniger zweckmäßigen Methoden der Auswechslung der Krählarme mit möglichst kurzer Unterbrechung des Betriebes.

Der so geschaffene moderne sog. Mehretagen-Tellerofen (Fig. 84 bis 88) besitzt bis zu 9 Herde, von denen der oberste zum Trocknen dient (ohne Gewölbe oder mit besonderer Abführung des Wasserdampfes, um die SO_2-Gase nicht zu verdünnen); die Erzaufgabe erfolgt an der Peripherie des ober-

sten eigentlichen Röstherdes durch eine regulierbare Aufgebevorrichtung; das Gut kommt infolge der hier herrschenden hohen Temperatur zur Entzündung und wird durch die an einem oder zwei (bis vier) Armen befestigten Krähle unter gleichzeitigem Umwühlen nach der Mitte geschafft, wo es auf den nächsten Herd fällt, auf dem es wieder nach außen wandert, usf. Die Bewegungsrichtung wird durch die Stellung der Krähle an den Armen bedingt; außerdem muß darauf Rücksicht genommen werden, daß ja die je Flächeneinheit zu bewältigende Erzmenge von der Mitte nach außen abnimmt, d. h. der Winkel, den die Krähle mit der Tangente bilden, muß mit der Entfernung vom Mittelpunkt abnehmen. Umdrehungsgeschwindigkeit und Schütthöhe regeln den Durchsatz und die Entschweflung; diese ist außerdem im allgemeinen um so besser, je mehr Etagen der Ofen besitzt. Reicht der Schwefelgehalt nicht aus, um allein bis zum Schluß die erforderliche Rösttemperatur aufrechtzuerhalten (untere Grenze 28 bis 30% S), so hat man es in der Hand, durch eine oder mehrere Zusatzfeuerungen zu heizen oder in die unteren, kältesten Herde Feinkohle oder Roherz als Zusatzbrennstoff einzuführen.

Von großer Wichtigkeit ist die Größe der Durchlaßöffnungen zwischen den einzelnen Herden; je enger sie sind, um so größer ist hier die Gasgeschwindigkeit, um so größer die Menge des mitgerissenen Staubes, der mit den Röstgasen entweicht; um daher die zweckmäßig 3 m/Sek. nicht übersteigende Geschwindigkeit an diesen Stellen nicht zu überschreiten, sollen die Durchlässe so groß gewählt werden, als es die Ofenkonstruktion irgend zuläßt. Ferner sind es gerade diese Stellen, wo infolge des freien Falles der Beschickung deren einzelne Teilchen der Verbrennungsluft die größte Oberfläche darbieten, wo also die intensivste Verbrennung und damit die höchste Hitzeentwicklung stattfindet. Besteht das Gut aus leicht sinterndem Material, so kann die geschilderte Erscheinung leicht zur Bildung von Ansätzen führen, die den normalen Betrieb des Ofens stören; es ist daher dafür Sorge zu tragen, will man nicht den Schmelzpunkt durch Kalkzusatz erhöhen, daß durch Einführung eines genügenden Überschusses an kalter Oxydationsluft derartige Überhitzungen vermieden werden. In solchen Fällen ist natürlich eine möglichst weite Gestaltung der Durchlaßöffnungen besonders wichtig[1]). Eine Verminderung der Flugstaubmenge wird auch durch möglichst geringe Fallhöhe erzielt; eine solche erreicht man durch geringe Entfernung der Herde voneinander und durch Ausbildung von Rutschflächen (z. B. Ofen der Erzröstgesellschaft) an den Durchlässen.

Als Baumaterial verwendet man heute allgemein einen guten Schamottestein, rote Ziegelsteine werden kaum mehr benutzt; daneben hat man, wenigstens bei kleineren Öfen mit bis 3,60 m Durchmesser, ganz gute Erfahrungen mit in der Hitze zu einem Monolithen abbindendem Beton gemacht (z. B. aus 1 Tl. Portlandzement, 2 Tln. Sand, 4 Tln. zerkleinerte Schlacken). Für die der Hitze ausgesetzten Eisenteile verwendet man mit gutem Erfolg hitzebeständige Speziallegierungen. Häufig sind die Öfen vollständig mit Eisenblech ummantelt,

[1]) Man kann sich auch dadurch helfen, daß man für die Gase eigene Durchlässe schafft, während die für das Erz bestimmten durch besondere Einrichtungen den Gasdurchgang verhindern (vgl. Fig. 84).

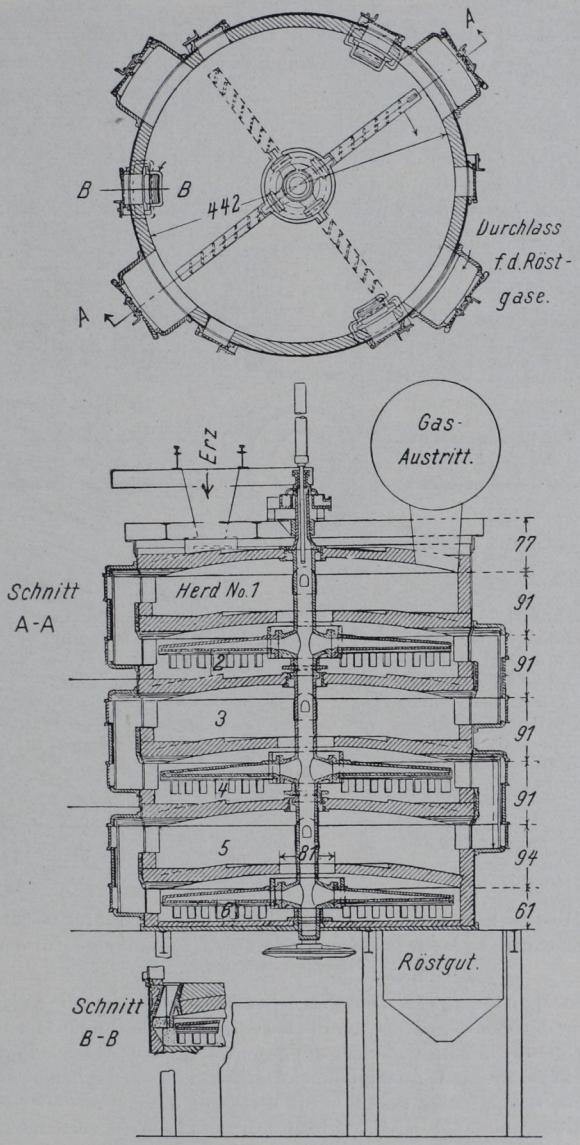


Fig. 84. MacDougall-Ofen mit sechs Herden. (Aus Austin, The Metallurgy of the common Metals.) Maße in cm.

der untere Teil zur besseren Zusammenhaltung der Wärme durch Korkstein, Sil-O-Cel od. dgl. isoliert.

Infolge der Möglichkeit, die Menge der Oxydationsluft genau zu kontrollieren, können die Abgase dieser Öfen im allgemeinen leicht auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Die Urform des Mehretagenofens ist der

Ofen von Parkes. Bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt, indessen damals nicht weiter ausgebildet, da es nicht gelang, die der Hitze ausgesetzten Eisenteile zu schützen. Er besaß zwei (bis vier) tellerförmige Herde und eine massive zentrale eiserne Welle. (Eine verbesserte Form dieses Ofens stand bis vor kurzem in der Kupferkammerhütte zu Hettstedt zur Abröstung des Spursteines für den Ziervogelprozeß.)

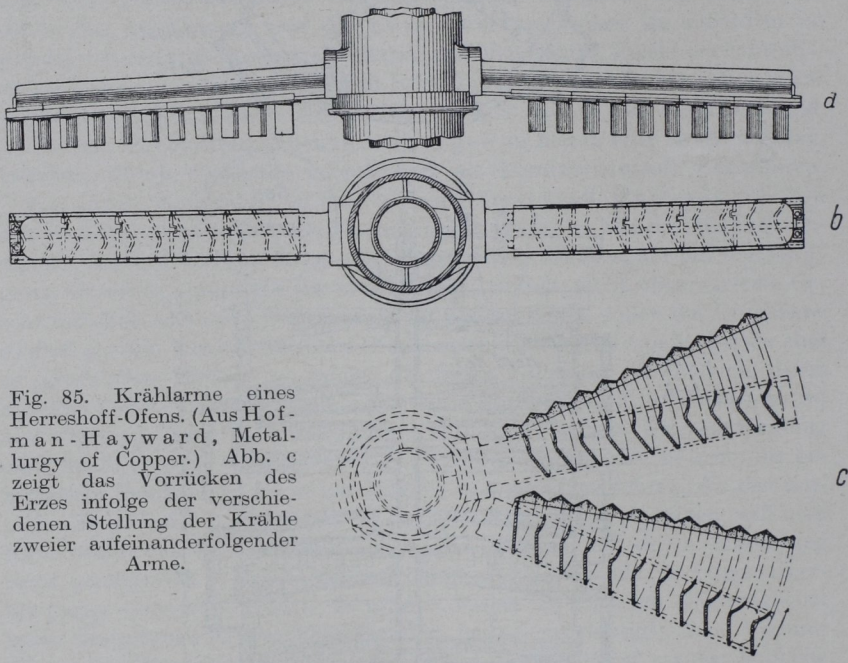


Fig. 85. Krählarme eines Herreshoff-Ofens. (Aus Hofman-Hayward, Metallurgy of Copper.) Abb. c zeigt das Vorrücken des Erzes infolge der verschiedenen Stellung der Krähle zweier aufeinanderfolgender Arme.

Ofen von MacDougall. Der erste lebensfähige Ofen dieser Art; sein Name ist daher (wie der des folgenden, daraus hervorgegangenen) heute noch als Typenbezeichnung gebräuchlich, trotzdem die gegenwärtig in Betrieb befindlichen Verbesserungen keine große Ähnlichkeit mehr mit seiner ursprünglichen Ausführungsform besitzen. Schon diese besaß 6 bis 8 Herde, davon der oberste offen, als Trockenherd ausgebildet. Krählarme noch fest mit der Welle verbunden: umständliche Auswechslung. Oxydationsluft mittels Ventilators eingeblasen: starke Flugstaubentwicklung (bis 16% des Erzgewichtes).

In moderner, wesentlich verbesserter Ausführung, z. B. der Allis Chalmers Co., ist der Trockenherd überwölbt, Welle und Krählarme sind durch

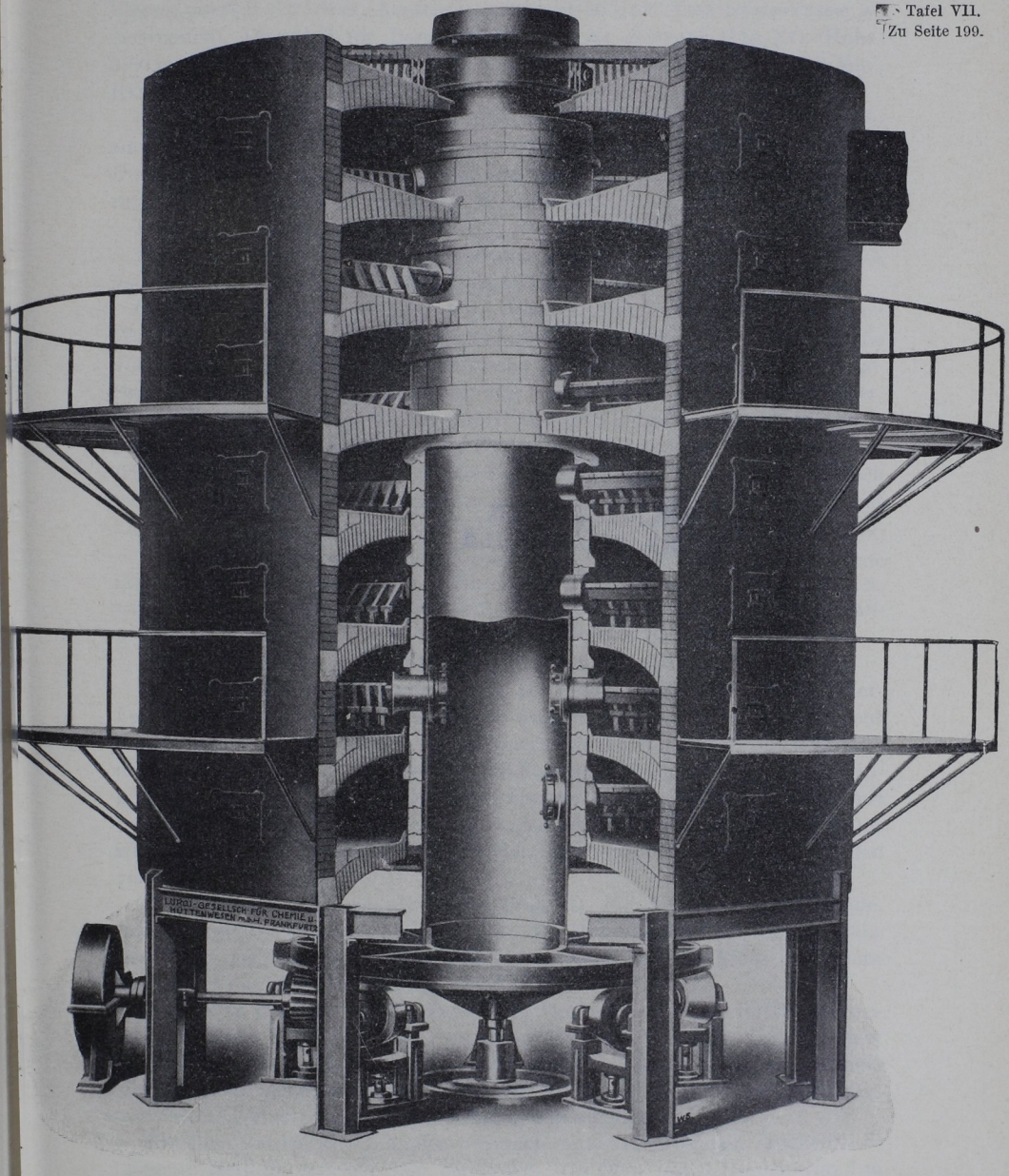


Fig. 88. Wedge-Ofen der „Lurgi“, Ges. f. Chemie u. Hüttenwesen, Frankfurt a. M., mit sieben Etagen.

BIBLIOTHEK DER
TECHN. HOCHSCHULE
GRAZ.

Wasser gekühlt (75 l/Min., Austrittstemperatur 80°, als Kesselspeisewasser zu verwenden). Durchlaß für Beschickung und Gas getrennt (Fig. 84). Höhe: 5,56 m, Durchmesser 5,50 m, Herdfläche: 148 qm, Umdrehungszahl: 0,8/Min., Kraftbedarf: $1^1/_2$ bis 2 PS.

Der Ofen vermag z. B. in 24 Stunden 59 t Erz von 35 auf 7% S abzurösten, d. i. ein Durchsatz von rd. 400 kg je qm. Die Erze bleiben im Durchschnitt $1^1/_2$ Stunden im Ofen und müssen, will man auf Zusatzfeuerung verzichten, mindestens 28% S enthalten.

Erzeugte Flugstaubmenge 4 bis 5% des Vorlaufs.

Für Großbetrieb mit gleichbleibenden Erzen von geeignetem Schwefelgehalt haben sich die Öfen vorzüglich bewährt.

Ofen von Herreshoff (Fig. 85). Ähnlich dem vorigen. Kühlung von Welle und Krählarmen durch Druckluft in genau regelbarer Menge, die vorgewärmt schließlich in den untersten Herdraum strömt; hierdurch gelingt es, die untere zulässige Grenze des S-Gehaltes für Arbeit ohne Zusatz feuerung herabzudrücken, bei Erzen mit höherem S-Gehalt den Durchsatz zu erhöhen. Krählarme in Schlitze in der Welle eingesetzt, so leicht während des Betriebes auswechselbar; ihre Beweglichkeit in senkrechter Richtung führt jedoch zu Störungen, wenn die Herde Ansätze bekommen. Ofen ganz ummantelt; meist kleinere Einheiten mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ PS Kraftbedarf; erfordern wenig Bedienung.

Die sehr großen Öfen der Magma Copper Co. zu Superior, Ariz., besitzen 9 Herde mit einem Durchmesser von 5,95 m, Durchsatz je 24 Stunden: 68 t Erz mit 30% S, auf 10% S abgeröstet. Kraftverbrauch 7,5 PS, Luftverbrauch 70 cbm/Min. Die Abgase enthalten 5 Vol.% SO_2. Zum Anheizen dienen zwei Öldüsen.

Weitere Beispiele von Abänderungen des MacDougallofens:

Öfen der Maschinenbauanstalt Humboldt (Fig. 86). Besitzen verbesserte Befestigung der Krählarme, so daß ein Ausweichen nach oben nicht mehr möglich ist. Bei Öfen für einen Durchsatz von mehr als 8 t/24 Std. sind die einzelnen Krähle auswechselbar. Kühlluft wird durch einen Ventilator eingeblasen; Öfen mit über 12 t Durchsatz besitzen Wasserkühlung. Für Erze mit unter 30% S ist eine Zusatzfeuerung vorgesehen. Der freie Fall des Röstgutes ist an der Peripherie durch Nischen in den Seitenwänden mit schrägem Boden gemildert.

Öfen der Erzröstgesellschaft (Fig. 87). Sie besitzen durchgehende, leicht auswechselbare Krählarme und an den Durchlaßöffnungen in der Nähe der Welle sog. Staubschurren, welche den freien Fall des Erzes verhindern und damit die Flugstaubbildung ermäßigen.

Öfen von Wedge (Fig. 88, Tafel VII). Gelten heute als vollkommenster Typ für die Bewältigung großer Massen. Vor allem ausgezeichnet durch eine sehr weite hohle Welle von 1200 mm Durchmesser, die während des Betriebes befahren werden kann. Nur die Krählarme mit Wasserkühlung; sie besitzen eine sehr einfache Befestigungsvorrichtung.

Die Öfen werden mit 3, 5 oder 7 Herden (außer dem offenen Trockenherd) gebaut. Herddurchmesser 5,00 bis 7,00 m; ein Ofen mit 7 Herden von 7 m Durchmesser setzt in 24 Stunden bis zu 100 t schwefelreiches Gut durch, entsprechend einer Leistung von 370 kg/qm.

Einen dritten Typus bilden die Öfen mit einem oder mehreren (bis drei) rechteckigen Herden, auf denen die Fortbewegung und das Um-

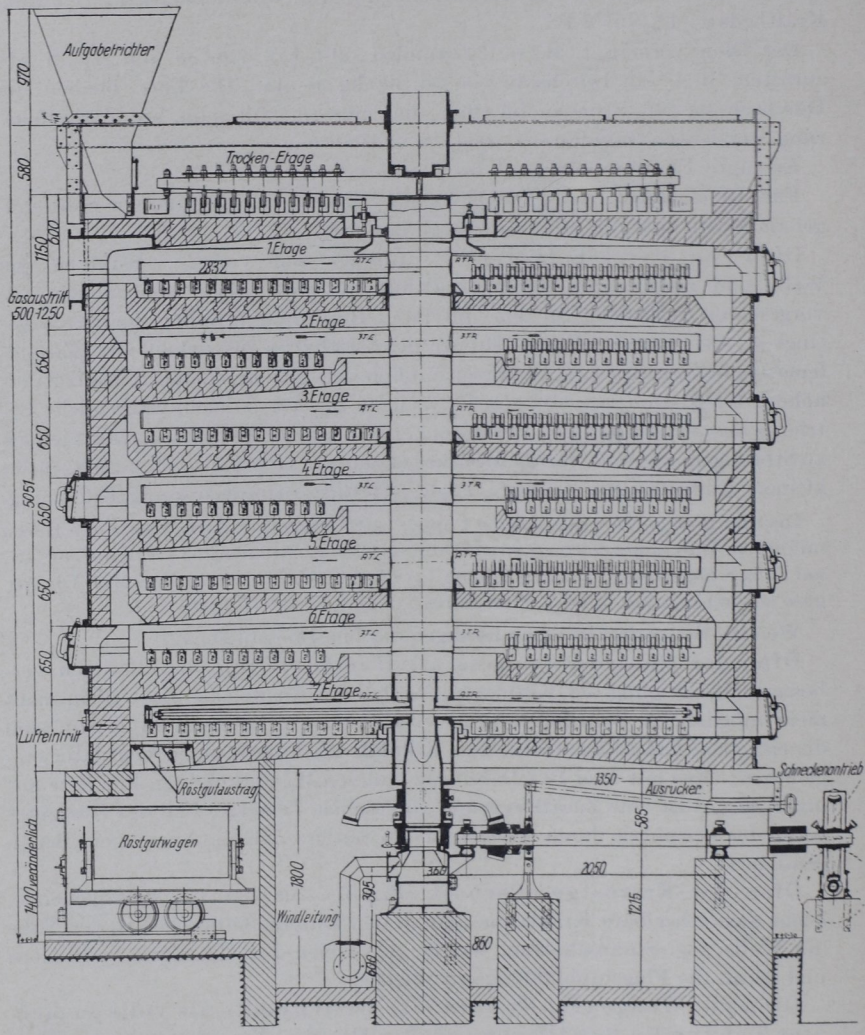


Fig. 86. Humboldt-Röstofen mit 7 Etagen und Vortrocknung des Erzes auf der obersten Sohle; Luftkühlung von Welle und Krählarmen. Leistung in 24 Std.: 10 bis 12 t. Maße in mm.

wenden des Gutes durch um senkrechte Wellen rotierende Krählarme mit Krählen nach Art des Mehretagen-Tellerofens erfolgt.

Hierher gehören die Öfen von Edwards und Merton (s. Fig. 63, S. 120), welch letzterer allerdings mehr für Silber- und Zinkerze angewandt wird.

Dabei sind die Wellen (mit meist nur einem Krählarm, der die ganze Herdbreite bestreicht) so in der Längsachse angeordnet und arbeiten so gegeneinander, daß ein Arm das Gut an den folgenden weitergibt, und daß an den Stellen der stärksten Abröstung die Beschickung besonders lange verweilt. Von Zeit zu Zeit ist es allerdings notwendig, das Erz aus den von den Krählen nicht bestrichenen toten Ecken von Hand wieder in deren Reichweite zu schieben. Die Öfen sollen zufriedenstellend arbeiten und sind, wie ja auch viele der obengenannten, auch zum sulfatisierenden Rösten und zur Röstung von Silbererzen geeignet.

Der Ofen von Edwards (Fig. 89). Besitzt einen oder zwei („Duplex"-Ofen) geneigte Herde, deren Neigung für die Durchsatzgeschwindigkeit maßgebend ist. Herdfläche eines einherdigen Ofens z. B. $1{,}98 \times 15{,}45$ m $= 31$ qm.

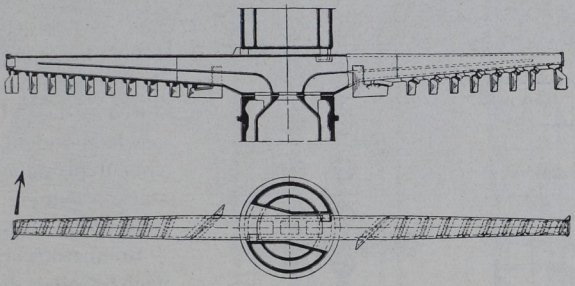


Fig. 87. Durchgehende Krählarme des Röstofens der Erzröstges. m. b. H., Cöln. (Aus Borchers, Kupfer.) Sie werden durch eine X-förmig ausgebildete Spalte der Welle gesteckt; Befestigung erfolgt durch kleine Vorsprünge der Welle, welche beim Andrehen in entsprechende Vertiefungen der Rührarme eingreifen.

Durchsatz/24 Stunden: 20 t, d. i. je qm Herdfläche rd. 650 kg eines Erzes mit 30% S. Abröstung auf 12% S.

Schließlich gehören hierher noch die Öfen mit feststehenden Krählen und beweglichem Herd.

Beispiel: Der Ofen von Huntington und Heberlein (sog. „Rundofen"; Fig. 90 u. 91). Besitzt einen drehbar gelagerten Herd von 6 bis 8 m Durchmesser und eine seitlich angeordnete Schräg- oder Planrostfeuerung. Eintrag des Gutes etwas exzentrisch in der Mitte durch einen Trichter mit heb- und senkbarer Manschette, wodurch die Schütthöhe reguliert werden kann. Die Krähle sind in einem im Gewölbe eingemauerten Rahmen leicht auswechselbar befestigt. Infolge der exzentrischen Anordnung des Aufgabetrichters wird das aufgegebene Gut bei der ersten Umdrehung durch den innersten Krähl erfaßt und nach außen geschoben, gelangt bei der nächsten Umdrehung in die Reichweite des zweiten Krähls usf., bis der äußerste Krähl das fertige Röstgut über den Rand des Herdes in daruntergestellte Wagen austrägt. — Im Gewölbe befinden sich meist 4 Gasaustrittsöffnungen in verschiedener Entfernung von der Mitte, durch deren Öffnen und Schließen man den Weg der Flammengase verkürzen oder verlängern und so die Temperatur im Ofen regulieren kann. Trotzdem ist die erzielbare Temperatur nicht sehr hoch, und da auch der von

der Beschickung zurückgelegte Weg nicht sehr lang ist, eignet sich der Ofen trotz besonderer Feuerung nicht zum Totrösten; dagegen wird er mit Vorliebe zur Vorröstung für die Sinterapparate (siehe Sinterröstung) benutzt, da er ein sehr gleichmäßiges Produkt liefert und große Leistungsfähigkeit besitzt; auch ist er gegen leicht sinterndes Material ziemlich unempfindlich und daher besonders zum vorbereitenden Abrösten von Bleierzen, Bleistein u. dgl. geeignet.

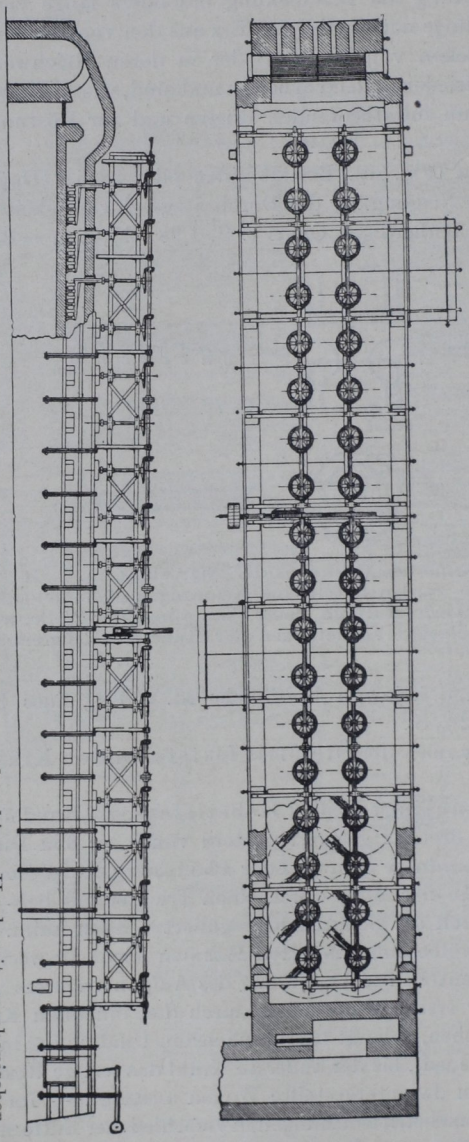


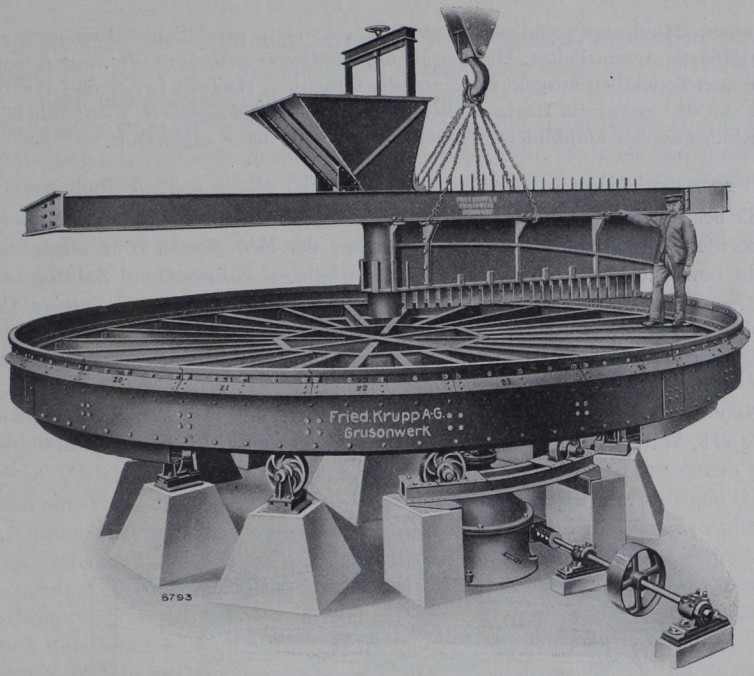
Fig. 89. Edwards-Röstofen. (Aus Borchers, Kupfer.) Geneigter rechteckiger Herd mit mechanischer rotierender Krähleinrichtung, vor allem für schwer röstbare Erze geeignet.

Durchsatz eines 8-m-Ofens bis zu 80 t (d. i. über 1590 kg/qm!), wird teils durch die Schütthöhe, teils durch die Umdrehungsgeschwindigkeit reguliert, vom ursprünglichen S-Gehalt stark abhängig. Entschwefelung kaum unter 10%.

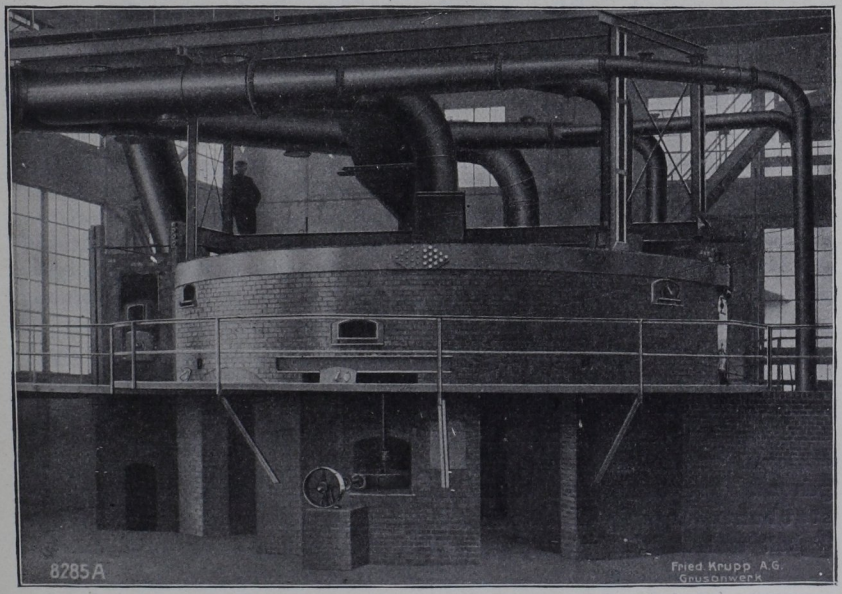
Brennstoffverbrauch je nach S-Gehalt des Vorlaufens 3 bis 7% des Eintrages, daher weniger für S-reiches Material zu gebrauchen, zumal eine Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure wegen der vielen Arbeitstüren an der Peripherie nicht in Betracht kommt.

2. Schachtöfen.

Auch als „Schüttöfen" bezeichnet. Die Fortbewegung des Gutes erfolgt ohne mechanische Einrichtungen lediglich durch die Schwere des Materials in einem mit Widerstandselementen ausgekleideten Schacht; dadurch wird der freie Fall verzögert, die erforderliche Röstdauer erzielt. Bedingungen für die Darbietung einer großen Oberfläche sehr günstig, daher sehr intensive Abröstung unter starker Wärmeentwicklung, die nur schlecht regulierbar ist: für leicht sinterndes Material völlig unbrauchbar. Außerdem sehr starke Flugstaubentwicklung, daher wieder auf-



a



b

Fig. 90a und b. Huntington-Heberlein-Rundofen; Eisenkonstruktion und Außenansicht; Ausführung von Krupp, Grusonwerk.

gegeben. Mindestschwefelgehalt 25%, Gase nach gründlicher Reinigung auf Schwefelsäure verarbeitet. Hierher gehört der Gerstenhöferofen, mit prismenförmigen Tonstäben ausgekleidet, und der Ofen von Hasenklever und Helbig, mit um 38° gegen die Horizontale geneigten Platten ausgesetzt, meist mit einem Stückkiesbrenner kombiniert. Heute wohl nirgens mehr angewandt.

3. Trommelöfen.

Sie bestehen aus einer ganz oder teilweise ausgemauerten eisernen Trommel, im Innern manchmal mit Rippen zur Führung der Erze (hat sich im allgemeinen nicht bewährt). Drehbar gelagert, Antrieb mittels Zahnrad und Zahnkranz.

Ursprüngliche Ausführung (Brücknerofen) horizontal, am einen Ende mit Feuerung zur Entzündung der Beschickung und, falls erforderlich, zur Heizung. Beschickung und Austrag durch seitliche Mannlöcher; arbeitete diskontinuierlich, daher wieder aufgegeben.

Neuere Ausführungen (z. B. Ofen von Oxland und Hocking, von Howell, Argall, White [s. Fig. 64, S. 121] u. a.) geneigt gelagert. Eintrag am höheren

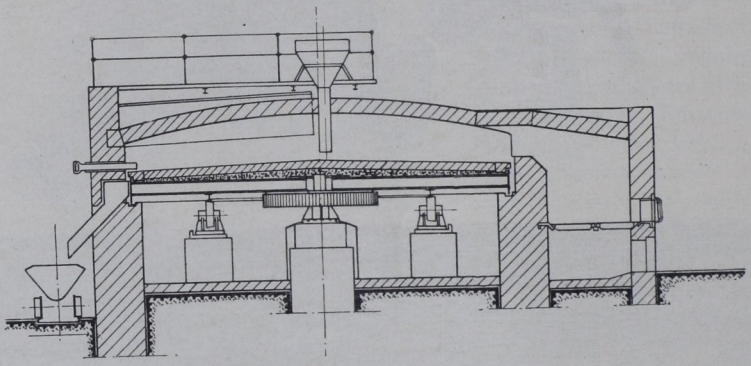


Fig. 91. Huntington-Heberlein-Rundofen; Schnitt; Ausführung der Maschinenbauanstalt Humboldt.

Ende, der Feuerung entgegengesetzt, kontinuierlich. Das in dünner Schicht den Boden bedeckende Gut wird durch die Drehung der Trommel je nach seinem Haftvermögen an der Wandung mehr oder weniger weit gehoben und stürzt bzw. rieselt schließlich wieder herab, so stets neue Bestandteile an die Oberfläche bringend; gleichzeitig erfolgt je nach der Neigung und der regelbaren Umdrehungsgeschwindigkeit raschere oder langsamere Wanderung nach dem Austragsende zu. Da die an der Oberfläche zur Entzündung gelangten Teilchen stets rasch wieder durch frische bedeckt und so der Oxydationsluft entzogen werden, ist es nicht möglich, ohne Zusatzfeuerung weitgehend abzurösten. Ein weiterer Nachteil besteht in der starken Flugstaubentwicklung, die allerdings durch sehr geringe Umdrehungsgeschwindigkeit und dadurch vermindert werden kann, daß der Apparat keine vollständigen Umdrehungen macht, sondern um eine Normallage pendelt (z. B. um 90° nach jeder Seite). Der Ofen ist ferner unbrauchbar für leicht backendes oder an den Wänden klebendes Material: es bilden sich an

bestimmten Stellen ringförmige Ansätze, die mechanisch abgestoßen werden müssen und bei langen Trommeln oft unzugänglich sind, zu Betriebsunterbrechungen und kostspieligen Reparaturen führen.

Ein großer Vorteil ist der Umstand, daß bei gutartigen Erzen so gut wie keine Handarbeit erforderlich ist. Wo daher solche teuer ist und die Erze geeignet sind, werden solche Öfen immer noch gerne benutzt. Sie sind auch zur chlorierenden Röstung von Silbererzen (s. d. S. 117 ff.) geeignet.

Ihre Leistung hängt von der Länge, dem Durchmesser, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Neigung ab.

Beispiel: Ofen von Oxland und Hocking. Länge 12,20 m, Durchmesser 1,22 m. Durchsatz/24 Stunden: 12 t, Abröstung mit Zusatzfeuerung von 25 auf 4% S. Brennstoffverbrauch 5% Steinkohle. Ein Arbeiter bedient je Schicht 2 Öfen.

4. Sinterapparate.

Das Verfahren der Sinter- oder Verblaseröstung besteht darin, daß durch eine ruhende, zur Entzündung gebrachte Schicht schwefelhaltigen Gutes Luft hindurchgepreßt oder -gesaugt wird. Dabei findet eine intensive Umspülung jedes Beschickungsteilchens mit Oxydationsluft statt, so daß es gelingt, in verhältnismäßig kurzer Zeit und ohne zusätzlichen Brennstoff sehr weitgehende Verbrennung des Schwefels zu erreichen. Das Verfahren wurde von dem Deutschen Ferdinand Heberlein und dem Engländer Huntington in der Bleihütte Pertusola in Oberitalien ausgearbeitet, unabhängig davon und ungefähr gleichzeitig von dem Deutschen Job in der Bleihütte Laurium (Griechenland), und anfänglich nur auf Bleierze angewandt; in seiner ursprünglichen Gestalt, meist als Huntington-Heberlein-Verfahren (engl. pot roasting) bezeichnet, verwandte man Gußeisenkessel mit doppeltem Siebboden oder einen niedrigen Schachtofen mit Planrost („Jobofen"), in denen das Gut auf eine Schicht glühenden Materials oder ein schwaches Zündfeuer unter gleichzeitigem Einblasen von Luft eingetragen wurde (vgl. „Röstung von Bleierzen" Bd. II). Bei der in der Patentschrift gegebenen Erklärung der Vorgänge spielte die (zweifellos günstige) Anwesenheit von Kalk (und die Bildung eines hypothetischen Calciumplumbates als Sauerstoffüberträger) sowie eine Vorröstung im Rundofen (s. S. 201), bei welcher der Kalk in Sulfat verwandelt wurde, eine ausschlaggebende Rolle. Später fand man, daß weder eine Zumischung von Kalk noch eine Vorröstung unbedingtes Erfordernis sind. Man gelangte vielmehr zu der Überzeugung, daß es in erster Linie die physikalische Beschaffenheit des der Sinterröstung unterworfenen Gutes ist, welche den Erfolg bedingt; d. h. die Beschickung muß so beschaffen sein, daß die Luft sie vollkommen gleichmäßig durchdringen kann, so daß keine Nester größeren Widerstandes vorhanden sind, die dazu führen, daß die Luft sich ihren Weg durch einzelne größere Kanäle sucht. Eine gleichmäßige und nicht zu geringe Korngröße (ca. 4 mm) erfüllt diese Bedingung am besten und um so besser, je runder die einzelnen Körner sind; durch die Vorröstung im Rundofen erreicht man nun außer einer guten Mischung, daß, vor allem bei den leicht sinternden Bleierzen, die feinsten, leicht zu Verstopfungen beim Verblasen führenden Teilchen

zu Granalien zusammensintern, was die günstige Wirkung der Vorröstung zum Teil erklärt[1]). Eine Auflockerung erzielt man ferner durch ein schwaches Anfeuchten der Beschickung infolge des Entweichens des gebildeten Wasserdampfes mit fortschreitender Erhitzung sowie neuerdings mit Vorliebe durch Zumengen granulierter Schlacke; ein beliebtes Auflockerungsmittel sind ferner die sog. Rückfälle (vgl. später).

Ferner ist es natürlich von allergrößter Bedeutung, daß die Öffnungen des Siebbodens stets vollkommen offen bleiben und nicht durch geschmolzene und wieder erstarrte Massen verstopft werden, da sonst der Prozeß ganz oder teilweise zum Stillstand kommt und das über den verstopften Stellen liegende Gut unverändert bleibt; denn die angewandten Windpressungen sind nicht so hoch, um den Widerstand geschmolzener Massen überwinden zu können. Auch darf die Temperatur nie so hoch steigen, daß ein massives Schmelzen eintritt, was dann der Fall sein kann, wenn der Gehalt der Beschickung an Brennstoff eine gewisse Grenze übersteigt. Es ist daher entweder dafür zu sorgen, daß der Schmelzpunkt der Beschickung so hoch liegt, daß die erzielten Temperaturen sie nicht zum Schmelzen bringen, was am besten durch einen Zusatz eines solchen Materials erreicht wird, das mit der Gangart schwer schmelzbare Verbindungen eingeht (Kalk, Kiesabbrände, Ofenbruch u. dgl.); oder es ist der Schwefelgehalt auf eine unschädliche Grenze herabzudrücken. Man kann dies dadurch erreichen, daß man den überschüssigen Schwefel durch Vorröstung entfernt oder ihn durch Zusatz schwefelfreien oder -armen Materials verdünnt. Wenn man bedenkt, daß wir Erz abrösten wollen und nicht Material, das ebensogut direkt in den Schmelzofen eingesetzt werden kann, daß solche Zusätze häufig vorher gemahlen werden müssen, und daß alle Zuschläge, die wir für die spätere Schlackenbildung nicht unbedingt brauchen, bei der Verschmelzung des Röstgutes unter Umständen selbst wieder verschlackende Zuschläge erfordern, kurz, daß man ganz prinzipiell nur solches Material durch die Röstapparate schicken soll, das abgeröstet werden muß, so sieht man ein, daß in den meisten Fällen die Entfernung überschüssigen Schwefels durch Vorröstung wirtschaftlicher ist, zumal der Rundofen mit seinem großen Durchsatz sehr billig arbeitet. Natürlich ist es hier, wie stets, notwendig, sich an Hand einer Kalkulation unter Zugrundelegung der zur Verfügung stehenden Erze, Zwischenprodukte und Zuschläge usw. über den besten einzuschlagenden Weg Klarheit zu verschaffen; dabei müssen alle eine Rolle spielenden Umstände berücksichtigt werden, so z. B. die zweifellos auch chemisch günstige Wirkung eines Kalkzusatzes sowie der Umstand, daß die Sinterröstung nicht nur zur Entschweflung, sondern auch zur Stückigmachung feinen Gutes führt (s. unten).

Neben einer lockeren Beschaffenheit der Beschickung und der Vermeidung vorzeitigen Schmelzens ist noch ein dritter Umstand zu berücksichtigen: wirklich gutes, d. h. weitgehend entschwefeltes Röstgut erhält man nur dann, wenn es gelingt, die Beschickungsteilchen zum Sintern zu bringen; d. h. das fertige Produkt soll ein sog. „Agglomerat" bilden, einen festen Kuchen von schwammiger, poröser Beschaffenheit, in dem die einzelnen Korngrenzen kaum mehr zu

[1]) Bei reinen Kupfererzen wird die hierfür erforderliche Temperatur selten erreicht.

erkennen sind. Soweit diese Sinterung nicht stattgefunden hat, ist die Entschwefelung unvollkommen. Der Grund hierfür ist noch nicht eindeutig festgestellt.

Zunächst könnte man annehmen, daß durch den Übergang der Beschickung in teigigen Zustand eine Verlangsamung des Luftdurchganges und damit eine innigere Berührung der einzelnen Teilchen mit Luft erreicht wird. Dem widerspricht jedoch die Beobachtung, daß, vor allem bei Bleierzen, die Abröstung auch dann trotz längeren Hindurchblasens von Luft unbefriedigend ist, wenn zwar Entzündung eintrat, so daß schließlich der ganze Inhalt des Apparates glühend wurde, aber ein Sintern aus irgendeinem Grunde nicht erfolgte. Da die erwähnte Erscheinung im Widerspruch zu den sonstigen Erfahrungen beim Rösten steht, so kann eine Erklärung nur auf Grund der Tatsache gesucht werden, daß bei dem verhältnismäßig groben Korn der Beschickung die zur Verfügung stehende Zeit nicht ausreicht, während im Falle des Sinterns in derselben Zeit genügende Abröstung eintritt, oder daß (bei Bleierzen) die Oxydationswirkung nicht weit genug in das Innere des Kornes vorzudringen vermag.

Dieser Umstand scheint darauf hinzudeuten, daß der günstige Erfolg der Sinterröstung nicht allein auf die bekannten Reaktionen zwischen festen und gasförmigen Stoffen zurückzuführen ist, sondern daß hier noch andere, bei den übrigen Röstmethoden nicht in Betracht kommende Reaktionen mitspielen, für die der Übergang in den teigigen Zustand Voraussetzung ist. Man könnte daher geneigt sein, an Reaktionen zwischen sonst festen Körpern zu denken, die in festem Zustand infolge der geringen Berührungsflächen nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße zustande kommen. Hierauf deutet auch die Forderung einer sehr guten Mischung der Beschickungsbestandteile.

Hier sei vor allem an die Rolle des Kalkes erinnert; dieser geht ja beim Vorrösten in Sulfat über, das bei Anwesenheit von freier Kieselsäure nach der Gleichung

$$CaSO_4 + MeS + SiO_2 + O_2 = CaO \cdot SiO_2 + MeO + 2\,SO_2$$

schon unter 800° stark entschwefelnd wirkt. Falls Vorröstung unterbleibt, findet Bildung von $CaSO_4$ unter dem Einfluß von SO_3 bzw. SO_2 und O_2 im Sinterapparat selbst, wenn auch wohl in geringerem Maße, statt. (Daß sich beim Sintern Ca-Silicat bildet, geht schon daraus hervor, daß zugesetzter Kalk nur dann im fertigen Agglomerat als solcher erkennbar ist, wenn im Überschuß vorhanden.) Da indessen der Röstprozeß auch ohne Kalk zufriedenstellend verlaufen kann (wenn auch die günstige Wirkung eines Kalkzusatzes — zumal im Zusammenhang mit Vorröstung — zweifellos ist), so müssen noch andere, in gleicher Richtung wirkende Reaktionen stattfinden. Vielleicht gibt die Tatsache einen Fingerzeig, daß längere Zeit gelagertes feuchtes vorgeröstetes Gut, bei dem also eine Sulfatisierung, vor allem von FeS, stattgefunden hat, viel besseres Röstgut liefert, als frisches; es ist daher vielleicht eine Reaktion von Sulfaten mit Sulfiden, etwa nach der Gleichung

$$MeSO_4 + MeS + O_2 = 2\,MeO + 2\,SO_2,$$

die hier überhaupt die ausschlaggebende Rolle spielt.

Außerdem findet ohne Zweifel eine Unterstützung der oxydierenden Wirkung der Luft durch SO_3 statt, welches unter der Einwirkung von SiO_2 auf Sulfate ($CaSO_4$ usw.) bei höherer Temperatur frei wird. Jedenfalls wirkt die Anwesenheit von Sulfaten günstig, worauf ebenfalls der gute Einfluß einer Vorröstung in dem stark sulfatisierenden Rundofen zurückgeführt werden kann.

Während bei den bisher beschriebenen Röstprozessen die gleichzeitige Erfüllung der oben S. 184 aufgestellten Forderungen 4 und 5 (flotter Abtransport

der Röstgase und Vermeidung eines unnötigen Überschusses an Oxydationsluft) schwer möglich ist, können beide hier ohne weiteres erfüllt werden; ja, man erreicht die besten Resultate mit einer die theoretische kaum überschreitenden Windmenge, da infolge des raschen und zwangsläufigen Abtransportes der Röstgase auch eine sehr erhebliche SO_2-Konzentration unschädlich ist und infolge des allmählichen Fortschreitens der Abröstung von der Entzündungsstelle aus die Röstgase in den noch weniger stark erhitzten Schichten stark sulfatisierende, daher günstige, Wirkung ausüben; vielleicht wirken die gebildeten Sulfate (und SO_3) in der heißesten Zone nicht nur chemisch günstig, sondern auch physikalisch derart, daß der bei ihrer Dissoziation stattfindende Wärmeverbrauch eine zu intensive Erhitzung, die zum Schmelzen führen könnte, verhindert.

Ob das bereits erwähnte Anfeuchten der Beschickung, das sich als außerordentlich wichtig erwiesen hat, noch eine andere Wirkung als die der Auflockerung hat, ist zweifelhaft; enthält das Gut Sulfate, die Kristallwasser aufzunehmen in der Lage sind, so könnte an ein Zusammenbacken der feinsten Teilchen gedacht werden, wobei mit zunehmendem Erhitzen durch Wiederentweichen des Kristallwassers ein poröses Skelett entsteht, das für Reaktionen zwischen festen Körpern in Anwesenheit von Luft die günstigsten Vorbedingungen schafft. — Jedenfalls steht ein Anfeuchten nicht im Widerspruch zu der Forderung einer Vortrocknung (S. 184), da eine solche ja vor Eintritt in die eigentliche Oxydationszone erfolgt.

Vorbedingungen für eine gute Sinterröstung sind also: Poröse, nicht zu feinkörnige, sehr gleichmäßig zusammengesetzte Beschickung; ein Gehalt an Brennstoff, welcher gerade ausreicht, das Röstgut zum Sintern, nicht aber zum Schmelzen zu bringen, bzw. eine Zusammensetzung des Gutes, die gestattet, daß dieses bei der erzeugten Temperatur sintert, aber nicht schmilzt; der Gehalt an leicht schmelzenden Sulfiden darf nur so hoch sein, daß ein massives Zusammen- oder Ausschmelzen derselben nicht erfolgt; die zugeführte Menge an Oxydationsluft soll die theoretisch erforderliche nur wenig überschreiten.

Ein Zusatz an Kalk ist, soweit die Zusammensetzung der Gangart es gestattet, günstig, jedoch nicht unbedingt erforderlich. Ein Überschuß an Kalk ist dann vor allem schädlich, wenn das fertige Röstgut längere Zeit lagert, da dann das gebildete Anhydrit oder CaO infolge Volumvergrößerung durch Wasseraufnahme das Agglomerat zum Zerfall bringt.

Eine einfache Überlegung ergibt, daß die Sinterröstung in erster Linie zum Totrösten (von Stein und Erz), zum Rösten von (Cu- und) S-armen Erzen sowie zum Agglomerieren von Flugstaub und anderen feinen Materialien in Betracht kommt, für S-reicheres Erz, das auf Stein verschmolzen werden soll, nur dann, wenn die Weiterbehandlung im Schachtofen erfolgt. Wie weit vorher abzurösten ist, hängt von der Zusammensetzung der schlackenbildenden Bestandteile und dem Gehalt an Sulfiden ab; bei Kupfererzen schwankt der zulässige S-Gehalt zwischen 10 und 18%. Für den Flammofen ist das Agglomerat weniger geeignet, da es vor der Aufgabe wieder zerkleinert werden muß, um dessen Fassungsvermögen voll auszunutzen.

Außer zur Abröstung S-haltigen Materials kann das Verfahren auch zum Stückigmachen S-freier, für die Verarbeitung im Schachtofen bestimmter feinkörniger

Materialien, z. B. von Messingaschen, dienen („Agglomerieren" im engeren Sinne). Als Brennstoff dient dann, will man nicht mit S-haltigem Gut mischen, irgendein minderwertiges C-haltiges Material (Koks- oder Braunkohlenabrieb u. dgl.), von dem einige Prozente beigemischt werden müssen.

Von den zur Verfügung stehenden Apparaten kommt der im Kapitel „Blei", Bd. II, näher behandelte Huntington-Heberlein-Sintertopf („Konverter") hier kaum in Betracht; dagegen benutzt man den Dwight-Lloyd-Apparat, und zwar sowohl dessen geradlinige, ursprüngliche Ausführung als auch die von v. Schlippenbach abgeänderte Bauart.

Der Dwight-Lloyd-Apparat. Seine Anwendung bildet eine wesentliche Verbesserung des ursprünglichen Verblaseverfahrens, da er kontinuierlich ar-

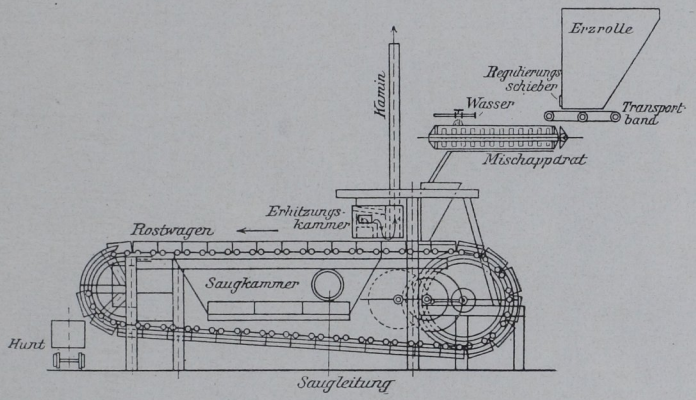


Fig. 92. Dwight-Lloyd-Apparat; geradlinige Ausführung; Schema. (Aus Neumann, Chem. Technologie und Metallurgie.) Das in den als „Erzrolle" bezeichneten Vorratstrichter eingeführte Erz gelangt mittels Transportbandes zusammen mit den erforderlichen Zuschlägen im vorgeschriebenen Verhältnis in die Mischschnecke, wo gleichzeitig eine Durchknetung mit Wasser erfolgt, von da durch einen kleineren Aufgabetrichter auf den Apparat.

beitet, die Luft nicht durch die Beschickung hindurchgeblasen, sondern gesaugt und dadurch ein Austreten schädlicher Röstgase vermieden wird, und da das erzeugte Agglomerat nicht wie dort einen großen, schwer zu zerkleinernden Klotz, sondern flache, leicht auseinanderbrechende Kuchen bildet; d. h. die Arbeit ist wesentlich billiger und weniger gesundheitsschädlich als bei dem ursprünglichen Verfahren. Dafür sind die Installationskosten ganz bedeutend höher. In Deutschland besitzt die Patente und damit das alleinige Ausführungsrecht die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., bzw. deren Tochtergesellschaft, die „Lurgi"-Apparatebau-G. m. b. H.

Die geradlinige Ausführung („Bandmaschine", engl. straight line-mashine; Fig. 92, 93). Sie besteht im wesentlichen aus einem Band ohne Ende, gebildet aus einzelnen, gelenkig miteinander verbundenen und in horizontaler Lage dicht aneinander anschließenden gußeisernen Kästen mit einem mit schlitzförmigen Sieböffnungen versehenen Boden, die langsam über eine dicht anschließende Saugkammer bewegt werden; die Saugkammer ist mit einem

kräftigen Exhaustor verbunden, dessen Leistung sich nach der in der Zeiteinheit zu verbrennenden Brennstoffmenge und dem zur Oxydation sonstiger Beschickungsbestandteile (z. B. Fe) erforderlichen Luftbedarf richtet; der nötige Unterdruck ist von der Schütthöhe und Porosität der Beschickung abhängig. Diese wird nach sorgfältiger, am besten maschineller Mischung (Rapsmischer) und Anfeuchtung durch einen am Eintragsende aufgehängten Trichter aufgegeben. Sie gelangt unmittelbar anschließend unter eine kräftige

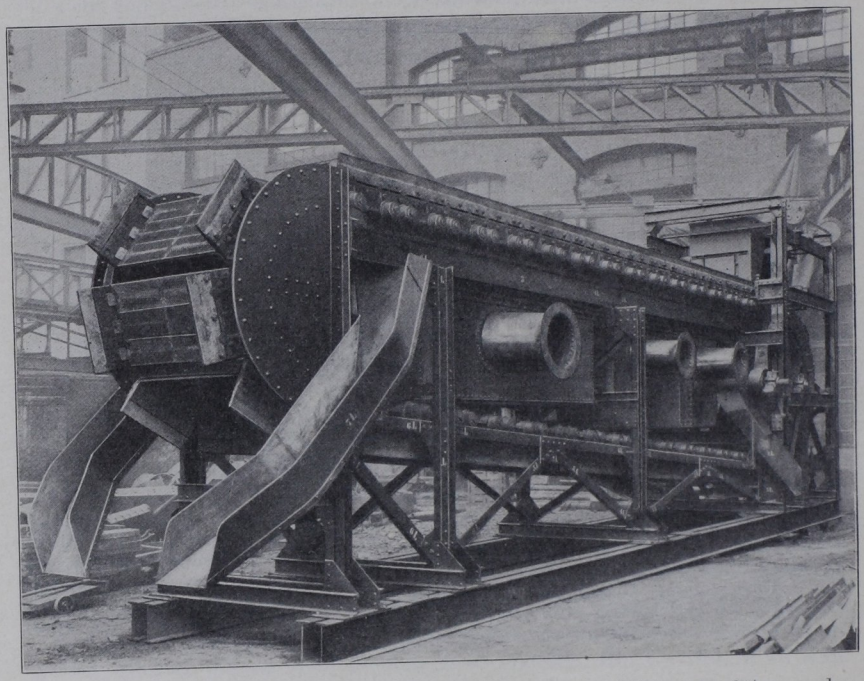


Fig. 93a. Fertig montierter Dwight-Lloyd-Apparat; geradlinige Ausführung der „Lurgi", Ges. f. Chemie u. Hüttenw., Frankfurt a. M. Austragsende; man erkennt die fischgrätenartige Gestalt der Rostschlitze; die seitlichen Führungsrinnen sind für den Abtransport des zwischen den Kästen durchgefallenen Materials bestimmt.

Zündflamme und gleichzeitig wird mit dem Hindurchsaugen von Luft begonnen, so daß eine gute Entzündung an der freien Oberfläche erfolgt. Während nun das Gut unter ständigem Hindurchsaugen von Luft langsam nach dem Austragsende wandert, dringt die eigentliche Röstzone durch die gesamte Schicht bis zum Siebrost vor; gleichzeitig beginnt unter dem Einfluß der kalten angesaugten Luft die Abkühlung des fertigen Agglomerates, ebenfalls von oben nach unten fortschreitend, so daß die oberste Schicht bereits vollständig kalt sein kann, während im Innern noch lebhafte Oxydation stattfindet. Die Durchsatzgeschwindigkeit des Apparates soll so bemessen sein, daß, soll totgeröstet werden, das fertige Agglomerat am Austragsende beim Verlassen des Saugkastens vollkommen kalt ankommt; soll die Entschweflung

nicht so weit gehen, so ist es hier im Innern und vor allem an der Unterseite noch glühend; um eine Belästigung der Arbeiter durch Röstgase möglichst zu vermeiden, muß daher dann vor dem Austrag eine intensive Kühlung mit Wasser erfolgen, die übrigens auch sonst zur Vermeidung von Staub zweckmäßig ist. Der Austrag des fertigen Produktes erfolgt automatisch beim Umbiegen der einzelnen Kästen um die Endscheibe, wobei meistens der erzeugte Kuchen abbricht; ist dies nicht der Fall, so muß mittels Hammer und Brechstange oder anderer Einrichtungen nachgeholfen werden. Über eine Rutsche

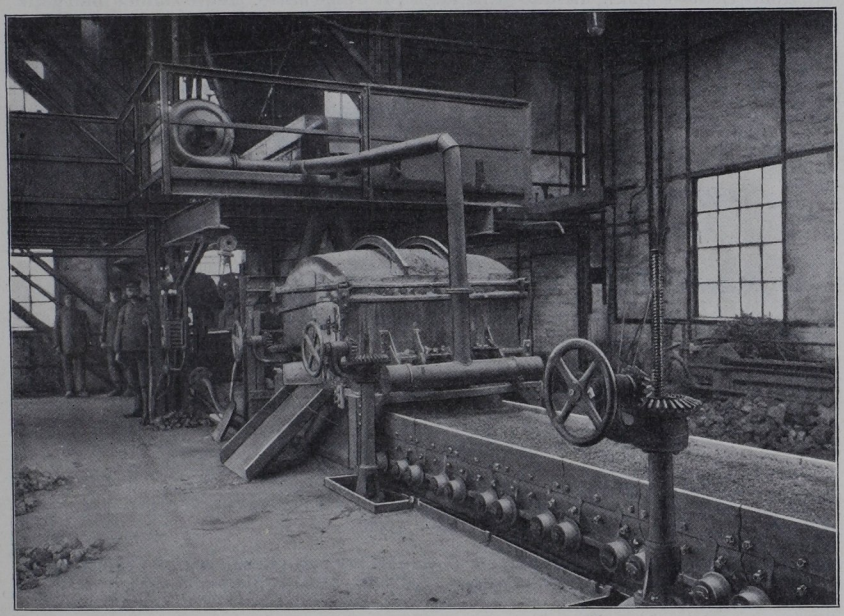


Fig. 93b. Geradliniger Dwight-Lloyd-Apparat in Betrieb; Blick auf den Zündofen. (Erbauer: „Lurgi" für Mansfeld A.-G.)

fallen dann die einzelnen Brocken in daruntergestellte Wagen. Die leeren Kästen wandern auf der Unterseite des Apparates wieder zurück, um am anderen Ende eine neue Ladung aufzunehmen.

Die Schütthöhe der Beschickung muß um so niedriger sein, je höher der Schwefelgehalt ist und je weiter die Abröstung gewünscht wird. Sie entspricht der Höhe der in der Bewegungsrichtung liegenden Unterkante des Aufgabetrichters über dem Siebrost; diese muß daher veränderlich sein (durch Heben und Senken einer die untere Trichtermündung umgebenden Manschette oder eines hier angebrachten Bleches). Um bei hohem Schwefelgehalt der Beschickung den Rost vor Angriff durch herausgeschmolzene Sulfide und vor Verstopfung zu schützen, gibt man in besonderen Fällen durch einen vor dem Erztrichter befestigten besonderen Trichter eine dünne Lage gemahlenen Kalksteines unter die eigentliche Beschickung; auch granulierte Schlacke oder feines Röstgut tun zuweilen dieselben

Dienste. Der günstigste Feuchtigkeitsgehalt liegt zwischen 10 und 15%; er ist für jede Beschickung empirisch zu ermitteln, im allgemeinen soll das angefeuchtete Erz beim Drücken in der Hand schwach zusammenballen, ohne daß Wasser abläuft.

Die Zündung erfolgte früher bei Verarbeitung von vorgeröstetem Material häufig dadurch, daß man durch einen kleinen vor dem Erztrichter angebrachten Trichter eine dünne Schicht glühenden Röstgutes auf die Beschickung auftrug. So gut an und für sich dieser Gedanke, jeglichen Brennstoff zu sparen, ist, so wenig bewährte er sich in der Ausführung, da die Zündung infolge Erkaltens des Röstgutes sehr häufig mangelhaft war und das dann notwendige Ausräumen und Wiederfüllen des Zündtrichters unangenehme Stillstände zur Folge hatte. Heute zündet man ganz allgemein mittels eines besonderen Ofens mit Planrost und Unterwind (Fig. 94), in

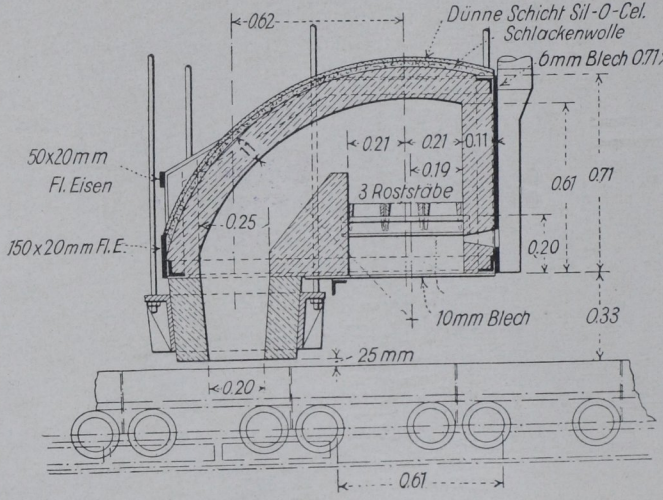


Fig. 94. Zündofen für geradlinigen Dwight-Lloyd-Apparat; mit Koksfeuerung. (Aus Eng. and Mg. Journ. Bd. 122, 1926.) Maße in m.

dem zur Vermeidung von Qualm und zur Erzielung einer möglichst heißen Flamme Koks verbrannt wird (ca. 1 bis 2% der erzeugten Agglomeratmenge), oder die Zündung erfolgt durch Gas, Öl oder Kohlenstaub.

Die Röstgase sind sehr ungleichmäßig zusammengesetzt, je nachdem, in welcher Entfernung von der Zündstelle sie entstehen. Ihr SO_2-Gehalt steigt anfangs rapide an, um in einer bedeutend flacheren Kurve bald wieder abzunehmen. Es sind daher nur die ersten Kästen hinter der Feuerung, welche ein Gas liefern, das für die Schwefelsäuregewinnung brauchbar ist, und man kann durch Unterteilung des Saugkastens und Arbeiten mit zwei getrennten Exhaustoren und Gasleitungen einen verhältnismäßig großen Bruchteil des verbrannten Schwefels in Gestalt konzentrierter Röstgase absaugen und auf Schwefelsäure verarbeiten; der Rest der Röstgase ist verhältnismäßig unschädlich und kann im allgemeinen durch die Esse entweichen. Unangenehm ist dabei nur, daß die stark sauren Gase auch das gesamte zur Anfeuchtung verwandte Wasser in Dampfform enthalten und daher nur eine verdünnte Säure liefern. Um die Exhaustoren vor raschem Verschleiß durch mechanisch mitgerissenen Flugstaub zu bewahren, ist es erforderlich, davor eine kleine Staubkammer mit weit herabgehender Scheidewand anzubringen.

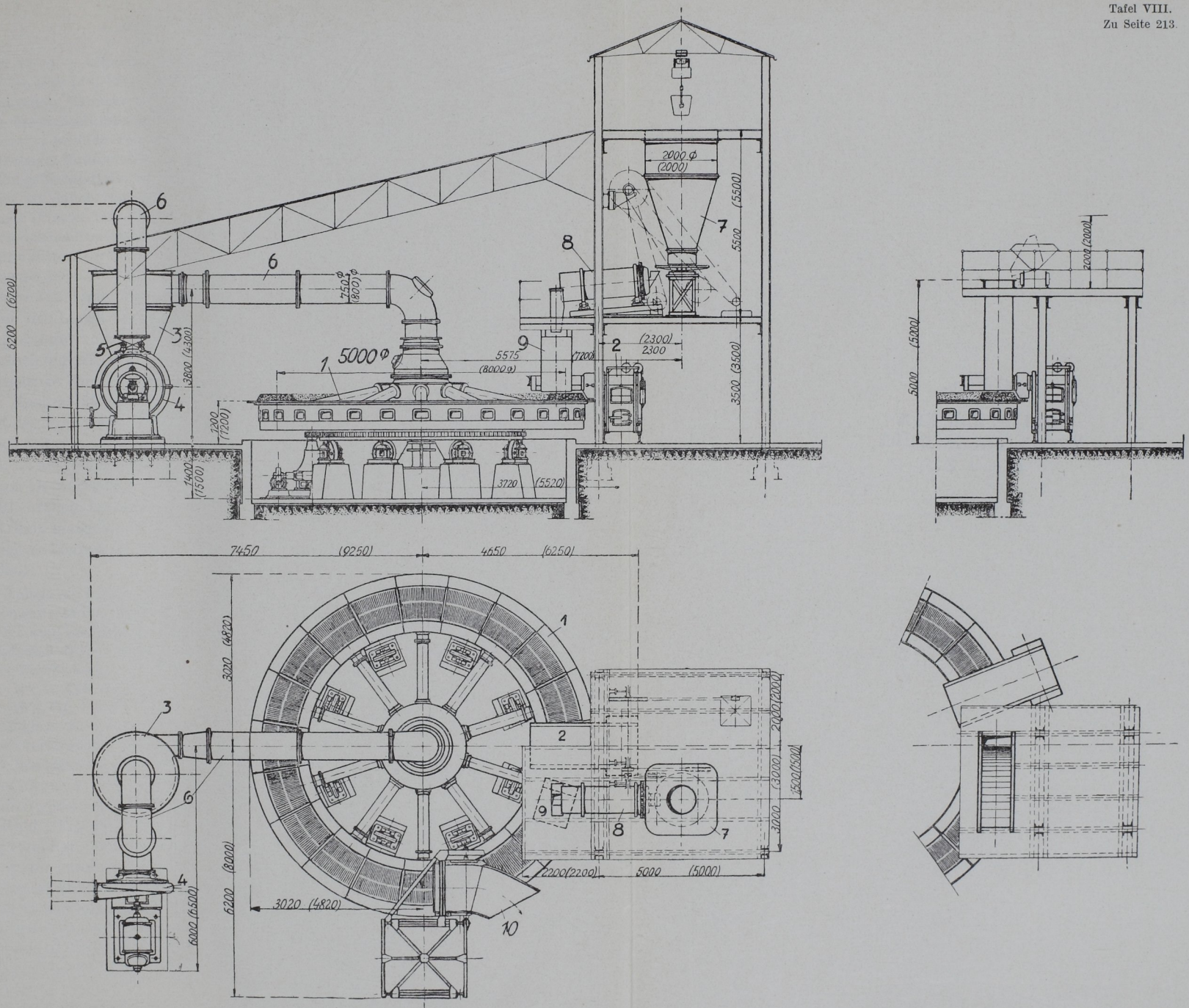


Fig. 95a. Dwight-Lloyd-von Schlippenbach-Sintermaschine; Grund- und Aufriß. (Erbauer: „Lurgi", Ges. f. Chemie und Hüttenwesen, Frankfurt a. M.). Größe I (5000 mm Dm.): offene Maße; Größe II (8000 mm Dm.): Maße in Klammern. — *1.* Apparat; *2.* Zündofen; *3.* Staubabscheider; *4.* Gebläse; *5.* Gasschieber; *6.* Rohrleitung bis Exhaustor: *7.* Vorratstasche mit Telleraufgeber; *8.* Misch- und Anfeuchttrommel; *9.* Aufgabetrichter; *10.* Abwurfpflug.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

Neuerdings ist es — allerdings bei einem Schlippenbachapparat — gelungen, Röstgase mit bis über 15% SO_2 aus den ersten Kammern dadurch zu gewinnen, daß man diese mit einem Exhaustor verbindet, der in der Lage ist, die für die gesamte Verbrennung theoretisch erforderliche Luftmenge anzusaugen.

Die Rostsiebe gehören zu den empfindlichsten Teilen des Apparates, da sie durch geschmolzene Sulfide stark angegriffen und außerdem häufig durch solche und Beschickungsbestandteile verstopft werden. Ihre bequeme Reinigung und Auswechselbarkeit ist daher von großer Wichtigkeit. Es gibt eine Menge von Ausführungsformen (Platten mit quergestellten oder in Form von Fischgräten angeordneten, konisch sich nach unten erweiternden usw. Schlitzen, einzelne kurze Roststäbe usw.); eine gute automatische Reinigung erzielt man, wenn man die einzelnen Kästen am Austragsende beim Abwärtsgehen auf eine eiserne Unterlage aufprellen läßt.

Der Durchsatz kann bis zu 150 t/24 Std. und darüber steigen; er ist abhängig von der Länge des Apparates, der Kastenbreite, dem S-Gehalt der Beschickung, der gewünschten Entschweflung, diese wiederum von der (regelbaren) Geschwindigkeit, der Leistungsfähigkeit des Exhaustors, der Schütthöhe. Gesamtlänge der Rostfläche: bis 9,50 m; Breite: 0,75 bis über 1,00 m; Anzahl der Kasten: 36 bis 42; Fahrgeschwindigkeit: 0,17 bis 0,50 m/Min.; Kraftbedarf des Apparates: 3 PS, eines 500 cbm-Exhaustors: 125 PS.

Häufig wird das erzeugte Agglomerat abgesiebt bzw. die Austragschurre ist als Stabrost ausgebildet, das Feine wandert als „Rückfälle" in den Betrieb zurück, dient als wertvolles Auflockerungsmaterial für die Beschickung. Die Menge an Rückfällen, bezogen auf die Menge an gutem Agglomerat, ist für die Güte der Arbeit maßgebend; sie soll nicht mehr als 12% betragen. Ist ihre Menge gering, so können sie meist ohne weiteres in den Schachtofen mit zugegeben werden.

Beispiel: Anlage der Calaveras Copper Co. zu Copperopolis, Cal. Verarbeitet werden rohe Konzentrate von der Flotation, Flugstaub und eigene Rückfälle (zur Auflockerung der sehr feinkörnigen Beschickung) und, wenn deren Menge nicht ausreicht, gemahlener Quarz, Kalkstein oder Schlacke. Kalkzusatz erfolgt bei einem S-Gehalt der Beschickung von 18% ab. Durchsatz auf einem Apparat von 1,07 m Rostbreite: 100 t. Das Agglomerat passiert einen Rost von 18 mm Spaltweite und enthält 16% Cu, 7% S, 25% Fe (als Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) 18% SiO_2.

Da ursprünglich eine gute Abdichtung der Kästen gegen den Saugkasten große Schwierigkeit verursachte, entstanden auch Konstruktionen mit feststehenden Röstbetten und beweglichem Zündofen (Pennaroya), die sich jedoch nicht bewährten.

Die Ausführung von v. Schlippenbach [„Tischmaschine"; Konstrukteur: v. Schlippenbach, früher Direktor der Bleihütte Binsfeldhammer zu Stolberg, Rhld.; Fig. 95[1])]. Die einzelnen Kästen sind starr zu einem horizontalen Ring vereinigt, der um eine vertikale Welle drehbar ist. Ihre obere Außenwand fiel später ganz weg, so daß ihr oberer Teil jetzt nach außen offen ist. Jeder Kasten ist durch ein Saugrohr mit einem neuerdings nach unten führenden Zentralrohr verbunden, das durch eine Stopfbüchse mit dem zum Exhaustor führenden feststehenden Hauptabsaugrohr verbunden ist; so ist die Schwierigkeit der gasdichten Verbindung zwischen den beweglichen und feststehenden Teilen sehr einfach gelöst. Innerhalb des Verbindungsstückes beider befindet sich

[1]) A. f. S. und Tafel VIII.

noch eine Einrichtung, welche die getrennte Abführung der reichen Gase der ersten Kammern hinter dem Zündofen durch eine getrennte Leitung mit besonderem Exhaustor gestattet. Beschickung und Zündung erfolgen wie bei dem vorigen. Austrag durch eine kurz vor dem Aufgebetrichter angebrachte, schrägstehende, sehr kräftig konstruierte pflugförmige Gußeisenplatte (den „Pflug"), welche den Agglomeratkuchen von den Rostplatten abhebt, so daß er infolge der Bewegung des Tellers sich hochschieben und nach außen geführt werden kann, wo er, in einzelne Stücke zerbrochen, in die Transportwagen fällt. Umdrehungsgeschwindigkeit: 1 Umdrehung in $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden, regelbar. Die

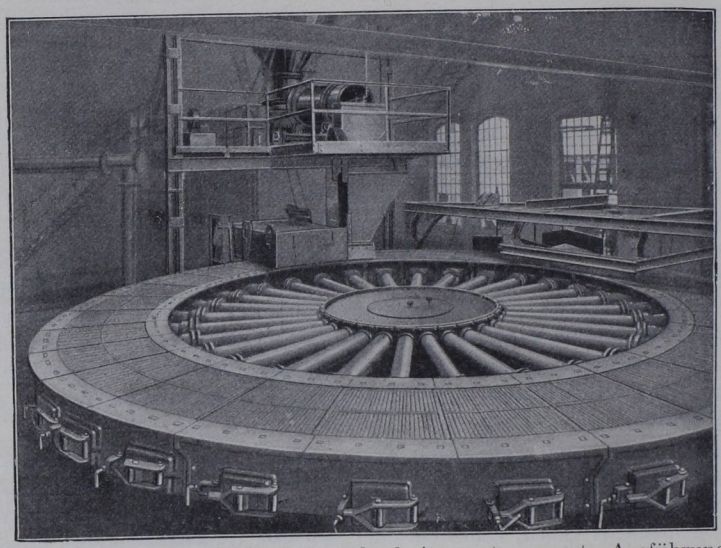


Fig. 95 b. Dwight-Lloyd-von Schlippenbach-Apparat; neueste Ausführung mit Gasabzug nach unten; Ansicht. (Erbauer: „Lurgi".)

Reinigung der Roste muß hier von Hand erfolgen. Leistung eines Apparates von 8 m Durchmesser: 60 bis 120 t Agglomerat in 24 Stunden; Bedienung (ohne Transporte): 1 bis 2 Mann je Schicht.

Die Konstruktion besitzt gegenüber dem geradlinigen Apparat, mit dem er auch bezüglich des Betriebes weitgehend übereinstimmt, den Vorteil einer besseren Ausnutzung der Herdfläche und einer einfacheren Abdichtung der beweglichen gegen die feststehenden Teile. Nachteil: Größerer Platzbedarf, umständlicherer Austrag, fällt vor allem bei Erzeugung schlechten Agglomerates mit viel Rückfällen ins Gewicht.

Beispiel: Norddeutsche Affinerie, Hamburg. Äußerer Durchmesser 8,00 m; wirksame Saugfläche (Röstfläche) 18 qm. 10 Saugkästen mit je 3 Abzugsröhren. Windmenge des Exhaustors 400 cbm/Min. von 150°. Unterdruck im Saugkasten je nach Beschickungshöhe und Dichte 300 bis 400 mm WS.

Zündung: Koksfeuerung mit Unterwind, Koksverbrauch 1,5 bis 2% des erzeugten Agglomerats.

Kraftverbrauch: Für den Apparat selbst ca. 2 PS, für den Exhaustor 60 bis 70 PS. Leistung in 24 Stunden: 90 bis 100 t Pb-haltiges Kupfererz oder Stein (Zuschläge nicht gerechnet) ohne Vorröstung; ergibt ca. 10% Rückfälle, die zurückgehen; Abröstungsgrad: ca. 60 bis 70% des Schwefelinhaltes der Mischung.

In den Vereinigten Staaten kennt man nur die geradlinige Bauart, während in Deutschland mehr die Tischmaschinen bevorzugt werden.

II. Die Schmelzarbeit.

Die Herstellung des Steines unter gleichzeitiger Abscheidung der Gangart in Gestalt absetzbarer Schlacke erfolgt durch einen Schmelzprozeß; dabei unterscheidet man wieder verschiedene Methoden:

1. Verschmelzen nach erfolgter Abröstung (in einem der unter I. genannten Apparate).
   a) Im Schachtofen in stark reduzierender Atmosphäre („reduzierender Schachtofenprozeß").
   b) Im Flammofen in mehr neutraler Atmosphäre („Flammofenprozeß").
2. Verschmelzen und Abrösten in ein und demselben Apparat [Schachtofen[1])].
   a) Verschmelzen und Abrösten erfolgen gleichzeitig („Pyritschmelzen").
   b) Verschmelzen und Abrösten erfolgen nacheinander („halbpyritisches Schmelzen").

Allgemeine Bemerkung: Das reine Pyritschmelzen wird heute wohl nirgends mehr ausgeführt; das Halbpyritschmelzen kann nur auf reinen, derben, kupferhaltigen Pyrit mit wenig Gangart angewandt werden. Alle übrigen hier in Betracht kommenden Erze sind nach einem der unter 1. genannten Verfahren zu verarbeiten; dabei gibt man, soweit amerikanische Verhältnisse mit großen Durchsatzmengen in Betracht kommen, dem Flammofenprozeß den Vorzug, während in Deutschland das reduzierende Verschmelzen von Röstgut im Schachtofen üblich ist.

a) Der reduzierende (deutsche) Schachtofenprozeß.

Um dem eingeblasenen Wind und den daraus entstandenen Gasen die Möglichkeit einer gleichmäßigen Durchdringung des Ofeninhaltes zu geben und um Störungen infolge von Verstopfungen und Ansätzen zu vermeiden, soll der Schachtofen prinzipiell nur mit stückigem Material beschickt werden; es kommt hierfür also nur das Produkt der Sinterröstung in Betracht (abgesehen von dem der Röstung von stückigem Gut); ferner gibt man in diese Arbeit alle im Betrieb einer Kupferhütte fallenden armen kupferhaltigen Zwischenprodukte, soweit sie stückförmig sind und nicht die Röstung passieren müssen, und schließlich unter Umständen noch so viel rohes Stückerz, als zur Erzielung des gewünschten Kupfergehaltes im Stein erforderlich ist.

Die Beschickung eines Schachtofens enthält also neben unveränderten Sulfiden Oxyde und Sulfate, Arsenide und Arsenate, Silicate und Ferrite des

[1]) Hierher gehört strenggenommen auch das Verblasen von Erz nach dem Knudsenverfahren (s. S. 283).

Kupfers und der übrigen vorhandenen Schwermetalle, ferner Edelmetalle und mehr oder weniger veränderte Gangart, Zuschläge, fertige Schlacken, Ofenbruch usw. Außerdem Koks als Brennstoff (die Benutzung von anderem Brennstoff erfolgt nur in Ausnahmefällen und soll hier nicht berücksichtigt werden). Für das Verhalten der verschiedenen Beschickungsbestandteile ist der Umstand maßgebend, daß freier Sauerstoff innerhalb des Ofens nicht, wohl aber Kohlenstoff und das stark reduzierende Kohlenoxyd im Überschuß vorhanden sind (diese sind für das Schmelzen und für die Reduktion bereits oxydierten Kupfers notwendig).

Die Vorgänge im Schachtofen sind im einzelnen noch lange nicht restlos aufgeklärt, können auch mit denen im Eisenhochofen, über die bereits bedeutend mehr Untersuchungen vorliegen, nicht ohne weiteres verglichen werden; viele der stattfindenden Reaktionen verlaufen gleichzeitig und beeinflussen sich gegenseitig; auch über den Verlauf vieler Reaktionen bei hohen Temperaturen und in strömenden Gasen herrscht noch manche Unklarheit, so daß man sich in vielen Fällen mit Vermutungen begnügen muß.

Während vor den Düsen und wenig über diesen eine Temperatur von bis zu 1600° angenommen werden kann, findet in aufsteigender Richtung infolge Wärmeabgabe an das Kühlwasser, an die Beschickung, durch Dissoziationen und andere endotherme Reaktionen rasche Temperaturabnahme statt, so daß die entgegen dem abwärtsgerichteten Weg der Beschickung aufsteigenden reduzierenden Gase an der Gicht eine Temperatur von knapp 100° besitzen.

Ganz allgemein kann man nun von oben nach unten absteigend folgende Zonen im Schachtofen unterscheiden:

1. Zone: Verdampfung des mechanisch und als Kristallwasser festgehaltenen Wassers; die getrockneten Massen werden so weit erhitzt bzw. vorbereitet, daß sie der Einwirkung von CO in der nächsten Zone zugänglich werden. Hier findet bereits Dissoziation mancher Sulfide (FeS_2, CuS), Carbonate und Sulfate statt, ferner z. B. Oxydation von Zinkdampf durch CO_2 und H_2O-Dampf.

2. Zone: Reduktionszone, Zone der Gasreaktionen, d. h. der Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen. Reduktion der Oxyde, teils zu niedrigeren Oxydationsstufen, teils zu Metall, der Sulfate zu Sulfiden, der Arseniate und Antimoniate zu Arseniden und Antimoniden durch gasförmiges CO; Schweflung reduzierter Metalle durch SO_2; Dissoziation schwer zerlegbarer Carbonate (z. B. von $CaCO_3$) und Sulfate (z. B. $CuSO_4$). Die Reaktionen verlaufen um so vollständiger, je gleichmäßiger die Verteilung der Gase über den Ofenquerschnitt ist und je länger deren Einwirkung erfolgt. Verflüchtigung leicht flüchtiger Beschickungsbestandteile.

3. Zone: Schmelzflußreaktionen, Schmelzzone. Reaktionen zwischen geschmolzenen oder solchen und festen Körpern: Reduktion durch festen Kohlenstoff, Schweflung von Kupfer und Eisen, Bildung des Steines und der Speise in ihrer endgültigen Zusammensetzung, Bildung von Silicaten (setzt zum Teil schon in der 2. Zone vor Schmelzung ein) und damit der Schlacke. Die Temperatur ist hier um so höher, je stärker die Schmelzzone kontrahiert ist.

Das Verhalten der wichtigsten Beschickungsbestandteile.

Der Kohlenstoff des Kokses verbrennt vor den Düsen teils zu CO, teils zu CO_2, je nach dem Verhältnis der eingeblasenen Luftmenge zu der des Kokses; eine nachträgliche Spaltung von CO in CO_2 und C bei abnehmender Temperatur, wie im Eisenhochofen, erfolgt nur in sehr untergeordnetem Maße, da das dort als Kontaktsubstanz wirkende met. Eisen bei normalem Betrieb kaum vorhanden ist. Mit glühendem Koks in Berührung kommende CO_2 wird zu CO reduziert. Dieses ist das wichtigste Reduktionsmittel; die Reduktion durch festen C spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Sulfide werden in der Hitze zum Teil dissoziiert (FeS_2, FeS, CuS usw.); durch die Ofenatmosphäre findet eine Veränderung im allgemeinen nicht statt; nur vor den Düsen mag unter dem direkten Einfluß eingeblasener Luft eine geringe Verbrennung von Schwefel erfolgen, indessen wirkt die erzeugte SO_2 in höheren Schichten wieder schwefelnd auf fein verteilte reduzierte Metalle, sulfatisierend auf noch nicht reduzierte Metalloxyde, so daß der gesamte Schwefelabbrand im Schachtofen relativ gering ist. Auch eine Reaktion mit Kupferoxyden ist kaum anzunehmen, da diese schon bei niedrigeren Temperaturen, also in höheren Schichten, durch CO reduziert werden; höchstens käme eine solche mit dem schwerer reduzierbaren Kupfersilicat und -ferrit in Betracht. Dagegen ist wohl eine Reaktion zwischen FeS und Fe_2O_3 oder Fe_3O_4, soweit diese nicht bereits durch CO zu FeO reduziert wurden, anzunehmen:

$$3\,Fe_2O_3 + FeS = 7\,FeO + SO_2$$
$$3\,Fe_3O_4 + FeS = 10\,FeO + SO_2.$$

Soweit nicht bereits eine Schweflung von reduziertem met. Cu durch SO_2 in höheren Ofenschichten stattgefunden hat, erfolgt die Schweflung von Cu und anschließend daran die von Fe durch andere Sulfide wohl erst in der 3. Zone, wenn eine der Komponenten geschmolzen ist. Sämtliche sich schließlich im Tiegel ansammelnden Sulfide bilden zusammen mit den in ihnen gelösten Metallen (Edelmetalle, Fe, Pb usw.), Arseniden und Antimoniden den Stein. Übersteigt die Menge der gelösten Produkte deren Löslichkeit, so scheiden sie sich als solche aus: Speise, edelmetallhaltiges Werkblei, Eisensau. Die Verhältnisse werden dadurch noch komplizierter, daß diese Produkte, vor allem die Speise, selbst wieder Lösungsfähigkeit für andere besitzen. — Das Verhalten des ZnS ist noch nicht in jeder Beziehung aufgeklärt; jedenfalls gibt es seinen Schwefel nur teilweise an Kupfer ab und geht zum großen Teil unverändert in den Stein, dessen Schmelzpunkt es in sehr unangenehmer Weise erhöht. Ag_2S dissoziiert, doch wird das in den Stein gehende met. Ag bei dessen Abkühlung sicher wieder geschwefelt.

Sulfate werden je nach ihrer Dissoziationstemperatur zerlegt oder zu Sulfid reduziert; auch Reaktionen mit Sulfiden und SiO_2 (z. B. von $CaSO_4$) sind anzunehmen. SO_3 wird durch CO zu SO_2 reduziert, das in Berührung mit glühendem, festem Kohlenstoff sogar elementaren Schwefel bilden kann.

Von den Oxyden werden die des ziemlich edlen Kupfers wohl restlos und bei niedriger Temperatur durch CO reduziert. Die Reduktion von Fe_2O_3 und Fe_3O_4

kann durch CO, C, Sulfide usw. erfolgen, verläuft jedoch in Anwesenheit von SiO_2 normalerweise nur bis zum FeO, das mit ihr Silicate bildet. Reduktion zu met. Fe findet nur bei Abwesenheit freier SiO_2, abnorm hohem Kokssatz oder abnorm hoher Temperatur statt, d. h. bei ungewöhnlich starker Reduktionswirkung des Ofens; sie ist nach Möglichkeit wegen der Bildung von sehr unangenehmen Ofensauen oder der Vermehrung der Menge der nicht weniger unangenehmen Speisen bzw. des Steines zu vermeiden; außerdem geht das ausgeschiedene Eisen für die Schlacke verloren. Nichtreduziertes Fe_2O_3 bildet Ferrite, die durch freie SiO_2 zerlegt werden, oder löst sich in der Schlacke und macht diese strengflüssig. PbO wird schon bei sehr niedriger Temperatur durch CO reduziert; das ausgeschiedene Blei bildet teils mit SO_2 PbS, das in den Stein geht bzw. sich mit Cu und Fe umsetzt, teils wird es als solches von Stein und Speise gelöst. Nur bei sehr großem Überschuß scheidet es sich als Werkblei ab, doch spielt dabei natürlich die Zusammensetzung des Steines bzw. dessen Lösungsfähigkeit eine große Rolle. ZnO ist fast so schwer reduzierbar wie FeO, es bildet sich daher nur zum Teil met. Zink, das bei der Ofentemperatur verdampft und in kälteren Zonen teils durch SO_2 geschwefelt, teils durch CO_2 oxydiert wird; die Folge ist die Bildung der gefürchteten zinkischen Ansätze („Ofengalmei") an den Schachtwänden, die sehr hart sind und unter Umständen zu einem raschen Zuwachsen des Schachtes führen. Der Rest des ZnO geht in die Schlacke, das Verhältnis zwischen reduziertem und verschlacktem ZnO hängt in erster Linie von der Zusammensetsung der Schlacke und der reduzierenden Wirkung des Ofens ab.

In den Ofen gelangende Metalle verhalten sich je nach ihrer Affinität zu Schwefel verschieden. Kupfer geht natürlich als Sulfid in den Stein[1]) unter Zerlegung anderer Sulfide und Abscheidung des betreffenden Metalles, soweit es nicht bereits durch SO_2 geschwefelt wurde. Über Blei wurde bereits oben das Erforderliche gesagt. Eisen, das manchmal als Zuschlag gegeben wird, verhält sich sehr verschieden, je nachdem, ob es in kompakter Form, etwa als Gußschrott, oder in feinerer Verteilung, z. B. als Blechschrott, gesetzt wird. Ersteres geht ziemlich restlos teils nach Zerlegung anderer Sulfide als FeS oder als Metall in den Stein, teils als solches oder in Verbindung mit As und Sb in die Speise oder scheidet sich als Sau ab; dagegen wird letzteres, in geringen Mengen aufgegeben, vollkommen verschlackt, ob infolge Reaktion mit höheren Eisenoxyden oder nach Oxydation vor den Düsen, ist zweifelhaft; erst nach Überschreitung dieser verschlackbaren Mindestmenge verhält es sich wie kompaktes Eisen. Die Edelmetalle verteilen sich nach ihrer Löslichkeit und Affinität auf Stein, Speise und ausgeschiedene Metalle; die größte Aufnahmefähigkeit für alle Edelmetalle besitzt Blei, während Gold und Platin in met. Eisen und Speise relativ leichter löslich sind als Silber. (Die Ofensauen sind auch gute Sammler für Molybdän, das z. B. während des Krieges von der Mansfeld A.-G. aus solchen gewonnen wurde.) Nickel und Kobalt bilden in Anwesenheit von As und Sb mit diesen Speise, sonst werden sie vom Stein aufgenommen.

[1]) Zum geringen Teil in die Speise.

Antimonide und Arsenide bilden Speise, soweit sie nicht als Sulfide (Sb_2S_3 und As_2S_3) verdampfen. Eine Trennung von Stein und Speise erfolgt nur, wenn die Lösungsfähigkeit des Steines, die sehr von dessen Cu-Gehalt abhängt, überschritten ist.

Antimoniate und Arseniate werden zu Antimoniden und Arseniden reduziert; die Reduktion von Sb_2O_5 und As_2O_5 ergibt teils Sb_2O_3 und As_2O_3, die in der Hauptsache verdampfen, teils Sb und As, die verdampfen, mit Co, Ni und Fe Speise bilden und auch in nicht unerheblicher Menge von anderen Produkten, z. B. vom Werkblei, aufgenommen werden.

Von Silicaten werden nur die des Cu und Pb fast vollständig reduziert; Zinksilicat wird außerdem durch met. Fe und CaO, Eisensilicat durch CaO zerlegt.

Näheres über die dabei stattfindenden Reaktionen ist noch wenig bekannt; so z. B., ob das durch CaO ersetzte ZnO und FeO reduziert oder in der Schlacke gelöst wird bzw. ob die starke Sauenbildung beim Auftreten sehr kalkreicher Schlacken auf eine Reduktion des freigemachten FeO zurückzuführen ist oder auf eine stärkere Reduktionswirkung infolge der zur Bildung von Ca-Silicat erforderlichen erhöhten Temperatur.

Soweit die Silicate nicht verändert werden, bilden sie die Schlacke. Freie SiO_2 erzeugt mit unreduzierten basischen Metalloxyden Silicate, die ebenfalls in die Schlacke eintreten.

Die Schachtofenprodukte.

1. Stein (engl. matte).

Besteht, wie wir bereits gesehen haben, aus Sulfiden, in erster Linie Cu_2S und FeS, in denen Metalle (Fe, Pb usw.), Arsenide und Antimonide gelöst sind. Weiteres darüber s. oben S. 170.

Je nach dem Kupfergehalt unterscheidet man: Rohstein mit mehr Eisen als Kupfer; Konzentrationsstein mit mehr Kupfer als Eisen, geht mit abnehmendem Eisengehalt in den praktisch eisenfreien Spurstein über (fast reines Cu_2S, engl. pimpled metal oder white metal). Bleireicher Stein, in dem unter Umständen mehr Blei als Kupfer enthalten sein kann, heißt Bleistein. Durch ZnS wird der Schmelzpunkt stark in die Höhe getrieben, so daß es unter Umständen schwer ist, solchen Stein geschmolzen aus dem Ofen zu bringen: Bildung von Ansätzen im Tiegel.

Den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen Steine mit rd. 24 bis 40% Cu (30 bis 50% Cu_2S); die Dünnflüssigkeit nimmt mit steigendem Gehalt an FeS zu; sehr Cu-arme Steine vermögen daher in geschmolzenem Zustande die feinsten Poren und Ritzen des Mauerwerkes zu durchdringen und erfordern besonders sorgfältige Ausmauerung und evtl. Kühlung des Tiegels. Infolge des hohen Lösungsvermögens von flüssigem FeS für met. Fe (beide bilden ein Eutektikum bei 15% Fe, Schmelzp. 985°, s. S. 172) wird Eisen durch armen Stein besonders stark angegriffen, und zwar um so mehr, je reiner es ist (Flußeisen mehr als Gußeisen). Bei niedrigem SiO_2-Gehalt entsteht leicht armer Stein (s. unten Rolle des FeO in der Schlacke).

2. Schlacke (engl. slag).

Über die Konstitution der Schlacken s. oben S. 179. Die Erzielung einer richtig zusammengesetzten Schlacke ist für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes

und einen guten Ofengang von grundlegender Bedeutung. Wenn man bedenkt, daß der Schachtofen in bezug auf Durchsatz meist die größte Einheit eines Betriebes ist, daß in den meisten kleineren und mittleren Hüttenwerken gleichzeitig nur ein Schachtofen in Betrieb steht, so versteht man, wieviel von dessen gutem Arbeiten abhängt, daß er quasi als das ständig pulsierende Herz der Hütte betrachtet werden kann. Liefert er reiche Schlacke, die repetiert werden muß, so handelt es sich gleich um relativ erhebliche Mengen, deren Wiederverarbeitung hohe Kosten verursacht. Wird die Schlacke steif und führt zum Stillstand oder gar Einfrieren des Ofens, so ist dessen Leistung meist für Tage, oft für Wochen eingeschränkt oder ganz brachgelegt, die Röstung ist gezwungen, das Röstgut mit besonderen Kosten aufzustapeln, das Agglomerat läuft Gefahr, an der Luft zu zerfallen, die den Stein weiterverarbeitenden Betriebe stehen still, ohne deshalb verhältnismäßig geringere Kosten zu verursachen.

Eine ideale Schlacke soll folgende Bedingungen erfüllen: Sie soll möglichst kupferarm sein, so daß sie abgesetzt werden kann; ihr Schmelzpunkt soll so niedrig liegen, daß ihre Verschmelzung mit einem Minimum von Brennstoffaufwand gelingt; ihr spezifisches Gewicht und ihre Viskosität müssen eine glatte Trennung vom Stein ermöglichen; sie soll ein geringes Lösungsvermögen für Cu_2S bzw. Stein besitzen, und schließlich und nicht zuletzt soll sie billig sein, d. h. ein Minimum an Zuschlägen zu ihrer Herstellung erfordern. Selbstverständlich ist es nie möglich, alle diese Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, man ist auch hier, wie so oft im Betriebe, gezwungen, den goldenen Mittelweg einzuschlagen, sich den örtlichen Verhältnissen weitgehend anzupassen; gerade darin, mit oft wechselnd zusammengesetzten Erzen die besten Bedingungen zu erreichen, beruht die Kunst des Hüttenmannes.

Der Kupfergehalt kann auf dreierlei Ursachen zurückzuführen sein, d. h. das Cu ist als Stein mechanisch festgehalten, als Cu_2S gelöst und als Cu_2O-Silicat verschlackt. Nach Untersuchungen von Stedman enthielt die Schlacke der Hütte in Trail:

0,010% Cu als Silicat	= 7,5%	der ges. Menge
0,090% Cu als Cu_2S gelöst	= 67,2%	„ „ „
0,034% Cu als Stein suspendiert	= 25,3%	„ „ „
0,134% Cu insgesamt.		

Natürlich kann das Verhältnis stark schwanken. Daß Cu verschlackt, solange genügend S zu dessen Bindung vorhanden ist, wird von mancher Seite überhaupt bestritten. In normaler Schlacke bildet jedenfalls das gelöste Cu_2S die Hauptmenge und kann bis 0,2% (als Cu berechnet) betragen. Die Lösungsfähigkeit wird begünstigt durch hohe Temperatur und hohen FeO-Gehalt, während mit steigendem Gehalt an CaO und SiO_2 die Menge des gelösten Kupfers sinkt.

Die Menge des als Stein mechanisch festgehaltenen Cu ist natürlich von dem Cu-Gehalt des Steines abhängig und macht sich um so stärker bemerkbar, je reicher dieser ist; es ist dies mit ein Hauptgrund, weshalb man bei der Steinarbeit die Erzeugung eines Steines mit über 45 bis höchstens 50% Cu vermeidet. Ein ungenügendes Absitzen von Stein kann auf zu große Zähigkeit, zu hohen Schmelzpunkt oder zu niedrige Temperatur und zu hohes spezifisches

Gewicht der Schlacke zurückzuführen sein. Sehr zähe Schlacken erzeugt z. B. ein hoher Gehalt an Al_2O_3, vor allem bei gleichzeitiger Anwesenheit von ZnO, sehr schwer schmelzbar sind zu stark basische Schlacken (Subsilicate), ferner solche mit hohem Gehalt an MgO, ZnO und gelöstem Fe_2O_3, sowie Ferritschlacken (an roter Farbe kenntlich). Hohes spezifisches Gewicht verleihen der Schlacke schwere Basen, also FeO, ZnO und BaO; der Unterschied soll möglichst nicht unter 2 betragen.

Die Anwesenheit von Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 in der Schlacke kann auch noch insofern schädlich wirken, als diese Oxyde mit Sulfiden unter SO_2-Entwicklung reagieren und die erzeugten Gasbläschen die teilweise zersetzten Steinpartikelchen in Schwebe halten oder an die Oberfläche führen. Die in Betracht kommenden Reaktionen sind z. B.:

$$Cu_2S + 2\,Fe_3O_4 = 6\,FeO + 2\,Cu + SO_2$$
$$FeS + 3\,Fe_3O_4 = 10\,FeO + SO_2.$$

Diese Erscheinung kann man vor allem dann beobachten, wenn Ferritschlacken (z. B. vom Verblasen des Steines im Konverter) der Beschickung zugesetzt werden.

Wirkung der einzelnen Schlackenbestandteile.

SiO_2: Den niedrigsten Schmelzpunkt zeigen Silicatgemische, in denen das Verhältnis SiO_2 zu MeO 1:1 bis 1:2 beträgt (Bi- bis Singulosilicate). Höherer und niedrigerer SiO_2-Gehalt macht die Schlacke schwerer schmelzbar und erfordert mehr Brennstoff; infolge des sonst günstigen Einflusses eines hohen SiO_2-Gehaltes (geringes Lösungsvermögen für Cu_2S, niedriges spezifisches Gewicht) geht man bei Erzen mit saurer Gangart möglichst an die obere Grenze des zulässigen SiO_2-Gehaltes, sogar auf Kosten eines erhöhten Kokssatzes. Schlacken mit bis 40% SiO_2 und mehr sind daher nichts Außergewöhnliches.

FeO: Neben SiO_2 ist Eisen der häufigste Bestandteil der Gangart, Eisensilicatschlacken sind daher die billigsten; ein weiterer Vorteil ist ihr niedriger Schmelzpunkt, der nur von dem der (hier nicht in Betracht kommenden) Bleisilicate unterschritten wird. Dagegen ist ihr Cu-Gehalt infolge des hohen Gewichtes und der großen Lösungsfähigkeit für Cu_2S im allgemeinen hoch, außerdem neigen sie zur Ausscheidung von Sauen, weshalb man sich möglichst an der unteren Grenze des zulässigen FeO-Gehaltes hält. Bei hohem ZnO-Gehalt der Schlacken muß der Eisengehalt ebenfalls hoch sein, da man nur so schmelzbare Schlacken erhält; man ist dann häufig gezwungen, einen erhöhten Kupferverlust in Kauf zu nehmen. Da FeO erst nach Verschlackung des vorhandenen CaO und MgO in die Schlacke geht, wird bei niedrigem SiO_2-Gehalt viel Fe reduziert und vom Stein aufgenommen, dieser wird ärmer.

CaO: Erhöht den Schmelzpunkt der Schlacken, macht diese andererseits leicht und vermindert die Löslichkeit von Cu_2S; daher ist, soweit billiger Kalk als Zuschlag zur Verfügung steht, ein hoher CaO-Gehalt zweckmäßig (bis 24%). Bei hohem Kalkgehalt hüte man sich vor gleichzeitig hohem MgO- und ZnO-Gehalt (nicht über 30% CaO + MgO + ZnO); infolge der Verdrängung von ZnO durch CaO findet eine Regulierung des Mengenverhältnisses beider von selbst statt. Da ferner sehr kalkreiche Schlacken eine sehr hohe Temperatur

der Schmelzzone erfordern und damit starke Reduktionswirkung des Ofens, so liegt bei gleichzeitig hohem FeO-Gehalt der Schlacke starke Gefahr einer Saubildung vor.

MgO: Erhöht den Schmelzpunkt der Schlacke noch mehr als CaO, macht sie außerdem etwas zähflüssig. Indessen ist seine Wirkung nicht so gefährlich, wie früher angenommen wurde, wenn man die gleichzeitige Anwesenheit großer Mengen CaO oder ZnO vermeidet. Meist ist MgO infolge seiner geringen Menge von untergeordneter Bedeutung.

ZnO: Erhöht den Schmelzpunkt der Schlacke ebenfalls ganz bedeutend, ist jedoch bei gleichzeitig hohem FeO-Gehalt bis zu recht großen Mengen (30%) weniger schlimm als sein Ruf. Derartig Zn- und Fe-reiche Schlacken sind natürlich stets reich.

Al_2O_3: In geringen Mengen harmlos, macht in größerer Konzentration (über ca. 12%) die Schlacken zäh und damit reich. Bezüglich seiner Rolle als Säure oder Base vgl. das oben (S. 178) Gesagte. Spielt meist eine sehr untergeordnete Rolle.

MnO: Fast stets in so geringen Mengen vorhanden, daß es bei der Kalkulation der Schlacke gänzlich vernachlässigt wird. Verhält sich im übrigen fast genau wie FeO, erzeugt in größerer Menge sehr dünnflüssige Schlacken.

Ganz prinzipiell wird man aus einem einzigen Silicat bestehende Schlacken zu vermeiden suchen, da mehrbasische Schlacken infolge der Bildung ternärer, quaternärer usw. Eutektika im allgemeinen leichter schmelzbar sind. Allgemein gültige Regeln für die Wahl des besten Schlackentyps können nicht gegeben werden, da sie zu sehr von örtlichen Verhältnissen abhängt. Eine Schlacke für normale Steinarbeit enthält 50 bis 54% CaO + FeO (+ MgO + ZnO), 36 bis 40% SiO_2, 0,2 bis 0,3% Cu, Rest Al_2O_3, MnO, BaO usw. Mit welchem Cu-Gehalt eine Schlacke noch absetzbar ist, ist natürlich Kalkulationssache; im allgemeinen rechnet man mit bis 0,35%, doch kann man bei hohem Zinkgehalt auch gezwungen sein, Schlacken mit über 1% Cu noch abzusetzen.

Die Weiterbehandlung der Schlacken.

In kleinen Betrieben läßt man sie in kleine Spitztöpfe fließen, die von Hand entleert werden; die Kegel wandern nach Zerschlagen und Abtrennung des untersten (reichen) Teiles (des „Kopfes") zur Halde oder werden verkauft. In großen Betrieben erfolgt Abtransport in großen, kipp- und fahrbaren Kübeln, häufig auch Granulieren in flüssigem Zustand durch Einleiten in einen kräftigen Wasserstrahl, der gleichzeitig den Abtransport besorgt.

Die Verwertung der Schlacken kann auf sehr verschiedene Weise erfolgen; meist dienen sie als Schottermaterial zur Wege- oder zur Uferbefestigung, granulierte Schlacken können zur Terrainauffüllung benutzt werden, auch als Auflockerungsmittel für die Sinterröstung (hierzu benutzt man möglichst reiche Schlacken). Manche, vor allem sehr saure Schlacken, können zur Steinfabrikation dienen.

Die Mansfelder Schachtofenschlacken, aus denen die bekannten Schlackensteine gegossen werden, besitzen folgende Zusammensetzung (sehr abnorm!): 48,3% SiO_2, 15,9% Al_2O_3, 15,9% CaO, 7,9% MgO, 5,2% FeO, 0,3% Mn, 0,174% Cu. Sie wer-

den in gitterförmige, leicht auseinandernehmbare Formen gegossen und längere Zeit getempert, wodurch eine vollständige Versteinung der bei rascher Abkühlung glasigen Schlacken erfolgt.

Natürlich lassen sich die Schlacken auch an Stelle von Kies und Sand zur Betonherstellung verwenden, wobei vor allem das scharfkantige Material sehr geeignet ist. Günstig ist auch, daß die Schlacken von der Kupferarbeit kein CaS enthalten, das an der Luft zerfällt.

3. Speise (engl. speiss).

Als Speise bezeichnet man jedes aus Arseniden (und Antimoniden) des Nickels, Kobalts, Eisens und Kupfers bestehende Produkt, das sich getrennt vom Stein und gemäß seinem höheren spezifischen Gewicht unter diesem ansammelt. Während vorwiegend aus Arseniden bestehende Speisen im allgemeinen einen grobkristallinen Bruch besitzen, wird dieser mit zunehmendem Sb-Gehalt feiner. Über ihre Konstitution ist noch nicht viel bekannt, abgesehen von den meist recht komplizierten binären Diagrammen, die stets mindestens eine chemische Verbindung aufweisen:

Offenbar besitzen sie, wenigstens geschmolzen, großes Lösungsvermögen für Metalle, z. B. Blei, Zinn, Gold, Platin (die in ihnen, z. T. wenigstens, vielleicht ebenfalls als As- oder Sb-Verbindungen existieren).

Da die Aufnahmefähigkeit des Steines für Speise mit steigendem Cu-Gehalt stark abnimmt, so hat man es unter Umständen in der Hand, auf besonderen Speisefall hinzuarbeiten oder ihn zu vermeiden; ersteres ist dann zweckmäßig, wenn man die Speisebildner (As, Sb, Ni, Co) aus dem Kupferbetrieb entfernen will, da der neben Speise fallende Stein besonders rein ist.

So empfiehlt es sich z. B., die bei der Raffination von sehr unreinem Schwarzkupfer fallenden Raffinadschlacken von Zeit zu Zeit in die Steinarbeit im Schachtofen zu geben, da bei der sonst üblichen Verarbeitung auf Schwarzkupfer schließlich eine übermäßige Anreicherung der genannten Verunreinigungen stattfindet.

Unangenehm ist der meist recht hohe Gehalt der Speisen an Edelmetallen, da diese nur mit großen Kosten und Verlusten gewonnen werden können.

Über die Verarbeitung der Speisen s. später.

4. Flugstaub.

Er besteht, wie gewöhnlich, aus mitgerissenen leichten Beschickungsbestandteilen, Kalk, Koks, feinem Röstgut u. dgl. (engl. flue dust), und aus kondensierten verdampften Metallen bzw. Metallverbindungen, die sich in Berührung mit Luft und SO_2 gedildet haben (ZnO, PbO, As_2O_3, As_2S_3, Sulfide und Sulfate usw.; engl. fume); je nach seiner Zusammensetzung wird er beim Agglomerieren (bzw. im Flammofen) wieder zugesetzt oder für sich auf Zink, Blei, As_2O_3 usw. verarbeitet.

Bei normalem Betrieb, kalter Gicht, geringer Windpressung und reiner, stückiger Beschickung ist die erzeugte Flugstaubmenge gering, zumal ja die Beschickung selbst als gutes Filter wirkt. Trotzdem muß stets für gute Kondensation gesorgt werden.

5. Gichtgase.

Sie sind im allgemeinen sehr CO-arm, so daß deren Verwertung, wie beim Eisenhochofenbetrieb, nicht in Betracht kommt; beim Arbeiten mit offener Gicht, wie dies meist der Fall ist, enthalten sie natürlich noch sehr viel angesaugte Luft.

Nur in Ausnahmefällen, wie z. B. beim Mansfelder Schachtofenbetrieb, wo mit einem Kokssatz von ca. 20% der Beschickung gearbeitet wird, ist der CO-Gehalt hoch genug (18,5 bis 22 Vol.%CO, Heizwert 582 bis 671 Kal.), um sie nach erfolgter Reinigung zur Beheizung von Dampfkesseln zu verwenden.

Charakteristisch ist stets, auch bei kaum nachweisbarem As-Gehalt der Beschickung, der auf ein As-Suboxyd (?) zurückzuführende Knoblauchgeruch der Gichtgase.

Nur ausnahmsweise und bei anormalem Betrieb fallen Rohkupfer und Ofensauen.

6. Rohkupfer.

Entsteht nur bei zu weitgehender Abröstung bzw. bei zu geringem Schwefelgehalt der Erze neben Spurstein; die Folge ist stets reichere Schlacke mit mindestens 0,5% Cu, meistens bedeutend mehr. Da das Rohkupfer von Speise nicht getrennt werden kann wegen zu geringen Unterschiedes im spezifischen Gewicht und gegenseitiger Löslichkeit und da der gleichzeitig fallende sehr reiche Stein so gut wie keine Verunreinigungen aufnimmt, enthält es natürlich von diesen stets sehr viel und wird daher am besten in kleinen Portionen beim Raffinieren des im Konverter usw. erzeugten Schwarzkupfers zugesetzt.

7. Ofensauen (engl. sows).

Bestehen in der Hauptsache aus met. kohlenstoffhaltigem Eisen und sammeln sich auf der Sohle des Vorherdes an, wo sie erstarren und so zu dessen raschem Unbrauchbarwerden führen. Beim Abbrechen des Vorherdes werden sie als große Brocken gewonnen, die mittels Fallbärs zerkleinert und in kleinen Portionen (hauptsächlich wegen ihres Au-Gehaltes) wieder aufgegeben werden müssen. Über die Gründe für ihre Entstehung vgl. das oben über die Reduktion von met. Eisen Gesagte.

Die Schachtöfen (engl. blast furnaces).

Während früher der Schachtofen zum Verschmelzen von Erzen ganz allgemein und der Flammofen fast ausschließlich zur Erzeugung und zum Raffinieren des Schwarzkupfers verwandt wurde, ist heute, wenigstens in den Vereinigten Staaten, der Flammofen in weitestgehendem Maße an Stelle des Schachtofens getreten. Dies beruht zum Teil auf der Abschaffung der Stückröstung, die ja früher fast allgemein in Haufen erfolgte, teils auf der großen Feinheit der heutigen Aufbereitungsprodukte (von der Flotation), die sie auch für die Sinterröstung recht ungeeignet macht, zum Teil aber auch auf den großen Verbesserungen, welche die Flammöfen in bezug auf Bau und Betriebsweise in den letzten Dezennien erfahren haben, so daß ihnen gegenüber die wichtigsten bis-

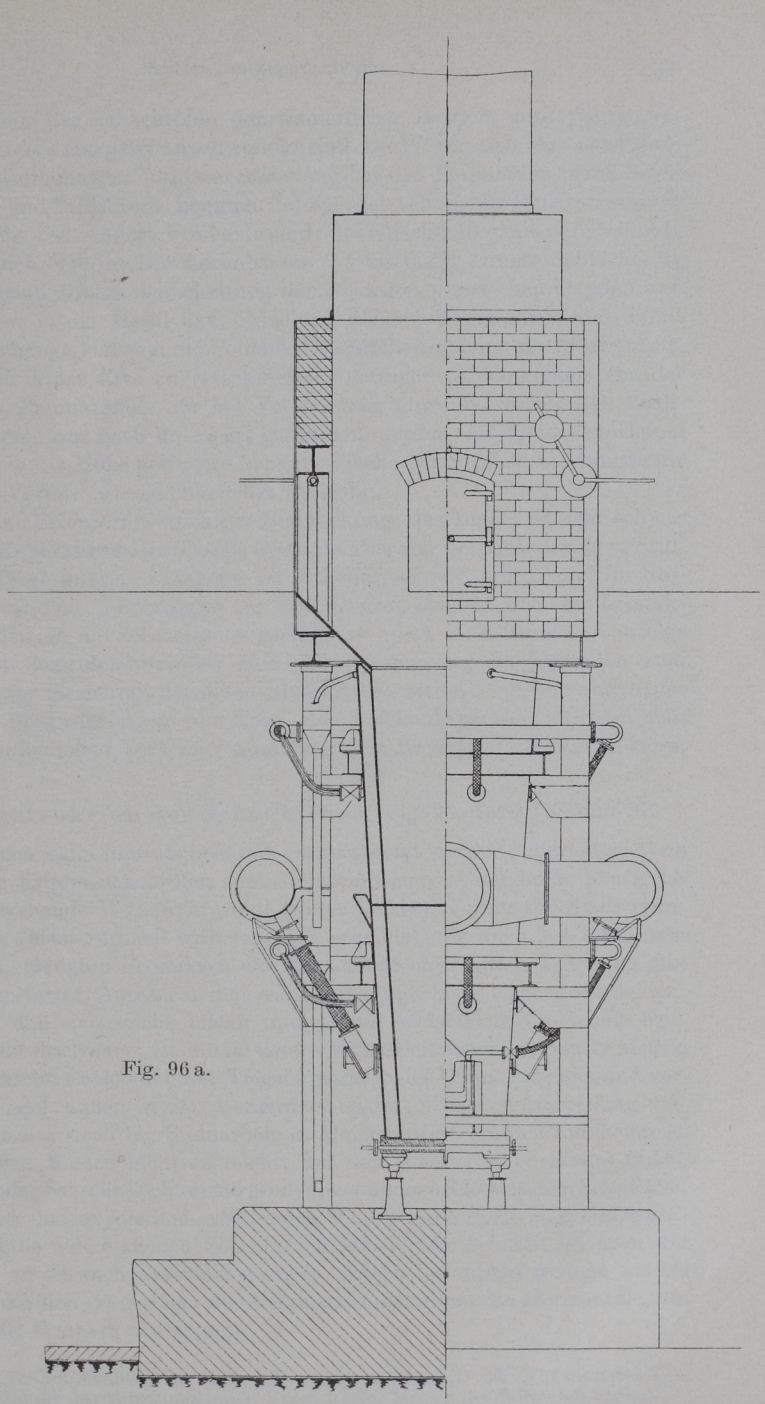


Fig. 96 a.

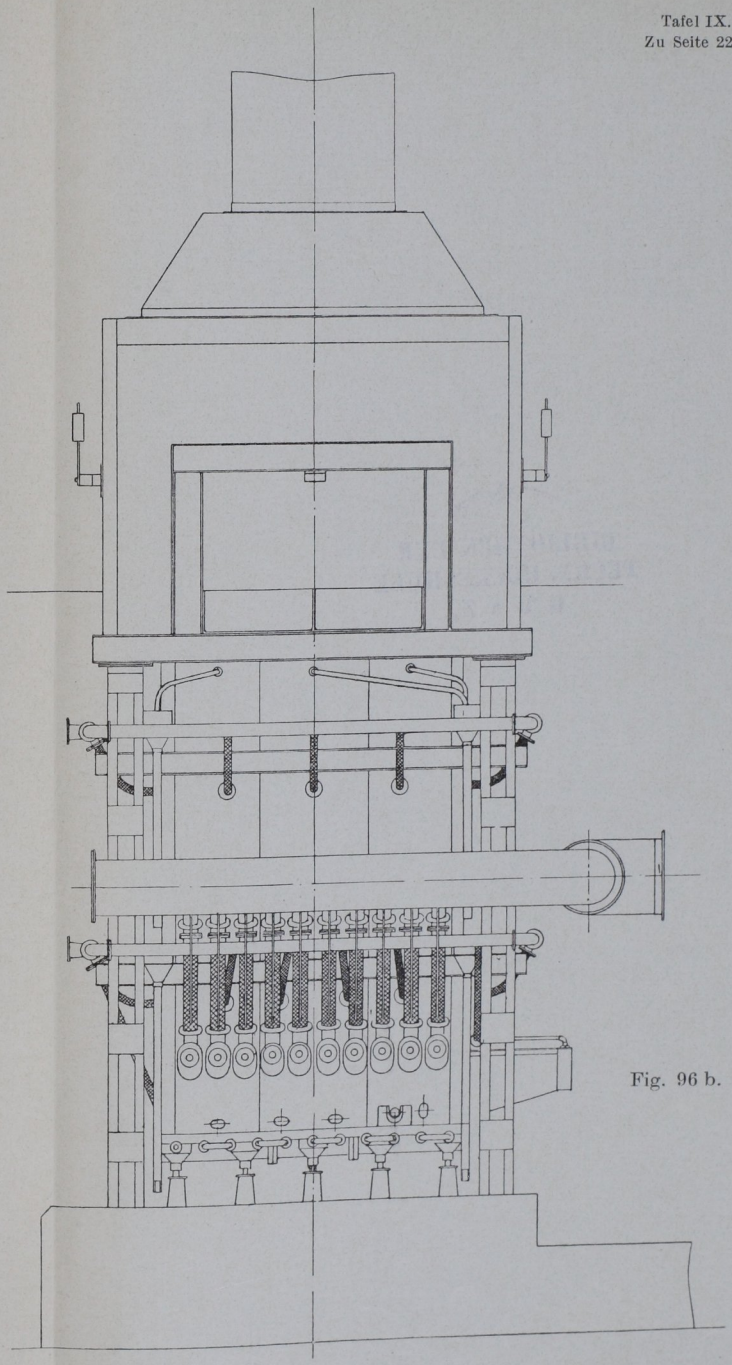


Fig. 96 b.

Fig. 96a und b. Kupfer-Schachtofen mit Wassermantel der Maschinenbauanstalt Humboldt, Cöln-Kalk.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

herigen Vorteile der Schachtöfen (kontinuierlicher Betrieb, gute Wärmeausnutzung) ganz oder fast ganz verschwunden sind. Die Wärmeausnutzung ist allerdings, trotz weitgehender Abhitzeverwertung bei den Flammöfen, auch heute noch besser, und Stillstände kommen infolge der selteneren Reparaturen oft jahrelang nicht vor. Andere Vorteile sind: die Gleichmäßigkeit der Produkte und damit auch eine im Durchschnitt um 0,1 bis 0,2% ärmere Schlacke, da man den Betrieb infolge Ausschaltung der Reaktionen zwischen Oxyden und Sulfiden fester in der Hand hat; Erzielung höherer Temperatur und damit größere Unabhängigkeit von der Schlackenzusammensetzung, die Möglichkeit, auch sehr refraktäre Erze zu verschmelzen; geringere Abhängigkeit von der Qualität des Baumaterials, da bei Verwendung eines Wassermantels hochfeuerfeste Steine nur noch im Tiegel gebraucht werden; infolge der stärkeren Ausdehnung in die Höhe geringere bebaute Fläche bei gleicher Leistung; sehr weitgehende Variationsmöglichkeit der Leistung.

Nachteile: Erfordernis stückiger Beschickung; das Innere ist sehr schwer zugänglich, Reparaturen des Tiegels können daher nur bei vollständigem Stillstand ausgeführt werden, außerdem ist es häufig schwer, den Grund für Störungen festzustellen; Änderungen der Beschickung machen sich erst bemerkbar, wenn diese in die Schmelzzone gelangt ist (nach ca. 8 Stunden); infolge des geringen Schwefelabbrandes muß die Beschickung im Vergleich zum Flammofen zur Erzielung derselben Steinkonzentration[1]) stärker abgeröstet werden; als Brennstoff kann nur Koks oder Holzkohle dienen, während man beim Flammofen jeden, auch sehr minderwertigen Brennstoff verwenden kann.

Die Konstruktion der Schachtöfen (Fig. 96, Tafel IX, und 97) im allgemeinen kann hier als bekannt vorausgesetzt werden; charakteristisch für moderne Kupferschachtöfen zum Steinschmelzen ist der hohe, häufig bis zur Gicht reichende Wassermantel (water jacket). Ferner die Spurofenzustellung (blast furnace with external crucible), die auch bei forciertem Betrieb den erzeugten Produkten die Möglichkeit einer guten Trennung gibt und ferner gestattet, Ansätze in dem schwer zugänglichen Tiegel zu vermeiden; die Gefahr, daß sich solche bilden, nimmt mit steigendem Cu-Gehalt bzw. Schmelzpunkt des Steines zu, zumal dessen Wärmeleitvermögen relativ niedrig ist. Man verzichtet also auf einen Tiegel innerhalb des Ofens fast ganz und verlegt diesen nach außen in den Vorherd (s. später). Tiegelofenzustellung verwendet man nur noch bei Steinarbeit in kleinen Öfen, deren Produktion an geschmolzenen Massen nicht ausreicht, um den Inhalt des Vorherdes flüssig zu halten, oder bei sehr leicht erstarrenden, vor allem hochbasischen Schlacken. — Gegenüber den oxydierend arbeitenden Öfen (für die Pyrit- und Halbpyritarbeit) sind die reduzierenden Schachtöfen höher. Der Schacht ist nach der Formebene zu schwach zusammengezogen, jedoch bedeutend weniger als bei den Eisenhochöfen (je geringer der Neigungswinkel gegen die Horizontale, um so stärker die Reduktionswirkung).

[1]) Unter „Steinkonzentration" oder „Konzentrationsgrad" versteht man das Verhältnis der Menge des verschmolzenen Erzes zu der Menge des fallenden Steines.

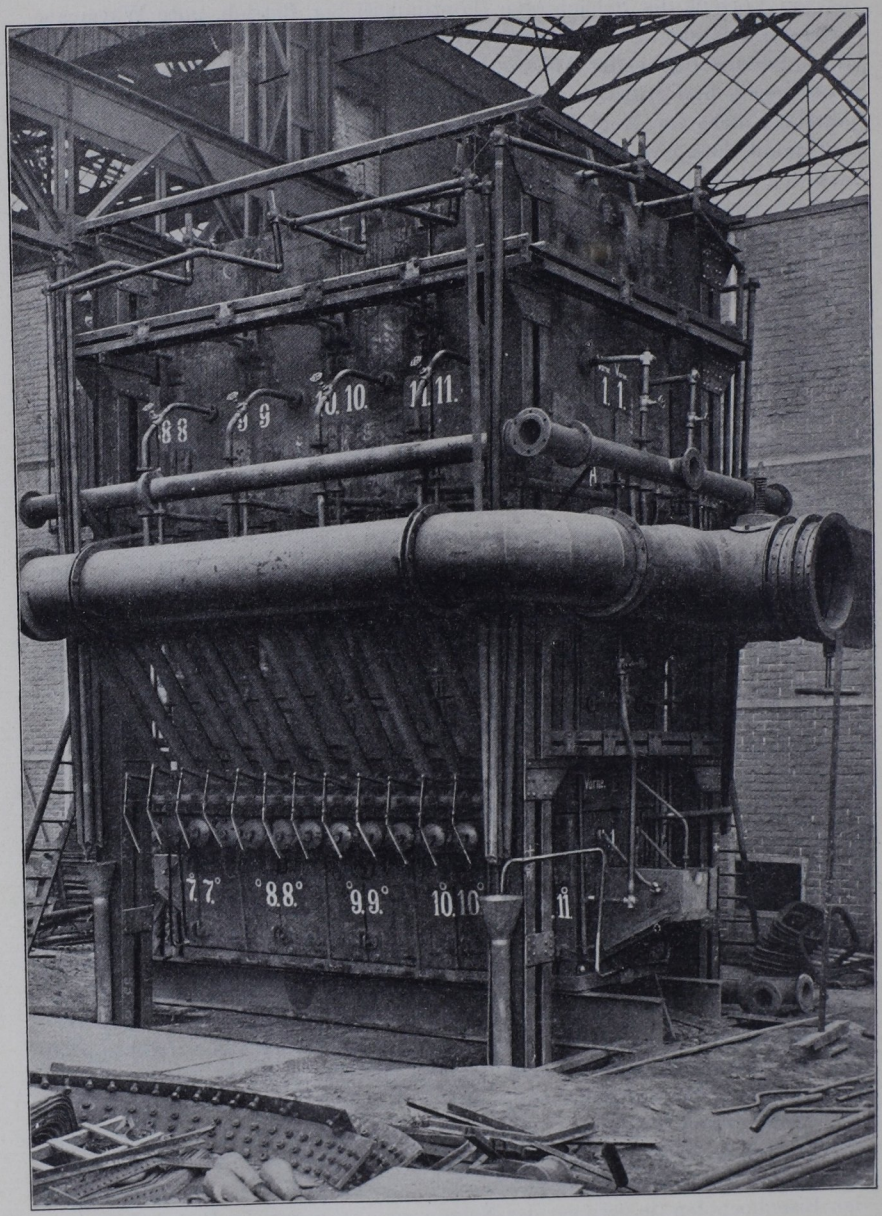


Fig. 97. Kupfer-Schachtofen mit Wassermantel; Eisenkonstruktion; fertig montiert. (Erbauer: Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk.) Formebene: 1,10 × 3,66 m; 24 Düsen von 125 mm Durchm.; Gesamthöhe: 7,35 m.

Einzelheiten.

Die Gicht (throat) ist bei kleineren Öfen meist offen; der Abzug der Gase erfolgt dann durch ein eingehängtes zentrales Rohr, häufig mit heb- und senkbarer Manschette, um mit verschiedenen Schütthöhen arbeiten zu können, oder die Gase sammeln sich unter einem horizontalen Halbzylinder, der mit dem dann seitlichen Abzug verbunden ist. Beide Anordnungen haben den großen Vorteil, daß die Schachtwände leicht zugänglich sind, was z. B. zur Entfernung zinkischer Ansätze sehr zweckmäßig ist; dagegen treten bei Zugstörungen die Ofengase vollständig ungehindert aus und belästigen die Arbeiter. Bei größeren Öfen findet man häufiger eine aufgesetzte gemauerte oder schmiedeeiserne Kammer vom Querschnitt des Schachtes, die sich allmählich in den Kanalquerschnitt verjüngt und seitliche Beschickungstüren besitzt; diese können von Hand mit Gegengewichten oder hydraulisch usw. gehoben werden. Die Arbeiter sind so ziemlich gut auch bei Zugstörung vor den Ofengasen geschützt, dagegen ist ein Arbeiten am Schacht bedeutend unangenehmer, da eine Berührung mit den Ofengasen dann nicht zu vermeiden ist. Außerdem wird bei dieser Art von Verschluß sehr viel falsche Luft mit angesaugt. Glockenverschlüsse, wie bei Eisenhochöfen, kommen nur in Ausnahmefällen vor, da bei Steinarbeit eine Veranlassung dazu selten gegeben ist. Dagegen findet man, wenigstens bei größeren Öfen, häufig besondere Verteilungsbleche eingebaut, die eine gleichmäßige Beschickung ermöglichen.

Der Schacht (shaft) ist entweder vollkommen freitragend (sehr kleine Öfen) oder ruht, wie fast stets bei zur Steinarbeit verwandten Öfen, zur Entlastung der Seitenwände des Tiegels und Gestelles auf einer besonderen Tragkonstruktion. Gebäudeteile, insbesondere Konstruktionselemente der Gichtebene, dürfen nicht mit ihm starr verbunden sein, um vollkommen freie Beweglichkeit zu gewährleisten.

Die Schachthöhe von Formebene bis Gicht schwankt zwischen 2 und 9 m, beträgt meist 4 bis 5 m. Sie hängt ab von der Stückgröße bzw. Lagerungsdichte der Beschickung, von der Art des Brennstoffes und der Zusammensetzung der Beschickung. Bei Verwendung der sehr leicht verbrennlichen und sich daher schon in höheren Lagen entzündenden Holzkohle muß die Beschickungssäule höher sein als bei Verwendung von Koks. Je höher der Schacht, um so länger die Einwirkung reduzierender Gase, um so stärker die Reduktionswirkung; bei sehr Fe-reicher oder sehr CaO-reicher Beschickung wird man daher wegen der Gefahr einer verstärkten Eisenreduktion mit weniger hohem Schacht arbeiten, oder man wird den Schacht nicht bis oben hin füllen. Material (soweit nicht Kühlkästen): im unteren Teil gute bis beste Schamottesteine, im obersten Teil genügt im allgemeinen ein guter roter Ziegel.

Der Ofenquerschnitt wird heute nur noch bei den kleineren Typen (bis 135 t Gesamtdurchsatz) rund gewählt, meist ist er rechteckig, unter Umständen, zur leichteren Entfernung von Ansätzen, mit abgestumpften Ecken. Die rechteckige oder „Rachette"-Form gestattet bekanntlich eine fast beliebige Ausdehnung des Ofens in der Richtung der Längsseiten und damit eine Erhöhung des Durchsatzes, ohne deshalb die Windpressung verstärken zu müssen, wie dies bei den runden Öfen der Fall ist. Die Abmessungen der Düsen- oder Formebene sind für die Leistung des Ofens maßgebend, indem sie die Anzahl der Winddüsen und damit letzten Endes die mögliche Höchstmenge der eingeblasenen Luft bestimmen. Während die Länge, wie wir hörten, theoretisch fast unbeschränkt ist, hängt die Breite von der Stückgröße der Beschickung, vor allem des hier noch unverbrannten Kokses, und der

Windpressung ab und erreicht selten über 1,50 m [wie übrigens auch der Durchmesser der runden Öfen[1])].

Die Kühlkästen (engl. water jackets) müssen wegen der im Vergleich zu den Bleischachtöfen erforderlichen größeren Windmenge (schwerer schmelzbare Produkte: höherer Kokssatz), die eine ausgedehntere Schmelzzone zur Folge hat, gegenüber jenen höher hinaufgezogen werden; wie bereits erwähnt, gehen sie bei modernen amerikanischen Öfen bis zur Gicht, wodurch eine weitgehende Schonung des Schachtes erzielt werden soll. Indessen erscheint eine derartige Maßnahme nur dann geboten, wenn, wie z. B. beim pyritischen Schmelzen, mit sehr hoher Schachttemperatur gerechnet werden muß; andererseits wird durch ein unnötiges Hochziehen der Wasserkühlung dem Ofen unnötig viel Wärme entzogen, während beim reduzierenden Schmelzen der Schacht normalerweise nur mechanisch und nur bei Betriebsstörungen (Oberfeuer) auch thermisch beansprucht wird.

Bei Erzeugung armen und daher stark fressenden Steines wird der Wassermantel bis zur Grundplatte des Tiegels herabgeführt, da sonst die Anschlußstelle an diesen sehr stark gefährdet ist und zu Durchmärschen neigt; oft kann man sich mit einer Berieselung des Tiegelmauerwerkes behelfen.

Um eine Auswechselung undicht gewordener Stücke zu erleichtern, besteht der Mantel meist aus mehreren übereinander angeordneten Reihen von Kästen, nur bei kleinen runden Öfen aus einem Stück.

Um eine Schichtenbildung von Wasser verschiedener Temperatur zu vermeiden, befindet sich der Austritt des Kühlwassers stets an der höchsten Stelle; Eintritt entweder (ältere Bauart) ganz unten oder etwas unterhalb des Austrittes; das frische kalte Wasser sinkt herab und verdrängt das heiße, welches hochsteigt; die Bildung eines Dampfraumes innerhalb des Kühlkastens (Gefahr einer Überhitzung) wird so vermieden. Die Kühlkästen einer Vertikalreihe sind so miteinander verbunden, daß das Frischwasser in den untersten eintritt, von diesem in den zunächst darüberliegenden gelangt usf., so daß der unterste, heißeste Teil des Ofens am stärksten gekühlt wird. Jede senkrechte Reihe besitzt einen besonderen Wasserhahn, so daß deren Zulauf getrennt von dem der anderen reguliert, dem Zustand des Ofens an dieser Stelle angepaßt werden kann. Um eine leichte Kontrolle der ablaufenden Wassermenge und deren Temperatur zu ermöglichen, erfolgt der Austritt bei jeder Vertikalreihe vollständig offen sichtbar. Die Temperatur des abfließenden Wassers soll 70 bis 85° betragen; niedrigere Temperatur hat zu starke Kühlung, hohen Koksverbrauch zur Folge; beginnt das Wasser zu verdampfen, besteht Gefahr einer Überhitzung bzw. eines Durchschmelzens des Kastens. Bei Wasserknappheit wird das heiße Kühlwasser gekühlt und wieder verwendet. Um die Bildung von Kesselstein in den Kästen zu vermeiden, muß es sehr rein sein, evtl. gut gereinigt werden.

Eine Zerstörung der Kühlkasten kann eintreten bei einer Stockung des Wasserzulaufes, ferner durch örtliche Überhitzung, meist infolge Bildung von Kesselstein; auch elektrolytische Korrosionserscheinungen spielen eine Rolle, vor allem dann, wenn verschieden zusammengesetztes Material mit dem Kühlwasser in Berührung kommt. Häufig ist der Grund nicht ohne weiteres aufzuklären, oft hilft dann ein Wechsel im Material. Als solches dient Schmiedeeisen, besser Gußeisen oder das allerdings sehr teuere Kupfer. Auch tut unter Umständen Einführung einer geringen Menge eines Schweröles gute Dienste; die Innenfläche überzieht sich dann mit einer dünnen Ölschicht, welche die Bildung von Lokalelementen durch

[1]) Das Axiom, daß die Luft bis ins Innere des Ofens geblasen werden müsse, um die Bildung eines „toten Mannes", d. h. einer Säule unveränderter Beschickung, zu vermeiden, ist neuerdings durch die an Eisenhochöfen mit sehr großem Gestelldurchmesser gemachten Erfahrungen ins Wanken geraten.

anhaftende Gasblasen verhindert. An besonders gefährdeten Stellen, so z. B. an der Stichöffnung, wo neben der thermischen Beanspruchung auch noch eine mechanische und chemische vorliegt, hilft man sich manchmal mit einem massiven Gußeisen-oder Kupferklotz, in den eine Kühlschlange eingegossen ist.

Die erforderliche Kühlwassermenge ist bei Ingangsetzung des Ofens, solange die Kästen noch nicht von einer isolierenden Schlackenschicht bedeckt sind, am größten und kann dann bis zum Vierfachen des normalen Bedarfes steigen. Auch während des Betriebes hängt sie natürlich sehr von dem Zustand des Ofens, der erzeugten Temperatur usw. ab. Nach Peters („Modern Copper Smelting") rechnet man im Durchschnitt auf

Öfen mit qm Formebene	im Betrieb l/Std.	beim Anblasen l/Std.
0,88	4160	8 320
1,16	4920	11 350
1,67	5770	15 140
2,23	6810	18 920
2,79	7570	22 710
3,24	8320	26 500

Versuche, die hohe Verdampfungswärme des Wassers zur Kühlung auszunutzen, also mit Dampf zu kühlen, ergaben kein befriedigendes Resultat.

Der Tiegel (crucible) ist infolge der Art der Zustellung sehr flach, um ein Durchsickern von Stein zu vermeiden und eine gute Kühlung zu erzielen meist hohl gelagert und auf einer Gußeisenplatte montiert. Die Anwendung eines Fahrgestelles oder ausschwenkbarer Bodenplatten, wie bei Schwarzkupferöfen, kommt höchstens bei sehr kleinen Öfen vor. Als Material dient bester Schamottestein.

Die für das Abziehen der gesamten geschmolzenen Produkte bestimmte Stichöffnung (tap hole, outlet) liegt meist auf einer Schmalseite, damit die davor aufgestellten Gefäße zur Aufnahme von Stein und Schlacke die Zugänglichkeit der Düsen an den Breitseiten nicht beeinträchtigen. Bei großen Öfen besitzt wohl jede Stirnseite einen Stich, nur bei besonderen örtlichen Verhältnissen findet man ihn an einer oder beiden Breitseiten. Um ein Auswaschen und Ausfressen der Öffnung zu verhindern, ist sie wassergekühlt, und zwar muß der sog. Stichkasten wegen seiner starken Inanspruchnahme besonders leicht auswechselbar und daher klein sein und aus sehr widerstandsfähigem Material bestehen (Kupfer, Bronze); dies ist um so wichtiger, je stärker korrodierend der erzeugte Stein auf Eisen wirkt, vor allem also z. B. bei sehr armem Kupfer-Nickel-Stein (s. auch das oben Gesagte).

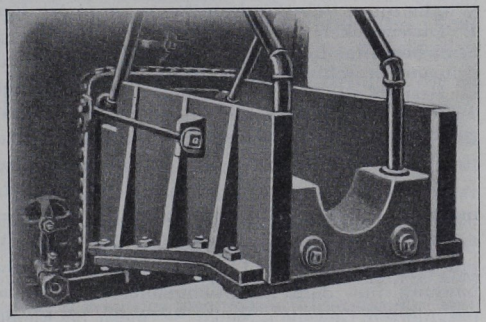


Fig. 98. Ablaufrinne für Schlacke und Stein; Ansicht (Patent Gross d. Colorado Iron works). Der Boden der gußeisernen Rinne wird zwischen dem wassergekühlten Stich und dem wassergekühlten Überlauf mit ff. Material ausgekleidet.

Die Ablaufrinne (Fig. 98) (spout) besitzt dann eine nach außen ansteigende Sohle, wenn die geschmolzenen Massen kontinuierlich ablaufen, um so einen hydrau-

lischen Abschluß für die Ofengase zu bilden und ständig ein Bad geschmolzener Massen im Ofen zu halten; Niveaudifferenz bis über 45 cm. Häufig befindet sich am äußeren Ende ein besonderer, mit Wasserkühlung versehener Überlauf (trap), während die Sohle zwischen diesem und dem Stichkasten mit feuerfester Masse ausgekleidet wird; diese Einrichtung hat sich im allgemeinen wegen der leichteren Auswechselbarkeit der Teile besser bewährt als die Kühlung der gesamten Rinne.

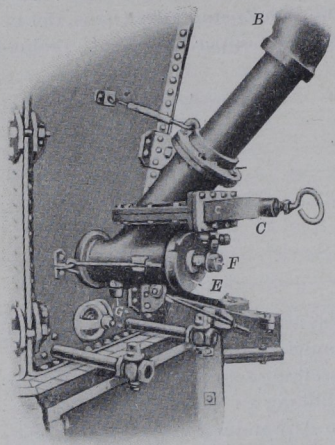


Fig. 99. Düsenstock eines Wassermantelofens; Ansicht. (Aus Peters, Practice of Copper Smelting.) *B* Kugelgelenkanschluß an Windleitung; *C* Windschieber; *E* Düsendeckel; *F* Schauloch; *G* Sicherheitsöffnung gegen Eindringen der Schlacke in die Düse, im Betrieb mit Pappe verschlossen, die in Berührung mit flüssiger Schlacke wegbrennt und die Öffnung freigibt.

Außer dem Stein-Schlacken-Stich besitzt der Tiegel noch einen Notstich am tiefsten Punkte seiner Sohle, der zur vollständigen Entleerung bei Stillegung des Ofens dient.

Die Düsenöffnungen (tuyère openings) befinden sich in der untersten Kühlkastenreihe, meist nur an den Breitseiten des Ofens. Ob es überhaupt zweckmäßig ist, solche auch an den Schmalseiten anzubringen, erscheint zweifelhaft. Zu verwerfen sind jedenfalls solche auf der den Stich enthaltenden Stirnseite, da sie infolge ihrer schlechten Zugänglichkeit schlecht gereinigt werden und infolgedessen stets verstopft sind. Die Entfernung der Düsenebene von der Oberkante des Auslaufes in vertikaler Richtung ist von großer Wichtigkeit; ist sie zu gering, so steigen die geschmolzenen Massen bei der geringsten Störung oder Unachtsamkeit in die Düsen und können so zu einer Unterbindung der Luftzufuhr führen; ist sie zu groß, so findet infolge zu bedeutender Entfernung der geschmolzenen Massen von der Erzeugungsstelle der Hitze im Zusammenhang mit deren geringem Wärmeleitvermögen zu starke Abkühlung statt. Ein zweckmäßiges Maß ist 20 bis 30 cm.

Die Düsenstöcke (Fig. 99), welche mit den konischen Düsen (tuyères) ein einziges Stück bilden, sollen nicht zu groß und plump und möglichst leicht beweglich sein, so daß man sie z. B. bei plötzlich ausbleibendem Wind rasch entfernen kann (dies ist deshalb nötig, weil sonst leicht CO-Gase in die Windleitung zurückströmen, wo sie mit noch vorhandener Luft ein explosibles Gemisch bilden). Die bewegliche Verbindung mit dem Hauptwindzuleitungsrohr erfolgt durch Schläuche aus imprägniertem Gewebe („Säcke" — meist bei kleinen Öfen) oder durch Stopfbüchsen mit Kugelgelenk.

Der Düsendurchmesser bestimmt neben dem Widerstand der Beschickungssäule bei den meist angewandten Kapselgebläsen mit konstanter Luftförderung die Windpressung und kann unter Umständen durch eingesetzte Ringe geregelt werden; er ist selten über 10 cm, meist weniger.

Der Schachtofenbetrieb.

Die Leistung eines Ofens wird in Tonnen Durchsatz an (Erz bzw. Röstgut oder) Gesamtbeschickung ohne Koks in 24 Stunden, bezo gen auf 1 qm Ofenquer-

schnitt in der Düsenebene, angegeben und schwankt zwischen 15 und 80 bis 100 t. Sie ist abhängig von der durch die einzelne Düse in der Zeiteinheit eingeblasene Windmenge, d. h. von der in der Zeiteinheit verbrannten Koksmenge je Quadratmeter, und diese muß wieder in einem gewissen Verhältnis stehen zu der Schmelzbarkeit der Beschickung und der Zeit, die für die gewünschten Reaktionen erforderlich ist. Es ist daher nicht möglich, die Leistung eines Ofens durch Steigerung des Kokssatzes und der eingeblasenen Windmenge beliebig zu erhöhen.

Die günstigste Windmenge in der Zeiteinheit ist sehr verschieden und muß von Fall zu Fall festgestellt werden; zuverlässige Angaben darüber sind schwer zu erhalten, da sie nur selten gemessen wird. Sie steht in direkter Beziehung zu der Höhe des Kokssatzes, da sie gerade ausreichen muß, um den Koks restlos zu verbrennen, jedoch so, daß vor den Düsen stets noch ein Vorrat glühenden, unverbrannten Kokses vorhanden ist. Ist die Windmenge geringer, so häuft sich unverbrannter Koks im Gestelle an, der Durchsatz sinkt; ist sie größer, so brennt der Koks vor den Düsen restlos weg, es entsteht hier oxydierende Atmosphäre, welche zu einem Höhersteigen der Schmelzzone, zu einem Kaltblasen des Gestelles und zu Oberfeuer führt. Mit steigender Windmenge und steigendem Kokssatz findet ferner eine Ausdehnung der Schmelzzone nach oben statt, da bei gegebenem Querschnitt der Formebene die Menge des gleichzeitig verbrennenden Kokses steigt, es entsteht ein mehr oder weniger hohes Bett von glühendem Koks. Auch die Höhe über dem Meeresspiegel spielt eine nicht unwichtige Rolle, da mit deren Zunahme auch die Windmenge steigen muß, will man die gewünschte Sauerstoffmenge einführen.

Die Windpressung schwankt zwischen 25 und 160 cm WS., liegt meist zwischen 100 und 120 cm und soll nach der herrschenden Regel (vgl. Anm. S. 228) ausreichen, die eingeblasene Luft vor den Düsen bis in das Innere des Ofens zu transportieren. Jedenfalls muß sie ausreichen, die erforderliche Windmenge gegen den Widerstand der Beschickungssäule in den Ofen zu zwingen. Sie ist also in erster Linie von der Stückgröße der Beschickung, daneben bis zu einem gewissen Grade auch von dem Durchmesser bzw. der Breite des Ofens abhängig. Sie soll nicht so groß sein, daß an der Gicht noch Überdruck herrscht, d. h. mit anderen Worten, der Nullpunkt des Druckes bzw. der Übergang von Druck zu Zug soll noch innerhalb des Ofens liegen, und zwar im Interesse einer möglichst gleichmäßigen Durchdringung des Ofeninhaltes mit den reduzierenden Gasen noch innerhalb der 2. Zone. Ist die Pressung zu gering, die Luftmenge aber genügend, so suchen sich die Gase den Weg des geringsten Widerstandes, und es entstehen tote Nester, zumal wenn der Zug an der Gicht größer ist, als zum Abtransport der Gase gerade nötig; je höher die Pressung bei gleicher Windmenge, um so eher erfolgt CO_2-Bildung, um so höher steigt die Temperatur vor den Düsen, um so geringer ist bei gleichem Kokssatz die Reduktionswirkung; wird gleichzeitig der Kokssatz erhöht, so erfolgt über den Düsen wieder Reduktion der CO_2 zu CO unter Wärmebindung, d. h. die Schmelzzone wird kontrahiert; außerdem neigen die Gase infolge der ihnen mitgeteilten großen Geschwindigkeit dazu, diese beizubehalten und Kanäle in der Beschickung zu bilden, was zum Entstehen toter Nester führen kann.

Um sich möglichst unabhängig von Schwankungen in der Dichte der Beschickung zu machen, d. h. um stets dieselbe, einmal als richtig erkannte Windmenge in den Ofen zu zwingen, verwendet man als Gebläse nicht Zentrifugalventilatoren, sondern Kapselgebläse (Jäger, Root, Connersville). Da eine gleichzeitige Regulierung der Windmenge und der Pressung hier im allgemeinen nicht möglich ist (außer durch eine Verengerung der Düsen), muß man bei gegebener Umdrehungszahl den Kokssatz beiden anpassen (s. später).

Eine Erwärmung der Gebläseluft ist bei dieser Arbeit nicht erforderlich, kann jedoch ohne besondere Kosten dadurch erreicht werden (auf 90 bis 95°), daß man den Gichtabzug als hohlen Blechmantel ausbildet, durch den die Luft vor Eintritt in den Ofen passiert; die Einrichtung ist allerdings nur bei einer wesentlich über 100° liegenden Temperatur der Gichtgase, also bei dem später zu behandelnden oxydierenden Schmelzen, zweckmäßig. Infolge der bei erhöhter Temperatur eintretenden Volumzunahme der Luft ist darauf bei Bemessung der Düsenquerschnitte usw. Rücksicht zu nehmen.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten verschiedener ausgeführter Öfen ist in beifolgender Tabelle gegeben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich nur um Beispiele handelt und daß einzelne, aus dem Zusammenhang herausgerissene Zahlen wertlos sind.

Das Beschicken erfolgt nur bei kleinen Öfen von Hand, sonst direkt mit Wagen. Wichtig ist eine richtige Verteilung der feineren und gröberen Bestandteile derart, daß die Mitte möglichst locker bleibt, um Bildung eines „toten Mannes" zu vermeiden. Die Höchstmenge an feinkörnigem Material, die einem Ofen zugemutet werden kann, beträgt 20%. Bei schwer schmelzbarer Beschickung empfiehlt es sich, auf die Seite des Stiches etwas Extrakoks zu setzen, um diesen heiß zu halten.

Die verschiedenen Bestandteile der Beschickung werden meist zu einem „Satz" vereinigt und entweder in regelmäßigem Turnus aufgegeben (kleinere Öfen), oder man füllt damit die Beschickungswagen lagenweise. Das Gewicht eines Satzes und damit die Stärke einer jeweils alle Beschickungsbestandteile enthaltenden Schicht richtet sich nach dem Querschnitt des Ofens bzw. nach dem Durchsatz (z. B. 1% des Durchsatzes). Auch die Herstellung großer Betten, in denen die einzelnen Komponenten der Beschickung, mit Ausnahme des Kokses, lagenweise übereinander gelagert werden, ist häufig üblich; beim Einfüllen in die Wagen findet dann eine gute Durchmischung statt; allerdings ist diese Methode nur dann empfehlenswert, wenn die zur Verfügung stehenden Materialien sehr gleichmäßig zusammengesetzt sind, da eine Änderung des gegenseitigen Verhältnisses nur durch Zufügen, nicht aber durch Abziehen möglich ist. Auch bei dieser Arbeit wird der Koks stets gesondert gesetzt, so daß einzelne Lagen Erz und Zuschläge sich im Ofen mit solchen von Koks abwechseln. Ob dadurch tatsächlich die gewünschte Auflockerung der Beschickung eher gewährleistet ist, als wenn der Koks in das Bett mit einbezogen wird, erscheint zweifelhaft, wenn man bedenkt, daß mit dem Herabsinken der Beschickung sehr rasch eine Durchmischung der einzelnen Lagen erfolgt, vorausgesetzt, daß diese nicht übermäßig dick ausfallen.

Der Kokssatz, d. h. die Menge des aufgegebenen Kokses in Prozent der gesamten übrigen Beschickung, ist sehr verschieden und kann, wie aus beifolgender Tabelle hervorgeht, zwischen 9 und 22% schwanken (gewöhnlich 12 bis 15%). Da die zu leistende Reduktionsarbeit nur gering ist, hängt er in erster Linie von dem Schmelzpunkt der Produkte, deren spezifischer Wärme und latenter Schmelzwärme ab. Demgegenüber spielen die verschiedenen exothermen, vor den Düsen verlaufenden Reaktionen, vor allem der Schlackenbildung, nur eine untergeordnete Rolle. Von größerer Wichtigkeit ist, ob die Beschickung viel bereits gebildete Schlacke enthält oder ob solche erst erzeugt werden muß.

Allerdings sind die Bildungstemperaturen der Silicate im allgemeinen recht niedrig, häufig viel niedriger als ihre Schmelzpunkte; indessen ist zu berücksichtigen, daß Silicatbildung nur bei entsprechend großer Berührungsfläche der Komponenten in nennenswerter Menge erfolgen kann, und daß bei der recht bedeutenden Stückgröße der Beschickungsbestandteile zur Schaffung solcher entweder die eine Komponente wenigstens zum Sintern gebracht werden oder ein Lösungsmittel für mindestens eine der beiden Komponenten in geschmolzenem Zustande anwesend sein muß; als solches wirkt aber zweifellos bereits fertig eingesetzte Schlacke, worauf der günstige Einfluß eines Zusatzes an Retourschlacke auf den Ofengang und der geringe Brennstoffverbrauch zum Schmelzen von Schlacke trotz deren hoher Wärmekapazität und Schmelzwärme zurückgeführt werden muß.

Ein Zuwenig an Koks hat denselben Effekt wie ein Zuviel an Wind: Kaltblasen des Gestelles, Hochklettern der Schmelzzone, Oberfeuer; umgekehrt bewirkt zu viel Koks dessen Anhäufung im Gestelle und eine Verminderung des

Wichtigste Daten ausgeführter Kupfer-Schachtöfen für das reduzierende Steinschmelzen.

	Formebene		Düsen		Höhe der Beschickungssäule über den Düsen m	Gesamtdurchsatz in 24 Std.		Brennstoffverbrauch % des Gesamtdurchsatzes	Wind	
	Abmessungen m	Querschnitt qm	Anzahl	Dm. mm		insgesamt t	je qm Formebene t		Pressung cm W.S.	Menge cbm/t Besch.
Oker (wassergekühltes Mauerwerk)	1,30 Dm.	1,33	5	60	5,30	20—25	15—19	20	46	?
Orford-Ofen	1,00×3,56	3,67	14	100	2,44	90—95 (Erz)	24,5—26	14—15	26	?
Mansfeld-Ofen (Krughütte)	1,50×9,30	14,00	80	125	7,20	600—820	43—58	18—22	145—158	1400—1500
Herreshoff-Ofen (kreisrund)	1,06—1,16 Dm.	0,88—1,07	7	77	1,83—2,74	40—80	45—75	18	?	?
Herreshoff-Ofen (oval)	1,00×1,90	1,80	13	77	2,39	100	55,5	18	?	?
Calaveras Copper Co.	3,05×1,02	3,10	20	127	3,05	240	77,5	12	96	?
Tennessee Copper Co.	1,40×4,60	6,50	26	100	4,27	446	68,6	13,6	145	1550
Norddeutsche Affinerie, Hamburg	1,15×6,40	7,36	32	100	4,50—5,00	350—375	47,5—51,0	9—9,5	100—110	1440—1344

Durchsatzes, bei gleichzeitiger Steigerung der Windmenge Ausdehnung der Schmelzzone, heiße Gicht.

Von Wichtigkeit ist ferner die Beschaffenheit und Stückgröße des Kokses; er soll so fest sein, daß er durch das Gewicht der Beschickungskanäle nicht zerrieben wird, ferner möglichst aschearm. Seine Stückgröße richtet sich nach der Verbrennlichkeit, je leichter verbrennlich, desto grobstückiger muß er sein. Im allgemeinen wird man bei einer normalen westfälischen Hochofenkoksqualität mit einer Zerkleinerung auf Kinderkopfgröße auskommen; auf keinen Fall dürfen größere unverbrannte Stücke vor den Düsen auftreten.

Neuerdings sind viele Versuche mit der Verwendung von Kohlenstaub gemacht worden, der durch die Düsen eingeblasen wird. Es hat sich herausgestellt, daß es wohl möglich ist, einen Teil des Kokses (bis zu 8%) durch eine Kohle von ca. Haselnußgröße zu ersetzen, die durch die Düsen eingeführt wird, während feiner Kohlestaub sich nicht bewährte; indessen stehen den so erreichten Vorteilen — rasche Änderung der Brennstoffmenge an gefährdeten, kaltgeblasenen Stellen vor den Düsen — manche Nachteile gegenüber, so vor allem ein infolge des Fehlens der auflockernden Wirkung des Kokses langsamerer Ofengang.

Ebenso wie der Koks müssen auch die übrigen Beschickungsbestandteile in der richtigen Stückgröße aufgegeben werden; maßgebend dabei ist der Grundsatz, daß die Verschlackung aller Bestandteile möglichst gleichzeitig kurz oberhalb der Düsen erfolgen soll; je schwerer verschlackbar daher die Gangart eines Erzes ist, um so kleinstückiger muß es sein. Außerdem ist es zweckmäßig, Erze mit sehr verschiedenem Verhalten in dieser Beziehung nicht miteinander aufzugeben. Die untere Grenze, bei der das Material noch als stückig bezeichnet werden kann, liegt bei $1^1/_2$ cm; von noch kleineren Stücken darf die Beschickung höchstens 20% enthalten, mehr davon ist sehr schädlich, führt zu Ansätzen. Die Zerkleinerung des Kalksteines erfolgt am besten auf 75 mm, höchstens 125 mm.

Müssen Zuschläge (engl. fluxes) überhaupt gegeben werden, d. h. ist das Röstgut nicht „selbstgehend", so ist Kalkstein (limestone) im allgemeinen am billgsten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Ofen sich „seine Schlacke selbst wählt", d. h. daß die jeweilige Schlackenzusammensetzung bei genügendem Kalkgehalt der Beschickung von der erreichbaren Temperatur abhängt; es kann daher vorkommen, daß bei zu hohem Kalksatz ein Teil des Kalkes unverändert im Ofen bleibt und auch nach reichlichem Abzug dieses Zuschlages eine Abnahme des CaO-Gehaltes der Schlacke erst eintritt, wenn diese angehäufte Menge verschlackt ist. Derartig kalkreiche Schlacken neigen infolge ihres hohen Schmelzpunktes natürlich sehr leicht zum Erstarren und werden daher oft schon beim Verlassen des Ofens in Berührung mit dem gekühlten Stich und vor den Düsen in Berührung mit kalter Luft fest, führen zur Verstopfung des Stiches und zum Einfrieren des Ofens. Aber wenn es auch nicht so weit kommt, so kann schon ein vorzeitiges Erstarren der Schlacke im Vorherd zu ernsten Störungen und reicher Schlacke führen[1]). Im gleichen Sinne

[1]) Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Temperatur vor den Düsen bei sehr kalkreicher Schlacke unter sonst gleichen Umständen wesentlich höher erscheint, als bei niedrigem Kalkgehalt; die Düsen strahlen dann intensiv weißes Licht aus,

wirken natürlich auch andere, den Schmelzpunkt stark erhöhende Beschickungsbestandteile, wie MgO und ZnO. — Ein Zuwenig an Kalk beeinflußt zwar i. a. den Ofengang nicht ungünstig, führt jedoch meist aus den bereits oben mitgeteilten Gründen zu reicher Schlacke.

Als Eisenzuschlag wird man meist ein eisenreiches Zwischenprodukt, z. B. Konverterschlacke, verwenden können; außerdem ist ja meist der Eisengehalt des Erzes so hoch, daß ein besonderer Zuschlag davon nicht erforderlich ist. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, führt ein Zuviel an Eisen in der Beschickung leicht zu reicher Schlacke, außerdem zur Abscheidung von met. Fe und damit zu einer Vermehrung der Steinmenge, damit zu dessen Verarmung an Kupfer, bei Anwesenheit von Speisebildnern zu vermehrtem Speisefall und unter Umständen sogar zu Saubildung; massive Eisenstücke gehen nicht in die Schlacke, können jedoch zu vermehrter Fe-Aufnahme dieser aus den übrigen Bestandteilen der Beschickung führen; die manchmal als Eisenzuschlag gegebenen kupferplattierten Blechabfälle gehen nur bis zu einer gewissen Höchstmenge (1 bis 2% der Gesamtbeschickung) in die Schlacke. Verwendet man Fe_2O_3- oder Fe_3O_4-haltiges Material als Eisenzuschlag, so ist auf die erforderliche vermehrte Reduktionsarbeit des Kokses Rücksicht zu nehmen. Schweißschlacke ist teuer und wird daher infolge ihrer Leichtschmelzigkeit meist nur als Medizin bei Störungen verwendet.

Von eigener Schlacke setzt man prinzipiell nur die im Betrieb fallende reiche Schlacke zu (ca. 20% des Röstgutes) und nur bei Störungen des Ofenganges mehr. Ihr günstiger Einfluß auf diesen, wodurch sie auch eine gewisse Sicherheit gegenüber Störungen gewährt, wurde bereits erklärt.

Außer Zuschlägen gibt man alle im Betrieb fallenden stückigen, Cu-armen Zwischenprodukte in diese Arbeit; sind sie schwefelfrei, so erhöht ihr Cu-Gehalt den des Steines und kann als Korrigens für diesen dienen; ein Schwefelgehalt wirkt im entgegengesetzten Sinne, andernfalls muß das Material gemahlen und beim Rösten zugesetzt werden.

Für die

Berechnung der Beschickung

sind im Anhang (S. 403 ff.) einige Beispiele angegeben und ausgerechnet. Man geht im allgemeinen so vor, daß man zunächst unter Zugrundelegung des Cu-Gehaltes des Erzes oder der zur Verfügung stehenden Cu-haltigen Beschickungsbestandteile und des gewünschten Cu-Gehaltes des Steines feststellt, welche Menge an Fe in den Stein geht und daher für die Schlackenbildung noch zur Verfügung steht. Man kann dann ermitteln, wie das Verhältnis der dann noch übrigen schlackenbildenden Bestandteile zueinander ist, bzw. welche Mengen an Zuschlägen zu geben sind, um eine Schlacke von gewünschter Zusammensetzung zu erhalten. Eine besondere Berücksichtigung der Koksasche und deren Zusammensetzung ist im allgemeinen nicht erforderlich, da deren Menge kaum ins Gewicht fällt gegenüber den Schwankungen in der Zusammensetzung der

---

während sie bei kalkarmer Schlacke trübe gelb oder gar rot sind. Der erfahrene Hüttenmann kann daher schon aus dem Aussehen der Düsen auf den CaO-Gehalt der Schlacke schließen. Wahrscheinlich handelt es sich um dieselbe Erscheinung, die unter dem Namen „Drummondsches Kalklicht" allgemein bekannt ist.

übrigen Beschickungsbestandteile. Schwankungen in der Zusammensetzung der Schlacke sind im allgemeinen innerhalb ziemlich weiter Grenzen zulässig; man wird daher nur die wichtigsten Materialien analysieren und daraus zunächst die Beschickung zusammenstellen, andere anfangs nur in kleinen Mengen ohne weitere Berechnung zufügen, feststellen, in welcher Richtung sich die Zusammensetzung von Schlacke und Stein ändert, und erst ganz allmählich und unter ständiger Änderung des Mengenverhältnisses der übrigen Beschickungsbestandteile auf Grund der Schlackenanalyse größere Mengen davon aufgeben. Natürlich muß man dabei sicher sein, daß unangenehme Überraschungen (hoher Zn-, Mg- usw. Gehalt) nicht eintreten. Ofenbruch und andere sehr refraktäre Substanzen wird man stets nur in ganz geringen Mengen der Charge zusetzen.

Die

Überwachung des Betriebes

erfordert eine ständige Kontrolle der Zusammensetzung der fallenden Produkte, vor allem der Schlacke und des Steines. Eine Analyse der Schlacke auf alle wichtigen schlackenbildenden Bestandteile, also in erster Linie SiO_2, FeO und CaO, daneben unter Umständen auch ZnO, MgO usw., muß mindestens einmal in 24 Stunden erfolgen; tritt eine Störung ein, so ist ebenfalls das zunächst Wichtigste die Entnahme und Analysierung einer Probe, wobei es auf Zehntelprozente weniger ankommt als auf Geschwindigkeit der Ausführung und darauf, daß man sich wenigstens auf die ganzen Prozente verlassen kann. Eine Cu- und evtl. auch Ag-Bestimmung soll mindestens einmal in jeder Schicht, bei sehr häufig wechselnder Beschickung noch öfter, in einem Durchschnittsmuster aller zum Absetzen bestimmten Schlacke ausgeführt werden. Beim Stein genügt im allgemeinen eine Cu-Bestimmung je Schicht, daneben kommen je nach den Verhältnissen auch noch Bestimmungen des Zn, Pb usw. in Betracht. Natürlich geben die Analysen allein kein brauchbares Bild der Arbeit des Ofens und der etwa zu befürchtenden Störungen sowie der Gründe für bereits eingetretene Schwierigkeiten; es ist dazu nötig, auch alle sonstigen den Ofengang beeinflussenden Faktoren zu berücksichtigen: Durchsatz- und Produktionszahlen, Temperatur der Gichtgase, der Schmelzzone und des Kühlwassers, Windmenge und -pressung, Aussehen der Düsen usw. Um stets die richtigen Maßnahmen treffen zu können, muß man neben sehr großer Erfahrung auch die Wirkung der einzelnen, den Ofengang beeinflussenden Faktoren kennen. Vor allem aber soll man darauf achten, daß folgende Vorschriften stets gewissenhaft befolgt werden: Der Ofen muß auch tatsächlich die vorgeschriebene Beschickung erhalten; die Schlacke darf nie in die Düsen steigen; die Düsen müssen stets offen gehalten werden, denn wo kein Wind hinkommt, kann auch keine Verbrennung von Koks und damit keine Arbeit des Ofens erfolgen.

Anhängen und Ausblasen eines Ofens.

Das Inbetriebsetzen oder „Anhängen" eines neuen oder frisch instandgesetzten Ofens muß mit großer Sorgfalt erfolgen, wenn man auch nicht so viele Fehler dabei machen kann, wie z. B. beim Anhängen eines Bleischachtofens. Zunächst ist der Tiegel gut auszutrocknen, indem man längere Zeit ein

anfangs leichtes, allmählich verstärktes Holzfeuer darin erhält; dabei sollen, wie immer beim Austrocknen eines Ofens, Stichflammen vermieden werden, das Feuer soll glimmen und ist unter Umständen mit etwas inertem Material zu bedecken. Natürlich erhalten während der ganzen Zeit des Anheizens die Kühlkasten so viel Wasser, daß dieses nicht zu kochen beginnt. Das Austrocknen ist beendet, wenn das Sockelmauerwerk des Ofens sich von außen handwarm anfühlt. Man läßt das Feuer nun abbrennen, holt die Asche durch einen oder mehrere herausgenommene untere Kühlkästen heraus und legt, bevor der Ofen wieder auskühlt, ein kräftiges Koksfeuer an, das rasch bis über die Düsen hochgezogen wird, nachdem man die Kühlkästen wieder eingesetzt hat. Die Düsenstöcke sind dabei zu entfernen oder wenigstens die Düsendeckel zu öffnen. Außerdem sind sämtliche Stiche während des Anheizens zu öffnen, evtl. zum Notstich etwas Luft einzublasen. Was erreicht werden soll, ist ein möglichst heißer Tiegel und ein bis über die Düsen reichendes Bett glühenden Kokses. Erst wenn dieses Koksbett gleichmäßig durchgebrannt ist, kann mit dem Beschicken begonnen werden.

Es empfiehlt sich, zur Verschlackung der meist sehr sauren und sich im Übermaß bildenden Koksasche zunächst eine niedrige Schicht Schweißschlacke zu geben; nun füllt man bei geschlossenem Notstich, offenem Schlackenstich und offenen Düsen den Ofen so rasch wie möglich bis oben hin mit einem sehr leichten, d. h. viel Koks und Schlacke enthaltenden Satz. Dabei gibt man anfangs nur Koks, Schlacke und armen Stein und vermindert den Kokssatz allmählich von z. B. 30% auf 15%, fängt gleichzeitig mit sehr kleinen Mengen Röstgut und den dazu erforderlichen Zuschlägen an, so daß schließlich ungefähr 24 Stunden nach Beginn des Setzens der Ofen seine normale Erzcharge erhält; dabei sind alle schwer schmelzbaren Zusätze wie Ofenbruch u. dgl. so lange noch wegzulassen, bis der Ofen einige Tage normal gelaufen ist. Ist man gezwungen, den Ofen normalerweise mit einer sehr schwer schmelzbaren Schlacke gehen zu lassen, so empfiehlt es sich, zum Anhängen eine leichter schmelzbare, vielleicht von einer anderen Arbeit stammende, zu benutzen und auch den normalen Satz lieber 1 oder 2 Tage später zu geben.

Sobald der Ofen gefüllt ist, wird der Schlacken-Steinstich geschlossen, die Düsen aufgesetzt bzw. die Düsendeckel zugemacht und zunächst ganz wenig und erst allmählich mehr Wind gegeben; auch die Windmenge soll erst nach 24 Stunden, d. h. mit Beginn des normalen Satzes, ihre volle Stärke erreichen. Sobald sich Schlacke an den Düsen zeigt, wird abgestochen usw. Es empfiehlt sich, den gut angeheizten Vorherd erst dann in Betrieb zu nehmen, wenn bereits Stein fällt, damit keine Schlackenansätze an der Sohle entstehen.

Das Außerbetriebsetzen oder „Ausblasen“ eines Schachtofens soll nur dann geschehen, wenn es unvermeidlich ist, da es stets einen längeren Stillstand zur Folge hat. Besitzt der Ofen einen besonderen Abzug ins Freie, der zu diesem Zwecke in Tätigkeit treten kann, so hört man einfach mit Nachsetzen auf und läßt die Beschickung heruntergehen. Dabei ist zu vermeiden, daß mit sinkender Beschickungssäule eine hohe Flamme aus der Gicht herausschlägt, die Windmenge ist daher sukzessive zu vermindern. Trotzdem wird der obere Teil des Ofens stets sehr heiß, und es ist schon mancher Dachstuhlbrand

auf diese Weise entstanden. Besser ist es daher auf alle Fälle, den Ofen stets voll zu halten, natürlich ohne Koks zuzusetzen; es empfiehlt sich, zunächst nur Kalkstein aufzugeben, auf den dann später eigene Schlacke nachgesetzt wird. Dies Verfahren muß angewandt werden, wenn der Ofen keinen besonderen Abzug besitzt, schon um ein übermäßiges Erhitzen der Kanäle, ein Entzünden oder Schmelzen des Flugstaubes zu vermeiden. Man erreicht so, daß die eigentliche Beschickung fast restlos herausschmilzt und schließlich der Ofen mit einer leicht zu entfernenden, ungeschmolzenen Masse gefüllt ist, die bei späterer Arbeit (der gebrannte Kalk auch beim Rösten) wieder zugesetzt werden kann.

Erscheint schließlich keine Schlacke mehr am Stich, so öffnet man den Notstich und läßt den Tiegel vollständig leerlaufen. Hierauf entfernt man, meist an der dem Stich entgegengesetzten Stirnwand, die unteren Kühlkästen und reißt unter gleichzeitigem Aufgeben von Wasser den Ofeninhalt heraus, will man nicht warten, bis er, ebenfalls häufig unter Einführen von Wasser, abgekühlt ist. Ein Betreten des leeren Ofens ist erst nach dessen vollständiger Abkühlung ratsam. Der Ofen ist nun vor Ausführung der Reparaturarbeiten einer sehr eingehenden Besichtigung zu unterziehen, da man häufig nur so Aufschluß über vorgekommene Betriebsstörungen erhält. Kein Betriebsleiter sollte sich scheuen, sich dieser Mühe zu unterziehen! Auch vor Wiederanhängen des Ofens muß sich der Betriebsleiter persönlich überzeugen, ob der Ofen in jeder Beziehung in der Lage ist, die neue, sich oft über Jahre erstreckende Kampagne auszuhalten. Vor allem ist es wichtig, die sämtlichen Kühlkästen mit einer transportablen Druckpumpe auf ca. 5 at abzudrücken und sämtliche dabei innen feucht werdenden Kästen ohne Nachsicht durch neue zu ersetzen.

Das Ausräumen und Entfernen der Ansätze sowie das Instandsetzen des Ofens wird meist zur Beschleunigung der Arbeit, wenigstens wenn kein Reserveofen zur Verfügung steht, im Akkord vergeben unter Berücksichtigung des Umstandes, daß ein 4 Stunden überschreitender Aufenthalt im Ofen (in Deutschland) verboten ist. Selbstverständlich ist ferner, daß keine hygienische Vorsichtsmaßregel (besondere Arbeitskleidung, Mundschützer, tägliches Baden usw.) verabsäumt werden darf.

Der Vorherd (engl. settler).

Er bildet bei Spurofenzustellung den nach außen verlegten und dadurch leicht zugängig gemachten Schachtofentiegel; als solcher hat er in erster Linie die Trennung der geschmolzenen Produkte nach dem spezifischen Gewicht zur Aufgabe; daneben hat der Vorherd auch, falls, wie meistens, die Weiterverarbeitung des Steines durch Verblasen im Konverter erfolgt, die Aufgabe, als Pufferreservoir für die Konverteranlage zu dienen. Hiernach richten sich die Dimensionen; außerdem muß noch die Bedingung erfüllt sein, daß der Inhalt durch die zugeführten geschmolzenen Massen stets flüssig erhalten wird, daß weder Einfrieren noch Korrosion der Seitenwände infolge zu hoher Temperatur erfolgt. Der Vorherd muß also seiner Größe nach der Leistung des Schachtofens angepaßt sein, der zugeführte Wärmeüberschuß muß vollständig ausreichen, um die Wärmeverluste durch abgehende geschmolzene

Massen und Strahlung auszugleichen. Die Strahlungsverluste sind naturgemäß um so größer, je größer die relative strahlende Oberfläche, je kleiner also im Verhältnis zu dieser das Fassungsvermögen ist, d. h. man soll mit diesem an die obere Grenze gehen. Andererseits darf die Zeit, welche der Inhalt der kühlenden Wirkung der Strahlung ausgesetzt ist, nicht zu lange sein, man muß für dessen rasche Erneuerung Sorge tragen. Die dadurch bedingte Beschränkung in der Größe hat zur Folge, daß man bei einer 100 bis 135 t (je nach dem Schmelzpunkt der Schlacke) unterschreitenden Produktion an geschmolzenen Massen auf die Verwendung eines Vorherdes verzichten muß, will man nicht die Unannehmlichkeit eines sehr häufigen Herdwechsels in Kauf nehmen. Eine große Rolle spielt natürlich auch der Schmelzpunkt der Produkte; sehr saure oder MgO-und ZnO-reiche Schlacken, sehr reicher Stein (mit über 50% Cu) und solcher mit nennenswertem ZnS-Gehalt erfordern um so eher Verzicht auf Anwendung eines Vorherdes und Tiegelofenzustellung, je geringer ihre Menge ist; Speise und Sauen erstarren sehr häufig, bevor es gelingt, sie abzuziehen. Andererseits kann man bei sehr leichtschmelziger, heißer Schlacke bis zu 5 Vorherde hintereinander aufstellen oder, was noch besser ist, das Fassungsvermögen des (einzigen) Herdes stark vergrößern und dadurch die mechanisch suspendierten Steinteilchen sehr weitgehend zum Absitzen bringen. Im ersteren Falle ist dann der letzte Vorherd, um seinen Inhalt flüssig erhalten zu können, zwei Öfen gemeinsam.

Bei schwer schmelzbarer Schlacke usw. benutzt man auch heizbare Herde, die dann wie kleine Flammöfen gebaut sind. Einen Schritt in dieser Richtung bedeutet auch der Herreshoffofen, bei dem der Vorherd mit Gewölbe versehen und dicht an den Schachtofen angebaut ist; um einen hydraulischen Verschluß gegen Ofengase durch den flüssigen Inhalt zu bilden, liegt hier die Überlaufrinne für die Schlacke höher als der Ofenstich. Diese Konstruktion hat sich indessen wegen der starken Korrosion der von zwei Seiten von flüssigen Massen umgebenen Stirnwand des Ofens (der „Brust") und der mangelhaften Zugänglichkeit des Stiches nicht bewährt.

Auch der Vorschlag ist gemacht worden, als Vorherd einen elektrisch beheizten Ofen zu benutzen; bei Verwendung von Widerstandsheizung soll gleichzeitig unter der Einwirkung des elektrischen Stromes ein beschleunigtes Absitzen des Steines erfolgen. Näheres darüber ist nicht bekannt.

Bei normalem Betrieb läuft die Schlacke ständig über eine Überlaufrinne ab, während der sich am Boden absetzende Stein von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Die Schlacke erstarrt an der Oberfläche und bildet hier einen Deckel, der infolge seines schlechten Wärmeleitvermögens den Inhalt des Herdes vor weiterer Abkühlung schützt.

Ausführungsformen.

Die einfachste Form ist ein rechteckiger, meist ausgemauerter Kasten (Fig. 100) aus dicken Gußeisenplatten, auf einer starken Grundplatte, die auf einem Fahrgestell ruht, montiert. Nach dem Einfrieren des Inhaltes lassen sich die Seitenwände durch Lösen von Keilen bequem entfernen, und der erstarrte Klotz kann samt der Ausmauerung mittels Kranes von der Grundplatte abgehoben werden; nach Wiedervereinigung der Seitenplatten kann man mit der

Ausmauerung sofort wieder beginnen. Die Überlaufrinne und die am tiefsten Punkte angebrachte Abstichrinne für den Stein, ebenfalls aus Gußeisen, sind leicht auswechselbar und werden zur Schonung mit Lehm ausgeschmiert. Als Steinstich dient manchmal ein außen befestigter, ebenfalls leicht auswechselbarer, mit Öffnung versehener Kühlkasten aus Gußeisen oder Kupfer. Stärke

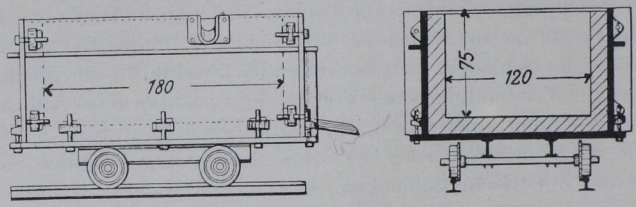


Fig. 100. Kleiner, fahrbarer rechteckiger Vorherd. Maße in cm.

und Feuerfestigkeit der Ausmauerung richten sich nach der Natur und Temperatur der flüssigen Massen. Die Vorteile dieser Bauart liegen in der leichten Auswechselbarkeit gegen einen stets in Bereitschaft gehaltenen, bereits ausgetrockneten und angeheizten Reserveherd und in der gegenüber stationären Vorherden leichten Entfernung des erstarrten Inhaltes. Sie wird daher mit Vorliebe für kleinere Einheiten angewandt, bei denen ein Einfrieren häufiger vorkommt.

Größere Vorherde mit bis 36 t Inhalt sind stets stationär, von i. a. rundem oder elliptischem Umriß. Da der erzeugte Stein meist arm, die Schlacke Fe-

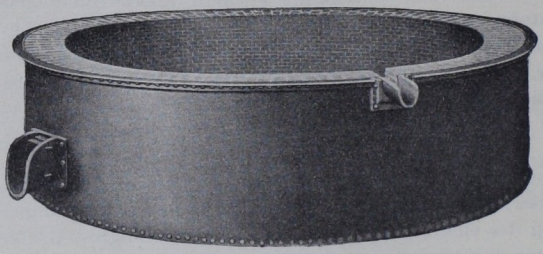


Fig. 101. Großer, runder, ausgemauerter, stationärer Vorherd. (Aus Borchers, Kupfer.)

reich und daher dünnflüssig ist, so muß man bei der häufig großen Produktion der Öfen, für die sie bestimmt sind, eher eine Korrosion der Seitenwände als ein Einfrieren befürchten. Man hilft sich durch Wasserkühlung (Berieselungseinrichtung) und durch Ausmauerung der besonders gefährdeten Stellen (Einlauf, Seitenwände oben, Steinstich und Überlauf) mit sehr widerstandsfähigem Material (Magnesit, Chromit, auch Elektrodenkohle hat sich bei dem besonders gefährlichen armen Cu—Ni-Stein gut bewährt). Häufig findet man Kühlkanäle im Boden mit regelbarem Luftdurchlaß zur Regulierung der Temperatur des Inhaltes.

Beispiel: Cananea-Settler (Fig. 101). Elliptisch, große Achse, außen gemessen 7,20 m; kleine Achse 4,25 m; Höhe 1,20 m.

Der Orfordvorherd (Fig. 102) besitzt eine gemauerte Scheidewand, welche den Inhalt in einen größeren (Schlacken-) und einen kleineren (Stein-) Raum trennt; Verhältnis beider = 5:2. Jede Abteilung besitzt besonderen Überlauf. In der Zwischenwand befindet sich am Boden eine Durchlaßöffnung, die beim Anhängen des Ofens zunächst geschlossen bleibt. Erst wenn die größere Abteilung so weit mit Stein gefüllt ist, daß dieser anfängt, zusammen mit der Schlacke überzulaufen, wird der Durchlaß durchgestoßen: die kleinere Abteilung füllt sich mit Stein, der, da er unter dem hydrostatischen Druck der Schlacke in der größeren Abteilung steht, ständig überlaufen kann; man erhält also beide Produkte in kontinuierlichem Strom. Eine Schwierigkeit bildet das Offenhalten der Durchlaßöffnung, weshalb dieser Herd für den rasch erstarrenden Stein mit 50% Cu und mehr nicht zu gebrauchen ist; andererseits wird die Scheidewand von armem Stein mit 20% Cu und weniger, da dessen Einwirkung von beiden Seiten ausgesetzt, rasch zerstört.

Maße: 1,52 × 1,68 m i. L., 1,04 m hoch; Ausmauerung je nach Bedarf 12 bis 23 cm stark, Scheidewand 23 cm stark, Durchlaß 20 cm hoch, 7 cm breit.

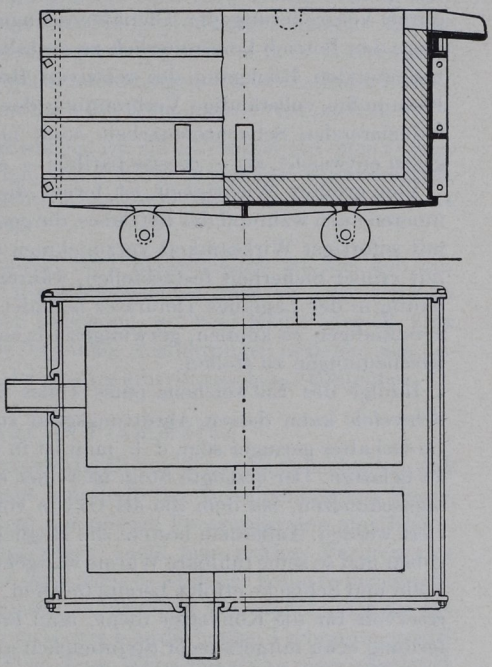


Fig. 102. Orford-Vorherd. (Aus Borchers, Kupfer.)

b) Der Flammofenprozeß.

Der Flammofen ist seiner ganzen Bauart nach der gegebene Apparat zur Verschmelzung feinkörnigen Materials. Da ferner seine meisten Nachteile, die er früher gegenüber dem Schachtofen besaß, durch die Verbesserungen der letzten Dezennien, zu denen in erster Linie die Vergrößerung zu früher für unmöglich gehaltenen Abmessungen gehört, beseitigt sind; da ferner ein großer Teil der Kupfererze heute als außerordentlich feine Flotationskonzentrate angeliefert wird, deren Stückigmachung Schwierigkeiten bietet, so kann man verstehen, daß man gegenwärtig mehr und mehr auf die oft umständliche und kostspielige Herstellung stückigen Röstgutes verzichtet und, wenigstens soweit es sich um sehr große Leistungen handelt, den Flammofen als den Erzschmelzofen betrachtet.

Seine Vorteile gegenüber dem Schachtofen bestehen, außer in der Möglichkeit, feinkörniges Röstgut zu verarbeiten, zunächst in der weitgehenden Unabhängigkeit von der Natur des Brennmaterials; d. h. man braucht zwar eine ganz besonders gute, gasreiche Kohle, falls solche angewandt werden soll; man besitzt aber die Möglichkeit, auch mit Holz zu heizen, ferner geringere

Brennstoffe zu vergasen oder in Form von Kohlenstaub zu verwenden, und auch die Verwendung von Heizöl bietet keine Schwierigkeiten. Der früher bestehende große Nachteil der ungenügenden Ausnutzung der erzeugten Wärmemenge ist heute dadurch beinahe, wenn auch nicht ganz, ausgeglichen, daß man gelernt hat, 30 bis 40% der aufgewendeten Kohlenenergie durch Heizung von Dampfkesseln mit den heißen Abgasen zurückzugewinnen. Dadurch, daß es durch Vergrößerung der Ofenabmessungen und geänderte Betriebsweise gelang, den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, erreichte man ferner einen ganz bedeutenden Rückgang des relativen Brennstoffverbrauches; auch daß im Flammofen vollständige Verbrennung des C zu CO_2 erfolgt, während bei der reduzierenden Schachtofenarbeit stets noch unverbranntes CO in den Abgasen entweicht, ist — ceteris paribus — ein Vorteil.

Von größter Wichtigkeit ist ferner die leichte Zugänglichkeit des Ofeninneren auch während des Betriebes, die gestattet, Änderungen der Beschickung mit sofortiger Wirksamkeit vorzunehmen und den Grund für Schwierigkeiten mit großer Sicherheit festzustellen, während man beim Schachtofen sich sehr häufig in der Lage des Tierarztes befindet, der, ohne sich mit dem Patienten verständigen zu können, gezwungen ist, seine Diagnose nach rein äußerlichen Erscheinungen zu stellen.

Infolge des Entweichens eines Teiles des noch im Röstgut vorhandenen Schwefels kann dessen Abröstungsgrad zur Erzielung eines Steines gleichen Cu-Gehaltes geringer sein, d. h. man ist in der Lage, die Röstöfen weit stärker zu belasten. Der erzeugte Stein ist reiner als der vom reduzierenden Schachtofenschmelzen, bei dem die als Oxyde vorhandenen Verunreinigungen reduziert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, das Röstgut noch heiß aufzugeben und so seine fühlbare Wärme weitgehend auszunutzen. Die Trennung von Stein und Schlacke erfolgt bereits im Ofen, der selbst als „Settler" und Pufferreservoir für die Konverter dient, man braucht daher Vorherde nur zur Entfernung etwa mitgerissener Steinteilchen aus der Schlacke. Bildung von Speise oder Ofensauen erfolgt nicht (ein Nickelgehalt der Beschickung geht allerdings in der Hauptsache in die Schlacke). Und schließlich fällt die ganze Apparatur zur Windbeschaffung fort, da hier die notwendige Verbrennungsluft durch natürlichen Essenzug zugeführt wird.

Nachteile: Starke Staubentwicklung infolge des Aufgebens feinen trockenen Materials durch das Gewölbe bei relativ großer Gasgeschwindigkeit innerhalb des Ofens. Die Notwendigkeit, auch alle Zuschläge zu mahlen und die gesamte Beschickung vor Aufgabe gut zu mischen. Der im allgemeinen höhere Cu-Gehalt der Schlacke. Der höhere, für die Nachbarschaft schädliche SO_2-Gehalt der Abgase. Der größere Bedarf an wertvollen feuerfesten Baustoffen und die auch bei kontinuierlichem und verbessertem Betrieb immer noch häufigeren Reparaturen. Der größere Platzbedarf. Hinzu kommen bei solchen Öfen, deren Abmessungen die Durchführung des kontinuierlichen Betriebes nicht gestatten, die früheren, ganz bedeutend ins Gewicht fallenden Nachteile des intermittierenden Betriebes und der damit zusammenhängenden häufigen und kostspieligen Reparaturen sowie der bedeutend schlechteren Ausnutzung des Brennstoffes.

Soweit es sich also um die Bewältigung sehr großer Mengen feinen Röstgutes gleichmäßiger Zusammensetzung handelt, überwiegen die Vorteile die Nachteile gegenüber dem Schachtofenbetrieb, und zwar häufig auch dann, wenn man, wie beim oxydierenden Schachtofenschmelzen, auf vorhergehende Röstung und einen Teil des Brennstoffes verzichten kann. Die Folge ist, daß der Flammofen dort, wo die Bedingungen für seine Anwendung günstig sind, d. h. in den Vereinigten Staaten, also dem Hauptproduktionsland für Kupfer, den Schachtofen mehr und mehr verdrängt; dagegen ist z. B. in Deutschland, wo es sich meist um die Verarbeitung kleinerer Mengen von wechselnder Zusammensetzung handelt, im allgemeinen noch der Schachtofen vorzuziehen.

Auch in solchen Fällen, wo man gezwungen ist, ein sehr armes Erz ohne vorhergehende Aufbereitung zu verschmelzen, wie z. B. die Mansfelder Kupferschiefer, kommt der Flammofen kaum in Betracht, da hier der höhere Cu-Gehalt der Schlacke von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Verwendung kleiner Flammöfen zum Erzschmelzen ist aus den angegebenen Gründen veraltet und kommt höchstens noch in ganz seltenen Fällen vor, z. B. in sehr abgelegenen Gegenden, wo wohl Kohle oder Öl, aber kein Koks zur Verfügung steht. Die folgenden Ausführungen beziehen sich daher ausschließlich auf den Betrieb der großen amerikanischen Flammöfen.

Die Vorgänge im Flammofen.

Sie unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von denen im Schachtofen, daß die Vergasung des Brennstoffes nicht innerhalb der zu schmelzenden Masse, sondern getrennt von dieser in einem besonderen Feuerungsraum stattfindet. Um ihn möglichst vollständig auszunutzen, sucht man restlose Verbrennung innerhalb des Ofenraumes zu CO_2 zu erreichen; es ist daher keine reduzierende, sondern eine neutrale oder eher schwach oxydierende Atmosphäre, der die Beschickung ausgesetzt ist. Außerdem passieren hier die heißen Verbrennungsgase nicht die Beschickung, auf ihrem Wege ihren Wärmeinhalt an diese abgebend, sondern die Erhitzung erfolgt an der Oberfläche des Gutes, nur teilweise durch direkte Wärmeabgabe von seiten der Feuerungsgase, zum anderen Teil durch Strahlung vom hoch erhitzten Gewölbe, und wird durch die allerdings sehr geringe Wärmeleitung des Gutes und die nach unten sickernden, an der Oberfläche geschmolzenen Massen weiter verteilt. Bei der Arbeit mit flüssigem Sumpf findet außerdem eine intensive Erhitzung auch noch von unten durch den geschmolzenen Ofeninhalt statt, auf dem das aufgegebene Röstgut schwimmt.

Da eine Reduktion von Oxyden und Sulfaten durch CO und C nicht erfolgt, so können Reaktionen zwischen solchen und Sulfiden unbeschränkt stattfinden. Diese sind (von ungefähr 900° ab) in der Hauptsache:

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2$$
$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2.$$

Das gebildete Cu reagiert, ebenso wie CuO und Cu_2O, mit FeS nach den Gleichungen:

$$2\,Cu + FeS = Cu_2S + Fe$$
$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$
$$6\,CuO + 4\,FeS = 3\,Cu_2S + 4\,FeO + SO_2.$$

Met. Fe wird in statu nascendi bei genügendem Luftüberschuß zu FeO oxydiert oder es reduziert, wie auch FeS, Fe_2O_3 und Fe_3O_4:

$$3\,Fe_2O_3 + FeS = 7\,FeO + SO_2$$
$$Fe_2O_3 + Fe = 3\,FeO.$$

FeO bildet mit SiO_2, sobald die hierzu erforderliche Temperatur erreicht ist, Silicat.

Es findet also infolge der Reaktionen zwischen Kupferoxyden und Sulfiden unter Entweichen von SO_2, das keine Möglichkeit der Wiederschweflung besitzt, eine wesentliche Anreicherung des Cu im Stein gegenüber der Schachtofenarbeit statt, d. h. zur Erzielung eines Steines gleichen Cu-Gehaltes braucht nicht so weit abgeröstet zu werden wie dort. Die im Flammofen verbrennende Schwefelmenge beträgt 20 bis 30% der vorgelaufenen.

Auch hier übt der Schwefel eine das Kupfer vor Verschlackung schützende Wirkung aus, d. h. solange noch ausreichend Schwefel vorhanden ist, verhindert er, daß Kupfer verschlackt wird.

Die Vorgänge der Schlackenbildung sind denen im Schachtofen gleich (s. d.). Gelingt es bei sehr Fe-reicher Beschickung nicht, alles Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu FeO zu reduzieren, so entstehen neben Silicat- auch Ferritschlacken, die dann eine etwas reichere Schlacke liefern als der Schachtofen und unter Umständen sehr unangenehm sind; man hilft sich dann durch Zuschlag eines Überschusses an Roherz.

Ein Zuschlag eigener Schlacken ist hier von wesentlich geringerer Bedeutung als bei der Schachtofenarbeit, da die wichtige Rolle, die sie dort zur Vermittlung von Reaktionen der Schlackenbildung zu spielen haben, hier infolge der wesentlich innigeren Berührung der fein verteilten und gut gemischten Beschickungsbestandteile eine untergeordnete Rolle spielt, vor allem bei Eintrag in das flüssige Bad.

Um eine recht gute Mischung zum Zwecke einer glatten Schlackenbildung zu erzielen, läßt man meist sämtliche für das Verschmelzen im Flammofen bestimmten Materialien (mit Ausnahme der zum Schutze der Seitenwände bestimmten sauren Erze) mit durch die mechanischen Röstöfen gehen, die ja einen idealen Mischer darstellen. Ja sogar auch in den Fällen, wo eine Abröstung der Erze infolge ihres geringen Schwefelgehaltes nicht notwendig ist, läßt man sie häufig den schwach angeheizten Rostofen passieren und erzielt so neben einer guten Mischung gleichzeitig eine Trocknung.

Die Schmelzprodukte.

Von ihnen gilt im wesentlichen das beim Schachtofen (S. 219 ff.) Gesagte. Der Stein soll ebenfalls einen Cu-Gehalt von bis 50% besitzen. Infolge des starken Abbrandes von Verunreinigungen in der neutralen bzw. schwach oxydierenden Atmosphäre des Ofens ist er dann reiner als der beim reduzierenden Schmelzen

im Schachtofen erzeugte, wenn dort keine Speise fällt. Bei der Berechnung der Steinkonzentration ist der erhöhte Schwefelabbrand von 20% (bis 30%) zu berücksichtigen. Am einfachsten ist es, will man sich ein Bild von dem Verhalten des Röstgutes bzw. der erzielbaren Steinkonzentration machen, einen orientierenden Schmelzversuch im Tiegel auszuführen.

Eine Verwendung von Vorherden zur Trennung von Stein und Schlacke ist nicht erforderlich, da ja der Flammofen selbst als idealer Apparat zum Absitzenlassen des Steines wirkt, desgleichen als Vorratsbehälter von Stein für den Bedarf der Konverteranlage.

Auch bezüglich der Schlacke kann auf das oben S. 219ff. Gesagte verwiesen werden. Um einen Angriff auf das saure Herdmaterial zu vermeiden, ist ganz besonders auf gleichmäßige Beschaffenheit (erreicht durch gutes Mischen) und darauf zu achten, daß sie nie basischen Charakter besitzt. In wirksamer Weise wird dies heute dadurch erreicht, daß die Seitenwände stets mit stark saurem Material bedeckt gehalten werden.

Eine besondere Trennung der Speise vom Stein erfolgt nicht; ihre Menge ist ja auch meist sehr gering, da die nicht reduzierten Arseniate und Antimoniate in die Schlacke gehen und eine Reduktion von As_2O_5 und Sb_2O_5 höchstens durch Metallsulfide zu flüchtigem As_2S_3 und Sb_2S_3 erfolgt, etwa nach der Gleichung

$$3\,As_2O_5 + 11FeS = 3\,As_2S_3 + 11FeO + 2\,SO_2.$$

Auch Bildung von Eisensauen erfolgt nicht, da die Bedingungen zu deren Entstehung nicht gegeben sind. Etwa ausgeschiedene geringe Kupfermengen werden vom Herd aufgenommen bzw. gehen bei der nächsten Charge wieder in den Stein.

Die Ofenkonstruktion.

Allgemeine Gesichtspunkte. Neben der Trennung von Stein und Schlacke besteht die Hauptaufgabe des Flammofens (engl. reverberatory furnace) in einem möglichst raschen Einschmelzen der Beschickung. Sie wird erfüllt durch Erzielung einer möglichst hohen Temperatur und rascheste Übertragung der erzeugten Wärmemenge auf die Beschickung mit geringstem Verlust.

Es genügt nicht, wie früher üblich, die zum Schmelzen der Beschickung erforderliche Temperatur von 1150 bis 1200° gerade zu erreichen, sondern es muß zwischen der Temperatur des Ofens und der Beschickung bis zu deren Einschmelzen ein möglichst hohes Wärmegefälle bestehen, d. h. die genannte Temperatur soll an der Feuerbrücke um 300 bis 400° überschritten werden, also 1500 bis 1600° betragen, will man die für einen wirtschaftlichen Betrieb erforderliche Schmelzgeschwindigkeit erreichen. Wie wichtig gerade die letzten 100 bis 200° sind, geht schon daraus hervor, daß die Schmelzdauer durch Erhöhung der Temperatur von 1400° auf 1550° auf die Hälfte herabgesetzt werden kann. Und da, abgesehen vom Brennstoffverbrauch, die übrigen Ausgaben (Löhne, Generalia usw.) in der Zeiteinheit gleich sind, ob langsam oder schnell eingeschmolzen wird, so bedeutet eine Abkürzung der Schmelzdauer auf die Hälfte eine entsprechende Herabsetzung der betreffenden Unkosten.

Eine möglichst hohe Temperatur wird erzielt durch Verbrennung einer möglichst großen Brennstoffmenge in der Zeiteinheit. Sie ist, soweit es sich um feste Brennstoffe handelt, um so größer, je größer die freie Rostfläche ist, d. h. das Verhältnis der Rost- zur Herdfläche ist in erster Linie für die Leistung des Ofens maßgebend; es beträgt bei großen Öfen und Kohle von normalem Heizwert 1:15 und kann für ausgezeichnete Kohle auf 1:17 sinken, andererseits steigt es bei kleinen Öfen und schlechter Kohle bis 1:5.

Natürlich muß auch die zugeführte Menge an Verbrennungsluft und damit der Zug im Ofen für den gedachten Zweck ausreichen, und ferner müssen Kanäle und Esse imstande sein, das bei der hohen Temperatur der abziehenden Gase (1150 bis 1200°) besonders große Gasvolum so rasch abzuführen, daß eine zu weitgehende Abkühlung im Ofen vermieden wird; d. h. auch das Verhältnis Rostfläche: Essen- bzw. Fuchsquerschnitt ist von großer Bedeutung.

Beispiele[1]:

Essenquerschnitt / Rostfläche	verbrannte Kohle je qm Rostfläche u. Min.
1:3,17	2,553 kg
1:2,75	2,647 „
1:2,03	3,025 „
1:1,83	4,765 „

Infolge der hohen Verdampfungswärme des Wassers ist es natürlich auch zweckmäßig, das Erz vor Eintritt in den Ofen zu trocknen, was im allgemeinen auch geschieht, soweit nicht das Röstgut noch heiß aufgegeben wird.

Eine Überhitzung des Ofens, die zur Zerstörung des Mauerwerkes führt, ist natürlich zu vermeiden; indessen wäre es falsch, deshalb die verbrannte Kohlenmenge zu vermindern; diese ist ausschließlich durch die zulässige Geschwindigkeit der Feuerungsgase im Ofen und in den Kanälen begrenzt. Man hilft sich dadurch, daß man frische Beschickung dem Ofen zuführt, d. h. bei kontinuierlichem Betrieb erfolgt Temperaturreglung durch die Menge des Einsatzes. Hieraus ergibt sich der zunächst paradox klingende Satz von Peters (l. c.): „Während bei der alten Betriebspraxis Kohle zugeführt wurde, um die Beschickung zu schmelzen, führt man heute Erz zu, um den Ofen zu kühlen."

Die höchste Temperaturentwicklung ist natürlich nur dann wirtschaftlich, wenn es gelingt, die erzeugte Wärmemenge möglichst weitgehend auszunutzen. Eine solche Wärmeausnutzung muß hier, im Gegensatz zum Schachtofen, wo sie, vor allem beim Schmelzen mit kalter Gicht, fast restlos innerhalb des Ofens erfolgt, teils inner-, teils außerhalb des Ofens stattfinden. Denn da man gezwungen ist, auch am Fuchsende noch eine Temperatur aufrechtzuerhalten, welche ein Erstarren der geschmolzenen Produkte verhindert, also mindestens 1150 bis 1200°, so entführen die Gase dem Ofenraum einen großen Teil der erzeugten Wärmemenge; erst seit es gelungen ist, diese Abhitze weitgehend zur Heizung von Dampfkesseln zu verwerten, ist der Flammofen auch in dieser Beziehung mit dem Schachtofen konkurrenzfähig geworden.

Um eine rasche und ausgiebige Wärmeabgabe an die Beschickung zu ermöglichen, muß deren Berührungsfläche mit den Heizgasen so groß wie mög-

[1]) Nach Peters, Practice of Copper Smelting 1911, S. 314.

lich gestaltet werden, d. h. der Herd des Ofens soll groß und flach sein; ferner soll die erzeugte Flamme weitgehend mit dem Bad in Berührung gebracht und die strahlende Hitze des Gewölbes nach Möglichkeit ausgenutzt werden; dieses soll daher flach und gegen das Fuchsende herabgezogen sein. Die Berührungsdauer zwischen Feuerungsgasen und Beschickung spielt dabei, wie man aus dem Studium der Gesetze der Wärmeübertragung weiß, eine sehr untergeordnete Rolle. Andererseits muß folgendes berücksichtigt werden: Um nicht in erster Linie den Feuerungsraum zu heizen, sucht man zu vermeiden, daß in diesem bereits vollständige Verbrennung des Brennstoffes zu CO_2 usw. stattfindet, sondern man führt einen Teil der erforderlichen Verbrennungsluft den gasförmigen Produkten der unvollständigen Verbrennung erst innerhalb des Ofens durch das Gewölbe zu; die zur Verfügung stehende Zeit muß daher ausreichen, um noch innerhalb des Ofens weitgehenden Wärmeaustausch zwischen den die höchste Temperatur besitzenden Gasen an der Zuführungsstelle der Sekundärluft, also unterhalb des Gewölbes, und den weiter unten über die Beschickung hinstreichenden zu ermöglichen. Geschieht dies nicht, so heizt man entweder nur das Gewölbe, das dadurch stark angegriffen wird, oder man heizt, was noch schlimmer ist, den Kanal anstatt des Ofens. Da die Ofenbreite im Interesse der Zugänglichkeit der einzelnen Teile begrenzt ist, so ergibt sich auch aus dieser Überlegung die Forderung eines sehr langen Ofens, einer Zuführung der Sekundärluft an Stellen, die vom Fuchsende genügend entfernt sind, und der Vermeidung einer zu großen Gasgeschwindigkeit innerhalb des Ofens durch Vergrößerung des Ofenraumes. Eine solche ist auch zur Verhinderung starker Flugstaubbildung bei dem üblichen Beschicken durch das Gewölbe zweckmäßig, ein sehr langer Herd zur Ermöglichung kontinuierlichen Betriebes notwendig.

Von allergrößter Wichtigkeit ist ferner die Vermeidung von unnötigen Wärmeverlusten. Solche entstehen:

a) Durch den Wärmeinhalt der entweichenden Gase; vgl. das oben Gesagte.

b) Durch den Wärmeinhalt der geschmolzenen und abgezogenen Massen (Stein und Schlacke). Da eine wirtschaftliche Verwertung der fühlbaren Schlackenwärme bis jetzt nicht gelungen ist, muß man sich darauf beschränken, den Wärmeinhalt des Steines dadurch wenigstens zum Teil zu verwerten, daß man ihn noch flüssig in die für die Weiterverarbeitung dienenden Konvertoren gibt.

c) Durch Strahlung. Auch diese Verluste sind nie ganz zu vermeiden. Sie sind der Größe der Oberfläche des Ofens proportional, also bei kleinen Öfen verhältnismäßig bedeutender als bei großen. Sie könnten durch eine wirksame Wärmeisolation des Ofenmauerwerkes vermindert werden, so z. B. durch Umkleiden mit Korkstein, Sil-O-Cel u. dgl.; indessen entstehen dadurch leicht Wärmestauungen innerhalb des Mauerwerkes, die zu dessen rascher Zerstörung führen. Wesentlich zweckmäßiger scheint die bereits vorgeschlagene Umkleidung, vor allem des Gewölbes, mit einem Mantel aus isolierender Masse, die einen Zwischenraum läßt, durch welchen die Sekundärluft strömt; die so ständig abtransportierten Wärmemengen werden dem Ofen auf diese Weise wieder zugeführt.

d) Durch Ansaugen kalter falscher Luft. Der hierdurch bedingte Wärmeverlust ist am gefährlichsten; kann doch ein Öffnen einer seitlichen Arbeitstüre, auch nur für wenige Sekunden, eine Abkühlung um mindestens 200° und eine Verlängerung der Heizdauer um ca. 1 Stunde im Gefolge haben. Gerade in dieser Beziehung ist früher viel gesündigt worden und wird, vor allem bei kleinen Öfen, heute noch gesündigt; hier hat die Einführung der modernen Betriebsweise mit entsprechend gebauten Öfen die meisten Erfolge gezeitigt.

Die neue Arbeits- und Bauweise geht daher darauf aus, ein Öffnen seitlicher Arbeitstüren, sei es zum Beschicken, sei es während des Betriebes, sei es zum Zwecke der Vornahme von Ausbesserungen, nach Möglichkeit zu vermeiden. Es geschieht dies einmal durch Einführen der Beschickung durch das Gewölbe; selbst wenn durch die Füllöffnungen falsche Luft angesaugt wird, kühlt diese weniger die Beschickung, als das Gewölbe. Zur Erzielung eines starken Wärmeabfalles liegen sie an der heißesten Stelle des Ofens, also in der Nähe der Feuerbrücke bzw. der Heizdüsen. (Der Einsatz erfolgt jeweilig in so großen Portionen, daß diese gerade noch auf dem flüssigen Bade schwimmen und ein Erstarren an der Einführungsstelle vermieden wird; die Zeitintervalle richten sich nach der Leistung des Ofens, d. h. vor Einsatz neuer Beschickung muß die alte gerade heruntergeschmolzen sein.) Ferner sucht man durch entsprechende Ausgestaltung und Schutz der am meisten gefährdeten Teile des Ofens (Seitenwände in Höhe der Badoberfläche und Feuerbrücke) sowie durch geeignete Vorrichtungen die nötigen Ausbesserungen und die dazu erforderliche Zeit auf ein Minimum herabzudrücken.

Einzelheiten der Ausführung. Auf Grund der bisherigen Überlegungen ist es gelungen, einen Ofentyp und Einzelheiten zu dessen Ausführung und Betrieb auszuarbeiten, die den erstrebten Zweck weitgehend erfüllen; dieser besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, einen Ofen zu bauen und zu betreiben, der gestattet, möglichst große Mengen in möglichst kurzer Zeit mit einem Minimum an Brennstoff einzuschmelzen und der den damit verbundenen thermischen und chemischen Beanspruchungen weitestgehend gewachsen ist[1]) (s. Fig. 103, Tafel X, und beifolgende Zusammenstellung verschiedener Daten).

Der Herd (engl. hearth) ist von rechteckigem Grundriß mit an der Feuerbrücke (bzw. der Einführungsstelle des staub-, gasförmigen oder flüssigen Brennstoffes) abgeschrägten Ecken und gegen den Fuchs allmählich zusammengezogen. Hierdurch erzielt man eine gleichförmige Bestreichung der Oberfläche durch die Flammengase. Seine Abmessungen sollen so groß wie möglich sein, seine Tiefe relativ gering (z. B. Anacondaofen von 35,10 m Herdlänge: Entfernung Oberkante Feuerbrücke—Herdsohle 65 cm).

Ein Bild der relativen Größenentwicklung seit Beginn des 19. Jahrhunderts zeigt Fig. 104. Die Breite ist durch die Notwendigkeit, alle Stellen zu Reparaturzwecken bequem zu erreichen, begrenzt, wobei — abgesehen von mechanischen Einrichtungen — das Material mit der Schaufel aufgeworfen wird. Außerdem muß noch die Möglichkeit bestehen, ein flaches und doch haltbares Gewölbe herzustellen. Bei

[1]) Wir verdanken in dieser Beziehung viel dem genialen früheren Generaldirektor der Anaconda Copper Co. zu Montana, Mathewson (daher auch die Bezeichnung „Montana-Typ").

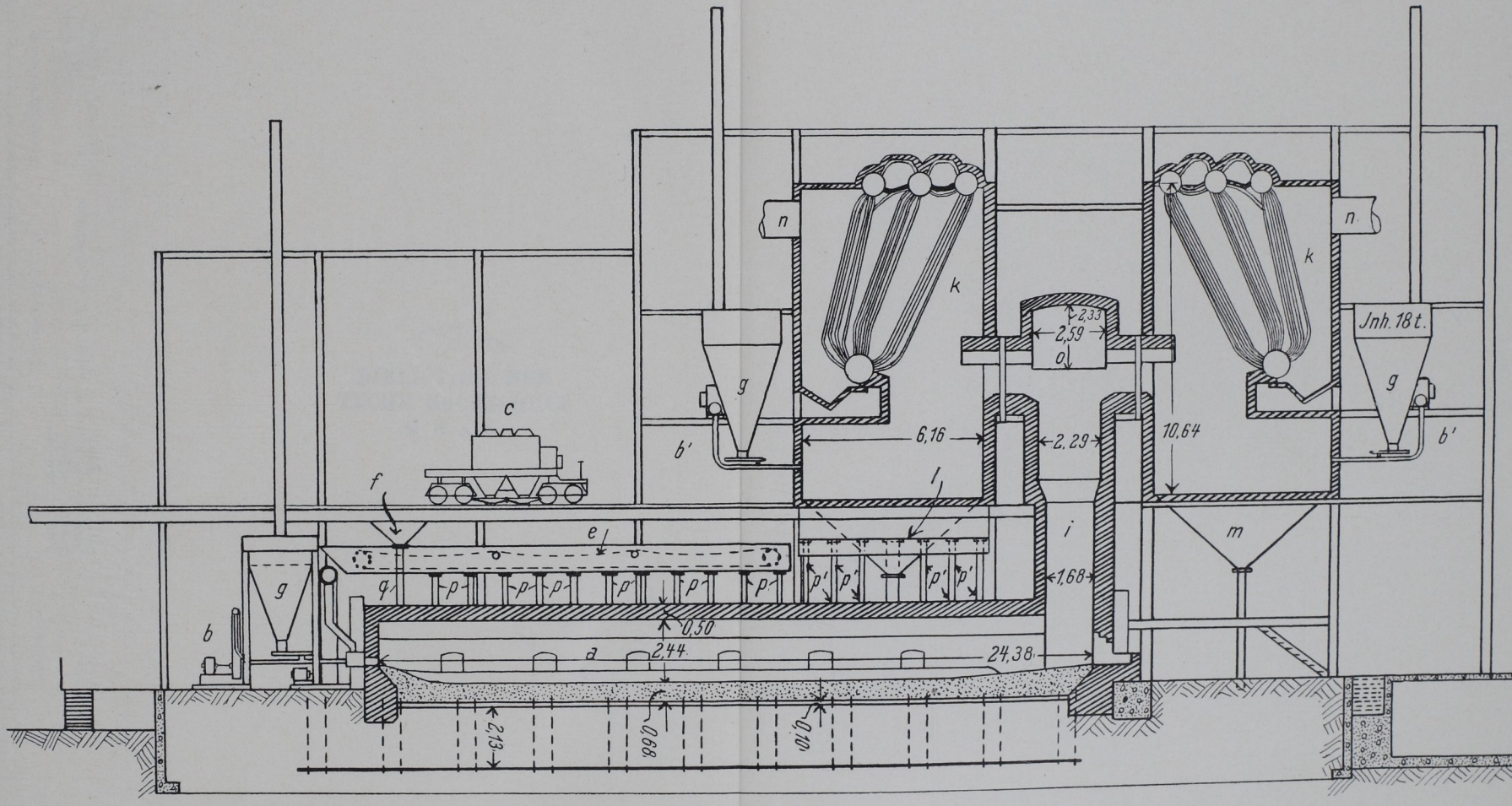
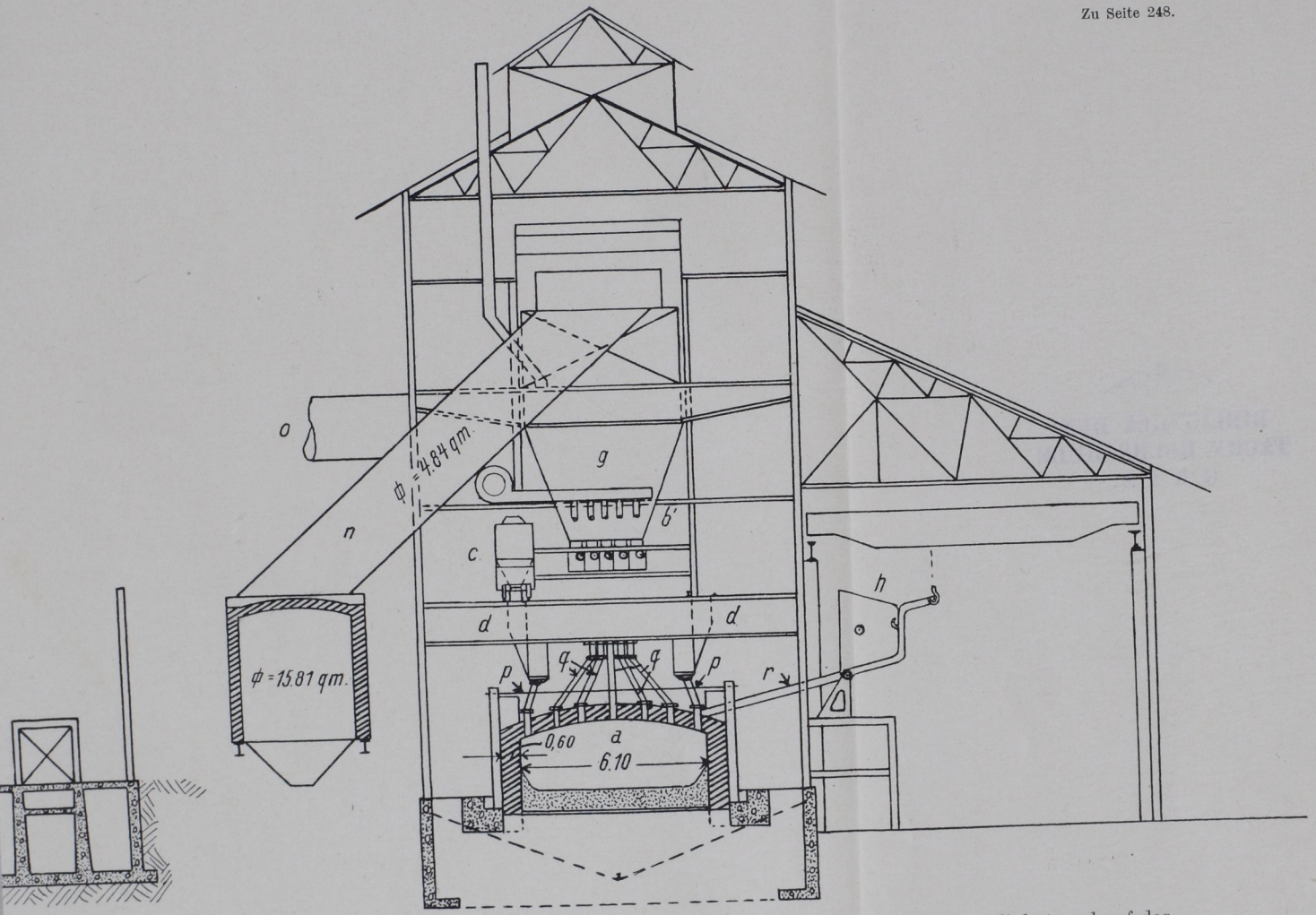


Fig. 103. Moderner amerikanischer Flammofen der United States Metals Refg. Co. zu Carteret, N. J., zum Erzschmelzen mit Abhitzeverwertung; Konstruktionszeichnu
Transportband *e* ausgetragen, welches es nach den mit besonderem Schieber versehenen Füllrohren *p* schafft, von wo aus das Röstgut längs der Seitenwände in den
schicht aus gestampftem Ton; Länge: 24,38 m; Breite: 6,10 m; Höhe des Ofenraumes: 2,44 m; Durchsatz in 24 Std.: 450 t. Heizung durch Kohlenstaubfeuerung
wird durch die Rohre *q* längs der Feuerbrücke und durch *p'* in der nach dem Fuchs zu gelegenen Hälfte längs der Seitenwände aufgegeben, die Konverterschlack
der Esse; die Kessel besitzen Hilfsfeuerung *b'*, *b'*; die mitgerissene Asche sammelt sich in den Taschen *l* und *m* an, von denen *l* direkten Austrag



ıg, schematisiert. (Nach Eng. & Mg. Journ. Bd. 122, 1926.) Das Röstgut wird in 6,8 t fassenden Wagen *c* angeliefert und auf das Flammofen *a* gelangt. Der Ofen ruht auf einem Fundament aus gegossener Schlacke; Herd: gemahlener Quarz mit Zwischen- *b*; der Vorratstrichter *g* besitzt einen Entlüftungsschornstein, der bis über das Dach des Gebäudes reicht. Der saure Zuschlag mittels Kübels *h* und Rinne *r*. Die Abgase entweichen durch *i* und nach Heizung der Kessel *k*, *k* (je 790 PS) durch Abzug *n* nach in den Ofen besitzt. Eine Umgehungsleitung *o* gestattet direkte Ableitung der Gase nach der Esse. Maße in m.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

Wichtigste Daten ausgeführter Flammöfen für das Verschmelzen von Erz.

	Herdfläche		Rostfläche		Rostfläche : Herdfläche	Essenquerschnitt : Rostfläche	Durchsatz in 24 Std.		Brennstoffverbrauch		Einsatz
	Breite × Länge m	qm	Breite × Länge m	qm			ges. t	je qm Herdfläche t	% des Durchsatzes	je qm Rostfläche in 24 Std. t	
Wales (ovaler Herd	2,745×4,07	11,16	1,20×1,20	1,44	1 : 7,75	1 : 1,60	6,50	0,580	40,0—44,6	1,8—2,0	kalt
Argo, Colorado, 1887	3,86×6,46	18,41	1,37×1,68	2,30	1 : 8,00	1 : 2,75	21,80	1,182	37,5	3,5	kalt
Argo 1894 . . .	4,88×10,675	44,73	1,52×1,98	3,02	1 : 14,81	1 : 2,0	45,30	1,013	27,0	4,0	heiß
Montana 1903 .	6,10×15,25	78,12	1,68×3,05	5,12	1 : 15,27	1 : 1,83	101,25	1,296	32,3	4,2	gemischt
Anaconda 1910	5,80×35,07	182,73	2,44×4,88	11,91	1 : 15,40	n. best.	249,40	1,365	21,5	4,5	heiß
Anaconda 1914	6,40×38,00	243,20	Kohlenstaubfeuerung			—	475 (—550)	1,953 (—2,261)	14,3	—	?
Nevada Cons. Copper Co. 1921	8,235×40,87	336,56	Kohlenstaubfeuerung			—	707,5	2,102	15,3 [8,5[1])]	—	?
Copper Cliff 1925	6,25×34,14	ca. 210	Kohlenstaubfeuerung			—	550	ca. 2,6	15,8	—	zu 57 % heiß
Tacoma 1916 .	7×40	ca. 270	Öl- u. Kohlenstaubfeuerg.			—	7—800	ca. 2,6 bis 3,8	?	—	?
Cerro de Pasco 1922	7,62×30,47	ca. 220	Ölfeuerung			—	822	ca. 3,7	60 (—56) l/t	—	?
Intern. Sm. Co., Miami 1925 .	6,40×36,58	ca. 230	Ölfeuerung			—	524	ca. 2,3	91 l/t	—	?

[1]) Unter Berücksichtigung der Abwärmeverwertung.

Ausbesserung von Hand geht man bis 4,90 m (im frisch ausgestampften Zustand) bzw. 5,80 m (ausgebrannt), bei Verwendung einer besonderen Apparatur zum Ausfüttern kann man bis 7,30 m, ja sogar (El Paso) 8,50 m gehen. Die Länge ist begrenzt durch die Notwendigkeit, auch noch am Fuchsende die Schmelztemperatur des Bades aufrechtzuerhalten, also in weitgehendem Maße von der Natur des verwandten Brennstoffes abhängig. Bei Verwendung von Rostfeuerung und normaler guter Kohle geht man bis ca. 27,50 m, bei besonders guter Flammkohle auch wohl noch weiter (35,10 m Anaconda, 39,50 m El Paso); bei anderen Feuerungsarten (Öl, Gas, Kohlenstaub) ist die Länge theoretisch natürlich unbegrenzt (da man nicht an eine Einführungsstelle gebunden ist), und es sind auch schon Öfen von bis 50 m Länge gebaut worden; indessen ist man von solch großen Öfen heute

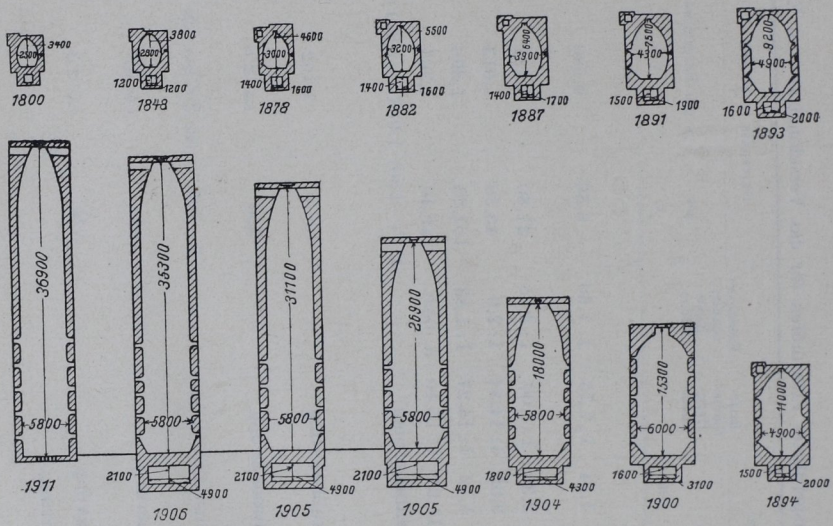


Fig. 104. Größenentwicklung der Flammöfen von 1800 bis 1911. Maße in mm. (Nach Peters und Mathewson.)

wieder abgekommen, vielleicht weniger aus betriebstechnischen Gründen, als deshalb, weil der Ausfall einer derartig großen Einheit im Falle einer größeren Reparatur die Leistungsfähigkeit auch des größten Werkes allzusehr beeinflußt.

Die Sohle besitzt eine schwache Neigung zum Steinstich; dieser befindet sich seitlich, näher dem Feuerungs- als dem Fuchsende. Er ist durch eine kräftige Kupferplatte gesichert, um ein Ausfressen des Mauerwerkes zu vermeiden; auch Ausführung in Chromitsteinen kommt vor. Bei sehr langen Öfen sind wohl auch zwei und mehr Stichöffnungen vorhanden.

Das früher beliebte Anbringen eines Kellers unter dem Herd hatte den Zweck, bei Undichtwerden der Sohle die durchgelaufenen geschmolzenen Massen aufzunehmen; wegen der starken mit dieser Bauweise verknüpften Abkühlung und da Durchmärsche so gut wie nicht mehr vorkommen, stellt man den Unterbau heute vollkommen massiv aus Beton oder geschmolzen eingebrachter Schlacke (Anaconda) her.

Die Herstellung des Herdes erfordert natürlich die größte Sorgfalt. Als Material hat sich Kieselsäure am besten bewährt, die außerdem fast stets billig er-

halten werden kann; für die Wahl eines sauren Ofenfutters war in erster Linie die Tatsache maßgebend, daß es beinahe überall stark saure Kupfererze gibt, wo solche überhaupt vorkommen, daß daher die Erzeugung einer sauren, also ein saures Material weniger angreifenden Schlacke im allgemeinen billiger ist als die einer basischen. Man verwendet ein Material von möglichster Reinheit, mit mindestens 92%, besser 95% SiO_2 und mehr, entweder Sand oder auf 3 mm gemahlenen Quarz. Die Herdmasse wird sehr sorgfältig eingestampft, und zwar so, daß sie gegen die Seitenwände noch eine niedrige Böschung bildet, und dann vor Aufgeben der ersten Beschickung bei der höchsten überhaupt erreichbaren Temperatur längere Zeit eingebrannt. Ein solcher Herd geht bei guter sorgsamer Behandlung überhaupt nicht hoch und hält ca. 10 Jahre aus. Bei kleineren Herden wird er auch wohl lagenweise eingebrannt, natürlich ohne zwischen Aufgabe der einzelnen Lagen abzukühlen. (Herdstärke Anacondaofen: 65 cm.)

Die Seitenwände (engl. side walls) sind niedrig und bestehen aus guten (Schamotte- oder) Silicasteinen; ungefähr in Höhe der Badoberfläche bilden sie manchmal einen während des Betriebes mit Sand oder saurem Erz ausgefüllten Absatz und nehmen nach unten zu bis zum Beginn der eingestampften Sohle an Stärke zu (weiter unten sind sie wieder etwas verschmälert, um dem Quarzherd ein gutes Widerlager zu bieten). Die Hintermauerung an den Ecken besteht aus gewöhnlichen roten Ziegeln. Die Feuerbrücke ist besonders kräftig ausgeführt und besitzt einen aus starken Eisenplatten bestehenden Luftkanal zur Kühlung, in den nach Bedarf Druckluft eingeblasen werden kann. (Die hier eingeführte Luft wird in manchen Fällen durch Kanäle, z. B. in den Seitenwänden der Feuerung, weitergeleitet, wo sie sich erhitzt, um dann als vorgewärmte Sekundärluft dem Ofeninnern zugeführt zu werden.) Seitenwände und Feuerbrücke besitzen Ausdehnungsfugen, die so bemessen sein müssen, daß sie sich beim Anheizen vollkommen schließen (die Wärmeausdehnung des Steinmaterials muß natürlich bekannt sein; man rechnet im allgemeinen mit einer kubischen Ausdehnung von 1% bei 1150°).

Das Gewölbe (engl. arch) ist sehr flach, gegen das Fuchsende meist schwach geneigt; natürlich darf die Stichhöhe nicht so gering sein, daß Steine herausfallen können. Der Gewölbedruck soll nicht von den Seitenwänden, sondern von den seitlichen Verankerungsträgern aufgenommen werden. Es besitzt ebenfalls eine größere Anzahl von Ausdehnungsfugen und meist wassergekühlte Beschickungsöffnungen in der Nähe der Feuerbrücke. Diese sind mit besonderen Verschlußschiebern versehen, falls nicht die Beschickung selbst den Abschluß bildet. Als Material hat sich Silica oder Dinas am besten bewährt[1]). Die Stärke nimmt von der Feuerung nach dem Fuchsende zu ab (Anaconda 50 bis 38 cm).

Die Verankerung muß möglichst stark sein, um die gewaltigen, beim Erhitzen auftretenden Kräfte aufzunehmen, d. h. es sind so viele Ankerträger anzubringen, als irgend Platz vorhanden ist. Diese werden unten einbetoniert oder mit Schlacke umgossen, und zwar ist besonders darauf zu achten, daß hier ein Ausweichen vollkommen ausgeschlossen ist. Zweckmäßig ist es, sie so anzubringen, daß ihr Außendruck von einem fest einbetonierten Träger aufgenommen wird, und dazwischen Keile anzubringen, die ein gewisses Nachstellen beim Erhitzen und Abkühlen ermöglichen.

Die Ziehöffnung für die Schlacke liegt an der Stirnseite des Fuchsendes; in der Höhe der untersten zulässigen Badoberfläche befindet sich die Ziehplatte, auf der je nach Bedarf ein Damm aus Sand od. dgl. aufgeschüttet wird, der unter Umständen die ganze Öffnung verschließt.

[1]) Noch besser ist Crummendorfer Quarzschiefer.

Die Fuchsöffnung (engl. flue opening) soll weit genug sein, um den Feuerungsgasen von ca. 1200° den Abzug zu ermöglichen. Diese dienen, wie wir bereits hörten, zum Heizen von Dampfkesseln, die natürlich möglichst dicht beim Ofen stehen müssen, entweder seitlich daneben oder über dem Ofen; letztere Anordnung erfordert eine außerordentlich starke Tragkonstruktion und ist daher in der Anlage kostspielig, dagegen verhindert sie die Aufhäufung starker Flugstaubmengen, die ständig in den Ofen zurückfallen, was vor allem bei Verwendung von Kohlenstaub als Brennstoff wertvoll ist. Die Kessel müssen ebenfalls leicht von Flugstaub gereinigt werden können; außerdem stellt man zweckmäßig deren zwei für jeden Ofen auf oder wenigstens einen mehr, als Öfen vorhanden sind, so daß stets einer gereinigt werden kann, ohne daß Abwärme verlorengeht. Auch ein Umgehungskanal, der ermöglicht, die Gase direkt in die Esse zu senden, ist zweckmäßig vorzusehen. Am besten besitzt jeder Ofen seine eigene Esse. Über den Einfluß des Zuges, d. h. des Essenquerschnittes auf die Verbrennungsgeschwindigkeit, s. oben S. 246.

Die Feuerung ist natürlich von der allergrößten Bedeutung. Soweit fester Brennstoff verbrannt wird, verwendet man im allgemeinen einen Planrost, dessen Fläche sich zu der des Herdes bei normaler langflammiger Steinkohle wie 1:15, bei sehr guter auch wohl bis zu 1:17 herab verhält, während man bei kleinen Öfen und schlechter Kohle größere Rostflächen (bis 1:5) wählen muß. Die Schütthöhe ist so hoch, daß auf dem Rost nicht vollkommene Verbrennung stattfindet, d. h. man benutzt eine Art Halbgasfeuerung ohne Unterwind. Bei Kohle mit viel feinstückigem Material verwendet man auch wohl Treppenroste. Zur Aufrechterhaltung eines durchgehenden Betriebes ist es natürlich notwendig, die Kohle häufig und in so kleinen Portionen aufzugeben, daß dadurch die Temperatur nicht unter die zulässige Grenze sinkt. Auch das Reinigen des Rostes muß häufig erfolgen und darf sich immer nur über ein kleines Stück erstrecken. Um den Zutritt falscher kalter Luft durch die Feuerungstüren zu vermeiden, erfolgt auch hier das Nachfüllen durch das Gewölbe und das Reinigen des Rostes vom Aschenkeller aus. Die Sekundärluft wird durch Öffnungen im Gewölbe zugeführt, häufig in vorgewärmtem Zustande. Diese befinden sich in der Nähe der Feuerbrücke über die gesamte Breite verteilt; unter Umständen ist es auch noch notwendig, gegen das Fuchsende zu Verbrennungsluft zuzuführen, weshalb häufig auch hier noch durch Steine leicht regulierbare Öffnungen angebracht sind.

Die neuerdings sehr häufig angewandte Kohlenstaubfeuerung besitzt neben der vollständigen Verbrennung der Kohle und der Möglichkeit, auch Feinkohle zu verarbeiten, den großen Vorzug, daß man mit dem Ort ihrer Einführung nicht an das eine Ende gebunden ist; andererseits benötigt die Apparatur für Trocknung und Zerkleinerung etliche Energie, und vor allem ist, zumal bei Verwendung der Abhitze zum Heizen von Dampfkesseln, die Tatsache unangenehm, daß die gesamte Asche verschmolzen werden muß und diese außerdem leicht zu Verstopfungen der Kanäle und Kesselzüge führt. Das Verschmelzen ist deshalb hier nicht zu vermeiden, weil auch die nicht im Ofenraum zurückgehaltene Menge mit dem vom Erz stammenden Flugstaub vermischt ist; die einzige Möglichkeit, diesen Nachteil zu vermeiden, ist die ja bereits bei Dampfkesselheizung angewandte Verwendung eines besonderen Feuerungsraumes, in dem wenigstens ein Teil der Asche zurückgehalten

wird; indessen ist dann die Wärmeausnutzung weniger günstig, wodurch ein großer Vorteil dieser Feuerungsart fortfällt. Man ist aus diesen Gründen an manchen Stellen von der Verwendung der Kohlenstaubfeuerung wieder abgekommen.

Den Vorteil, die Brenner an jeder beliebigen Stelle anbringen zu können und dadurch von der erreichbaren Flammenlänge unabhängig zu werden, besitzen auch die Gas- und die Ölfeuerung. Das in den Vereinigten Staaten an manchen Stellen früher in genügenden Mengen auftretende Naturgas, das einen sehr hohen Heizwert besitzt, wurde zeitweilig stark zur Heizung herangezogen; die Quellen sind jedoch heute an vielen Orten erschöpft. Minderwertige Heizgase zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da die dann notwendige Vorwärmung der Verbrennungsluft in besonderen Rekuperatoren oder Regeneratoren wegen des starken Flugstaubgehaltes der Abgase Schwierigkeiten verursacht. — Die Verwendung von Heizöl (17 bis 19° Bé) als Brennstoff empfiehlt sich nur dort, wo es so billig ist, daß es, wie z. B. in den Ölgegenden der Vereinigten Staaten, mit der Steinkohle konkurrieren kann, natürlich unter Berücksichtigung der erzielbaren Lohnersparnisse. Sie hat den großen Vorteil der ständigen Betriebsbereitschaft, weshalb man bei kleinen Öfen häufig Reservebrenner für die normale Kohlenheizung anbringt, die zum Zwecke des raschen Anheizens oder während des Reinigens des Rostes usw. in Aktion treten. Ein Vorwärmen des Heizöles auf 105 bis 135° ist zweckmäßig.

Der Brennstoffverbrauch schwankt natürlich sehr stark, je nachdem, ob ein Teil der Abhitze wiedergewonnen wird oder nicht, je nach der Schmelzbarkeit der Beschickung und der Qualität des Brennstoffes, je nachdem, ob die Beschickung heiß eingesetzt wird oder kalt; von größter Bedeutung ist ferner die Größe und Arbeitsweise des Ofens. Bei den kleinen, früher angewandten Öfen von 15 bis 25 t Durchsatz betrug der Kohleverbrauch in 24 Stunden 35 bis 40, ja bis 50% des Einsatzes; bei dem 35m-Anacondaofen beträgt er (ohne Berücksichtigung der Abhitzeverwertung) und mit heißem Einsatz 21,5% und bei Kohlenstaubfeuerung 14,3%; für Ölverbrauch werden Zahlen zwischen 6 und über 10% genannt. Einen ganz guten Überblick über den Kohlenverbrauch in Abhängigkeit von der Ofenleistung gibt beifolgende, einem Vortrag von Röntgen entnommene Kurve Fig. 105.

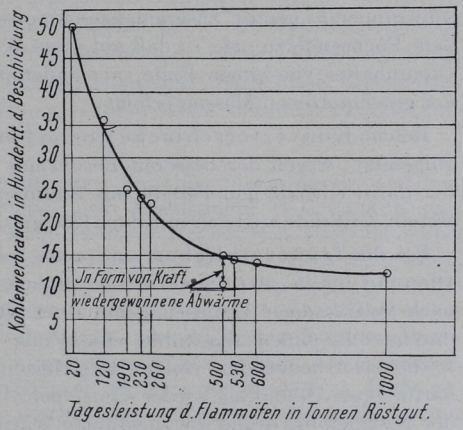


Fig. 105. Kurve des Kohleverbrauches in Abhängigkeit von der Leistung der Flammöfen. (Aus Met. und Erz Bd. 22, 1925 nach Röntgen.)

Der Betrieb.

Der Zerkleinerungsgrad des Erzes richtet sich im allgemeinen nach dessen Schmelzbarkeit; je saurer es ist, um so weitergehend muß es zerkleinert werden (z. B. stark SiO_2-haltiges Erz nicht über 6 mm); dagegen kann Erz mit hohem Fe-Gehalt eine Korngröße von bis 50 mm haben). Auch der Verwachsungsgrad der einzelnen Bestandteile ist von Bedeutung. Liegt z. B. neben jedem SiO_2-Teilchen das zu seiner Verschlackung erforderliche CaO- oder FeO-Teilchen, so braucht weniger weitgehend zerkleinert zu werden, als wenn der Quarz einzelne isolierte Nester bildet.

Das Beschicken des gut gemischten und getrockneten Röstgutes erfolgt, wenn irgend möglich, in noch heißem Zustand. Zu diesem Zwecke sind die Austragstaschen der Röstöfen mit Wärmeschutz versehen; der Transport des heißen Röstgutes erfolgt zur Vermeidung jeglichen Wärmeverlustes in besonders gebauten, ebenfalls mit Wärmeisolation versehenen, auf Fahrgestell montierten eisernen Kästen, die oben und unten genau passende Anschlüsse an die Austragsöffnung des Röstofens und an die Eintragsöffnungen des Flammofens besitzen; oder sie entleeren in größere Trichter über den Füllöffnungen, die ihrerseits mit Wärmeschutz versehen sind. Die frisch eingesetzte Charge von jedesmal 10 bis 14 t verdrängt im Ofen die auf der flüssigen Beschickung schwimmende gerade zusammengeschmolzene vorige und drängt diese nach dem Fuchsende zu usf., so daß auf diese Weise ein allmähliches Wandern des Ofeninhaltes von einem Ende zum anderen unter gleichzeitiger Vermischung der geschmolzenen Massen erfolgt.

Reiche Konverterschlacke wird in festem oder geschmolzenem Zustande eingesetzt; wegen der besseren Berührung und damit intensiveren Reaktion der darin enthaltenen Ferrite mit Sulfiden des Röstgutes ist Beschicken in festem Zustande zugleich mit dem Röstgut vorzuziehen.

Bei der früher üblichen und auch heute noch bei Verwendung kleiner Öfen mit bis ca. 50 t Inhalt unvermeidlichen Arbeitsweise wurde der Ofen nach vollständiger Entleerung mit der kalten Beschickung gefüllt und hierdurch vollkommen abgekühlt, zumal das Beschicken meist noch durch die seitlichen Arbeitstüren erfolgte. Das Heizen bestand daher in der Hauptsache darin, diese Abkühlung wieder einzuholen. Infolge des geringen Leitvermögens der Beschickung drang die zugeführte Wärmemenge nur sehr langsam bis zur Herdsohle durch, so daß hier häufig noch Nester nicht oder ungenügend geschmolzener Beschickung übrigblieben, die fest an der Sohle klebten und mittels eiserner Brecheisen — auch wieder durch die seitlichen Arbeitstüren — losgebrochen werden mußten, damit sie an die Oberfläche und in den Bereich der Schlacke und der Heizgase gelangten. Begünstigt wurde die Bildung der gefürchteten „Ansätze" noch durch ungenügende Mischung der Beschickungsbestandteile. Eine nochmalige Abkühlung des Bades und eine mechanische Beschädigung des Herdes war die Folge dieser äußerst anstrengenden Arbeit, ferner eine weitere Verlängerung der Gangzeit und die Notwendigkeit, fast nach jeder Charge und wieder durch die seitlichen Arbeitsöffnungen den Herd und die Seitenwände durch Aufwerfen und Feststampfen von Sand auszubessern

(engl. „fettling"). Bevor eine neue Beschickung eingesetzt wurde, mußten die ausgebesserten Stellen mit mehr oder weniger Erfolg stundenlang eingebrannt werden.

Bei der modernen Arbeitsmethode — kontinuierliches Beschicken durch das Gewölbe und Abziehen der Schlacke am entgegengesetzten Ende — bleibt stets ein flüssiger Sumpf im Herd, und die Arbeitstüren werden nur noch zu den seltenen Ausbesserungsarbeiten geöffnet. Man erreicht hierdurch, daß der Herd stets dieselbe Temperatur besitzt, Ansätze überhaupt verhütet werden und Herdsohle und Seitenwände so weitgehend geschont, ein Auskühlen des Ofens und unnötiger Brennstoffverbrauch vermieden werden. Da ferner die Seitenwände fast ausschließlich durch das Schlackenbad, vor allem an dessen Oberfläche, angegriffen werden, so sucht man heute eine direkte Berührung beider zu vermeiden. Dies kann man dadurch erreichen, daß man vor Inbetriebsetzung des Ofens den Winkel, welchen Herd und Seitenwände miteinander bilden, mit eingestampftem Sand oder einem stark sauren Erz ausfüllt und diese Ausfüllung nach deren Wegfressen von Zeit zu Zeit erneuert. Ein weiterer Schritt in dieser Richtung besteht darin, daß man die zur Verfügung stehenden stark sauren, meist sehr armen Erze (engl. feddling ores) nicht mit der übrigen Beschickung zusammen, sondern für sich laufend durch längs der Seitenwände und der Feuerbrücke im Gewölbe vorgesehene Öffnungen aufgibt, so daß sie auf der ganzen Länge des Ofens eine Böschung von stets gleichbleibender Stärke bilden, die ein Herantreten der Schlacke an die Seitenwände verhindert. Und schließlich kann man derart arbeiten, daß man an Stelle dieser sauren Erze einen Teil der gesamten Beschickung laufend längs der Seitenwände aufhäuft.

Auf das genannte Verfahren, das auf einen Vorschlag von Siemens aus dem Jahre 1867 zurückgeht, ist neuerdings den Amerikanern G. C. Carson und H. L. Charles ein amerikanisches Patent erteilt worden, obgleich es seit Jahren bei den meisten amerikanischen Hütten in Gebrauch ist. Es wird daher gegenwärtig versucht, denselben Effekt durch andere Mittel zu erreichen; zu diesen gehört die kontinuierliche Einführung der Beschickung durch Öffnungen in den Seitenwänden unterhalb der Badoberfläche vermittels Stempel oder Schnecken. Falls es gelingen sollte, diese Idee in technisch brauchbarer Weise durchzuführen, würde dadurch nicht nur eine noch weitergehende Schonung der Seitenwände erreicht, da die zuletzt eingeführte und daher kälteste Beschickung so stets mit ihnen in Berührung kommt, sondern es würde auch die beim Beschicken durch das Gewölbe so lästige Flugstaubbildung vermieden.

Durch die angeführten Methoden erreicht man, daß eine Ausbesserung der Seitenwände oft erst nach Monaten notwendig wird, eine solche der Feuerbrücke ungefähr einmal in 4 Wochen. (Man erkennt deren Reparaturbedürftigkeit daran, daß die Eisenplatten der Luftkühlung beginnen, glühend zu werden.) Man entfernt dann zunächst die gesamte Schlacke dadurch, daß man den Stein bis zum Schlackenüberlauf ansteigen läßt; darauf sticht man ihn nach Abziehen des Schlackenrestes und ohne weitere Beschickung aufzugeben in möglichst kurzen Intervallen ab, bis der Ofen leer ist. Das Aufgeben und Feststampfen des Ausbesserungsmaterials (Sand bzw. Quarz) muß so rasch wie irgend mög-

lich erfolgen, und zwar geschieht es entweder von Hand, oder man leitet den Sand mittels eines Rohres durch Dampfdruck an die gewünschte Stelle. Nach einer solchen Reparatur dauert es 3 bis 4 Tage, bis der Ofen wieder auf voller Leistung ist. Die Haltbarkeit des Gewölbes wird durch Flugstaubbildung sehr beeinträchtigt; sie beträgt 4 bis 9 Monate.

Das Abstechen des Steines erfolgt je nach Bedarf entweder in einen an einem Laufkran hängenden Gießkübel oder direkt durch Gerinne in die tiefer angeordneten Konverter. Der Stich wird dann wieder durch einen Lehmpfropfen verschlossen, in den man, solange er noch weich ist, eine spitze Eisenstange bis ins Ofeninnere nachstößt, die von Zeit zu Zeit, d. h. in dem Maße, wie die Spitze abschmilzt, nachgetrieben werden muß.

Das Abziehen der Schlacke geschieht entweder kontinuierlich, indem diese in demselben Maße, als Beschickung am einen Ende eingetragen wird, am anderen überläuft, oder von Zeit zu Zeit, wenn die Badhöhe eine gewisse Grenze erreicht hat. Man stößt dann den auf der Abzugsplatte aufgeschichteten Damm durch und läßt in dickem Strahl ablaufen. Bei kontinuierlichem Ablauf soll man eine etwas ärmere Schlacke erhalten. Nach Passieren eines Vorherdes gelangt die Schlacke meist in eine Granulierrinne, wo sie von einem kräftigen Wasserstrahl zerstäubt und abtransportiert wird.

Infolge der bereits häufig erwähnten starken Flugstaubbildung ist es zweckmäßig, die abziehenden Gase durch eine Kondensationsanlage zu schicken; als solche verwendet man meist, wohl um die Aufstellung von Exhaustoren zu vermeiden und nicht allzu weit abkühlen zu müssen, eine elektrische Gasreinigung (Cottrell-Moeller usw.).

Die Anordnung der Flammöfen zu den Röstöfen findet man häufig derart, daß die Transportwagen für das Röstgut ebenerdig von den hochgelegenen Röstöfen auf die Beschickungsbühne der Flammöfen fahren. Wo die Terrainverhältnisse es gestatten, kann man ferner die Konverter so tief aufstellen, daß der Stein beim Abstechen von selbst in diese läuft.

c) Das Pyritschmelzen (engl. pyrite smelting).

Der Gedanke, den Schwefel- und Eisengehalt des rohen Erzes als Brennstoff beim Verschmelzen auf Stein zu verwenden, d. h. die Röst- und Schmelzarbeit miteinander zu kombinieren, ist sehr naheliegend. Trotz häufiger in dieser Richtung unternommener Versuche ist es jedoch erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts gelungen, unter besonderen Umständen, wenn auch nicht gänzlich, so doch beinahe ohne Brennstoffzusatz auszukommen, nachdem man sich über die sich dabei abspielenden Vorgänge einigermaßen klar geworden war[1]). Wenn trotz des zunächst in die Augen springenden großen Vorteiles einer weitgehenden Brennstoffersparnis das Verfahren heute kaum mehr angewendet wird und überall, sogar am Mt. Lyell, dem Flammofenprozeß und dem Halbpyritschmelzen, das sich daraus entwickelt hat, weichen mußte, so liegt dies daran, daß der Prozeß häufigen Störungen unterworfen ist, man ihn also nie fest in der Hand

[1]) Es sei hier der großen Verdienste des Deutschen Robert Sticht um die Entwicklung des Verfahrens gedacht, dem die richtige Erkenntnis der Vorgänge in erster Linie zu verdanken ist und dem es zuerst in dem Werk der Tasmanian Copper Co., Mt. Lyell, gelang, ein reines Pyritschmelzen durchzuführen.

hat, und daß die zu seiner Durchführung erforderlichen sehr reinen pyritischen Stückerze nur selten vorkommen; auch die starke Bildung von Ansätzen und die damit zusammenhängende kurze Gangdauer der Öfen (3 bis 4 Wochen) wirkt sehr störend[1]).

Natürlich kommt für ein Verfahren, bei dem der in der Beschickung selbst enthaltene Brennstoff benutzt wird, als Apparat nur der Schachtofen in Betracht. Versuche, den Flammofen dafür dienstbar zu machen, mußten fehlschlagen, schon aus dem Grunde, weil hier eine so weitgehende Ausnutzung der erzeugten Wärmemenge innerhalb des Ofens, wie sie notwendig wäre, um die Beschickung zum Schmelzen zu bringen, nicht möglich ist.

Die Vorgänge beim Pyritschmelzen darf man sich nicht etwa so vorstellen, daß infolge des Fehlens von Koks im Schachtofen nun zunächst eine Abröstung des Roherzes im Schacht erfolgt und der Rest des Schwefels vor den Düsen verbrennt; auf diese Weise wäre es nicht möglich, die erforderliche Temperatur zu erzielen. Dies gelingt nur, wenn die Verbrennung des Schwefels und Eisens auf eine möglichst schmale Zone beschränkt bleibt, in der, sobald die Sulfide sie erreicht haben, die Verbrennung fast momentan erfolgt. Tatsächlich ist die Atmosphäre oberhalb dieser Verbrennungs- oder „Oxydations"zone, die gleichzeitig die Zone der höchsten Temperatur ist, vollkommen neutral. Was an Sulfiden der Oxydation entgeht, sammelt sich im Tiegel als Stein an. Die erreichte Konzentration ist also von der Menge des verbrannten Schwefels, d. h. von der eingeblasenen Luftmenge, abhängig. Da ferner das zu FeO oxydierte Eisen sich in statu nascendi mit SiO_2 unter Bildung von Schlacke vereinigen muß, soll nicht dessen Weiteroxydation zu höheren Oxyden erfolgen, so ist die Anwesenheit von freier, noch nicht an Basen gebundener SiO_2 in der Oxydationszone eine Vorbedingung für das Gelingen. Je mehr Fe in die Schlacke geht, d. h. je stärker die Oxydationswirkung in dieser Zone ist, je mehr Luft hier zur Verfügung steht, um so weniger Fe gelangt in den Stein, um so Cu-reicher ist dieser. Infolge der schon bei sehr niedrigen Temperaturen einsetzenden Dissoziation des FeS_2 ist es leider nicht möglich, den gesamten Schwefelinhalt des Pyrites für die Wärmeerzeugung dienstbar zu machen; vielmehr destilliert bereits weit oberhalb der Oxydationszone ungefähr die Hälfte des als Pyrit vorhandenen Schwefels ab und kann infolge der neutralen, hier herrschenden Atmosphäre erst an der Gicht und nur, wenn hier die Entzündungstemperatur des Schwefels erreicht wird, verbrennen.

Über die entwickelten Wärmemengen im Vergleich zur gewöhnlichen Schachtofenarbeit gibt folgende oberflächliche Berechnung Auskunft:

1 kg-Mol = 119,8 kg FeS_2 ergeben 87,8 kg FeS; von dieser Menge verbrennen beispielsweise 90% (während der Rest in den Stein geht) nach der Gleichung:

$$2\,FeS + 3O_2 = 2\,FeO + 2\,SO_2 + 222{,}0\ \text{Kal.}$$

87,8 kg FeS liefern also $\frac{222{,}0}{2} = 111{,}0$ Kal., 1 kg bei vollständiger Verbrennung 1,264 Kal.

Angenommen, das Erz bestünde zu 90% aus Pyrit und Kupferglanz entsprechend 5% Cu; dann enthält es 6,3% Cu_2S, die restlos in den Stein gehen, und 83,7% FeS_2, von denen 22,4 Einheiten S abdestillieren unter Zurücklassung von 61,3 Einheiten FeS, von denen nur 90% entsprechend 55,2 Einheiten verbrennen. Zur Verschlackung der daraus entstandenen 45,1 Einheiten FeO nach der Gleichung

$$2\,FeO + SiO_2 = 2\,FeO \cdot SiO_2\ \text{(Singulosilicat)}$$

[1]) Diese Ansätze bestehen in der Hauptsache aus Sulfiden, welche durch den Wind gegen die Seitenwände geschleudert werden und hier erstarren.

sind 18,9 Einheiten SiO_2 nötig. Angenommen, in dem Erz seien nur 5% freie SiO_2 vorhanden, dann müssen noch 13,9 Einheiten zugeschlagen werden, die in 16 Einheiten eines stark sauren Zuschlages enthalten seien. Auf 100 kg Erz kommen also 16 kg Quarzzuschlag und auf 100 kg Beschickung stehen als Brennstoff $\frac{55,2}{1,16} = 47,6$ kg FeS zur Verfügung, die 47,6 × 1,264 = 60,2 Kal. liefern.

Nehmen wir zum Vergleich die reduzierende Schachtofenarbeit mit einem Kokssatz von 16%, und nehmen wir ferner an, der Koks enthalte 90% C entsprechend 14,4 Einheiten und verbrenne vor den Düsen je zur Hälfte zu CO und CO_2 nach der Gleichung

$$4\,C + 3O_2 = 2\,CO_2 + 2\,CO + 254\ \text{Kal.},$$

d. i. je kg verbrannter C 5,29 Kal., so erzeugen 14,4 kg C 76,2 Kal., d. i. mehr als das 1,2fache des FeS in obiger Rechnung.

Sehen wir von anderen thermischen Effekten im Ofen ab, die für beide Arbeitsmethoden zum Teil gleich sein mögen, so sieht man, daß infolge der Knappheit der beim Pyritschmelzen zur Verfügung stehenden Wärmemenge eine zusätzliche Schmelzleistung von dem Ofen hier nicht verlangt werden darf, d. h. das Erz darf außer freiem Quarz nur noch ganz geringe Mengen an Gangart besitzen (vor allem schädlich ist ein gleichzeitiger Gehalt an Al_2O_3 und Zn), ein Kalkzuschlag kommt überhaupt nicht in Betracht. Setzen wir die zulässige Höchstmenge an solcher Gangart mit 10% ein, so ergibt sich daraus rechnungsmäßig ein Mindestgehalt an Pyrit (wenn man von dem Gehalt an Cu—S-Verbindungen absieht) zwischen 73,4 und 67,2% der Gesamtbeschickung, je nachdem, ob ein Singulosilicat (wie in der obigen Berechnung) oder ein Sesquisilicat erzeugt wird. Der Rest von 16,6 bzw. 22,8% muß als freie SiO_2 vorhanden sein.

Es sind also nur reine und, da der Schachtofen als Schmelzapparat in Betracht kommt, stückige Pyriterze, die nach dem Verfahren verarbeitet werden können, daneben auch noch sehr arme Steine; an Gangart soll freie SiO_2 vorhanden sein, die, falls sie fehlt, in der aus obiger Berechnung sich ergebenden Menge, ebenfalls nicht zu kleinstückig, zuzusetzen ist.

Wie beim gewöhnlichen reduzierenden Schachtofenschmelzen unterscheidet man auch hier 3 Zonen, indessen sind sie mit den dortigen nicht identisch:

1. „Dissoziations"-Zone: Gase vollkommen neutral; außer einem Trocknen der Beschickung findet hier in tieferen Partien Dissoziation von FeS_2 zu FeS und S statt, die Gase enthalten also außer Stickstoff und SO_2 (aus der Oxydationszone) Schwefeldampf, der erst an der Gicht zu SO_2 verbrennen kann.

2. „Seiger"-Zone: Auch hier ist die Atmosphäre neutral; die Temperatur ist bereits so hoch, daß FeS zum Teil zu Fe (das sich in FeS löst) und S dissoziiert; unverändertes FeS und Cu_2S seigern aus der übrigen Beschickung aus, die in Gestalt eines lockeren, in der Hauptsache aus SiO_2 bestehenden Gerüstes übrigbleibt, das allmählich nach unten sinkt und in der folgenden Zone weißglühend wird.

3. „Oxydations"-Zone: Die geschmolzenen Sulfide treffen hier auf ein lockeres, weißglühendes SiO_2-Bett von großer Oberfläche und gleichzeitig auf eine Windmenge, die genügt, um die Hauptmenge des FeS zu oxydieren; es erfolgt plötzliche Verbrennung zu FeO und SO_2 unter gleichzeitiger Verschlackung der gesamten vorhandenen SiO_2; die erzeugte Wärmemenge genügt, um die gesamte Schlackenmenge in dünnflüssigen Zustand überzuführen.

Es herrscht also eine innige Beziehung zwischen der eingeblasenen Windmenge, der erzeugten Temperatur und der Zusammensetzung der gebildeten Schlacke einerseits und zwischen der eingeblasenen Windmenge und der Konzentration des erzeugten Steines andererseits; reicht die FeO-Menge nicht aus, um bei der erzeugten Temperatur alle SiO_2 in Silicat überzuführen, so bleibt SiO_2 unverändert übrig. Will man dies vermeiden, so muß die Windmenge erhöht werden, wodurch eine größere Menge an FeO entsteht, während gleichzeitig der FeS-Gehalt des Steines sinkt, der Cu-Gehalt steigt. Das heißt, der Ofen wählt sich den der Windmenge entsprechenden Schlackentyp (Singulo- bis Sesquisilicat) selbst, und von diesem ist wiederum die Steinkonzentration abhängig.

Man sieht den gewaltigen Unterschied gegenüber der normalen Schachtofenarbeit, bei der man durch Variierung des Kokssatzes eine Änderung des Ofenganges bewirken kann und von der Zusammensetzung der Beschickung in weitgehendem Maße unabhängig ist. Während man dort eine Änderung der Schlackenzusammensetzung durch Änderung der Beschickung in relativ weiten Grenzen erzielt, hat beim Pyritschmelzen z. B. eine Erhöhung des Fe-Gehaltes allein nur eine Verdünnung des Steines durch FeS zur Folge usw. Man sieht aber auch ferner, wie empfindlich eine solche Arbeit gegenüber Schwankungen in der Zusammensetzung der Beschickung, in der Windmenge usw. ist.

Es hat sich nun herausgestellt, daß man ganz ohne Kokszusatz nicht auskommt, wenn auch dessen erforderliche Menge (0,5 bis 2,5%) sehr gering ist. Dieser Koks kommt gar nicht bis vor die Düsen, sondern wird wahrscheinlich bereits in höheren Schichten durch SO_2 oxydiert:

$$C + SO_2 = CO_2 + S + 28{,}3 \text{ Kal.}$$

Die so zugeführte Wärmemenge spielt kaum eine Rolle und kann nicht von ausschlaggebender Wichtigkeit sein (will man nicht annehmen, daß sie ein Kondensieren des Schwefels im Schacht verhindert, was aber auch durch Verminderung der Beschickungshöhe erreicht werden kann). Jedenfalls ist der Grund für diesen Kokszusatz noch nicht aufgeklärt; vielleicht dient er zum Vorwärmen oder zum Auflockern der Beschickung.

Ein höherer Kokssatz beeinträchtigt bei gleichbleibender Windmenge die Verbrennung von FeS, sobald der C nicht restlos durch SO_2 oxydiert wird: der Fe-Gehalt des Steines steigt, der Cu-Gehalt sinkt.

Für die praktische Ausführung des Verfahrens verwendet man denselben Ofen wie für die normale Steinarbeit, doch spielt hier infolge der höheren Gichttemperatur, die zu einer Entzündung des Schwefels ausreichen soll (ca. 300°), der Schutz des Schachtes durch einen Wassermantel eine wesentlich größere Rolle; außerdem kann — ebenfalls zur Erzielung einer hohen Gichttemperatur — der Schacht niedriger sein, doch kann man sich auch dadurch helfen, daß man die Beschickungssäule entsprechend niedrig hält. Die Windmenge ist größer, wenn auch der Unterschied, wie die Berechnung ergibt, nicht allzu groß sein kann. Auffallend ist, daß die Düsen vollkommen dunkel sind, da sich vor ihnen kalt geblasener Quarz befindet. Im übrigen gilt mutatis mutandis das über die normale reduzierende Schachtarbeit Gesagte. Infolge des hohen Fe-Gehaltes ist die Schlacke im allgemeinen reicher als bei den übrigen Erzschmelzarbeiten. Der Stein ist aus denselben Gründen wie bei der Flammofenarbeit reiner als der vom reduzierenden Schmelzen, Speise- und Sauenbildung tritt nicht ein.

Beispiel (Mt. Lyell nach Angaben von Sticht):

Die verwandten Öfen maßen 1,067 × 5,334 m in der Düsenebene; Düsendurchmesser 7,6 cm; Höhe der Beschickungssäule: 5,50 m; Vorherd: 1,677 × 5,795 m, 76 cm tief, wassergekühlt; infolge der sehr Fe-reichen und daher schweren Schlacke läuft diese noch durch mehrere andere kleinere Vorherde.

Der Stein enthält 44,3% Cu, d. i. bei einem Cu-Gehalt des Erzes von 2,25% eine Konzentration von 1:20. Merkwürdigerweise erzielte man früher bei Verwendung heißen Windes eine Konzentration von nur 1:7 (wahrscheinlich wurde dabei die Ausdehnung infolge der Erwärmung nicht berücksichtigt, d. h. der Ofen erhielt nicht genug Wind).

Die Schlacke mit 32,5% SiO_2, 52,15% FeO, 7,2% Al_2O_3, 4,8% CaO, 0,9% BaO, 0,39% Cu entspricht einem 1,3-Silicat.

Kokssatz: $2^1/_2$% max., meist unter 2%.

Ausbringen: 85,7% des Cu, 92,6% des Ag, 104,3% des Au[1]).

Nach neueren Nachrichten ist das Verfahren auch am Mt. Lyell wieder aufgegeben, teils wegen der häufigen Störungen, teils anscheinend wegen der Unmöglichkeit, die Abgase dort auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Die Pyriterze werden heute zerkleinert und auf Schwefelsäure abgeröstet, die früher als saurer Zuschlag benutzten Erze aufbereitet, ein Teil des Quarzes herausgewaschen, das Konzentrat in Dwight-Lloyd-Apparaten abgeröstet, das Röstgut mit 6% Cu in Flammöfen verschmolzen.

d) Das halbpyritische oder teilweise Pyritschmelzen (engl. partial Pyrite-, semipyritic Smelting etc.).

Dieses Verfahren wird heute dort, wo überhaupt noch in den Vereinigten Staaten im Schachtofen geschmolzen wird, allgemein angewandt. Wie wir im vorigen Kapitel hörten, setzt das Pyritschmelzen reine, derbe, kupferarme Pyrite mit sehr wenig Gangart, außer Quarz, voraus. Steigt deren Menge, so wird sehr bald ein Punkt erreicht, wo die durch die Verbrennung von Schwefel und Eisen (einschließlich der geringen, ja auch beim Pyritschmelzen erforderlichen Koksmenge) erzeugte Wärmemenge nicht mehr ausreicht, um die Beschickung zum Schmelzen zu bringen. Man ist dann gezwungen, den Kokssatz zu erhöhen. Sobald nun die Koksmenge so groß wird, daß sie nicht mehr vollständig durch aufsteigende SO_2 oxydiert wird, sondern bis vor die Düsen gelangt, so ändert sich das Bild von Grund aus: Die Verbrennung von Schwefel wird weitgehend verhindert, und zwar in stärkerem Maße, als der Bindung des zugeführten Sauerstoffes durch Kohlenstoff entspricht, d. h. wir haben die Verhältnisse des normalen (nun allerdings nicht mehr reduzierenden) Schachtofenschmelzens mit ungenügendem Kokssatz. Der eingeblasene Luftüberschuß bewirkt, daß bereits im Schacht ein Teil des Schwefels und Eisens zur Abröstung gelangt, abgesehen von der infolge Dissoziation von FeS_2 verflüchtigten Menge, die natürlich ebenfalls verbrennt.

Der Prozeß hat also mit dem Pyritschmelzen des vorigen Abschnittes nur insofern etwas zu tun, als noch ein geringer Teil des Schwefels vor den Düsen

---

[1]) Derartig hohe, buchmäßig 100% übersteigende Edelmetallausbringen treten dann auf, wenn unbezahltes Au (bzw. Ag) der Arbeit zugeführt wird.

verbrennt; die hauptsächliche Abröstung erfolgt jedoch im Schacht, die Gicht ist heiß.

Außer der Verbrennung von Schwefeleisen vor den Düsen finden, im Gegensatz zu dem reduzierenden Schachtofenschmelzen, in den tieferen Ofenschichten Reaktionen zwischen Cu_2S und Metalloxyden bzw. Sulfaten unter Bildung von met. Cu statt, das dann durch andere Sulfide wieder geschwefelt und wodurch ebenfalls eine Anreicherung des Steines erzielt wird; eine Wärmeentwicklung bewirken diese endothermen Reaktionen allerdings nicht.

Die Verhältnisse scheinen theoretisch noch nicht genügend aufgeklärt zu sein; denn es ist immerhin merkwürdig, daß trotz sauerstoffhaltiger Ofenatmosphäre die Schmelzzone nicht noch weiter nach oben wandert. Daß nur eine geringe Schwefelmenge vor den Düsen verbrennt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß hier das glühende Bett feinverteilten Quarzes, das beim Pyritschmelzen den herabfließenden Sulfiden eine sehr große Oberfläche für deren Verbrennung bietet, wegfällt.

Infolge der Möglichkeit, hier die erforderliche Temperatur durch Zufügen oder Abziehen von Koks zu regulieren, ist man natürlich von dem Pyritgehalt des Erzes mehr oder weniger unabhängig, der Prozeß geht mit dessen Sinken unmerklich in die normale Steinarbeit über; außerdem hat man, wenn der Fe-Gehalt nicht ausreicht, die Möglichkeit, Kalk als Zuschlag zu geben, was im Interesse der Erzeugung einer armen Schlacke von großem Vorteil ist.

Versuche haben ergeben, daß Kohlenstoff und FeS sich bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen vermögen; so soll tatsächlich kein Unterschied im Ofengang sein, ob die Beschickung 11% S und 7% Koks oder 7% S und 11% Koks enthält; indessen sind die Verhältnisse in beiden Fällen nicht ohne weiteres zu vergleichen, da bei höherem S-Gehalt und geringerem Kokssatz auch eine entsprechend höhere Fe-Menge in die Schlacke geht und diese daher dann eine andere Zusammensetzung und niedrigeren Schmelzpunkt besitzt.

Während also nach Peters „das Pyritschmelzen darauf ausgeht, möglichst viel Fe mit möglichst wenig SiO_2 und vor allem wenig oder keinen basischen (CaO-) Zuschlägen zu verschlacken, bezweckt umgekehrt das halbpyritische Schmelzen, möglichst viel der meist sauren Gangart mit einem Minimum an Fe bei Erzeugung relativ CaO-reicher Schlacke zu verschlacken". Bei beiden sollen Fe und S als Brennstoff weitgehend ausgenutzt werden.

Auch bei diesem Prozeß ist natürlich die Aufgabe von Feinerz nach Möglichkeit zu vermeiden; indessen ist es hier zweckmäßig, der unteren zulässigen Grenze der Stückgröße (9 bis 12 mm) nahezukommen, da die Abröstung im Schacht aus den gelegentlich der Behandlung der Röstprozesse auseinandergesetzten Gründen um so weitergehend und daher die Steinkonzentration um so höher ist, je feinkörniger die Beschickung ist.

Infolge der Beziehungen zwischen Schwefelgehalt der Beschickung und Kokssatz ist das Verfahren natürlich bei Erzen von schwankender Zusammensetzung ebenfalls ziemlich diffizil in der Ausführung und erfordert große Erfahrung, sehr genaue und gewissenhafte Überwachung; doch hat man jederzeit die Möglichkeit, Störungen durch Änderung des Kokssatzes zu beseitigen, soweit dies beim Schachtofenbetrieb überhaupt möglich ist, bei dem sich ja, wie wir bereits früher hörten, jede Änderung in der Beschickung erst nach vielen

Stunden bemerkbar macht. Das Verfahren steht daher, soweit es nicht inzwischen ebenfalls durch das Flammofenschmelzen verdrängt ist, in erster Linie dort in Anwendung, wo, wie bei den meisten großen amerikanischen Werken, eine breite Schmelzbasis an Erzen von verhältnismäßig gleichbleibender Zusammensetzung zur Verfügung steht. In letzter Linie wird die Wahl zwischen ihm und dem Flammofenprozeß darauf hinauslaufen, ob mehr grobstückige Erze oder mehr feine Aufbereitungsprodukte zur Verfügung stehen, d. h. ob es teurer ist, die Groberze zu mahlen und alles vorzurösten oder die Feinerze zu brikettieren bzw. zu agglomerieren und auf eine vorhergehende Abröstung der Gesamtmenge zu verzichten.

Die verwandten Schachtöfen unterscheiden sich in nichts von den beim reduzierenden Schmelzen benutzten; doch ist auch hier die Schachttemperatur höher; die Schmelzzone ist ferner nicht so stark zusammengezogen wie bei der reduzierenden Arbeit; daher ist die Notwendigkeit, auch den Schacht durch Wassermantel zu kühlen, größer oder hat sich vielmehr erst seit Einführung derartiger Arbeitsweisen ergeben.

Auch im Betriebe zeigen sich wenig Unterschiede. Die Windpressung ist infolge der mehr kleinstückigen Beschickung größer. Vorwärmung des Windes ist günstig. Die Düsen sind meist dunkel und schwer offen zu halten. Die Stückgröße der Zuschläge spielt auch hier eine sehr bedeutende Rolle; gerade mit Rücksicht auf den größeren Gehalt der Beschickung an kleinstückigen Erzen ist darauf zu achten, daß z. B. der zugesetzte Kalk kein Feines enthält, da sonst leicht Ansätze und Stockungen entstehen.

So ist es z. B. bei einem amerikanischen Werk (United Verde) gelungen, durch sorgfältige Bemessung der Stückgröße den täglichen Durchsatz von 635 auf 771 t zu erhöhen.

Der Kokssatz ist schwankend und richtet sich naturgemäß nach dem Schwefelgehalt der Beschickung (vgl. beifolgende Tabelle).

Als Beispiel seien die Verhältnisse des Washoe-Hüttenwerkes der Anaconda Copper Mining Co. erwähnt, das außer durch die Ausbildung des modernen Großflammofens auch noch dadurch berühmt geworden ist, daß dort der größte je gebaute Schachtofen steht; dieser entstand durch Vereinigung mehrerer nebeneinanderliegender Öfen von normalen Abmessungen dadurch, daß man die Zwischenräume ausbaute; man bekam so einen Ofen von 35 m Länge. Auch dieses durchaus geglückte Experiment verdanken wir Mathewson.

Die Beschickung besteht z. B. aus:

Stückiger Pyrit	20%
Grobe Konzentrate (über 9 mm)	15%
Feine Aufbereitungsprodukte brikettiert	20%
Konverter- und andere Schlacke, armer Stein usw.	13%
Kalkstein (49% CaO)	32%
	100%
Koks (16,5% Asche)	8,2% (schwankend)

Zusammensetzung der Beschickung:	Der erzeugte Stein enthält:	Zusammensetzung der Schlacke:
5,2% Cu	46,3% Cu	39,9% SiO_2
11,5% S	24,5% Fe	22,4% FeO
26,4% SiO_2	24,0% S	26,8% CaO
18,6% FeO	0,3% SiO_2	6,3% Al_2O_3
17,5% CaO	1141 g/t Ag	1,4% ZnO
4,3% Al_2O_3	6,9 g/t Au	0,6% MnO
125 g/t Ag		0,5% S
0,8 g/t Au		0,3% Cu
		4,1 g/t Ag
		0,02 g/t Au.

Die Berechnung ergibt ein 1,6-Silicat. Nach diesen Zahlen verbrennen 78,0% des S der Beschickung; natürlich schwankt die Zusammensetzung von Stein und Schlacke sehr stark mit der der Erze. Versuche haben ergeben, daß es noch möglich ist, bis zu einem FeO-Gehalt von 17% in der Schlacke herabzugehen, während der CaO-Gehalt auf 30% stieg. Diese Schlacke war allerdings sehr empfindlich und erstarrte leicht.

e) Das Erzschmelzen im elektrischen Ofen.

Es steckt heute trotz der großen unzweifelhaft damit verbundenen Vorteile noch ziemlich in den Kinderschuhen und erscheint auch nur dort aussichtsreich, wo billiger Strom zur Verfügung steht, Brennstoffe teuer und schwer zu beschaffen sind. Immerhin empfiehlt es sich stets, vor Einrichtung eines Werkes auch diese Methode der Wärmeerzeugung unter Berücksichtigung aller damit verknüpften Vor- und Nachteile zu berücksichtigen.

Vorteile: Gute Ausnutzung der Heizenergie, da, wenigstens bei Benutzung der Widerstandsheizung durch die geschmolzenen Massen, die Hitze in der Beschickung selbst erzeugt wird. Hieraus ergibt sich ferner eine denkbar einfache Ofenkonstruktion, das Fortfallen eines Feuerraumes und einer Feuerbrücke (die ja stets ein wunder Punkt der Flammöfen ist); größte Erhitzungsgeschwindigkeit ohne Leerlauf, weshalb auch kleine Öfen unter Umständen noch rationell arbeiten können. Die erreichbare Temperatur ist nur durch die Haltbarkeit des Mauerwerkes begrenzt, die bei vorsichtigem Arbeiten sehr groß ist, da ja die Erhitzung der Beschikkung von innen nach außen und nicht wie beim

Wichtigste Daten ausgeführter Kupfer-Schachtöfen für das halbpyritische Steinschmelzen.

	Formebene		Düsen		Höhe der Beschickungssäule über den Düsen	Gesamtdurchsatz in 24 Std.		Brennstoffverbrauch % des Gesamtdurchsatzes	Wind	
	Abmessungen m	Querschnitt qm	Anzahl	Dm. mm	m	insgesamt t	je qm Formebene t		Pressung cm WS	Menge cbm je t Besch.
Cananea	1,20×5,25	6,30	36	125	2,67	280 (Erz)	44,4	9—11	93	?
Tennessee Copper Co.	1,42×4,57	6,49	26	100	4,27	286	44,1	4	?	2417
Sta. Maria del Oro	1,20 Dm.	1,13	12	90	1,45	49	43,5	7,2	350	ca. 1760
Copper Hill, Tennessee	1,40×4,56	6,38	28	100	2,00	275 (Erz)	43,1	6,8	140—190	1550
Anaconda	1,42×26,5	37,66	150	100	5,80	2267 bis 2720	60—72	8,2	175	3735—3110
Kosaka, Japan	1,22×7,47	9,11	32	150	2,75	177	19,4	?	70	?

Flammofen von außen nach innen erfolgt, eine Überhitzung des Mauerwerkes daher nicht erforderlich ist. Die so erreichbare hohe Temperatur ermöglicht die Anwendung von Schlacken mit sehr hohem Schmelzpunkt, die also hoch SiO_2- oder CaO-haltig sind; ferner kann eine viel dünnflüssigere und daher auch aus diesem Grunde ärmere Schlacke erzeugt werden; man ist überhaupt in bezug auf Schlackenzusammensetzung viel weniger gebunden als bei anderen Öfen, kann daher ganz oder wenigstens weitgehend auf Zuschläge verzichten (was ebenfalls eine Verminderung der Verschlackungsverluste zur Folge hat) oder Erze verarbeiten, die sonst infolge ihrer ungünstigen Zusammensetzung in kleinen Portionen anderen zugesetzt werden müssen. Der Fortfall jeglichen Brenn-

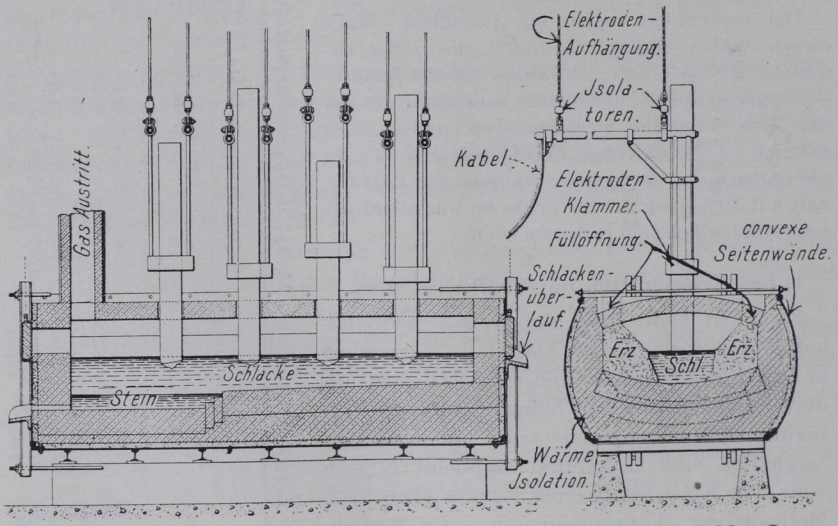


Fig. 106. Westley-Ofen der Sulitjelma-Copper Co. (Aus Eng. und Mg. Journ. Bd. 113, 1922.)

stoffes hat auch den Fortfall der großen Menge an Feuerungsgasen zur Folge, d. h. die geringe zu bewältigende Menge an SO_2- und CO_2-haltigen Abgasen gestattet Kanäle und Essen von sehr geringen Abmessungen. Eine weitere Folge der geringen Gasmenge und der infolgedessen im Ofen herrschenden geringen Gasgeschwindigkeit ist das fast vollständige Fehlen von Flugstaub und damit wieder eine Ersparnis an Kondensationseinrichtungen, Kosten für seine Weiterverarbeitung sowie eine weitgehende Schonung des Ofengewölbes. Ob als Ofentyp dem auch in kleinen Einheiten kontinuierlich arbeitenden Schachtofen oder dem übersichtlicheren Flammofen der Vorzug zu geben ist, ist bei dem Zurücktreten der sonstigen Unterschiede zwischen beiden und bei dem geringen vorliegenden Erfahrungsmaterial schwer zu entscheiden. Jedenfalls kommt aber ein Ofen in Betracht, bei dem die Erhitzung, wie z. B. bei der Bauart Héroult, dadurch zustande kommt, daß die Beschickung selbst als Widerstandselement dient. Nur so ist es möglich, die oben aufgezählten Vorteile alle zu erreichen.

Der Stromverbrauch schwankt nach den vorliegenden Erfahrungen je nach der Zusammensetzung des Erzes zwischen 500 und 700 kW-Std., der Verbrauch an Elektrodenkohle zwischen $2^1/_2$ und 5 kg je t Erz.

Beispiel: Westleyofen der Sulitjelma Copper Co. (Fig. 106).

Ein langgestreckter Flammofen, durch dessen Gewölbe 3 (bis 6) hintereinanderliegende Elektroden eingeführt werden. Das Beschicken erfolgt durch Öffnungen an den Seiten des Gewölbes, so daß die Seitenwände stets von der Charge bedeckt sind. Der Herd besitzt im vorderen Drittel einen Sumpf, in dem sich der Stein ansammelt, der so zur Vermeidung von Kurzschlüssen der Berührung mit den Elektroden entzogen wird. Diese werden in ihrer Höhe so reguliert, daß sie stets gerade nur in die Schlacke eintauchen.

Die Größe des Ofens soll ohne weiteres auf 300 bis 400 t Durchsatz in 24 Stunden gesteigert werden können, Erfahrungen liegen allerdings erst mit kleineren Öfen vor.

Zur Verwendung kommt Dreiphasenstrom von 50 Perioden; die Spannung steigt mit dem SiO_2-Gehalt der Schlacke und dem Elektrodenabstand und beträgt 112 bis 230 Volt; Stromverbrauch: 700 kW-Std. je t Erz.

Elektrodenverbrauch: 3 bis 4 kg je t Erz; die kontinuierlich nachgestampften Soederbergelektroden sollen gut geeignet sein.

Verarbeitet wird ein Erz bestehend aus Kupferkies, Pyrit und Magnetkies mit Gabbro und Phyllitschiefer als Gangart; das Konzentrat enthält 6% Cu, 28 bis 30% S, 28% SiO_2, wird zum Teil abgeröstet, das Röstgut mit Roherz auf Stein mit 30 bis 40% Cu verschmolzen. Die Schlacke enthält bis 62% SiO_2 und 0,3 bis 0,4% Cu (bei dem hohen SiO_2-Gehalt wenig!); der Verschlackungsverlust soll seit Einführung des Ofens von 10 bis 20% (!) auf 5 bis 6% gesunken sein.

B. Die Schwarzkupferarbeit.

Die Weiterverarbeitung des durch die Steinarbeit gewonnenen Kupfersteines auf met. Kupfer kann, wie wir bereits oben S. 179 erwähnt haben, entweder durch einen Röstreduktionsprozeß erfolgen, d. h. durch Totrösten des vorher zu reinem Cu_2S angereicherten Steines (des Spursteines, engl. white metal, pimpled metal) mit anschließender Reduktion der Oxyde, oder durch einen Röstreaktionsprozeß, d. h. Rösten mit anschließender Kupferausscheidung infolge Reaktion mit Sulfiden (auch diese Arbeit geht im Grunde genommen auf eine Reduktion der Cu-Oxyde hinaus, nur dient als Reduktionsmittel Cu_2S bzw. Roherz). Erfolgt das Reaktionsschmelzen, dem gleichfalls eine Anreicherung des Steines vorhergehen muß, zeitlich getrennt vom Rösten, so haben wir es mit dem eigentlichen „Röstreaktionsverfahren" zu tun; finden beide Prozesse gleichzeitig nebeneinander statt, so handelt es sich um das heute weitaus wichtigste Verfahren, das „Bessemern".

Die Gliederung dieses Abschnittes hat also in folgender Weise zu erfolgen:

I. Röstreaktionsverfahren im weiteren Sinne.
   a) Bessemern oder Verblasen im flüssigen Zustand.
   b) Röstreaktionsverfahren im engeren Sinne, „Englische Arbeit".

II. Röstreduktionsverfahren, „Deutsche Arbeit".

Den Arbeiten Ib und II muß ein besonderes Anreicherungsverfahren vorausgehen, während ein solches beim Bessemern zwar auch erfolgt, indessen in demselben Apparat und in einer Hitze mit der Erzeugung des Metalles.

I. Die Röstreaktionsverfahren.

Sie zerfallen, wie bereits erwähnt, in eine vorbereitende Arbeit, welche in der Gewinnung von möglichst reinem Cu_2S aus dem Cu_2S—FeS-Gemisch des Steines, also in einer Entfernung des FeS, besteht, und in die beiden Arbeiten der Röstung des Cu_2S und des Reaktionsschmelzens, wobei die bekannten „Reaktionsgleichungen"

$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2 - 38{,}6 \text{ Kal. und}$$
$$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2 - 30{,}4 \quad ,,$$

die Hauptrolle spielen.

Die Entfernung des Eisens aus dem Stein erfolgt im Grunde genommen nach demselben Prinzip wie die Anreicherung des Kupfers aus Erz in einem Stein durch teilweises oder totales Abrösten des Schwefels und anschließendes Verschmelzen ohne oder mit ungeröstetem Stein, wobei darauf zu achten ist, daß möglichst gerade noch die zur vollständigen Bindung des Kupfers erforderliche Menge an Schwefel vorhanden ist. Gleichzeitig muß natürlich wieder SiO_2 zur Verschlackung von FeO vorhanden sein, das also auf diese Weise wieder in eine Schlacke übergeführt wird und so leicht von dem erzeugten Spurstein getrennt werden kann. Zur Abröstung können dieselben Öfen und Apparate dienen wie für Erze; doch tritt hier noch ein anderer Apparat in Erscheinung, der „Konverter" oder die „Bessemerbirne", der es ermöglicht, die Abröstung in flüssigem Zustande und ohne vorhergehende Zerkleinerung vorzunehmen. Während bei Benutzung der anderen Rösteinrichtungen ein Einschmelzen des Röstgutes, sei es im Schacht- oder Flammofen, mit besonderem Brennstoffaufwand stattfinden muß, erfolgen im Konverter Abröstung des Steines und Verschlackung des Eisens gleichzeitig nebeneinander, wobei die durch Verbrennung des FeS und Verschlackung des FeO erzeugte Wärmemenge nicht nur ausreicht, die Produkte, Spurstein und Schlacke, flüssig zu erhalten, sondern auch noch den für das folgende Reaktionsschmelzen erforderlichen Wärmeaufwand zu bestreiten hilft.

Die Weiterverarbeitung des Spursteines auf met. Kupfer erfordert eine Abröstung des erzeugten Cu_2S (derart, daß auf 1 Mol Cu_2S 2 Mole Cu_2O oder CuO kommen) mit anschließendem Verschmelzen. Beides kann in getrennten Apparaten oder in demselben Ofen erfolgen; das Abrösten außerdem in festem Zustand oder (Konverter) flüssig und in demselben Apparat, in dem der Spurstein erzeugt wurde; und da auch dieser zuletzt genannte Prozeß bei einer Temperatur erfolgt, welche für die Reaktionen zwischen Cu_2S und den Cu—O-Verbindungen ausreicht, so können diese gleichzeitig und ohne besondere Wärmezufuhr von außen stattfinden. Wir haben also bei Verwendung des Konverters die Möglichkeit, sämtliche Prozesse, die zur Überführung des Kupfers im Stein in Metall erforderlich sind, in einer Hitze und in demselben Apparat sowie ohne Zuführung von Brennstoff auszuführen, und zwar derart, daß sowohl die Erzeugung des Spursteines als auch die Gewinnung von Metall aus diesem in je einem Prozeß stattfinden; beide schließen sich zeitlich direkt aneinander an. Hinzu kommt noch die Möglichkeit, den im Flamm- oder Schachtofen erzeugten Kupferstein in flüssigem Zustande weiterzuverarbeiten und so noch dessen fühlbare Wärme zunutze zu machen.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß die Reaktion

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \rightleftharpoons 6\,Cu + SO_2$$

umkehrbar ist und um so vollständiger von links nach rechts verläuft, je rascher die gebildete SO_2 abgeführt wird; diese Bedingung ist beim Konverterprozeß in geradezu idealer Weise erfüllt. (Näheres über die Theorie der Vorgänge beim Reaktionsschmelzen vgl. Schenk u. Hempelmann, Metall u. Erz Bd. 10, S. 283. 1913.)

Es ist leicht zu verstehen, daß der Bessemerprozeß nach seiner technischen Durchbildung nicht nur den Englischen, sondern auch den noch umständlicheren und kostspieligeren Deutschen Prozeß ziemlich restlos aus dem Felde geschlagen hat, und daß es sich daher kaum mehr lohnt, sich mit diesen zu beschäftigen.

a) Der Bessemerprozeß oder das Verblasen in flüssigem Zustande (engl. bessemerizing oder converting).

Die Vorgänge beim Verblasen.

Der Kupferstein wird meist noch flüssig in einen sog. „Konverter" gefüllt, der die Möglichkeit bietet, stark gepreßte Luft durch die geschmolzene Masse zu blasen. Hierbei erfolgt starke Abröstung unter gleichzeitiger Verschlackung des gebildeten FeO mit zugesetzter SiO_2 (1. Periode). Ist alles Fe verschlackt, also nur noch Cu_2S (Spurstein) vorhanden, wird die Schlacke abgegossen und weitergeblasen; es beginnt Cu_2S zu oxydieren unter gleichzeitiger Reaktion der gebildeten Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen mit noch unverändertem Cu_2S. Diese Vorgänge führen schließlich das gesamte in der Charge vorhandene Kupfer (mit Ausnahme des inzwischen verschlackten) in Metall über (2. Periode). Das Verfahren hat also in seinem ersten Teil große Ähnlichkeit mit dem reinen Pyritschmelzen, mit dem Unterschied, daß das Ausgangsmaterial nicht FeS_2, sondern FeS enthält.

Von dem Verblasen von Roheisen im Konverter unterscheidet sich diese Arbeit in einem sehr wesentlichen Punkte, was die ersten sich damit beschäftigenden Hüttenleute zu ihrem Leidwesen erfahren mußten. Bei jener Arbeit hat man es von Anfang bis zu Ende mit einem durch die ganze Masse praktisch gleichmäßig zusammengesetzten Material zu tun, welches also den Brennstoff (Phosphor, Silicium, Kohlenstoff, Mangan usw.) in zwar während des Prozesses abnehmender, aber doch stets gleichmäßiger Verteilung enthält. Es ist daher in diesem Zusammenhang vollkommen gleichgültig, ob die erforderliche Verbrennungsluft von unten oder von der Seite dem Bade zugeführt wird. Beim Verblasen von Kupferstein dagegen entstehen nach Entfernung des Eisens bzw. der dieses enthaltenden Schlacke drei Schichten: zu unterst das erzeugte Kupfer in ständig zunehmender Menge, darüber der Spurstein in ständig abnehmender Menge und über diesem noch eine, wenn auch dünne Schlackendecke. Träger des Brennstoffes ist dann ausschließlich der Spurstein, und es ist daher bei Ausführung des Prozesses dafür Sorge zu tragen, daß die eingeführte Luft nur diesen vorfindet und nicht zunächst das Kupfer, da sonst die Gefahr, daß es oxydiert oder kalt geblasen wird und so die weitere Zufuhr von Luft verhindert, sehr groß ist; d. h. die Winddüsen dürfen nicht, wie beim Verblasen

des Eisens, am Boden sitzen, sondern sie müssen an der Seite in einer solchen Höhe liegen, daß sie möglichst bis zum Schluß in die Steinschicht führen.

Wie aus der beifolgenden Wärmebilanz (Anl. 3 S. 410), bei der die Verschlackungswärme des FeO, die für die Erhitzung des sauren Zuschlags verwandte Wärmemenge sowie die Leitungs- und Strahlungsverluste vernachlässigt sind, hervorgeht, entsteht in der 1. Periode ein Wärmeüberschuß, der um so größer ist, je weniger Kupfer der Stein enthält. Dagegen weist die 2. Periode, für sich betrachtet, ein Wärmedefizit auf, das z. T. zu Lasten der endothermen Reaktion zwischen Cu_2S und Cu_2O geht. Je größer die Leitungs- und Strahlungsverluste sind, d. h. je weniger es gelingt, die in der 1. Periode entwickelten Kalorien zusammenzuhalten, um so schwieriger wird es, die 2. Periode durchzuführen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer guten Anwärmung des Konverters vor Einsatz der ersten Charge bzw. Vermeidung starker Abkühlung zwischen zwei Chargen und vor allem die Verwendung möglichst großer Apparate mit im Vergleich zum Inhalt kleiner Oberfläche.

Der Bau der Konverter oder Bessemerbirnen (engl. converter).

Die ersten Versuche, nach Analogie des Bessemerns von Roheisen Kupferstein in einem Konverter zu verblasen, stammen von Kupelwieser (1866); sie waren erfolglos, weil er versuchte, den Wind am Boden einzublasen, und zu kleine Apparate anwandte. Erst 1880 gelang es Manhès durch Anbringen der Winddüsen seitlich über dem Boden, die Aufgabe zu lösen.

Es sei hier erwähnt, daß es bei sehr großen Birnen möglich ist, auch den Wind im Boden eintreten zu lassen, wenn der Stein arm ist, da dann durch kräftigen Wind die relativ niedrige Kupferschicht mit darüberstehendem Stein vermengt und so der Oxydation bzw. dem Kaltblasen entzogen wird; außerdem wirkt hier das große, die Hitze gut zusammenhaltende Wärmereservoir im gleichen Sinne.

Der Manhèskonverter entsprach in seiner äußeren Form noch ganz der Eisenbessemerbirne, d. h. er bestand aus einem stehenden, mit feuerfestem Material ausgekleideten kippbaren eisernen Zylinder. Dieser „stehende" (engl. „upright") Konverter ist eine heute noch beliebte Form, wenn auch seine Ausführung im Laufe der Zeiten manche Wandlung durchgemacht hat. Daneben erfreut sich die liegende Form einer ständig steigenden Beliebtheit; es ist dies der aus einem liegenden runden oder ovalen Zylinder bestehende „liegende" oder „Trommel"- (engl. „barrel"-) Konverter. Beide Typen werden für kleine Einsatzmengen bis zu außerordentlich großen Leistungen benutzt (Daten vgl. beifolgende Aufstellung).

Die Leistung eines Konverters ist, wie auch die der Schachtöfen, von der Menge des in der Zeiteinheit verbrannten Brennstoffes abhängig und diese schließlich wieder von der eingeführten Windmenge; sie ist außerdem begrenzt durch die Größe des Apparates, da die Geschwindigkeit der eingeführten Luft ein gewisses Maß nicht übersteigen darf, will man nicht Gefahr laufen, die flüssige Beschickung hinauszuschleudern.

Die Größe der Apparate ist nach oben beschränkt durch die Leistungsfähigkeit der Hebezeuge, welche die einzelnen (höchstens drei) Teile des Eisen-

Wichtigste Daten ausgeführter Konverter für das Verblasen von Kupferstein.

	Typ	Auskleidung	Außenmaße		Düsen		Windpressung	Einsatz (Stein)			Chargendauer	Leistung in 24 Std.	Geh. des erblasenen Kupfers % Cu
			Dm.	hoch bzw. lang	Anzahl	Dm.		neu	alt	Cu-Geh.			
			m	m		mm	at	t	t	%	Min.	t	
Manhès	steh.	sauer	1,40	2,00	20	12–15	0,4–0,6	1	3	?	?	?	?
Boston & Montana Copper Co., Great Falls . .	steh.	sauer	2,13	3,96	16	18	1,1	4,5	10	50	?	45–100	99,0
Parrot Silver & Copper Co. . .	steh.	sauer	1,524	2,59	16	21	0,8 57 cbm/Min.	1,1	4,1	50–60	90	18–65	99,2
Grusonwerk. . . .	steh.	bas.	3,60	?	15	30	?	?	?	?	?	?	?
Boston & Montana Copper Co., Great Falls . .	steh.	bas.	6,00	3,65	26	55	? 510–623 cbm/Min.	?	?	?	?	?	?
Copper Queen, Bisbee	lieg.	sauer	1,73	2,44	11	22	0,4	1,8	4,5	51	90	18 t Kupf.	98,5
Aguas Calientes, Mexiko	lieg.	sauer	2,44	4,88	15	22	1,2–1,3	5	7	35	?	16 t Kupf.	97,2
Anaconda	lieg.	sauer	2,43	3,88	18	28,5	1,0 max.	9	18	40	160–230	?	98,3
Karabasch (Peirce Smith)	lieg.	bas.	3,00	7,80	37	30	0,8	ca. 80 t Cu als Stein	—	26,5	1920–2400	i. D. 55 t Kupfer	?
Kwarzchana, Kaukasus	lieg.	bas.	?	?	?	31,3	0,6	15,1	16,8	32–40	515–580	ca. 42	?
Humboldt . I.	lieg.	bas.	2,20	3,00	14	38	1,2 [1]	5,0	—	45	90	?	?
Humboldt . II.	lieg.	bas.	3,00	4,50	22	38	1,2 [2]	12,0	—	45	150	?	?
Anaconda	Stallmann	sauer	1,52 ×2,44	—	10	?	0,7	1,36	4,08	55–60	45–70	19–57	99,0

[1]) Windmenge: 100 cbm/Min. [2]) Windmenge: 220 cbm/Min.

mantels auf die Untergestelle zu heben haben (falls es sich um stationäre, an Ort und Stelle auszukleidende Konverter handelt), bzw, welche die fertig ausgekleideten Konverter ganz oder geteilt zu transportieren haben, falls die Auskleidung auf einem besonderen Stand erfolgt. Ferner ist die Leistungsfähigkeit der für das Einpressen des Windes erforderlichen Kompressoren begrenzt, was vor allem für die zulässige Badtiefe der stehenden Bauart von Wichtigkeit ist.

Eine Begrenzung der Größe nach unten ist einmal durch die erforderliche Stärke der Auskleidung gegeben; maßgebend ist ferner die Art der Auskleidung, d. h. man kann aus später zu erörternden Gründen Konverter mit saurer Auskleidung kleiner wählen als solche mit basischer. Daß es leichter ist, mit großen Einheiten einen ungestörten Betrieb aufrechtzuerhalten als mit kleinen, wurde bereits erwähnt; bei solchen mit weniger als 4 bis 5 t Fassungsvermögen kann man unter Umständen schon, vor allem bei reichem Stein, mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Auch die Windpressung soll eine gewisse Grenze (1 at) möglichst nicht unterschreiten, d. h. die Badtiefe des eingesetzten Steines soll nicht weniger als 60 cm betragen.

Zum Beschicken dient im allgemeinen dieselbe Öffnung, durch welche die Endprodukte entleert werden und die Gase austreten; um ein Hinausfliegen von Beschickung zu vermeiden, ist bei der stehenden Ausführung der obere Teil helmförmig umgebogen und stark zusammengezogen, jedoch nicht so weit, daß durch mäßige Ansätze hier eine Verstopfung eintreten kann. Bei der liegenden Bauart besteht die Füll- und Entleerungsöffnung aus einem seitlich aufgesetzten konischen Stück, das bei den sehr langen Trommeln weit an das Ende gerückt ist, ebenfalls um das Auswerfen zu vermindern. Außerdem besitzen diese häufig noch in einer der Stirnwände eine Einführungsöffnung für Zuschläge.

Das Drehen erfolgt bei den kleineren Typen von Hand, bei den großen hydraulisch oder elektrisch mit Hilfe eines Zahngetriebes oder einer Zahnstange, die an einem Zahnrad auf der Drehachse (stehende Bauart) oder an einem übergezogenen Zahnkranz (liegende Bauart) angreifen. Lagerung auf besonderen Drehzapfenlagern (stehend) oder vermittels übergezogener Schienen auf Rollen (liegend), stationär oder transportabel, kleine Einheiten auch auf Fahrgestell montiert.

Die Windzuführung erfolgt durch Düsen (engl. tuyères), die meist von einem gemeinsamen Windkasten ausgehen. Um ein Reinigen während des Betriebes ohne Windverlust und ohne Herausschleudern geschmolzenen Inhaltes zu ermöglichen, besitzen sie heute allgemein Kugelverschluß, z. B. nach beifolgender Skizze (Fig. 107).

Die Höhe der Düsen über dem Boden richtet sich nach dem Kupfergehalt des Steines, d. h. nach der Menge des schließlich erblasenen Kupfers; dieses soll zum Schluß die Düsen noch gerade erreichen. Bei stehenden kleinen Konvertern soll sie mindestens 60 mm betragen, bei großen geht man auf über 130 mm; bei den liegenden Trommeln spielt diese Entfernung eine geringere Rolle, da man durch Drehen des Apparates eine weitgehende Anpassung an den Kupfergehalt erzielen kann. Die ursprünglich sehr eng gebauten Düsen werden

heute möglichst weit gewählt (25 bis 37, ja bis zu 55 mm) unter gleichzeitiger Verminderung der Anzahl; man erreicht dadurch neben einer bequemeren Reinigung eine Verminderung der Eintrittsgeschwindigkeit des Windes unter Steigerung oder Beibehaltung der Menge.

Die in der Zeiteinheit eingeblasene Windmenge ist, wie wir bereits hörten, für die Leistung maßgebend, und es empfiehlt sich daher, sie so groß wie möglich zu wählen; doch muß natürlich ein Kaltblasen der Beschickung oder deren Herausschleudern infolge zu großer Windgeschwindigkeit vermieden werden. Sie ist außer von der Größe des Konverters auch von der Höhe des Werkes über dem Meeresspiegel abhängig und muß infolge des sinkenden Sauerstoffgehaltes der Luft mit zunehmender Höhe reichlicher bemessen werden. Es ist ferner nicht gleichgültig, ob man dieselbe Wärmemenge z. B. in $^1/_2$ oder in 3 Stunden erzeugt, da im letzteren Falle die Leitungs- und Strahlungsverluste sechsmal so groß sind und daher, vor allem bei reichem Stein, zu befürchten ist, daß nicht die erforderliche Temperatur erzielt wird oder Einfrieren der Beschickung eintritt. Im allgemeinen wird man, wenn ohne Nachsetzen gearbeitet wird, die Windmenge so berechnen, daß eine Charge in $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden beendet ist. Gesamtmenge bei Verarbeitung eines 40proz. Steines: 4000 bis 6200 cbm je Tonne Blasenkupfer.

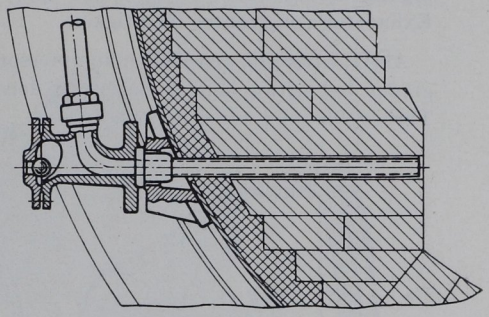


Fig. 107. Kugelverschluß einer Konverterdüse (Bauart Krupp). Die beim Durchstoßen der Düse nach unten ausweichende Kugel wird durch den Wind beim Herausziehen der Stange automatisch wieder gegen die Außenöffnung gedrückt.

Beispiele: Parrot Silver & Copper Co. (1 bis 4 t Einsatz): 57 cbm/Min.; Cananea 7 t): 148 cbm/Min.; Boston & Montana zu Great Falls: 510 bis 623 cbm/Min.

Die Pressung des Windes muß natürlich ausreichen, um den Widerstand des flüssigen Bades zu überwinden, darf jedoch auch nicht unnötig hoch sein, um ein Hinausschleudern des flüssigen Inhaltes zu vermeiden. Im Interesse einer Beschleunigung des Oxydationsprozesses sollen die Abmessungen des Konverters die Anwendung einer Pressung von mindestens 1 at gestatten, doch kommen auch Pressungen bis herab zu 0,7 und aufwärts bis 1,4 at vor.

Für die Abführung der Gase sollen möglichst dicht anschließende Abzugshauben vorgesehen sein, vor allem dann, wenn die Gase auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Die Hauben sind meistens aus Blech angefertigt, seltener ausgemauert, und dienen auch dazu, an ihre Wände prallende Auswürfe zum Zurückfallen in den Konverter oder in den Arbeitsraum zu bringen, so daß ein allzu rasches Zuwachsen der Abzugskanäle vermieden wird (demselben Zweck dienen häufig eingebaute Kammern). Auch die während des Kippens austretenden Gase sollen die Abzugshauben aufnehmen können, da ja so lange geblasen werden muß, als noch flüssiges Material vor den Düsen steht. Die

Abzugskanäle müssen, um die stoßweise auftretenden Dampfmengen bewältigen zu können und so eine Belästigung der Arbeiter zu vermeiden, sehr reichlich dimensioniert sein; ferner ist eine gut ziehende Esse oder, falls besondere Reinigung der Gase von Staub oder SO_2 vorgesehen ist, ein reichlich bemessener Exhaustor von größter Wichtigkeit.

Als Gebläse dienen Kolbenkompressoren, die wegen des besseren Wirkungsgrades bei schwankender Belastung den sonst evtl. in Betracht kommenden Turbogebläsen vorzuziehen sind.

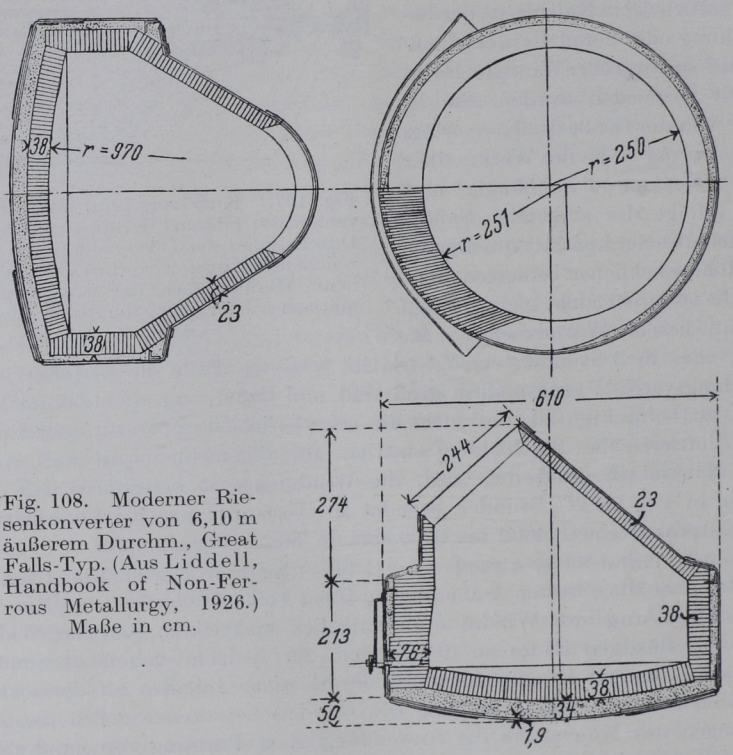


Fig. 108. Moderner Riesenkonverter von 6,10 m äußerem Durchm., Great Falls-Typ. (Aus Liddell, Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, 1926.) Maße in cm.

Der stehende Konverter (engl. upright converter) besteht, wenn sehr groß, aus drei Teilen, dem Bodenstück mit den Düsen, dem Mittelstück und dem Helm, die getrennt ausgekleidet und schließlich zusammengesetzt werden. Neuerdings herrscht die Tendenz, den Durchmesser im Vergleich zur Höhe stark zu vergrößern, so daß man schon bis zu 6 m Durchmesser und 2,45 m Maulweite bei einer Entfernung der Düsenebene vom unteren Maulrand von 2,675 m gelangt ist (Fig. 108). Es wird dadurch eine übermäßig hohe Windpressung auch bei großem Inhalt vermieden, die sonst bei einer Vergrößerung der Badtiefe unvermeidlich wäre und den Nachteil hätte, daß leicht Beschickungsteilchen herausgeschleudert werden. Die Konstruktion besitzt den Vorteil einer bequemeren Ausmauerung und größeren Haltbarkeit, infolge gleichmäßigerer Abnutzung des Futters.

Außer den in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Typen, dem „Anaconda"- und „Great Falls"-Konverter, benutzt man heute auch eine von Krupp, Grusonwerk, gebaute Birne stehender Bauart (Fig. 109).

Der liegende Konverter (engl. barrel converter) scheint, wie erwähnt, allmählich den stehenden zu verdrängen, da er ihm gegenüber verschiedene Vorteile

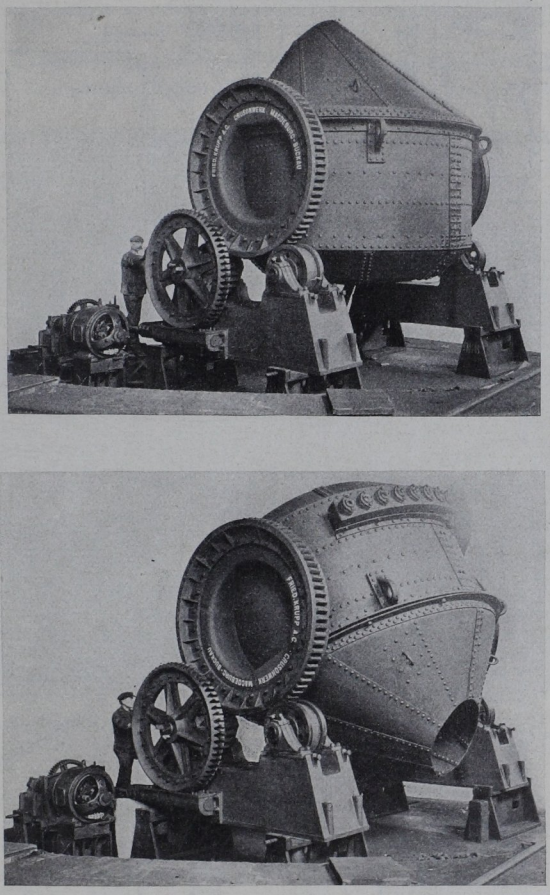


Fig. 109. Stehender Konverter Bauart Krupp. (Aus Borchers, Kupfer.) Durchm. außen 3,60 m, Düsenanzahl 15 von 30 mm Durchm. Antrieb elektrisch.

bietet: die Montage ist weniger umständlich, das Untergestell einfacher und billiger; die Windpressung kann geringer sein, da eine Vergrößerung des Fassungsvermögens bei gleichbleibender Badtiefe lediglich durch Verlängerung erzielt wird. Außerdem läßt sich die Höhe der Steinschicht über den Düsen durch entsprechende Drehung leicht konstant halten, d. h. die Form kann wechselnden Kupfergehalten des Ausgangsmaterials angepaßt werden; auch gestattet die meist ziemlich enge

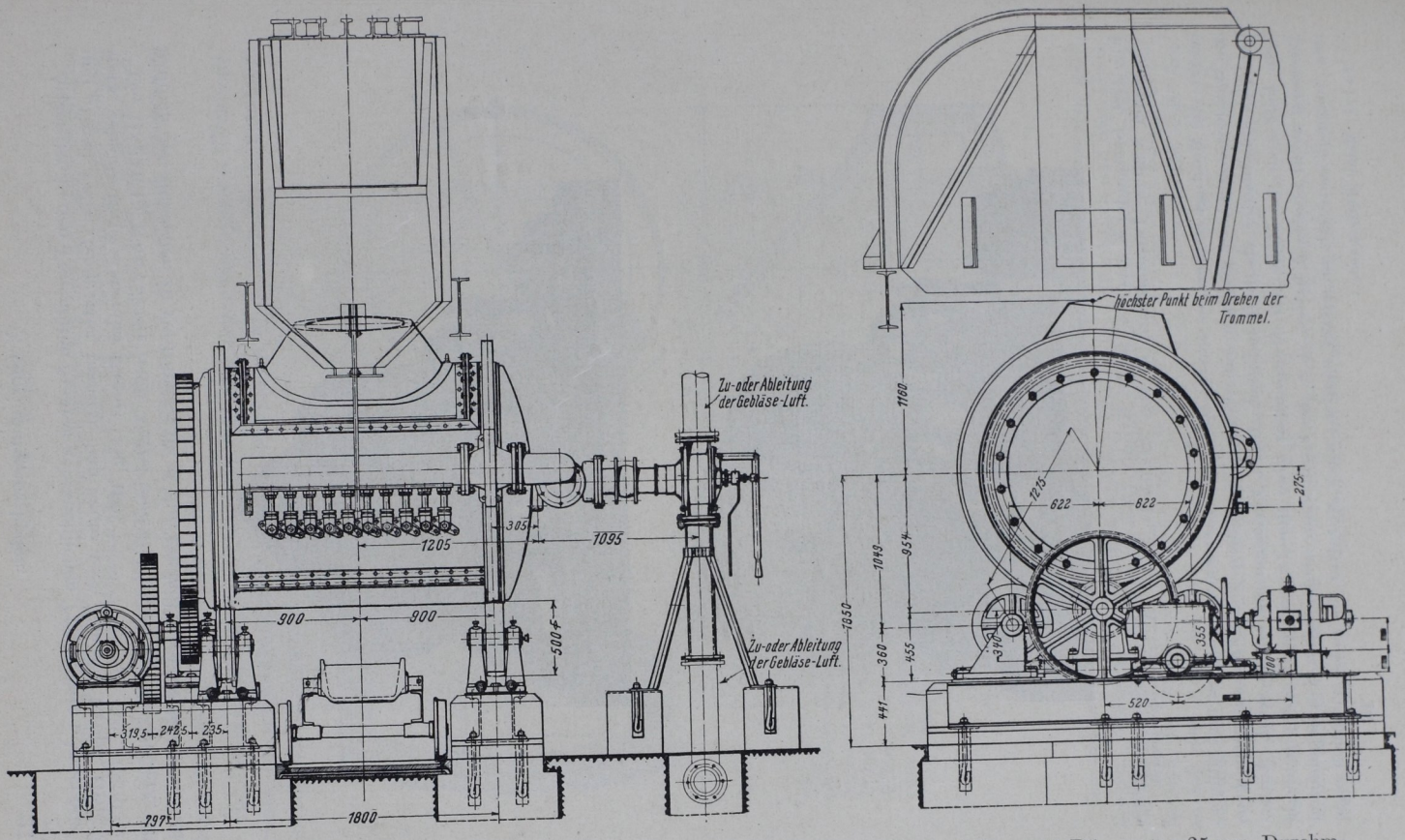


Fig. 110. Liegender Konverter Bauart Humboldt. Manteldurchm. (außen) 1,60 m, Länge 2,20 m, 10 Düsen von 25 mm Durchm.

Ein- und Austragsöffnung ein besseres Absaugen der Gase und damit weitgehende Vermeidung von Staubverlusten gegenüber der stehenden Form.

Die größte bisher gebaute Trommel mißt 3,96 m Durchmesser, 9,15 m Länge; indessen ist man heute mit den Maßen wieder etwas heruntergegangen (z. B. Cerro de Pasco 3,66 m Durchmesser, 6,10 m Länge), da derartig große Apparate infolge ihrer durch den diskontinuierlichen Betrieb bedingten stoßweisen Produktion auch in den größten Werken unpraktisch sind. Düsen, an einer Längsseite angeordnet, bis zu 37.

Wichtigste Typen: Baggalay- und Peirce-Smith-Konverter in den Vereinigten Staaten, in Deutschland Bauart Humboldt (Fig. 110, 111 und 112) und Krupp.

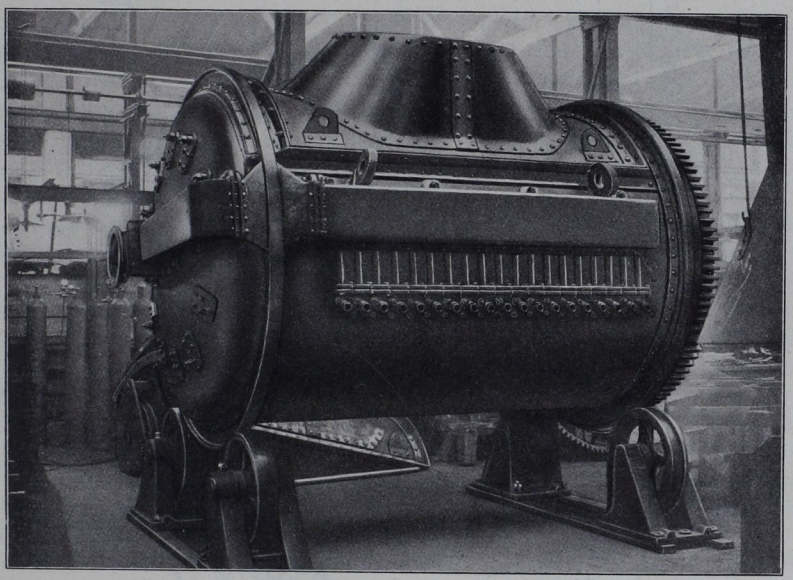


Fig. 111. Liegender Konverter Bauart Humboldt; Außenansicht. Manteldurchm. 2,50 m, Länge 3,50 m, 19 Düsen von 38 mm Durchm.

Von geringerer Bedeutung als die genannten Typen sind: der Stalmannkonverter der Tasmanian Smelting Co. (Mt. Lyell), ein Mittelding zwischen beiden, von rechteckigem Horizontalquerschnitt mit abgerundeten Ecken, der auch heute noch in Betrieb ist; und der inzwischen wieder als unbrauchbar abgeschaffte Kugelkonverter oder „Selecteur".

Die Konverterauskleidung (engl. lining).

Sie ist natürlich für die Rentabilität des Betriebes von der allergrößten Wichtigkeit, da von ihrer Haltbarkeit nicht nur die Leistungsfähigkeit der Anlage in großem Maße abhängt, sondern da auch ihre Anbringung, vor allem bei großen Konvertern, eine kostspielige und oft recht umständliche Arbeit ist.

Bei den anfangs angewandten kleinen Apparaten konnte man es nicht wagen, den für die Verschlackung des FeO erforderlichen sauren Zuschlag als solchen

in kaltem Zustande einzuführen, ohne das Bad zum Einfrieren zu bringen; man half sich dadurch, daß man die Auskleidung aus saurem Material anfertigte. Die Beschickung hatte dann die Möglichkeit, ihren Bedarf an SiO_2 dem Futter zu entnehmen. Da der Apparat sich seinen Schlackentyp selbst wählt, so hat

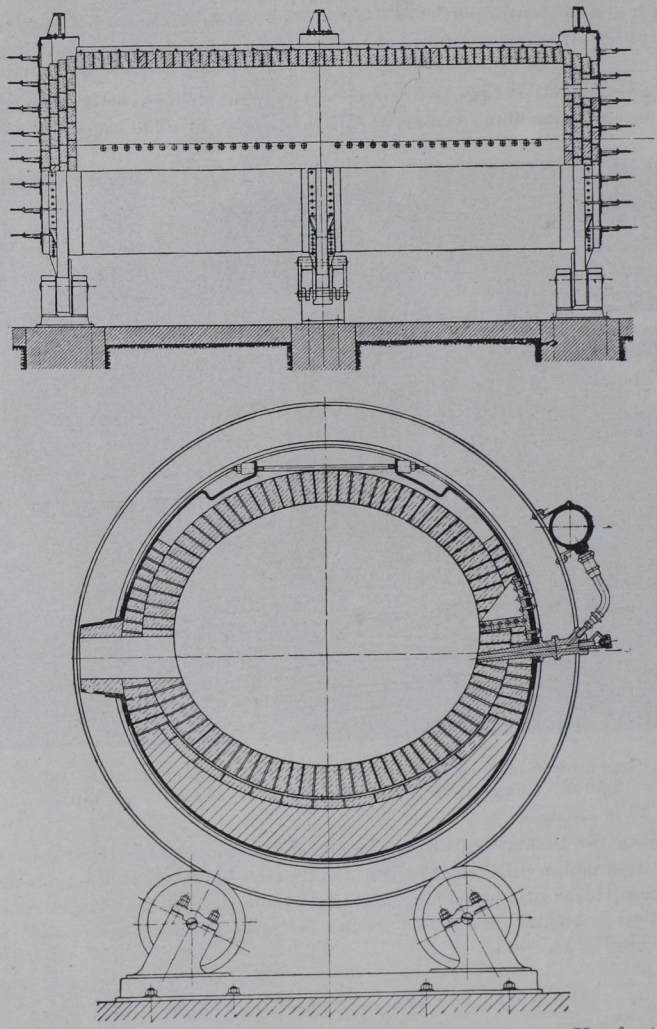


Fig. 112. Peirce-Smith-Konverter. (Aus Borchers, Kupfer.)

diese Methode außerdem den großen Vorteil, daß das Verhältnis $FeO:SiO_2$ sich automatisch richtig einstellt. Andererseits ist natürlich die Lebensdauer einer solchen Auskleidung sehr beschränkt (höchstens 8 Chargen) und von dem Eisengehalt des Steines abhängig, so daß es nicht möglich ist, einen Stein mit unter

30% Cu zu verblasen, ohne die Haltbarkeit des Futters schon bei der ersten Charge zu gefährden.

Man benutzte für diese sog. „sauren Konverter" anfangs ein Gemisch von z. B. 83% Quarz und 17% Ton, das um eine Schablone herum in schwach angefeuchtetem Zustande eingestampft wurde. Bei sehr kleinen Konvertern ohne Zusatzfeuerung hilft man sich auch heute noch in dieser Weise, wenn nichts anderes zur Verfügung steht. Später benutzte man anstatt des metallfreien und daher kostspieligen Materials stark saure Kupfer- oder Golderze, deren Metallinhalt auf diese Weise ohne besondere Kosten ausgebracht werden konnte.

Wegen der häufigen Neuherrichtungsarbeiten muß man auf zwei saure Konverter mindestens einen in Reserve halten; meist sind daher drei Konverter zu einer Batterie vereinigt, von denen einer jeweils in Reparatur ist. Das Ausstampfen geschieht, um die damit beschäftigten Arbeiter vor Hitze und ausgeworfenen Massen zu schützen, auf einem besonderen Stand, von dem aus die fertigen Konverter ganz oder in drei Teilen durch Laufkran nach ihrem Arbeitsplatz befördert werden.

Wegen der erwähnten Nachteile der sauren Konverter war man schon frühzeitig bemüht, ein anderes Auskleidungsmaterial zu verwenden, das durch FeO nicht angegriffen wird, und die nötige SiO_2 gesondert zuzuschlagen. Von den verschiedenen bekannten, diese Eigenschaft besitzenden, also basischen feuerfesten Materialien kommt Magnesit, ein mindestens 80 bis 85% MgO enthaltendes gemahlenes Sinterprodukt, in erster Linie in Betracht. Indessen blieb zunächst der Erfolg versagt, da bei den damals noch verwandten kleinen Konvertern der Wärmeinhalt des Bades nicht ausreichte, um den kalt eingetragenen sauren Zuschlag auf die Schmelztemperatur der Schlacke zu erhitzen bzw. diese vollständig zum Schmelzen zu bringen; die Folge war, daß sich das erzeugte FeO, bevor es zur Silicatbildung kam, zum Teil weiter zu Fe_2O_3 und Fe_3O_4 oxydierte und die Schlacke, soweit sich solche bildete, sehr dickflüssig und reich war; sie fror ein, und der Betrieb mußte unterbrochen werden. Erst als sie zur Verwendung größerer Einheiten übergingen, gelang es Peirce und Smith, auch diese Schwierigkeit zu überwinden; auch die Möglichkeit der bedeutend bequemeren Verwendung von Magnesitsteinen, die, bereits in der zweckmäßigsten Form hergestellt, vermauert werden, ist ein Vorteil großer Konverter. Heute verwendet man fast nur noch Konverter mit Magnesitauskleidung, sog. „basische" Konverter. Erst seit deren Einführung ist es gelungen, das Verblasen von Kupferstein so wirtschaftlich zu gestalten, daß das Verfahren alle anderen verdrängt hat. Die Haltbarkeit solcher Auskleidungen ist fast unbeschränkt, und außerdem besitzt man nun auch die Möglichkeit, Stein mit einem Kupfergehalt bis herab zu 10% zu verblasen. Voraussetzung für die Haltbarkeit ist allerdings die Innehaltung einer möglichst niedrigen Temperatur, was um so schwieriger ist, je ärmer das Ausgangsmaterial ist.

Eine weitere Steigerung der Haltbarkeit wird nach einem Verfahren von Wheeler & Krejez dadurch erzielt, daß man die fertige Auskleidung noch mit einem Überzug von Fe_3O_4 versieht. Dies geschieht in der Weise, daß man nach dem Anheizen

des Konverters mittels Koks flüssigen armen Stein ohne sauren Zuschlag auf Cu_2S verbläst. (Zur Vermeidung übermäßiger Temperatursteigerung muß dabei noch kalter Stein nachgesetzt werden.) Es bildet sich Fe_3O_4 (Schmelzp. 1527°), mit dem man durch Drehen des Apparates die Innenwände gleichmäßig benetzt und so einen chemisch vollkommen unangreifbaren Überzug erzeugt, der bei der im Konverter im allgemeinen herrschenden Temperatur (ca. 1200°) nicht mehr zum Schmelzen kommt. Auch ein Überzug von künstlichem Spinell, wie er sich bei Zuschlag gewisser Mineralien der Ferromagnesiumgruppe (Grünstein) bildet, soll dieselbe Wirkung haben (Hütte zu Anyox).

Die Wandstärke muß natürlich für saure Konverter verhältnismäßig stärker gemacht werden als für basische. Man wählt sie für erstere bei kleinen stehenden Einheiten zu 30 cm, oben 15 cm, bei großen liegenden Trommeln muß man auf 50 bis 75 cm gehen mit einer Verstärkung gegenüber den Düsen, wo der Angriff am stärksten ist.

Die basische Ausmauerung ist oben und an den Seiten meist nicht über 25 cm, an den Düsen und am Boden bis 45 cm stark; zwischen Mantel und Mauerwerk stampft man zweckmäßig ein plastisches Gemenge von z. B. Magnesitmehl und 7% einer $MgCl_2$-Lösung von 25° Bé. Auch die Düsenrohre müssen besonders umstampft werden; man wählt dazu z. B. Magnesitmehl, das mit 17% seines Gewichtes an 40proz. Wasserglas angefeuchtet ist. Infolge des sich aus der großen Länge der größten Trommelkonverter ergebenden starken Unterschiedes in der Ausdehnung von Mantel und Auskleidung müssen hier besondere Vorkehrungen getroffen werden, um eine Verschiebung der Düsen beim Anheizen zu vermeiden.

Die Produkte.

Das erzeugte Rohkupfer enthält stets noch SO_2 gelöst und befindet sich daher im Zustande des „Blasenkupfers“ (engl. blister copper; vgl. Abschnitt Raffinieren des Schwarzkupfers); es enthält je nach der Menge an Verunreinigungen 97 bis 99, meist ca. 98% Cu und muß daher noch besonders raffiniert werden.

Die Schlacke der 1. Periode hängt ihrer Zusammensetzung nach bei genügender SiO_2-Menge von der Temperatur ab, d. h. auch der Konverter „wählt sich seinen Schlackentyp selbst“. Dieser ist meist ein Singulo- bis Sesquisilicat. Außerdem enthält die Schlacke infolge der intensiven Oxydationswirkung des Windes stets noch Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4. Sie ist immer reich, da mit sinkendem Schwefelgehalt dessen vor Verschlackung schützende Wirkung abnimmt; nach neueren Untersuchungen ist (im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz) die verschlackte Cu-Menge der Abnahme des Fe im Stein proportional. Außerdem enthält: die Schlacke noch mechanisch festgehaltenes Cu, so daß es schon gelungen ist, durch Absitzenlassen in einem Flammofen den Cu-Gehalt von einigen Prozenten auf 0,7% herabzudrücken. Da sie infolge ihres hohen Fe-Gehaltes einen wertvollen Eisenzuschlag beim Erzschmelzen bildet, also sowieso wieder in den Betrieb zurückgeht, hat eine derartige Nachbehandlung allerdings meist keinen Zweck.

Die Schlacke soll dünnflüssig sein, so daß sie beim Kippen von selbst ausfließt; sie besteht in der Hauptsache aus Eisensilicat und zwar richtet sich

die Silizierungsstufe nach der Temperatur; ihre Zusammensetzung liegt zwischen der des Singulosilicates (Schmelzp. 1503°) und der des Eutektikums mit dem Bisilicat (Schmelzp. 1115°) mit 40% SiO_2. Gehalte an Cu: 1 bis 2%, SiO_2: 27 bis 42%, Fe: 48 bis 56%, Al_2O_3: 5 bis 7%. Ihre Menge läßt sich annähernd aus dem Fe-Gehalt des Steines berechnen.

Die Schlacken der 2. Periode bilden ein Cu_2O-Silicat und entstehen nur in sehr geringer Menge; sie gehen stets in denselben Betrieb zurück, wobei ihr Cu-Inhalt restlos wiedergewonnen wird.

Sehr unangenehm sind die Ansätze, die, vor allem bei zu kleinen Konvertern, an der Austragsschnauze entstehen und infolge ihrer Härte und Zähigkeit eine stete Not der Arbeiter und des Betriebsleiters bilden können; sie müssen mechanisch mittels langer Stangen mit meißelförmig zugeschärfter Spitze nach dem Entleeren losgestoßen werden. Da sie bei basischer Auskleidung häufig mit MgO verunreinigt sind, bilden sie ein sehr refraktäres Produkt, das beim Erzschmelzen nur in kleinen Portionen zugesetzt werden kann.

Der Flugstaub enthält, soweit er nicht aus Teilen der Beschickung besteht, sehr viel Verunreinigungen des Steines, vor allem Pb und Zn, meist als Sulfat, ferner As und Sb, die zum größten Teil herausgeblasen werden. Er wird, vor allem wenn Stein mit vielen solchen Beimischungen verblasen wird, nach entsprechender Abkühlung der Gase in Sackfiltern oder elektrischen Gasreinigungsanlagen aufgefangen und meist mit Erz zusammen (häufig agglomeriert oder brikettiert) verschmolzen.

Die Abgase sind natürlich zeitweilig sehr SO_2-reich, doch bietet ihre Verarbeitung auf Schwefelsäure wegen ihres stoßweisen Auftretens und der meist starken Verdünnung mit falscher Luft noch recht große Schwierigkeiten meist wirtschaftlicher Natur. (Ein einigermaßen gleichmäßig zusammengesetztes Gas erzielt man, wenn eine größere Anzahl von Konvertern auf eine gemeinsame Leitung mit Ausgleichsbehälter arbeitet.)

Der Konverterbetrieb.

Das Einfüllen des Steines geschieht, wenn irgend möglich, zur Verwertung seiner fühlbaren Wärme in flüssigem Zustande, und zwar entweder direkt vom Vorherde bzw. Ofen aus, indem man den Stein durch mit Lehm oder Schamotte ausgekleidete Rinnen aus Eisenblech in die tiefer liegenden Konverter laufen läßt, oder indem man einen ebenfalls mit Lehm ausgekleideten, gut angewärmten, an einem Laufkran aufgehängten eisernen Kübel zum Transporte benutzt, oder indem man mit dem (kleinen, auf Fahrgestell montierten oder am Laufkran hängenden) Konverter an den Ofen heranfährt. Ist ein Hand-in-Hand-Arbeiten mit dem Erzschmelzofen nicht möglich, so daß der Stein vor der Weiterverarbeitung erstarrt, oder will man fremden Stein verarbeiten, so muß man ihn im Konverter selbst vermittels eines guten Koksfeuers oder in einem kleinen, hochgelegenen Kupolofen einschmelzen, von dem aus der Stein direkt in die Konverter laufen kann.

Ein solcher „Kupolofen" ist ein kleiner runder Schachtofen mit Tiegelofenzustellung; für einen Durchsatz von 60 t/Tag genügt ein solcher von 1 m Durchmesser, 4 m Höhe. Keine Zuschläge. Koksverbrauch: 7,5 bis 10% des Einsatzes.

Vor Einlassen des flüssigen Steines ist der Konverter, wenn nicht noch von der vorigen Charge her heiß genug, gut mittels Koks anzuheizen. Ist noch Cu_2O-haltige Schlacke von der letzten Charge darin, so versäume man nicht, zu deren Reduktion einige Schaufeln voll Koks einzusetzen, da sonst infolge Reaktion mit Cu_2S Explosionen entstehen können.

Während des Beschickens ist der Konverter so weit zu neigen, daß nichts in die Düsen laufen kann; beim Aufrichten wird dann bereits Wind aufgesetzt: es beginnt die 1. Periode (Herstellung von Spurstein, engl. white metal).

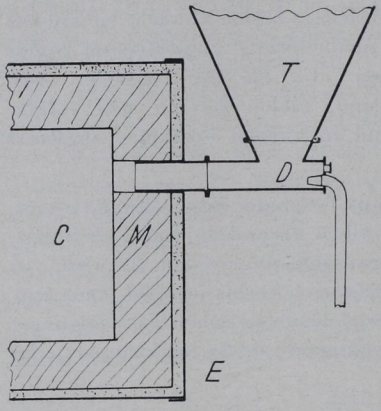


Fig. 113. Skizze einer „Garr gun". Der in den Trichter T eingetragene gemahlene und getrocknete Zuschlag wird durch die Düse D in den Konverter C eingeblasen; dieser besitzt zwischen dem Magnesitfutter M und dem $2^1/_2$-cm-Eisenmantel E ein Tonfutter. Durchm. des Düsenrohres 7 bis 8 cm; neben der Eintrittsstelle befindet sich noch eine verschließbare Öffnung zum Durchstoßen.

Die Arbeit ist verschieden, je nachdem ob armer oder reicher Stein verblasen wird. Im ersteren Falle kann man den Nachteil dieses Verfahrens, der in dem diskontinuierlichen Betrieb liegt, dadurch bis zu einem gewissen Grade kompensieren, daß man mit Nachsetzen arbeitet; d. h. es wird nach Verschlacken des Fe-Gehaltes des ersten Einsatzes die gebildete Schlacke abgegossen und flüssiger oder auch fester Stein nachgesetzt usf., bis der Konverter die seiner Größe entsprechende Menge an Spurstein enthält. Man kann auch zwei nebeneinanderliegende Konverter Hand in Hand arbeiten lassen, derart, daß der eine durch die im anderen erblasene Spursteinmenge aufgefüllt wird („doubling".) Neuerdings ist man bei den großen Peirce-Smith-Konvertern auch dazu übergegangen, große Mengen getrockneter Flotationskonzentrate während des Betriebes einzuführen.

So wird von einem Beispiel berichtet, wo ein 9 m-Trommelapparat täglich 95 t eines 15 proz. Steines mit 31,5 bis 59 t Konzentrate bei einem Cu-Ausbringen von 95% verarbeitete, in einem anderen Falle betrug das Verhältnis Stein : Erz sogar 1:1, das Cu-Ausbringen 96%.

Natürlich müssen alle zugesetzten Materialien (Erz, Zuschläge) vorher scharf getrocknet und angewärmt werden, um sehr unangenehme Explosionen zu vermeiden[1]). Der saure Zuschlag der basischen Arbeit wird zum Teil gleich zu Anfang zugesetzt, zum Teil erst während des Betriebes; während hierzu früher eine Unterbrechung, Kippen des Konverters und Absperren des Windes, not-

[1]) Geschmolzener Stein besitzt ja, wie noch viele andere Produkte in flüssigem Zustand (Metalle, Abstriche, nicht aber Schlacken), die Eigenschaft, Wasser zu Knallgas zu zersetzen, wodurch schon häufig schwere Explosionen entstanden sind.

wendig war, besitzt man heute in der „Garr-gun“ (Fig. 113) eine Einrichtung, die es gestattet, wenigstens bei den großen liegenden Apparaten feinkörnige Zusätze ohne Unterbrechung des Blasens einzuführen. Als saurer Zuschlag dienen kieselsäurereiche, meist sehr Cu-arme Erze oder, falls solche nicht zur Verfügung stehen, auch Golderze. Die Menge ist genau abzumessen, vor allem gegen Schluß, damit möglichst nur gerade das zur Verschlackung des FeO erforderliche Quantum an SiO_2 zugeführt wird; zuviel wirkt unnötig abkühlend, außerdem wird die Schlacke bei zu hohem SiO_2-Gehalt zähflüssig und hält unnötig viel Cu fest; ein zu niedrig bemessener Zuschlag verlangsamt die Arbeit, da der eingeblasene Sauerstoff zur Weiteroxydation des FeO verwendet wird; auch in diesem Falle entsteht eine unnötig reiche Schlacke infolge des abnorm hohen Gehaltes an Ferriten. Diese genaue Bemessung der Zuschlagsmenge ist

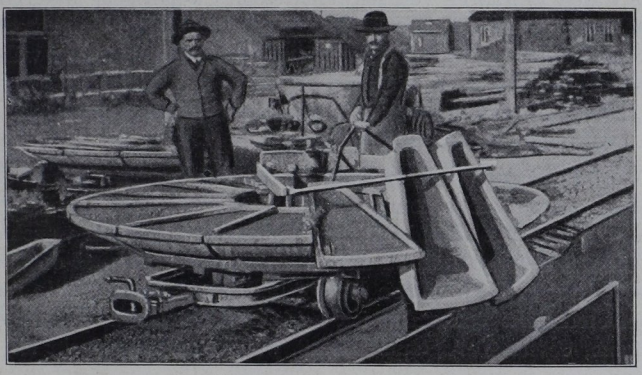


Fig. 114. Gießtisch für Konverterschlacke. (Aus Peters, Practice of Copper Smelting.) Die einzelnen Formen sind zum Ausleeren der Schlackenkuchen um eine horizontale Achse kippbar.

ein Nachteil der basischen Arbeit, der bei der sauren Arbeit fortfällt. (NB. Die Bezeichnung „basische“ und „saure“ Arbeit bezieht sich auf die Art der Auskleidung und nicht auf die Silicierungsstufe der Schlacke; vielmehr ist sogar meist die bei der „basischen“ Arbeit fallende Schlacke etwas saurer als die im sauren Konverter erzielte.)

Während des Blasens ist vor allem durch häufiges Durchstoßen der Düsen darauf zu achten, daß diese sich nicht verstopfen.

Die Schlacke muß bei armem Stein schon vor Beendigung der 1. Periode öfters abgegossen werden, um ein gleichmäßiges Entweichen der Gase zu ermöglichen; ebenso muß man nach Verschlackung allen Eisens die Schlacke rechtzeitig entfernen, da bei fortgesetztem Blasen bei der oft stürmischen SO_2-Entwicklung infolge der Einwirkung von Cu_2O auf Cu_2S Explosionen entstehen können, durch welche unter Umständen große Teile der Beschickung herausgeschleudert werden. Das Abgießen der Schlacke erfolgt durch Kippen; währenddessen muß noch so lange Wind eingeblasen werden, als noch Beschickung vor den Düsen steht. Zur Regelung des Schlackenlaufes wird eine

kleine kippbare Gießpfanne vorgeschaltet. Soll die Schlacke im Schachtofen weiter verschmolzen, also in Stückform verarbeitet werden, vergießt man sie in einer besonderen Gießmaschine (Fig. 114); in den Flammofen geht sie entweder flüssig oder, um eine gleichmäßigere Verteilung zu erzielen, in granulierter Form; auch ein direktes Eingießen in den Schachtofenvorherd ist vorgeschlagen worden, um die Schmelzkosten — allerdings auf Kosten des Gehaltes an Kupfer in der Schlacke — zu sparen. (Bekanntlich ist der Gehalt an Fe_2O_3 und Fe_3O_4 häufig Veranlassung für mechanische Schlackenverluste; vgl. S. 221.)

In der 1. Periode ist eher die Gefahr einer zu starken Temperatursteigerung vorhanden, als die eines Erstarrens des Bades; genügende Abkühlung wird meist schon durch den Zusatz von Erz bzw. saurem Zuschlag erreicht, auch kann man sich durch Einführen von schwefelfreiem, Cu-haltigem Material, Fegsel, Gießabfällen u. dgl. helfen; das Eintragen geschieht ohne Unterbrechung des Betriebes mit der Schaufel von einer besonderen Bühne aus. Um während des Kippens und Entschlackens nach der 1. Periode zu starkes Abkühlen zu verhindern, gibt man etwas rohen Stein zu, und zwar zur Vermeidung einer zu heftigen Reaktion in groben Stücken.

Eine Verfolgung der Vorgänge während des Verblasens ist bis zu einem gewissen Grade durch Beobachtung der Flammenfärbung möglich. Diese ist am Anfang je nach Art und Menge der Verunreinigungen sehr verschieden, im allgemeinen bei reinem Stein zu Beginn gelbrötlich, während entweichendes PbO, As_2O_3 usw. dichten weißen Dampf bilden; solange Eisen in reichlicher Menge unverschlackt vorhanden ist, zeigt sich am Rande der Flamme ein grüner Saum, dessen Farbe zum Schluß, wenn alles verschlackt ist, in Blau übergeht.

Nach möglichst sorgfältiger Entfernung der Schlacke beginnt die 2. oder Reaktionsperiode. Hier muß besonders gut aufgepaßt werden, daß ein Überblasen des Kupfers vermieden wird. Der Fortgang des Prozesses ist bei der sauren Arbeit leichter an der Flammenfärbung zu beobachten als bei der basischen; seine Überwachung erfordert daher bei dieser besonders große Übung und Erfahrung. Die anfangs meist bläulichweiße Flamme geht zuletzt in ein bleiches Goldgelb über, die anfangs breite und brausende Flamme zieht sich später zu einer dünnen, scharfen Zunge zusammen. Gleichzeitig tritt starke Funkenentwicklung ein; solange die herausgeschleuderten Partikelchen an der Haube haften und fortglühen, „feucht" aussehen, ist noch Stein vorhanden; erstarren sie sofort und springen ab, handelt es sich um met. Kupfer. Man kontrolliert schließlich den Fortgang durch mittels des Stocheisens durch die Düsen entnommener Proben (auch eine direkte Entnahme von Proben mittels eines langen Probelöffels ist bei kleineren Konvertern möglich); zeigen diese dunkelrote Farbe, so ist das Kupfer überblasen und man muß durch vorsichtiges Hineinwerfen von rohem Stein mit der Schaufel korrigieren. Häufig wird bei dem basischen Prozeß auch „nach der Uhr" gearbeitet, d. h. nur eine bestimmte, empirisch festgelegte Zeit geblasen; dies ist jedoch nur bei sehr gleichmäßiger Beschickung möglich.

Zum Schluß wird das erblasene Rohkupfer, ebenfalls durch Kippen des Apparates, ausgegossen und gelangt über eine kleine, flache, dazwischengeschaltete Gießpfanne in die Formen. Es wird, auch wenn die Raffination elektrolytisch erfolgt, heute prinzipiell noch in einem Flammofen raffiniert. Ein Gießen von Anoden aus dem Konverter, wie es leider noch häufig geschieht, liefert nie so gute und gleichmäßige Platten, wie sie für einen wirtschaftlichen Elektrolysebetrieb erforderlich sind. Zum Vergießen in die Formen verwendet man auch hier manchmal die im Abschnitt „Raffinieren" genannte Gießmaschine. Natürlich kann der Raffinierofen auch flüssig beschickt werden, was zu einer Ersparnis an Brennmaterial, allerdings auf Kosten der Raffinationsgeschwindigkeit, führt.

Die bei der 2. Periode entstandenen Schlacken läßt man entweder im Konverter oder man entfernt sie durch vollständiges Kippen und Herauskratzen und gibt sie vor Einfüllen der folgenden Charge wieder zu. Zuvor müssen alle etwa an der Schnauze gebildeten Ansätze durch Losstemmen entfernt werden.

Die Dauer beider Perioden ist bei reichem Stein mit 40 bis 50% Cu ziemlich gleich, je ca. 30 bis 50 Minuten, bei armem Stein ist die 1. Periode infolge des öfteren Abgießens der Schlacke oder bei Nachsetzen natürlich länger (Gesamtdauer 2 bis 3 Stunden).

Der direkte Kupferverlust beträgt, wenn nicht viele verdampfende Metalle vorhanden sind, im Durchschnitt 1 bis $1^1/_2$%; bei hohem Blei- und Zinkgehalt ist er größer, eine gute Kondensationsanlage ist dann, auch mit Rücksicht auf die Edelmetallverluste, von großer Wichtigkeit.

Die Verluste an Silber sind im allgemeinen um ca. 1% höher als die an Kupfer, die Goldverluste minimal. Von den übrigen Bestandteilen werden verdampft: Bi zu 94 bis 96%; As zu 70 bis 90%, davon mehr als 50% in den ersten 30 Minuten; Sb, Se, Te zu 60 bis 73%.

Natürlich ist es auch möglich, Roherze allein direkt im Konverter zu verblasen, d. h. eine Art Kombination des Pyritschmelzens und Bessemerns auszuführen. Indessen ist nicht einzusehen, was für ein Vorteil, außer der Möglichkeit, auch feinkörniges Material ohne Brennstoffzufuhr zu verschmelzen, darin bestehen soll, einen kontinuierlichen Prozeß, wie die Erzeugung von Kupferstein nach dem Pyritschmelzverfahren, ohne Not in einem Apparat auszuführen, der nur diskontinuierliches Arbeiten gestattet und dabei außerdem eine reichere Schlacke liefert als der Schachtofen. Die Möglichkeit der Verarbeitung feiner Konzentrate kommt diesen Nachteilen gegenüber höchstens in kleinen Betrieben in Betracht. Aus diesem Grunde sind alle auf eine solche Arbeit hinzielenden Vorschläge steril und können höchstens lokale Bedeutung besitzen. Von ihnen ist der bekannteste:

Das Knudsenverfahren, das in Sulitjelma in Norwegen längere Zeit ausgeführt wurde (auch heute noch?). Das Roherz, das mindestens 20% S enthalten muß, wird in einem besonders konstruierten basischen Konverter von 35 t Fassungsvermögen verblasen. Dieser besitzt eine geräumige seitliche Tasche, durch welche das Erz nachgesetzt wird, das von da von selbst in den eigentlichen Verblaseraum nachrückt. Der hier erzeugte geschmolzene Stein sammelt sich in einer Vertiefung

an, in welche die Düsen einmünden. Sobald er so hoch gestiegen ist, daß er die Düsen bedeckt, beginnt das eigentliche Bessemern, so daß es in verhältnismäßig kurzer Zeit gelingt, einen Stein mit ca. 43% Cu zu erzeugen, der nun entweder nach Entfernung der Schlacke anschließend zu Ende verblasen wird oder nach dem Ausgießen in einen normalen Konverter zum Fertigblasen gelangt.

Die Flugstaubmenge wird mit 1,1% der Beschickung angegeben, ist also mit Rücksicht auf die Feinheit des verarbeiteten Erzes gering.

b) Das Röstreaktionsverfahren im engeren Sinne (auch englischer, Walliser, Blister-Prozeß genannt).

Es besteht im Verschmelzen von Stein, der noch $^1/_3$ der zur vollständigen Bindung von Kupfer erforderlichen Schwefelmenge enthält, so daß die bekannte Reaktion zwischen Cu_2O und Cu_2S erfolgen kann. Eisenverbindungen wirken bei diesem Prozeß störend und man wendet ihn daher nur auf einen Spurstein mit höchstens 10% Fe und mindestens 70%, besser 75% Cu und mehr, an. Es muß deshalb zunächst eine Konzentration des beim Erzschmelzen erzeugten Steines stattfinden.

Wie bereits erwähnt, ist das Verfahren durch den Konverterverblaseprozeß inzwischen weit überholt und wird daher in einem modernen Werke nicht mehr ausgeführt.

1. Die Konzentrationsarbeit.

Die Anreicherung des Kupfers in einem Spurstein mit 70 bis 75% Cu erfolgt nach demselben Prinzip, wie die des Kupfers aus Erz: Rösten mit anschließendem Verschmelzen unter Verschlackung des oxydierten Eisens.

Das Rösten von Stein muß infolge seiner leichten Schmelzbarkeit sehr vorsichtig geschehen; nach Abschaffung der Haufenröstung verwandte man früher bei mäßigem Bleigehalt den Kiln (heute, soweit noch eine solche Arbeit in Betracht kommt, den Dwight-Lloydapparat nach Vorröstung im Rundofen); da hierbei, wenigstens bei Verarbeitung armen Steines, meist eine ungenügende Entschwefelung erfolgte, war man dann gezwungen, die Konzentration in mehreren Stufen auszuführen; d. h. man verschmolz das Röstgut (in einem Schacht- oder Flammofen) zunächst auf angereicherten Stein, der nun nochmals geröstet und verschmolzen werden mußte. Dabei erreichte man allerdings, was vor Einführung der elektrolytischen Raffination von größter Bedeutung war, daß durch das oft mehrmals wiederholte Rösten und Verschmelzen viele Verunreinigungen, wie Bi, As und Sb, weitgehend entfernt wurden.

Zum Verschmelzen des genügend vorbereiteten Röstgutes auf Spurstein ist der Schachtofen weniger geeignet als der Flammofen, da er einen unreinen Stein liefert. Außerdem bietet das Verschmelzen von so reichem Stein im Flammofen keine Schwierigkeiten, da er das Herdmaterial nur wenig angreift; man kann daher den Herd ausmauern, ohne deshalb befürchten zu müssen, daß häufige und kostspielige Reparaturen entstehen, andererseits saugt sich ein gemauerter Herd weniger mit Stein (und Kupfer) voll als ein gestampfter.

Die verwandten „Spuröfen" sind klein (z. B. Wales: 2,75 × 4,00 m; Freiberg: 3,10 × 3,70 m; Mansfeld: 2,80 × 3,77 m) und mit allen Nachteilen solch kleiner Einheiten behaftet. Herdmaterial meist sauer. Brennstoffverbrauch: 45 bis 50% des Einsatzes.

Als saurer Zuschlag dient gemahlener Quarz oder, wo solches zur Verfügung steht, saures Erz; auch Baryt wird an manchen Orten zugeschlagen, der die Entfernung

des Eisens besonders wirksam unterstützen soll[1]). Die (Singulosilicat-) Schlacke ist reich (3 bis 5% Cu) und wandert daher in die Erzarbeit. Der Spurstein wird in Sandbetten abgestochen oder, häufiger, in kaskadenförmig hinter- und übereinander, oft in zwei Reihen, angeordnete konische Gußeisentöpfe mit Überlaufschnauze, in denen eine gute Trennung von mitgelaufener Schlacke erfolgt.

2. Die Röstreaktionsarbeit.

Abgesehen von der natürlich ebenfalls möglichen Weiterverarbeitung des Spursteines im Konverter (bei flüssigem Einfüllen und Benutzung einer großen Einheit ist die erzeugte Wärmemenge gerade noch ausreichend) unterscheidet man zwei verschiedene Arbeitsmethoden:

2a) Die direkte Methode.

Abrösten und Verschmelzen erfolgen in getrennten Apparaten; meist werden zwei Drittel des Steines totgeröstet und mit einem Drittel ungerösteten Gutes verschmolzen, doch kann man natürlich auch die Gesamtmenge auf den erforderlichen Schwefelgehalt abrösten, wobei allerdings die Schwierigkeit entsteht, daß der Bedarf an S verschieden ist, je nachdem, ob das Cu als CuO oder als Cu_2O vorliegt.

Zur Verschlackung etwa noch vorhandenen Eisens oder anderer Verunreinigungen wird noch etwas Quarz zugeschlagen.

Das Verschmelzen wird ebenfalls im sauren Flammofen ausgeführt und soll gegenüber dem folgenden rascher verlaufen und daher weniger Brennstoff (45 bis 48% des Einsatzes) benötigen, was indessen durch die vorhergehende Abröstung sicher mehr als ausgeglichen wird. Die Schlacke ist ferner etwas ärmer (15 bis 20% Cu) und muß natürlich in die Konzentrations- oder Erzarbeit zurück. Das erzeugte Kupfer (mit 97 bis 98% Cu) kann direkt anschließend raffiniert werden.

Dauer einer Charge 12 Stunden.

2b) Das „Röstschmelzen" (engl. roasting).

Abrösten und Verschmelzen erfolgen in ein und demselben (kleinen) Flammofen. Der Spurstein wird dabei mit etwas saurem Zuschlag in großen Stücken von ca. 90 bis 135 kg Gewicht durch die seitlichen Arbeitstüren eingesetzt; die Gesamtmenge entspricht 6 bis 20 t Cu.

1. (Oxydations-) Periode: Langsames Erhitzen unter reichlichem Zutritt von (häufig vorgewärmter) Luft bis nahe zum Schmelzpunkt.

2. (Reaktions-) Periode: Weitere Steigerung der Temperatur bei geschlossenen Arbeitstüren zur Herbeiführung der Reaktion zwischen Cu_2O und Cu_2S unter gleichzeitiger Verschlackung von Fe, Ni, Pb, As (zum Teil) und Verdampfung von Bi, As (zum Teil) usw.

Nachdem die Entwicklung von SO_2 aufgehört hat, die Reaktion also beendet ist, wird die Schlacke abgezogen und der Prozeß beginnt von vorne, da ja die in der ersten Periode erfolgte Oxydation infolge der geringen Oberfläche der eingesetzten Stücke lange nicht ausreicht, um alles Cu durch Reaktion in Metall überzuführen. Man öffnet wieder die Arbeitstüren und läßt den allmählich teigig und fest werdenden Stein wieder oxydieren, schmilzt unter Quarzzugabe nochmals ein usf., bis nach 18 bis 30 Stunden der Prozeß beendet ist, keine Sulfide mehr vorhanden sind.

---

[1]) Wahrscheinlich wirkt $BaSO_4$ ähnlich wie $CaSO_4$ auf Metallsulfide ein, in diesem Falle also wohl nach der Gleichung

$$2BaSO_4 + 4FeS + 6SiO_2 + 3O_2 = 2(BaO \cdot SiO_2) + 2(2FeO \cdot SiO_2) + 6SO_2.$$

Die erzeugte Ba-Fe-Silicatschlacke ist besonders leichtschmelzig.

Nach Entfernen der letzten Schlacke sticht man das erzeugte, noch stark SO_2-haltige Blasenkupfer in ein Sandbett ab, um es später zu raffinieren; es enthält 97,5 bis 98,5% Cu. Kupfergehalt der Schlacke: 20 bis 40%. Brennstoffaufwand: 60% des Einsatzes.

(Von Interesse sind im Zusammenhang mit diesem Prozeß ausgeführte Untersuchungen von A. Gibbs über die Verteilung der Verunreinigungen zwischen Kupfer, Schlacke und Dampf; es gehen.

	ins Kupfer	in die Schlacke	es verdampfen
As	65,2	16,8	18,0%
Sb	43,6	35,9	20,5%
Bi	13,3	13,3	73,4%.)

Der „Bottoms"-Prozeß.

Bildet eine ebenfalls sehr interessante, aber heute nicht mehr oder nur noch ausnahmsweise angewandte Methode zur Erzeugung eines sehr reinen edelmetallarmen Kupfers, die jedoch vor Einführung der elektrolytischen Kupferraffination große Bedeutung besaß; das früher daraus hergestellte sog. „best selected copper" erzielte einen Überpreis und der Name dient heute noch als Qualitätsbezeichnung.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das beim Reaktionsschmelzen zuerst ausgeschiedene Kupfer die Hauptmenge der überhaupt im Stein enthaltenen Verunreinigungen (vor allem Pb, Bi, As, Sb), daneben aber auch der Edelmetalle, vor allem Au, enthält; es beruht dies offenbar auf der großen Affinität des Cu zum S, so daß bereits abgeschiedenes Cu mit den Sulfiden anderer Metalle in bekannter Weise reagiert: $2\,Cu + MeS = Me + Cu_2S$; das ausgeschiedene Metall vereinigt sich mit bereits vorhandenem Kupfer. Wenn man also die sich zuerst bildende Kupfermenge getrennt hält, so gelingt es, aus dem Rest der Beschickung ein sehr edelmetallarmes, reines Rohkupfer zu erzeugen.

Bei Ausführung des Verfahrens verfährt man zunächst genau wie oben beim Röstschmelzen beschrieben, jedoch wird das erstemal etwas kürzere Zeit oxydiert und darauf nach Abziehen der Schlacke der gesamte Ofeninhalt in Sandbetten abgestochen; am Boden (engl. bottom) der ersten Mulden sammelt sich das unreine („Boden"-) Kupfer unter dem Stein an, und diese sog. „bottoms" können so leicht abgeschieden werden. Der übrige, sehr reine und reiche Stein (pimpled metal) wird in normaler Weise weiterbehandelt.

Arbeitsdauer: 12 t Einsatz in 12 Stunden.

Beispiel: Neben bottoms mit 60,0% Cu, 33,6% Pb, 0,5% As, 0,4% Bi, 0,1% Fe, 0,1% Zn, 0,5% Au, 1,4% Ag erhielt man einen Stein mit 77% Cu, 0,3 bis 0,7 g/t Au, 0,3% Ag.

Wieviel des ursprünglich vorhandenen Cu abgeschieden werden muß, hängt von der Menge der Verunreinigungen ab; je mehr davon vorhanden sind, um so weniger Kupfer ist erforderlich, um die Edelmetalle aufzunehmen, da sie ja zum Teil ebenso wie Cu als Sammler dienen.

Die bottoms können für sich oder besser mit anderem unreinem Rohkupfer zusammen raffiniert werden. Eine interessante Methode der Goldgewinnung aus diesen ist der Argo- oder Pearceprozeß. Er beruht ebenfalls auf der großen Affinität des Cu zu S gegenüber Gold und den Verunreinigungen, die infolge ihrer größeren Affinität zu O leichter verschlacken als Cu. Man schmilzt die bottoms oxydierend mit Quarz als Zuschlag ein, granuliert nach Abzug der Schlacken und schmilzt den Regulus mit reinem Pyrit nieder: die gebildeten Oxyde werden verschlackt, Cu vereinigt sich mit S zu Stein, und Gold bleibt schließlich übrig. Von dem Silber geht da-

bei nur ein Teil (40 bis 50%) in das Endprodukt, der Rest (wohl infolge Bildung von Ag_2S) in die Zwischenprodukte, also vor allem in den Stein.

Um eine möglichst gute Trennung von Cu und Au zu erzielen, muß das oxydierende Einschmelzen und Schwefeln („stripping") öfters, letzteres mit kleinen Mengen Pyrit, wiederholt werden, und zwar benutzt man für die ersten (zirka zwei) Schmelzen einen kleinen Flammofen, für die letzten zwei bis drei einen Graphittiegel und hierbei als Oxydationsmittel Borax; die letzten fallenden Schlacken bzw. Abzüge sind sehr Bi-reich und können auf Wismut verarbeitet werden.

Der fallende Stein geht in den Betrieb zurück. Das schließlich erzeugte Gold ist scheidefähig und enthält ca. $^{900}/_{1000}$ Au.

Das Verfahren ist an sich teuer; da ihm indessen nur ein geringer Bruchteil (6 bis 14%) des gesamten in Form von Spurstein eingesetzten Kupfers unterworfen wird, während der elektrolytischen Raffination alles erzeugte Rohkupfer zugeführt werden muß, so kann es unter Umständen dort konkurrenzfähig sein, wo der Goldgehalt zu niedrig ist, um die elektrolytische Raffination eines sonst sehr reinen Kupfers zu lohnen, aber zu hoch, um ihn preiszugeben.

II. Das Röstreduktionsverfahren (Deutscher Prozeß).

Es erfordert ebenfalls eine vorhergehende Herstellung von Spurstein; dieser wird schließlich gemahlen und vollständig totgeröstet, das Röstgut mit dem Reduktionsmittel gemischt und im Flammofen reduziert, anschließend meist im selben Ofen raffiniert. Das Verfahren besitzt alle Nachteile des vorigen Prozesses, ohne jedoch, wie dieser, die Möglichkeit zu bieten, ein besonders reines Kupfer zu erzeugen; außerdem muß das Totrösten besonders sorgfältig ausgeführt werden, da etwa noch verbleibendes Cu_2S infolge der Anwesenheit von Reduktionsmittel nicht reagieren kann und mit der Schlacke abgezogen wird, diese daher besonders reich macht; außerdem sind die Verluste durch Aufnahme von Cu_2O in die Schlacke besonders hoch. Es hat sich daher nur noch in der speziellen Anwendung auf die Verarbeitung des bei der Entsilberung nach dem Ziervogelprozeß der Mansfeld A.-G. in Hettstedt (s. S. 130) verbleibenden Rückstandes bis vor kurzem gehalten und ist mit diesem wohl endgültig aus der Reihe der praktisch ausgeführten Prozesse verschwunden.

In Hettstedt benutzte man einen Flammofen mit einem Herd von 2,50 × 4,00 m, 0,60 m tief; Einsatz: 11 t entsilbertes Röstgut mit 75% Cu und 8,4 bis 8,6% magerer Steinkohle. Gangdauer 24 Stunden einschließlich anschließendes Raffinieren usw. Brennstoffverbrauch 45 bis 50% des Einsatzes. Das erzeugte Raffinadkupfer enthielt 99,8% Cu.

Die Verarbeitung von sulfidischen Mischerzen.

Sie bietet recht häufig dem Hüttenmann sehr schwierige Probleme, die jedoch meist von lokaler Bedeutung sind, so daß hier nur einige häufigere Fälle behandelt werden können. Während die Begleitmetalle, wie z. B. Pb und Zn, in geringeren Mengen nur lästige Verunreinigungen bilden und die Verhüttungsmethoden dann nur ihre Unschädlichmachung bezwecken, werden sie bei reichlicher Anwesenheit selbst Gegenstand der Gewinnung. Es ist daher nicht nur nötig, sie vom Kupfer möglichst restlos zu trennen, sondern sie gleichzeitig in einer Form und Konzentration abzuscheiden, die eine Weiterverarbeitung lohnend macht. Zur Erreichung dieses Zieles ist es von Wichtigkeit, daß man sich

stets nach Möglichkeit über die Eigenschaften der verschiedenen im Erz vorhandenen Komponenten und deren Verhalten zueinander beim Erhitzen in oxydierender, reduzierender Atmosphäre usw. im klaren ist, um in der Lage zu sein, von Fall zu Fall die geeignetste Arbeitsmethode auszuarbeiten. Dabei vergesse man nicht, sich über die entstehenden Kosten und Metallverluste zu informieren und die Frage zu beantworten, ob die aufgewendeten Kosten, soweit sie der Gewinnung gelten, auch dem Wert des gewonnenen Metalles entsprechen.

Blei-Kupfer-Erze.

Sieht man von nassen Methoden (s. später) ab, so ergibt sich der erste Weg aus dem Umstand, daß auch sulfidische Bleierze zunächst einem Röstprozeß unterworfen werden müssen. Es ist daher in diesem Zusammenhang gleichgültig, ob es sich um bleihaltige Kupfer- oder um kupferhaltige Bleierze handelt. Das Rösten muß bekanntlich sehr vorsichtig erfolgen, um ein Schmelzen von PbS und Bleisilicat zu vermeiden; man wählt dazu, auch mit Rücksicht auf das folgende Verschmelzen im Schachtofen, am besten nach Vorröstung, den Dwight-Lloyd-Apparat. Zum Verschmelzen des Röstgutes ist mit Rücksicht auf die erforderliche Reduktion des Bleies dem Schachtofen der Vorzug zu geben. Hierbei erhält man das Blei als Metall, während das Kupfer sich als Stein abscheiden soll. Dieser nimmt jedoch infolge seines Lösungsvermögens Blei auf; außerdem tritt natürlich bei einem Überschuß an Schwefel auch PbS in den Stein ein. Erst ein evtl. Überschuß an Blei scheidet sich als Werkblei ab; dieses ist, da die Reaktion $2\,Cu + PbS \rightleftharpoons Pb + Cu_2S$ nie restlos von links nach rechts verläuft, stets Cu-haltig; reicht der Schwefelgehalt nicht einmal zur Bindung des Cu aus, so kann der Cu-Gehalt des erzeugten Werkbleies und damit sein Schmelzpunkt recht erheblich steigen und zu Störungen im Tiegel führen (bei hohem Bleigehalt arbeitet man stets mit Tiegelofenzustellung; vgl. Kap. „Blei", Bd. II); beim Abkühlen des Bleies scheidet sich dieses aufgenommene Kupfer in Form einer Cu-reichen Schicht (s. Fig. 115) als sog. „Kupferschlicker" an der Badoberfläche ab, der laufend in dieselbe Arbeit zurückgeht. Bei gleichzeitigem Entfall von Speise nimmt diese sehr viel met. Blei auf, so daß dann unter Umständen das Werkblei als solches ganz verschwinden kann. Sehen wir zunächst von der Speise ab, so ist der Träger des Kupfergehaltes bei dieser Arbeit also der sog. „Bleistein", d. h. ein Zwischenprodukt, das neben Cu_2S und FeS auch noch Blei enthält; dieses ist zum Teil als Metall gelöst, daneben als PbS vorhanden.

Die Verarbeitung des Bleisteines erfolgt am besten und einfachsten durch Verblasen im Konverter. Bei der hier herrschenden Temperatur findet in der 1. Periode fast restlose Verdampfung des Bleies als Metall und Oxyd zugleich mit teilweiser Sulfatisierung des Dampfes durch SO_2 statt. Eine gute Kondensationsanlage für die Dämpfe ist natürlich Grundbedingung, nicht nur zum Zwecke der Gewinnung des ausgetriebenen Bleies, sondern auch anderer mitgerissener Metalle, wie Silber und Kupfer. Natürlich geht ein Teil des Bleies dabei in die Schlacke und so in die Steinarbeit zurück (Verlustquelle!). Um unnötige Verzettelung des Bleies bzw. Verunreinigung des Kupfersteines zu

vermeiden, ist solche Konverterschlacke, wie überhaupt alles bleihaltige Material, der reinen Kupferarbeit streng fernzuhalten! (Beispiel ihrer Zusammensetzung: 20% Cu, 30% Pb, 35% FeO, 12% SiO_2.) — Unangenehm ist es, wenn dem Bleistein infolge unsauberen Arbeitens noch mechanisch Werkblei anhaftet, da dieses im Konverter ausseigert, am Boden dem Einfluß des Windes entgeht und so das erblasene Kupfer verunreinigt.

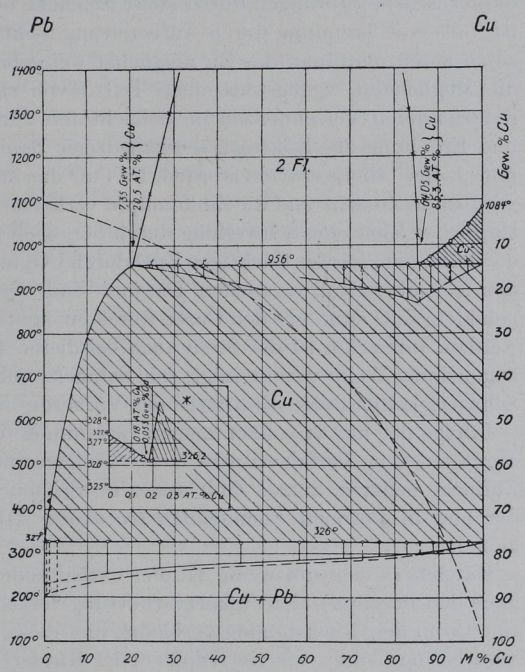


Fig. 115. Zustandsschaubild der Cu-Pb-Legierungen. (Nach Bornemann und Wagenmann.)

Eine andere sehr interessante Methode der Trennung von Pb und Cu des Bleisteines, von der nicht bekannt ist, ob sie heute im Zeitalter des Konverterprozesses noch praktisch ausgeführt wird, ist das sog. Hobokener Verfahren (seinerzeit für die sehr Pb-reichen Steine mit ca. 40% Cu von der Verarbeitung der Otavierze bei der deutschen Usine de Désargentation in Hoboken bei Antwerpen ausgearbeitet). Es bestand in einer Abröstung des gemahlenen und vorgerösteten Bleisteines auf dem Dwight-Lloyd-Apparat (bzw. ursprünglich im Sintertopf) unter gleichzeitigem Zuschlag von so viel Sand oder anderem SiO_2-reichem Material, als zur Verschlackung des Pb erforderlich war, und Einschmelzen des Agglomerates, evtl. unter Zuschlag von Raffinadschlacke, im Flammofen. Man erhielt ein Pb-armes Schwarzkupfer mit 92 bis 95% Cu und eine Pb-reiche Schlacke (Fe:SiO_2:CaO = ca. 0,75:1,00:0,35) mit 15 bis 20% Pb und 8 bis 10% Cu; diese ging in die Kupfer-Blei-Arbeit im Schachtofen zurück, wobei wieder Bleistein und Werkblei fiel. Die dem Sättigungsgrad des Steines entsprechende Bleimenge wanderte also ständig zwischen Flamm- und Schachtofen hin und her, verhinderte aber gleichzeitig die Aufnahme weiterer Bleimengen aus dem Erz in den Stein, die so, von den normalen Verschlackungs- und Verdampfungsverlusten abgesehen, restlos als Werkblei ausgebracht wurden. Das Verfahren hat daher nur dort Sinn, wo ständig neue Bleimengen dem Betriebe zugeführt werden, nicht aber zur Verarbeitung des Bleisteines allein, da dann schließlich Blei als solches nicht mehr abgeschieden wird.

Ist der Bleistein sehr Cu-arm, d. h. besteht er in der Hauptsache infolge ungenügender Abröstung von Bleierzen aus PbS und FeS, so wird man ihn so lange als willkommenen Eisenzuschlag beim Rösten der Bleierze zusetzen, bis sein Cu-Gehalt so weit gestiegen ist, daß er für sich weiterverarbeitet werden kann.

Zink-Kupfer-Erze.

Geringe Zinkgehalte der Kupfererze sucht man nach Möglichkeit dadurch unschädlich zu machen, daß man sie als ZnO in die Schlacke überführt, wobei, wie wir S. 222 gesehen haben, ein hoher Fe-Gehalt der Schlacke gute Dienste leistet.

Ist der Zinkgehalt jedoch so groß, daß man ihn nicht preisgeben kann oder daß ernstliche Störungen durch steife Schlacke oder Ofengalmei entstehen, so ist, falls eine Trennung durch Aufbereitung nicht zum Ziele führt, der Betrieb so zu leiten, daß man das Zn möglichst weitgehend verjagt; es besteht dann die Möglichkeit, wenigstens einen Teil davon zu gewinnen; dies kann beim reduzierenden Verschmelzen im Schachtofen durch sehr CaO-reiche Schlacke und Erhöhung des Kokssatzes bei niedriger Beschickungssäule bzw. Arbeiten mit „heller" Gicht erreicht werden. Da CaO das ZnO in der Schlacke verdrängt, wird diese Zn-arm und die Zinkdämpfe verlassen den Ofen bei einer Temperatur, bei welcher eine Schweflung durch SO_2 noch nicht erfolgt; auch eine Oxydation zu dem schwer flüchtigen ZnO durch CO_2 innerhalb des Ofens wird durch den Koksüberschuß vermieden. Das met. Zink verbrennt an der Gicht, und das gebildete ZnO kann aus den Gasen durch eine gute Kondensation abgeschieden werden. Immerhin ist der Stein auch bei dieser Arbeit durch ZnS in sehr unangenehmer Weise verunreinigt, sein Schmelzpunkt ist hoch, und es entstehen Schwierigkeiten durch Einfrieren des Vorherdes.

Infolge der nur unvollkommenen Gewinnung des Zinkes aus solchen Erzen durch trockene Verfahren wird man im allgemeinen zu nassen Prozessen seine Zuflucht nehmen, zumal Zink weder im Schachtofen noch bei einer anderen der hier in Betracht kommenden trockenen Arbeiten eine angenehme Beigabe ist.

Handelt es sich um wenig Kupfer enthaltende Zinkerze, so werden solche nach den Prinzipien der Zinkerzverhüttung verarbeitet, wobei das nicht flüchtige Cu in den Rückständen verbleibt, und diese, falls der Gehalt die Weiterverarbeitung lohnt, wie ein Kupfer- oder Kupfer-Blei-Erz behandelt.

In Blei-Zink-Kupfer-Erzen spielt der Kupfergehalt meist eine so untergeordnete Rolle, daß sie nach den Prinzipien der Verarbeitung komplexer Blei-Zink-Erze (s. Kap. „Zink", Bd. II) behandelt werden.

Die Verarbeitung von Erzen und Zwischenprodukten, die das Kupfer in oxydischer Form enthalten.

A. Erze.

Wie bereits eingangs S. 167 auseinandergesetzt wurde, kommt die trockene Methode nur für reiche Oxyderze in Betracht. Deren Verarbeitung ist verhältnismäßig einfach: Infolge ihres hohen Cu-Gehaltes erübrigt sich eine Konzentrationsarbeit, und man kann sie daher ohne weiteres zu Schwarzkupfer reduzieren. Da eine vorhergehende Zerkleinerung (es sei denn zum Zwecke der Bemusterung) nicht nötig ist, so kommt als bester Reduktionsapparat, den wir besitzen, der Schachtofen fast ausschließlich in Betracht. Wegen des guten Wärmeleitvermögens des Kupfers braucht Spurofenzustellung nicht angewandt zu werden, vielmehr kann der Ofen einen Tiegel besitzen, der von Zeit zu Zeit ab-

gestochen wird. Die Tiefe des Tiegels darf nicht so groß sein wie bei der Bleiarbeit, um eine Abkühlung nach der Sohle hin zu vermeiden; ein Hohlsetzen des Sockels, wie bei der Steinarbeit, ist aus demselben Grunde unzweckmäßig. Abgesehen davon unterscheiden sich die Öfen in nichts von den zum reduzierenden Verschmelzen von Erz benutzten; wegen der erhöhten Temperatur des Tiegels eignet sich am besten Magnesit oder ein sehr Al_2O_3-reicher Schamottestein für dessen Ausmauerung.

Auch im Betrieb zeigen sich, abgesehen von den durch die Tiegelzustellung bedingten, kaum Unterschiede. Das Anhängen muß noch sorgfältiger erfolgen als bei jener Arbeit, um Ansätze im Tiegel unter allen Umständen zu vermeiden, wie überhaupt die größte Sorgfalt auf dessen Offenhalten zu verwenden ist. Zeigen sich Ansätze (d. h. nimmt das Fassungsvermögen ab), so ist durch Erhöhung des Kokssatzes und der Windmenge, evtl. auch der Pressung, die Temperatur im Ofen zu steigern, um sie wegzuschmelzen. Auch durch Einschalten einer Steinarbeit kann häufig eine Reinigung des Tiegels, z. B. von ausgeschiedenem met. Eisen, erreicht werden, doch muß der erzeugte Stein arm sein, um ein großes Lösungsvermögen für Fe zu besitzen. — Die fallende Schlacke ist natürlich bedeutend reicher als bei der Steinarbeit, doch kann man sie verhältnismäßig arm (0,6 bis 0,8% Cu) halten, wenn der Kokssatz hoch genug ist und die Vorsicht gebraucht wird, durch Zusatz einer geringen Menge schwefelhaltigen Materials stets für einen, wenn auch schwachen Steinfall zu sorgen; man erreicht dadurch gleichzeitig, daß seltener Störungen im Tiegel auftreten. Der Kokssatz ist wegen der neben der Schmelzarbeit zu leistenden Reduktionsarbeit höher als bei jeder anderen Schachtofenarbeit (18 bis 20%). Die Schlacke wird, wo dies möglich ist bzw. sich lohnt, der Steinarbeit beigegeben und so „entarmt"; geht dies nicht an, so muß sie abgesetzt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese Arbeit wegen des Fortfalles der Röstung und der Steinverarbeitung relativ billig, die Schlackenmenge wegen des hohen Kupfergehaltes der Beschickung meist gering ist, so daß ein höherer Cu-Verlust wohl in Kauf genommen werden kann.

Das erzeugte Schwarzkupfer ist naturgemäß sehr unrein, weil es bei dem hohen Kokssatz alle zusammen mit dem Kupfer reduzierten Verunreinigungen aufnimmt und eine Trennung von Speise infolge des großen gegenseitigen Lösungsvermögens nicht erfolgt. Es wird daher häufig getrennt von dem auf andere Weise erzeugten Kupfer raffiniert. Das Abstechen erfolgt zweckmäßig in ein Sandbett.

Die Herstellung des Sandbettes muß sehr sorgfältig geschehen und erfordert viel Erfahrung; ein solches bietet aber auch eine angenehme und billige Methode, um Schwarzkupfer, das noch weiterverarbeitet werden muß, in handliche Formen zu bringen. Es wird vor jedem Abstechen neu hergerichtet, wobei mittels einer Harke die Oberfläche nach dem Anfeuchten geglättet und dann mit Hilfe einer breiten Hacke die Vertiefungen in den beabsichtigten Abmessungen möglichst glatt eingedrückt werden. Die Verbindungen zwischen den einzelnen flachen Gruben stellt man erst her, wenn das Kupfer läuft, um es in die gewünschte Richtung zu leiten, wobei ganz systematisch vorgegangen wird, um alle Formen rechtzeitig zum Vollaufen zu bringen. An der Eintrittsstelle des flüssigen Metallstrahles bringt man, um diesen zu brechen, zweckmäßig einen kleinen flachen gußeisernen Überlauf-

kessel an, so daß das Metall ruhig fließt; aus demselben Grunde soll das Niveau des Stiches dicht über dem des Bettes liegen. Von größter Wichtigkeit ist die richtige Anfeuchtung des Sandes sowie dessen Korngröße; er muß sich, um ein Wegschwemmen zu vermeiden, mit der Hand gut ballen lassen, jedoch ohne daß beim schwachen Drücken Wasser austritt, da sonst leicht Wasseransammlungen entstehen, die zu Explosionen führen.

B. Zwischenprodukte.

Von solchen fällt in größeren Mengen Raffinadschlacke, deren Verarbeitung meist für sich erfolgt. Andere oxydische Zwischen- und Abfallprodukte lassen sich je nach ihrem Kupfergehalt ungezwungen in die bisher geschilderten Arbeiten einfügen, bzw. es wurde bereits in früheren Abschnitten auf die Art ihrer Verarbeitung hingewiesen. Von Wichtigkeit ist, wie bei allen Zwischenprodukten, die nicht in eine besondere Arbeit gehen und daher zeitweilig aufgehäuft werden müssen, daß sie laufend verschwinden und Zwischenlagerung vermieden wird.

Auch die Raffinadschlacke wird wegen des hohen darin steckenden Metallwertes im allgemeinen laufend zugute gemacht. Man benutzt daher meist kleine, runde, zum Teil sehr primitive Schachtöfen, sog. Kupolöfen, ungefähr in derselben Größe wie die für das Einschmelzen von Stein für die Konverterarbeit beschriebenen, mit Tiegelzustellung und häufig ausfahrbarem bzw. auswechselbarem Tiegel, der so leicht erneuert werden kann (Fig. 116 Tafel XI); zu demselben Zwecke ist die Grundplatte oft zweiteilig und nach unten aufzuklappen. Außer Kalk zur Verschlackung der SiO_2, die durch die Reduktion des Cu_2O-Silicates frei wird, gibt man im allgemeinen keinen Zuschlag. Von der fallenden Schlacke gilt das oben bei der Erzarbeit Gesagte. Sie läuft in konische gußeiserne Töpfe, wo sich noch mitgerissenes Metall absetzen kann. Das erzeugte Schwarzkupfer ist besonders unrein, denn wenn auch ein Teil der in den Raffinadschlacken enthaltenen Verunreinigungen verdampft, so nimmt es noch genug davon auf, um seine gesonderte Raffination in den meisten Fällen zu empfehlen (eine Ausnahme machen natürlich Raffinadschlacken vom Umschmelzen von Elektrolyt- oder Altkupfer). Man läßt es in Sandbetten laufen oder in eiserne Formen, was bei der geringen erzeugten Menge zulässig ist.

Häufig sind die Raffinadschlacken durch das ständige Repetieren der Verunreinigungen, von denen ja immer nur ein Bruchteil im Raffinier- und im Kupolofen verdampft, derart unrein geworden, daß man das daraus hergestellte Metall kaum mehr als Schwarzkupfer bezeichnen kann; es empfiehlt sich dann, sie zwecks Abscheidung von As, Sb usw. in einer Speise in die Steinarbeit im Schachtofen zu geben oder das daraus stammende Schwarzkupfer im Konverter zu verblasen.

Verarbeitung von metallisches Kupfer enthaltenden Erzen und Abfallprodukten.

A. Erze.

Ihre Verarbeitung ist weitaus am einfachsten, da es sich hier lediglich um ein Herausschmelzen des meist sehr reinen Kupfers handelt. Um eine saubere Trennung von der Gangart zu erzielen, muß diese ebenfalls in flüssigen Zustand übergeführt, d. h. verschlackt werden. Da das in Frage stehende Erz

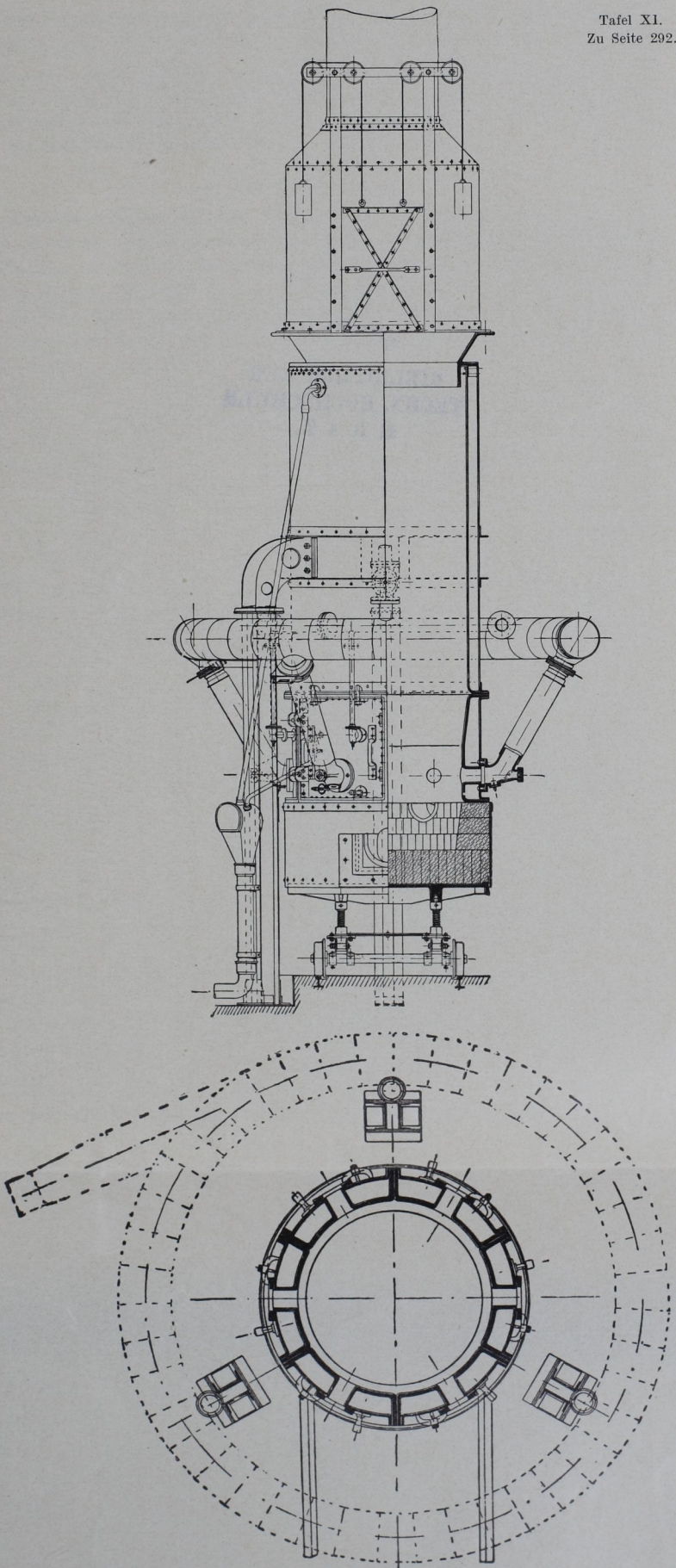


Fig. 116. Kupolofen mit ausfahrbarem Tiegel; Bauart Krupp, Grusonwerk. (Aus Borchers, Kupfer.)

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

BIBLIOTHEK DER
TECHN. HOCHSCHULE
GRAZ.

wohl stets ein Aufbereitungsprodukt, also relativ reich ist, so kann direkt anschließend an das Verschmelzen nach Abziehen der Schlacke raffiniert werden.

Beispiel: Im Lakedistrikt werden 55 bis 65 t sog. „mineral", d. i. ein Konzentrat mit ca. 68% Cu, im Flammofen eingeschmolzen, nach Abziehen der Schlacke in einen danebenstehenden Raffinierofen abgestochen und in diesem nach Auffüllen mit metallischen Kupferabfällen u. dgl. raffiniert.

B. Abfallprodukte.

In Betracht kommen hier sog. Kupfer- und Messingaschen sowie Messingabfälle, wenn wir von der nicht mehr aktuellen, während des Krieges erfolgten Verarbeitung von Bronze, Neusilber u. dgl. absehen, deren Abfälle heute wieder umgeschmolzen und sofort ihrem Verwendungszweck zugeführt werden. Dasselbe geschieht mit Kupferabfällen, die ebenfalls ohne weiteres in den Raffinierofen wandern, während sehr unreine Messingabfälle auch heute wohl noch auf Kupfer und Zink verarbeitet werden.

Unter Kupfer- und Messingaschen versteht man alle feinkörnigen Abfallprodukte von der Verarbeitung von Kupfer und Messing, und zwar auch solche, welche die Metalle nicht in oxydierter, sondern in metallischer Form enthalten. Meist sind sie durch Sand, Fegsel, Feuerungsschlacken, andere Metalle u. dgl. stark verunreinigt; die gröberen Metallstücke werden u. U. nach vorausgegangenem Mahlen durch Sieben daraus abgeschieden. Der Kupfergehalt kann von wenigen Prozenten bis zu 40 und 50% und mehr betragen und ist für die Wahl der Verarbeitungsmethode maßgebend. Bevor man sich jedoch für eine solche entscheidet, ist es erforderlich, unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände genau zu kalkulieren, von welchem Kupfergehalt an man besser direkt auf Schwarzkupfer arbeitet und dafür eine reiche Schlacke in Kauf nimmt, während man bei niedrigerem Gehalt besser zunächst das Kupfer in einem Stein anreichert und die nichtmetallischen Teile in einer armen Schlacke absondert. Im letzteren Falle wird man mit Röstgut zusammen im Erzflammofen oder das zusammen mit Erz bzw. für sich erzeugte Agglomerat im Schachtofen mit entsprechendem Zusatz an Roherz verschmelzen. Da es sich hierbei nur um armes Material handeln kann, spielt der Zn-Gehalt der Messingaschen keine Rolle und kann ohne Schwierigkeit verschlackt werden. Ein direktes Verschmelzen auf Rohkupfer geschieht bei den Abfällen mit höheren Cu-Gehalten am besten nach erfolgtem Agglomerieren (wobei als Brennstoff Abfallkohle zugesetzt wird) im Schachtofen, analog der Verarbeitung reicher oxydischer Kupfererze. Das erzeugte Kupfer ist noch sehr Zn-reich wenn Messingaschen und -abfälle verarbeitet werden und erfordert besondere Raffinationskosten. Will man einen Teil des Zinkes gewinnen, so arbeitet man in der für zinkreiche Kupfererze angegebenen Weise und fängt das erzeugte ZnO in Sackfiltern oder elektrischen Gasreinigungsanlagen auf; dabei ist zu berücksichtigen, daß der gewonnene Staub leicht pyrophore Eigenschaften annimmt, d. h. sich in Berührung mit Luft auch bei niedriger Temperatur entzündet und so zum Abbrennen der Säcke führen kann.

Bei Verarbeitung von (gröberen) Messingabfällen auf Kupfer und Zink geht man von der Tatsache aus, daß auch met. Zn bei der Oxydation eine

nicht unbeträchtliche Wärmemenge liefert[1]). Es ist daher gelungen, Messing bei genügendem Zinkgehalt und nach erfolgtem Einschmelzen im Konverter zu verblasen. Das erzeugte ZnO wird durch den Luftstrom abtransportiert und kann in einer Kondensationsanlage aufgefangen werden. Reicht die Zinkmenge nicht aus, um den Prozeß aufrechtzuerhalten, so kann man met. Eisen als Brennstoff zusetzen, was zweckmäßiger ist als die Einführung von Kohle oder Koks, die auf dem Bade schwimmen und daher weniger wirken. Zur Verschlackung von FeO wird SiO_2 eingetragen. Die erzeugte Schlacke ist natürlich reich (15 bis 25% Cu), da mit abnehmendem Zn-Gehalt der Beschickung Cu beginnt zu oxydieren; sie muß daher wie Raffinadschlacke verarbeitet werden; das schließlich übrigbleibende Rohkupfer ist verhältnismäßig rein (98,5 bis 99,0% Cu) und enthält nur noch geringe Mengen an Zn. Ist dies die einzige Verunreinigung, so ist eine weitere Raffination, wenigstens soweit es sich um Ausgangsmaterial für die Messingfabrikation handelt, unter Umständen nicht erforderlich. Die Cu- und Zn-reiche Schlacke wird direkt auf ein zinkisches Schwarzkupfer verschmolzen, das in den Betrieb zurückgeht. Die in Sackfiltern oder elektrischen Gasreinigungsanlagen aufgefangenen Oxyde können, soweit sie rein weiß sind, als Farbe verkauft werden, während die geringeren Qualitäten auf met. Zink weiterverarbeitet werden. In ganz analoger Weise erfolgte das Verblasen von Bronzeabfällen auf ein Anodenkupfer mit 2 bis 3% Sn und ein Zinnoxyd, das auf met. Zinn verarbeitet wurde (übrigens gelang es auch, Glockenbronze direkt auf Elektrolytkupfer und Zinnschlamm zu verarbeiten).

Die verwandten basischen Konverter sollen möglichst nicht unter 5 t Fassungsvermögen besitzen, da sonst äußerst unangenehme ZnO—MgO-Ansätze entstehen, die besonders schwer zu entfernen sind. Blasedauer einschließlich Füllen ungefähr 1 Stunde je Tonne Einsatz.

II. Die Herstellung von Verkaufskupfer.

Das nach den verschiedensten Methoden gewonnene Roh- oder Schwarzkupfer stellt eine Lösung zum Teil auch ein Gemisch von Cu mit mehr oder weniger großen Mengen anderer Metalle und mit Nichtmetallen dar, die daraus durch einen „Raffinationsprozeß" entfernt werden müssen. Die in Betracht kommenden wichtigsten Verunreinigungen sind außer den Edelmetallen: Bi, Pb, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Sb, As, S, Se, Te, O_2, von denen weitaus die meisten eine größere Affinität zu Sauerstoff besitzen als Kupfer. Für diese kommt daher das wichtigste trockene Raffinationsverfahren in Betracht: Behandeln in geschmolzenem Zustande mit Luft. Auf diese Weise können allerdings Au und Ag nicht entfernt werden, da sie an der Luft nicht oxydieren; ferner nicht das erst nach dem Cu oxydierende und in jeder Beziehung schädliche Bi, von dem allerdings infolge seines niedrigen Siedepunktes (1430°) bei der Raffinationstemperatur ein Teil verdampft (was auch vom Pb, Zn, Sb und As gilt). Unter ihnen befinden sich ferner Verunreinigungen, die durch Behandeln mit Luft allein nicht so weitgehend entfernt werden können, wie es für manche

[1]) 1 g Zn liefert 1,298 cal., 1 g Fe (bei Bildung von FeO) 1,177 cal., 1 g S (bei Bildung von SO_2) 2,166 cal.

späteren Verwendungszwecke des Kupfers nötig ist. Man ist daher gezwungen, Kupfersorten, die Edelmetalle in einer solchen Menge enthalten, daß ihre Gewinnung sich lohnt, ferner Bi-haltiges Kupfer und solches, für dessen Verwendungszweck die trockene Raffination nicht ausreicht, auf einem anderen Wege zu reinigen; der weitaus beste ist für diesen Zweck der der Elektrolyse mit löslichen Anoden, bei dem also das unreine Kupfer selbst als Anode dient, die unter dem Einfluß des elektrischen Stromes in Lösung geht; reines Cu scheidet sich an der Kathode ab, während die Verunreinigungen teils ungelöst einen (edelmetallreichen) Schlamm bilden, teils in Lösung bleiben. Da die Möglichkeit besteht, die Edelmetalle aus dem sog. Elektrolysenschlamm zu gewinnen (s. S. 76 und S. 111), so können sie auf diese Weise zugute gemacht werden, während sie sonst (bei trockener Raffination) verlorengehen würden, da sie im Handelskupfer nicht bezahlt werden.

Die Entscheidung darüber, ob im Schmelzfluß oder elektrolytisch raffiniert werden muß, hängt also vom Edelmetall- und Wismutgehalt des Rohkupfers sowie vom Verwendungszweck des Fertigproduktes ab. Da ferner die Elektrolyse um so wirtschaftlicher arbeitet, je reiner das ihr zugeführte Kupfer ist, und da man für das Elektrolytkupfer einen Aufpreis erzielt, so lohnt es sich, das für die Herstellung der Anoden bestimmte Kupfer einer Vorraffination im Schmelzfluß zu unterziehen, wobei ein Produkt mit mindestens 98% Cu erzielt werden soll. Hieraus ergibt sich die Tatsache, daß auch beinahe alles in die Elektrolyse gehende Kupfer vorher auf trockenem Wege auf „Anodenkupfer" raffiniert wird. Da die elektrolytische Raffination zu den nassen Prozessen gerechnet wird, kann sie erst im 2. Hauptabschnitt (S. 374) behandelt werden.

Die Raffination im Schmelzfluß.

Sie besteht also in einer Behandlung des geschmolzenen Rohkupfers mit Luft (auch Cu—O-Verbindungen, Kupferhammerschlag u. dgl. können zur Unterstützung zugesetzt werden) zu dem Zwecke, die Verunreinigungen zu oxydieren, so daß die erzeugten Oxyde verschlackt oder verdampft werden können; dabei erreicht man gleichzeitig das Entweichen flüchtiger Verunreinigungen. Unterstützt wird die Wirkung des Sauerstoffes der Luft durch die große Löslichkeit des erzeugten Cu_2O im geschmolzenen Cu (s. weiter unten „Kupfer und Sauerstoff", S. 302); es wirkt als Sauerstoffüberträger und bringt dadurch, daß es in Lösung geht, den darin enthaltenen Sauerstoff auch an diejenigen Stellen des Bades, die nicht unmittelbar mit Luft in Berührung kommen. Infolge der Rückbildung von met. Cu beim Auftreffen auf ein leichter oxydables Metall nach der Gleichung

$$Cu_2O + Me = MeO + 2\,Cu$$

kann man annehmen, daß die Verunreinigungen, soweit auf diese Weise überhaupt möglich, entfernt sind, wenn sich noch unverändertes Cu_2O im Bade zeigt, was am Aussehen einer Probe (vor allem im Bruche) leicht erkannt werden kann. Um möglichst sicherzugehen, erzeugt man eine gesättigte Lösung von Cu_2O, d. h. man geht an die obere Grenze der Aufnahmefähigkeit (ca. 7%) des Cu; eine weitergehende Oxydation hat keinen Sinn.

Während die übrigen Verunreinigungen teils mit SiO_2 usw. flüssige Schlacke bilden, teils als flüchtige Dämpfe entweichen, entsteht bei der Oxydation des fast stets noch im Rohkupfer vorhandenen Schwefels ein Gas, SO_2, für welches geschmolzenes Kupfer ein starkes Lösungsvermögen besitzt (s. weiter unten „Kupfer und Schwefel", S. 302); es ist daher notwendig, nach beendeter Oxydation das im Bad noch zurückgehaltene SO_2 zu entfernen, was durch „Dichtpolen" geschieht. Unter „Polen" versteht man das Einführen einer Stange grünen Holzes in das flüssige Bad; es erfolgt eine stürmische Entwicklung von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen bzw. deren Zersetzungsprodukten Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd, wobei das geschmolzene Bad, wohl hauptsächlich infolge der durch die Rührwirkung geschaffenen Vergrößerung der Oberfläche, seinen SO_2-Inhalt abgibt; vielleicht ist die Wirkung des Polens auch mit auf eine Verdrängung von SO_2 durch Wasserstoff (CO und N_2 werden nicht aufgenommen) zurückzuführen. Das vorher infolge Entweichens der Gase blasig erstarrende Kupfer wird auf diese Weise dicht, ist jedoch wegen des hohen Cu_2O-Gehaltes noch sehr brüchig; es muß daher noch reduziert werden, was ebenfalls durch Polen („Zähpolen") erreicht wird; hierbei wirken die Polgase (H_2 und CO, nicht aber O_2) chemisch auf Cu_2O unter Rückbildung von Cu; auch den Fortgang dieses Prozesses kann man an Hand von Schöpfproben verfolgen. Eine Reduktion kann auch durch andere Reduktionsmittel, z. B. Phosphor (als P—Cu-Legierung) erreicht werden; indessen kommt man ohne Polen zum Schluß nicht aus, aus welchem Grunde, ist noch nicht einwandfrei festgestellt.

Um das Verhalten der Verunreinigungen während der Raffination zu verstehen, ist es wichtig, sich soweit, wie die heutigen Kenntnisse reichen, darüber klar zu werden, in welcher Form sie ursprünglich im Kupfer vorhanden sind und in welche Verbindungen sie unter dem Einfluß der Vorgänge übergehen Leider bestehen gerade über die Verwandtschaftsbeziehungen im Schmelzfluß und die Umsetzungen intermetallischer Verbindungen noch so gut wie keine Unterlagen[1]). Ganz allgemein kann man wohl sagen, daß diejenigen Elemente, welche mit Cu Verbindungen bilden, am schwierigsten zu entfernen sind, wobei noch der Dissoziationsgrad sicher eine große Rolle spielt; es folgen die auch im festen Cu löslichen Bestandteile, während im allgemeinen die im festen oder gar im flüssigen Zustande unlöslichen Verunreinigungen am leichtesten zu entfernen sind. Gewisse Hinweise geben daher die Erstarrungsdiagramme der binären Systeme mit Cu, von denen natürlich die Cu-Seite am meisten Interesse verdient. Von Wichtigkeit ist ferner der Einfluß der Verunreinigungen auf die Eigenschaften des Cu, und man kann wohl allgemein sagen, daß auf die elektrische Leitfähigkeit alle Beimengungen ungünstig einwirken, daß dagegen die Festigkeitseigenschaften durch feste Lösungen bildende Elemente häufig günstig beeinflußt werden, während alle Verunreinigungen, die sich als solche abscheiden oder (stets spröde) chemische Verbindungen bilden, ungünstig wirken; dabei sind allerdings noch innerhalb weiter Grenzen Unterschiede möglich, da z. B. reines Eutektikum unter Umständen relativ gute Festigkeitseigenschaften

[1]) Es ist sehr zu begrüßen, daß durch Guertler und seine Schule gegenwärtig alles getan wird, diese Lücke allmählich auszufüllen.

besitzen kann, während eine Legierung mit geringem Gehalt an Eutektikum, das sich an den Korngrenzen absondert, oft rotbrüchig ist.

Theoretische Grundlagen.

Reines Kupfer s. S. 168.

Legierungen des Kupfers mit Gold und Silber s. S. 7 und 68.

Werden durch den trockenen Raffinationsprozeß in keiner Weise beeinflußt. Ag bewirkt eine sehr geringe Verminderung der Leitfähigkeit.

Blei (s. Fig. 115, S. 289): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 7,3 und 64,0 Gew.% Cu (Temperatur der primären Erstarrung: 956°). Keine Mischbarkeit in festem Zustande; schon geringe Cu-Zusätze erhöhen den Schmelzpunkt des Pb sehr stark.

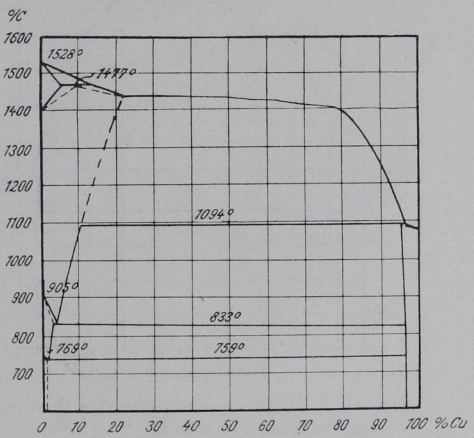


Fig. 117. Zustandsschaubild der Cu-Fe-Legierungen. (Nach Ruer und Goerens; geändert.)

Blei bildet, soweit bekannt, außer mit S (PbS) und O_2 mit keiner der in Betracht kommenden Verunreinigungen chemische Verbindungen. Seine Entfernung erfolgt durch Oxydation verhältnismäßig leicht und gleich zu deren Beginn bis herab zu einigen tausendstel Prozent. Es wird dabei zum Teil verdampft, zum Teil verschlackt (als PbO). Der schädliche Einfluß eines Pb-Gehaltes von über 0,1% wird durch Anwesenheit von As oder Cu_2O verhindert.

Eisen (Fig. 117): Im flüssigen Zustand nach den neuesten Feststellungen vollkommene Mischbarkeit[1]); die Cu-reichen Legierungen bilden feste Lösungen (bis 3% Fe). Chemische Verbindungen des Fe: Fe_2As, FeAs; $FeSb_2$, Fe_3Sb_2; Fe_3Sn, $FeSn_2$; $FeZn_3$, $FeZn_4$; größere Affinität zu As (Sb?) als Cu.

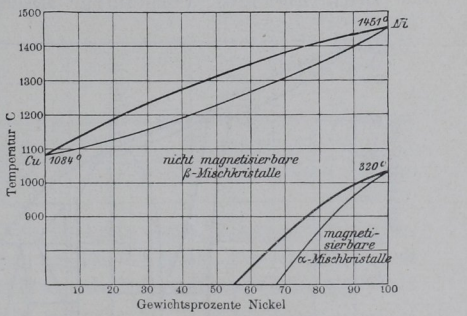


Fig. 118. Zustandsschaubild der Cu-Ni-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

Die am leichtesten und vollständigsten durch Oxydation entfernbare Verunreinigung; verschwindet schon beim Einschmelzen fast vollkommen. Es bilden sich FeO und Fe_2O_3, die als Silicat und Ferrite (Ferro-, Ni-Ferrit) in die Schlacke gehen; diese ist infolge des Ferritgehaltes meist schlecht geschmolzen.

Nickel (Fig. 118): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand; verleiht dem Kupfer große Festigkeit und Zähigkeit und ist daher in

[1]) Oberhalb 1500° findet wieder Entmischung statt.

geringen Mengen häufig gern gesehen. Ist gleichzeitig Bi vorhanden, so bildet dieses erst bei einem Ni-Gehalt von 3% und darüber die Verbindung Bi_3Ni. Chemische Verbindungen außerdem: NiBi; Ni_5As_2, NiAs; Ni_5Sb_2, NiSb; Ni_3Sn, Ni_3Sn_2; $NiZn_3$. Größere Affinität zu As (und Sb, Sn?) als Cu.

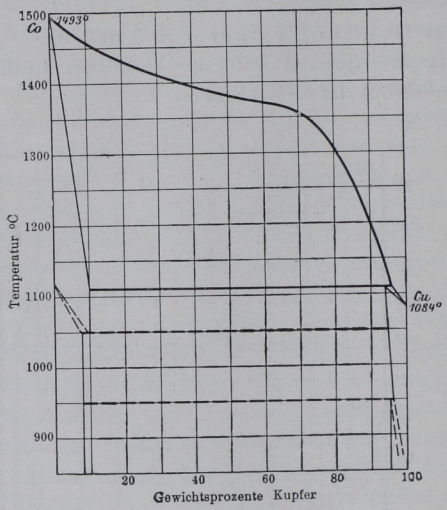


Fig. 119. Zustandsschaubild der Cu-Co-Legierungen. (Nach R. Sahmen.)

Oxydation (zu NiO) erfolgt im wesentlichen erst nach Entfernung von Fe und Co, Verschlackung als Ferrit kurz vor Entfernung des Schwefels (Bratperiode); der Rest bildet mit Cu_2O und As_2O_5 (oder Sb_2O_5) Cupro-Nickel-Arseniat bzw. -Antimoniat, das mit Cu Mischkristalle bilden und in dieser Gestalt verhältnismäßig unschädlich sein soll. Vollständige Entfernung von Ni ist daher durch Oxydation allein nicht möglich.

Kobalt (Fig. 119): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustande. Chemische Verbindungen: Co_5As_2, Co_3As_2, Co_2As, CoAs; CoSb, $CoSb_2$; Co_2Sn, CoSn; $CoZn_4$. Größere Affinität zu As (Sb, Sn?) als Cu.

Verhält sich bei der Oxydation ähnlich wie Fe und wird nach diesem und vor Ni als Ferrit oder Silicat verschlackt.

Zink (Fig. 120): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; auch die wahrscheinlich einzige chemische Verbindung mit Cu, Cu_2Zn_3, bildet mit Cu und Zn eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen. Weitere Verbindungen: $FeZn_3$, $FeZn_7$; $NiZn_3$; $CoZn_4$; Zn_3Sb_2, ZnSb; Zn_3As_2, $ZnAs_2$.

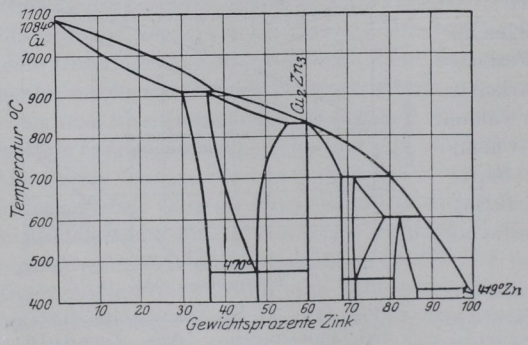


Fig. 120. Zustandsschaubild der Cu-Zn-Legierungen. (Nach V. Tafel und Carpenter.)

Zink macht Kupfer härter; geringe Mengen erhöhen die Geschmeidigkeit und Zähigkeit. Während bei hohem Zn-Gehalt im Messing eine relativ geringe Überschreitung des Schmelzpunktes genügt, das Zn zu verdampfen, so daß Verflüchtigung bei einer weit unter dem Verdampfungspunkt des ZnO liegenden Temperatur erfolgt, muß bei abnehmendem Zn-Gehalt die Temperatur zu dessen Verjagung unverhältnismäßig hoch gesteigert werden. Es ist daher wohl

zweckmäßig, bei hohem Zn-Gehalt anfangs in reduzierender Atmosphäre zu erhitzen (z. B. unter Zusatz von Kohle); die letzten Mengen müssen jedoch nach Oxydation zu ZnO unter SiO_2-Zusatz verschlackt werden.

Wismut (Fig. 121): Flüssig vollständige Löslichkeit; keine Verbindung mit Cu; wenn Löslichkeit im festen Zustand überhaupt vorhanden, dann ist sie äußerst gering (unter 0,5% Bi bzw. Cu). Verbindungen: NiBi, $NiBi_3$; wahrscheinlich auch ein Cupro-Wismut-Arseniat bzw. -Antimoniat (s. die entsprechenden Ni-Verbindungen), das mit Cu Mischkristalle bildet.

Wismut ist (neben Antimon und Arsen) wohl die unangenehmste und schädlichste Verunreinigung, da es nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch die Festigkeit schon in den geringsten Mengen ungünstig beeinflußt[1]); es scheidet sich infolge seines niedrigen Schmelzpunktes beim Erstarren zuletzt, d. h. an den Korngrenzen, aus und bewirkt so bei seiner großen Sprödigkeit eine weitgehende Lockerung des Gefüges. Mit Ni (und anderen Verunreinigungen?) bildet es gleichfalls spröde Verbindungen von niedrigem Schmelzpunkt und vermehrt so die Menge der spröden, zu Brüchen führenden Bestandteile. Mit Sb und As bildet es in Anwesenheit von O_2 Arseniate und Antimoniate, die weniger schädlich sind als reines Bi (s. S. 304.)

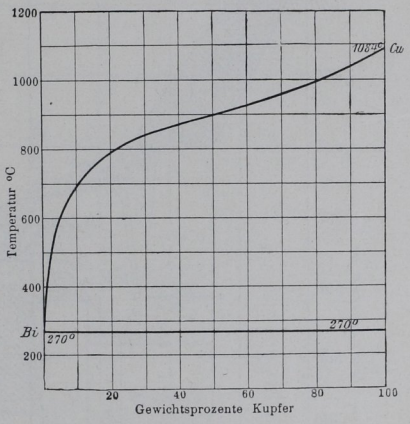


Fig. 121. Zustandsschaubild der Cu-Bi-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

Eine Entfernung des Bi ist infolge seiner geringen Affinität zu Sauerstoff durch Oxydation nicht, durch Verdampfung nur bis zu einer gewissen Grenze zu erreichen; dagegen gelingt die Trennung durch elektrolytische Raffination.

Zinn (Fig. 122): Zwei Verbindungen (Cu_3Sn und Cu_4Sn) mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustande. Weitere Verbindungen: Ni_3Sn_2, Ni_3Sn; Co_2Sn, CoSn; Fe_3Sn, $FeSn_2$. Bis zu 11% Sn machen das Kupfer härter, kleine Gehalte erhöhen die Zähigkeit.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Sn kann durch Erhitzen in oxydierender Atmosphäre weitgehende Entzinnung erzielt werden. Von den erzeugten Oxyden bildet wahrscheinlich nur SnO Silicate, da SnO_2 selbst ein Säureanhydrit ist. Weitere Untersuchungen liegen nicht vor.

Antimon (Fig. 123): Flüssig vollständige Löslichkeit; Verbindungen: Cu_5Sb_2 (Cu_3Sb?) und Cu_2Sb; bis 8% Sb in fester Lösung. Andere Verbindungen: Fe_3Sb_2, $FeSb_2$; NiSb, Ni_5Sb_2; CoSb, $CoSb_2$; Zn_3Sb_2, ZnSb.

Nach Johnson hat Antimon auf die Eigenschaften des Kupfers folgenden Einfluß:

[1]) Schon bei 0,02% Bi entsteht Rotbruch, Kupfer mit 0,1% Bi ist vollkommen unbrauchbar; als Antimoniat sind noch 0,06% Bi unschädlich, bei 0,2% Bi tritt nur Kaltbruch auf.

1. Bis 0,5% kein schädigender Einfluß auf Warmwalzbarkeit von zähem Kupfer, das von anderen Verunreinigungen frei ist; bei Gegenwart von genügend Sauerstoff läßt sich sogar Kupfer mit bis zu 1% Sb schmieden.

2. In überpoltem Kupfer ruft Sb eine Verringerung des Steigens bzw. „Sprühens" während der Erstarrung hervor.

3. „Zähes" Arsenkupfer (0,4% As) wird bei gleichzeitigem Gehalt von 0,2% Sb zum Warmwalzen etwas hart, seine mechanischen Eigenschaften sind aber im übrigen etwas besser.

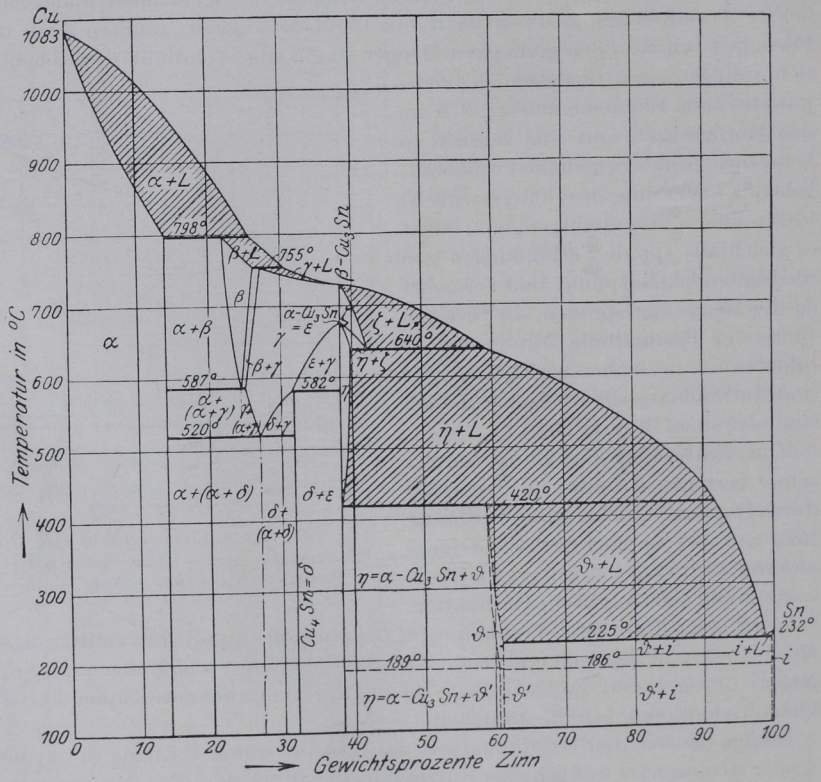


Fig. 122. Zustandsschaubild der Cu-Sn-Legierungen. (Nach Bauer und Vollenbruck.)

Antimon bildet zwar das flüchtige Oxyd Sb_2O_3, doch wird dies leicht zu dem nicht flüchtigen Sb_2O_5 weiteroxydiert, das außerdem mit anderen Metalloxyden Verbindungen eingeht, z. B. das bereits beim Ni erwähnte $6\ Cu_2O \cdot 8\ NiO \cdot 2\ Sb_2O_5$; Sb_2O_3 und Cu_2O bilden außerdem mit fester Sb—Cu-Lösung ein ternäres Eutektikum. Zur weitgehenden Entfernung von Sb muß daher nach der Oxydation reduziert und nun nochmals oxydiert werden (unter Umständen mehrere Male zu wiederholen), d. h. es hat auf das Polen eine zweite Oxydations-

periode zu folgen. Vollständige Entfernung dieser sehr lästigen und schädlichen Verunreinigung gelingt nur durch Elektrolyse.

Arsen (Fig. 77, S. 173): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; eine chemische Verbindung: Cu_3As; festes Cu vermag bis zu ca. 3% As gelöst zu enthalten. Aus den As-reicheren Legierungen verdampft As bis herab zu 300°, also noch in festem Zustande. Andere Verbindungen: Fe_2As, FeAs; Ni_4As_5, NiAs; Co_5As_2, Co_3As_2, Co_2As, CoAs; Sn_3As_2, SnAs. Trotz der größeren Affinität von Ni, Co und Fe zu As (und Sb) werden infolge der überwiegenden Menge des Cu auch Cu—As- (und Cu—Sb-) Verbindungen im Bade gelöst sein.

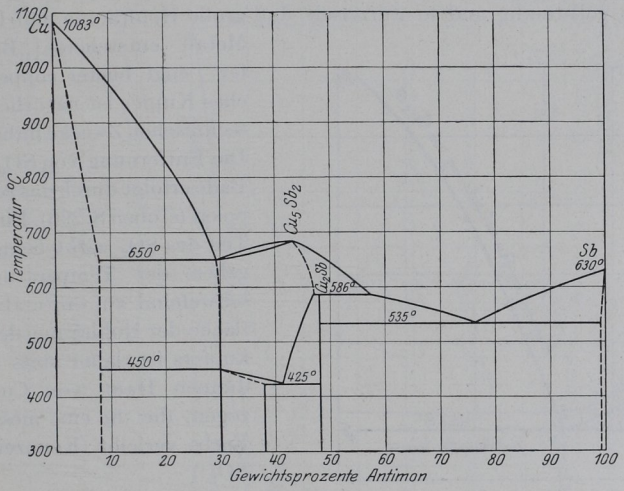


Fig. 123. Zustandsschaubild der Cu-Sb-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

Bei der Oxydation verhält sich As ähnlich wie Sb, ist jedoch als Element und als As_2O_3 flüchtiger und verdampft daher zum größten Teil beim Oxydieren. Arseniate werden durch Reduktionsmittel (z. B. Phosphor) und beim Zähpolen reduziert und können durch Zusätze wie Soda und gebrannten Kalk verschlackt und so (als Na- und Ca-Arseniat) entfernt werden. Infolge der wenigstens teilweisen Zerlegung der Cu—As-Verbindungen durch Metalle mit höherer Affinität zu As (z. B. Fe) kann die Desarsenizierung auch durch Zusatz solcher (z. B. von Gußeisen) unterstützt werden; ein solcher Zusatz hat dann nach Abzug der Schlacke vor der Oxydationsperiode zu erfolgen, um den Überschuß des zugesetzten Eisens und das gebildete Arseniat anschließend zu verschlacken.

Arsen hat die Eigenschaft, die Aufnahmefähigkeit des Kupfers für Polgase herabzumindern und dadurch „Überpolen" (s. d.) zu verhindern. Geringe Gehalte vermehren die Zugfestigkeit, ohne die Geschmeidigkeit zu beeinflussen; bei Anwesenheit von Cu_2O kann der As-Gehalt bis 1,9% steigen, ohne Warm- oder Kaltbruch zu bewirken, während O_2-freies Kupfer schon bei 0,4% As kaltbrüchig ist.

Schwefel (Fig. 74, S. 168): Infolge der großen Affinität des Cu zum S, welche die aller anderen genannten Metalle übertrifft, und infolge der überwiegenden Menge des Kupfers ist anzunehmen, daß der vorhandene Schwefel restlos (als Cu_2S) an dieses gebunden vorliegt. Cu löst bei 1102° bis zu 9% Cu_2S, bei höheren Temperaturen noch mehr, während sich beim Erstarren ein Eutektikum mit 3,8% Cu_2S ausscheidet. Schon 0,1% S macht Kupfer rotbrüchig.

Die Entfernung von S kann durch Oxydation ziemlich restlos erfolgen; nach Entfernung des Fe, Co und Ni beginnt die Reaktion zwischen Cu_2S und Cu_2O unter starker SO_2-Entwicklung („Bratperiode"); das Gas entweicht jedoch, da geschmolzenes Cu großes Lösungsvermögen für SO_2 besitzt, erst beim Erstarren vollständig und so stürmisch, daß große Hohlräume und Blasen im Metall entstehen [„Blasenkupfer", engl. blister copper][1]); solches Kupfer ist natürlich für alle technischen Zwecke unbrauchbar. Die Entfernung von SO_2 aus dem Bade erfolgt durch das sog. Dichtpolen (s. oben S. 296). Ein geringer Teil des SO_2 wirkt beim Zurückgehen der Temperatur wieder schwefelnd auf Cu, und die Oberfläche der Hohlräume des Blasenkupfers ist daher stets mit einer dünnen Haut von Cu_2S überzogen, die ihr eine messinggelbe Farbe verleiht (Kennzeichen für SO_2!).

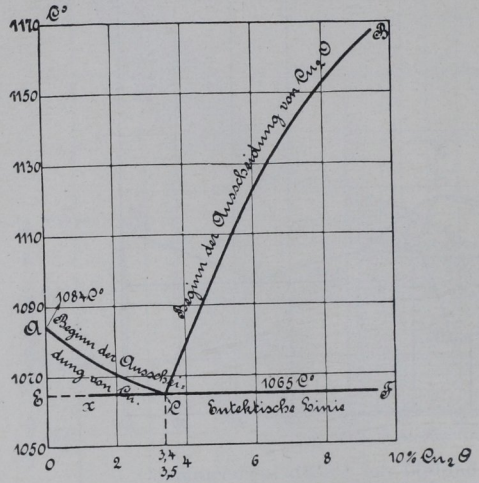


Fig. 124. Zustandsschaubild der Cu-O-Legierungen. (Nach Heyn und Bauer.)

Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln, z. B. Holzkohle, soll eine Rückschwefelung des Cu durch SO_2 auch bei höheren Temperaturen (über 900°) erfolgen. Außerdem findet zweifellos eine vom Partialdruck der SO_2 in den Ofengasen abhängige Wiederaufnahme dieses Gases durch Cu statt, woraus sich die Vorschrift ergibt, das Bad während des Zähpolens und Schöpfens (zum Schutze vor Wiederoxydation) nicht mit (stets schwefelhaltigen) Koks, sondern mit Holzkohle zu bedecken; dem widerspricht allerdings die Tatsache, daß nach persönlichen Mitteilungen neuerdings in amerikanischen Hütten zu diesem Zwecke Koks, und zwar anscheinend ohne schädliche Wirkung, aufgegeben wird.

Über das Verhalten von Selen und Tellur liegen noch keine Untersuchungen vor; es ist anzunehmen, daß es dem des S ähnelt, doch sind beide Elemente bedeutend schwerer zu entfernen.

Sauerstoff (Fig. 124): Bei dem herrschenden Überschuß an Cu entsteht wohl nur die Verbindung Cu_2O, die bis ca. 7% im flüssigen Bade löslich ist und so als idealer Sauerstoffüberträger beschleunigend auf die Oxydation der

[1]) 100 g Kupfer lösen bei 1330° 0,706 g SO_2
„ 1220° 0,596 „ „
„ 1120° 0,448 „ „

Verunreinigungen wirkt (s. oben S. 295). Beim Erstarren scheidet sich Cu_2O in unter dem Mikroskop leicht erkennbarer Form und Farbe restlos aus (falls nicht als Doppelverbindung gebunden) und bildet mit Cu ein Eutektikum mit 3,4% Cu_2O (entsprechend 0,38% O_2), Schmelzp. 1065°; die unter- und über-

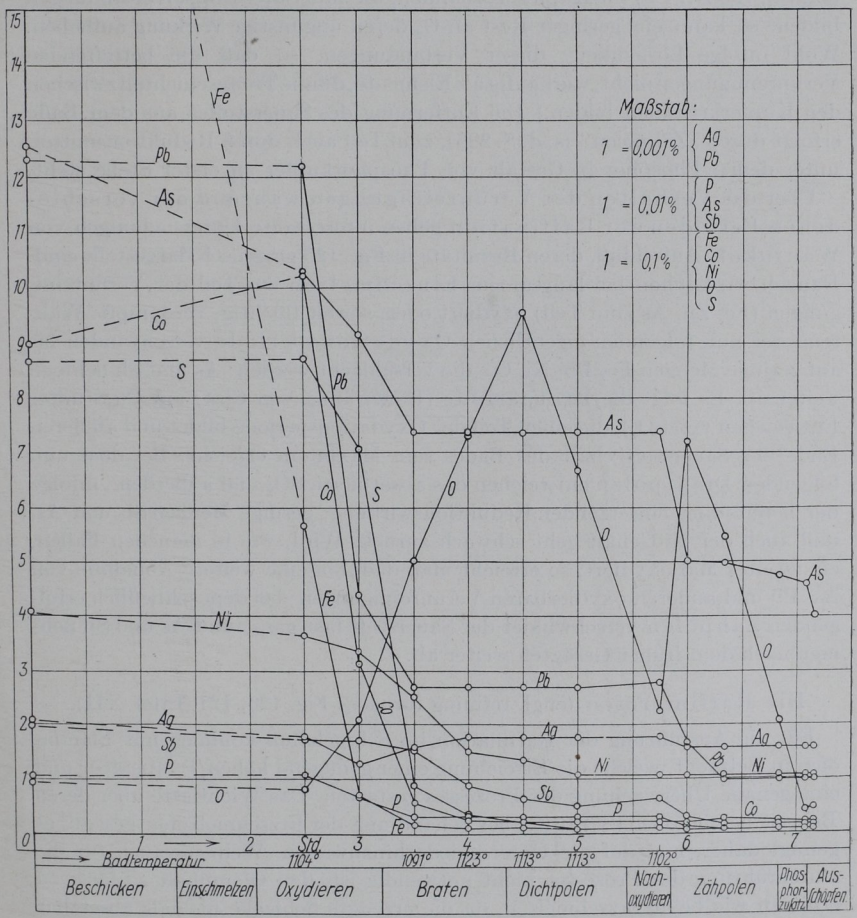


Fig. 125. Schaubild über das Verhalten der Verunreinigungen während der Raffination von Schwarzkupfer. (Nach Wanjukoff.)

eutektischen Legierungen sind unter dem Mikroskop als solche leicht zu unterscheiden. Außer durch die mikroskopische Untersuchung läßt sich die Menge des aufgenommenen Cu_2O an dem Aussehen der Oberfläche des Metalles und an dessen Bruch erkennen (s. später „Dichtpolen", S. 313).

Infolge seiner großen Sprödigkeit und Unlöslichkeit im festen Cu verleiht das Cu_2O dem Kupfer schon von weniger als 0,9% ab sehr schlechte Festig-

keitseigenschaften; diese unangenehme Wirkung wird noch dadurch gesteigert, daß auch sehr geringe, ursprünglich äußerst fein verteilte Mengen sich beim Wiedererhitzen, z. B. im Glühofen, zu größeren Nestern vereinigen und so die Bruchfestigkeit ungünstig beeinflussen; sind jedoch noch Verunreinigungen (Bi, Sb, As, Ni, Pb) im Kupfer vorhanden, die mit Cu_2O Doppelverbindungen bilden, so kann ein geringer Rest an O_2 deren ungünstige Wirkung aufheben. Wohl infolge Löslichkeit dieser Verbindungen, so daß die betreffenden Verunreinigungen nicht, wie häufig als Elemente, dünne Trennschichten zwischen den Kupferkristallen bilden.) Die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Bade erfolgt durch „Zähpolen" (s. d. S. 296), zum Teil auch durch Reduktionsmittel, unter denen Phosphor in Gestalt von Phosphorkupfer an erster Stelle steht.

Über das Verhalten der Verunreinigungen während der verschiedenen Perioden der Raffination geben interessante Untersuchungen von Wanjukoff Aufschluß, deren Resultate in Fig. 125 graphisch dargestellt sind. Danach wird schon bei langsamem Einschmelzen ein Teil der Verunreinigungen (Fe, Zn, As zum Teil) oxydiert oder, soweit flüchtig, verdampft. Während der nun folgenden eigentlichen Oxydationsperiode verschwinden bis auf geringe Mengen Fe, Pb, Ni, Co, die verschlackt werden; As und Sb nehmen weiter ab. Es folgt die Bratperiode (Einwirkung von Cu_2O auf Cu_2S unter Entweichen von SO_2), die einen Teil der Oxydationsperiode bildet und an deren Ende der Sauerstoffgehalt des Bades sein Maximum erreicht. Bei dem nun folgenden Dichtpolen entweichen das absorbierte SO_2 und außerdem, infolge der bereits hier einsetzenden Reduktionswirkung, geringe Mengen Sb und As, und auch der Ni-Gehalt geht schwach zurück. Wird, wie in manchen Fällen, ein zweites Mal oxydiert, so erreicht man dadurch eine weitere Abnahme von As, Pb und anderen oxydierbaren Verunreinigungen; bei dem schließlich erfolgenden Zähpolen verschwindet der Sauerstoff fast ganz, und As und Sb nehmen nach dem früher Gesagten weiter ab.

Die Raffinieröfen (engl. refining furnaces Fig. 126, 127 Tafel XII).

Für die Ausführung der Raffination im Schmelzfluß kommen nur Flammöfen in Betracht, welche die Erreichung einer genügend hohen Temperatur und eine genaue Überwachung des Prozesses gestatten. Das Wichtigste über deren Bau ist bereits oben (S. 245ff.) bei Behandlung der Erzschmelzöfen gesagt; es genügt daher, hier auf die Unterschiede hinzuweisen. Wenn es auch für die Durchführung des Prozesses nicht notwendig ist, den Ofeninhalt so hoch zu erhitzen wie beim Erzschmelzen, da die erzeugte Schlacke niemals absetzbar ist und daher auch auf deren vollständige Verflüssigung kein besonderer Wert gelegt zu werden braucht, so ist im Interesse eines raschen Einschmelzens, also eines wirtschaftlichen Betriebes, doch eine möglichst intensive Erhitzung bzw. weitgehende Vermeidung von Wärmeverlusten anzustreben. Der Prozeß gehört ferner zu denjenigen, die wegen der erforderlichen genauen Überwachung, vor allem gegen Schluß, und zur Vermeidung einer Wiederverunreinigung des Endproduktes in diskontinuierlichem Betriebe ausgeführt werden müssen. Andererseits ist es wichtig, während des (Polens und) Entleerens die Temperatur des Bades möglichst konstant nahe dem Schmelzpunkt zu halten, damit das

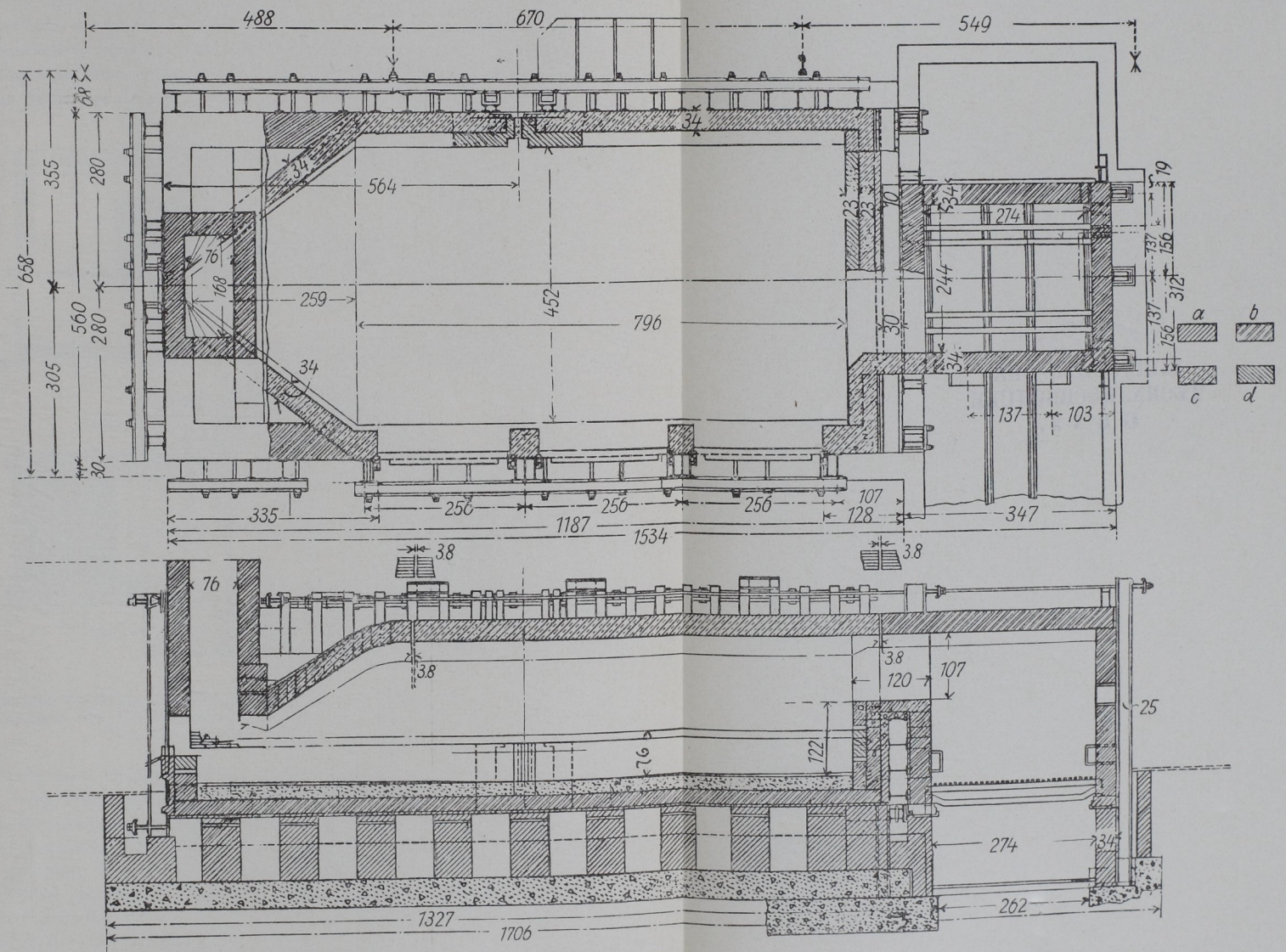


Fig. 127. Raffinierofen für ca. 200 t Durchsatz der United States Metals Refining Co., Carteret, N. J. (Aus Hofman-Hayward, Met. of Copper.) Abmessungen des Herdes: 10,55 × 4,52 m, 42 qm Herdfläche, 76 cm tief; Rostfläche: 6,69 qm; Höhe des Gewölbes über dem Herd an der Feuerbrücke: 2,29 m, am Fuchsende: 1,17 m. Maße in cm. Bedeutung der Schraffuren: *a* gew. Ziegelsteine; *b* Schamottsteine; *c* Silikasteine; *d* Magnesitsteine.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

fertige Produkt nicht wieder Gase aufnimmt und trotzdem dünnflüssig genug bleibt, um es gießen zu können; dies ist jedoch nur zu erreichen, wenn die Abkühlung gegenüber dem Wärmeinhalt des Bades gering ist, d. h. wenn dieses eine kleine Oberfläche bei großem Volumen darbietet. Da ferner eine Absitzwirkung hier nicht erzielt werden soll, wie beim Erzschmelzen, andererseits das Wärmeleitvermögen der Beschickung hoch ist, so baut man die Öfen zwar sehr groß, aber nicht besonders lang und dafür mit tiefem Herd. Eine intensive

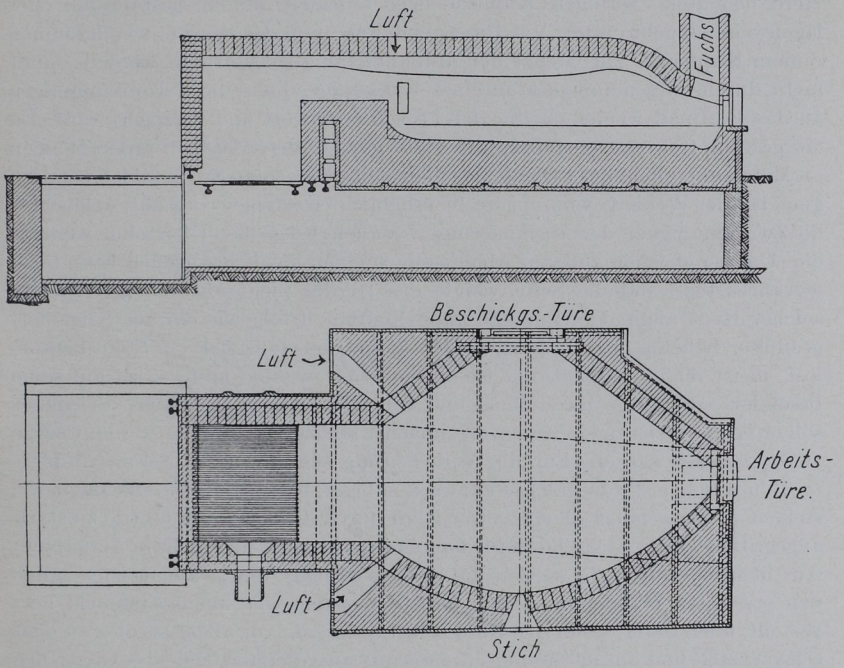


Fig. 126. Raffinierofen für 20 bis 30 t Einsatz. (Nach Austin, Met. of the Common Metals.) Abmessungen des Herdes: 4,27 × 4,88 m, Rostfläche: 1,68 × 1,98 m, Tiefe des Herdes: 0,76 m.

Oxydationswirkung kann trotzdem infolge der Löslichkeit des Cu_2O in Cu erreicht werden, wenn man die Luft nicht auf, sondern in das Bad einführt. Von den zum Erzschmelzen dienenden Flammöfen unterscheiden sich die Raffinieröfen also durch geringere Flächenausdehnung und relativ größere Badtiefe. Da ein Beschicken durch das Gewölbe (falls es nicht flüssig erfolgt) die Sohle zu stark angreifen würde, ein Öffnen der Seitentüren sich daher nicht vermeiden läßt, so ist eine rasche Erzielung hoher Temperatur, d. h. die weitgehende Vermeidung von Leerlauf, von Wichtigkeit, und man findet daher hier besonders häufig Gas- und Öl-, neuerdings auch Kohlenstaubfeuerungen. Infolge der besseren Wärmeleitfähigkeit der Beschickung ist ferner eine Überhitzung und damit ein Durchbrennen der Sohle eher zu befürchten bzw. die Gefahr der Bildung von Ansätzen geringer, wes-

halb man hier ganz allgemein die bei Erzschmelzöfen verpönte Unterkellerung und hohle Lagerung des Herdes zu dessen Kühlung antrifft. Die wichtigsten Daten moderner amerikanischer Öfen finden sich S. 309.

Der Herd ist meist in einen ringsum geschlossenen Blechkasten eingebaut, damit etwa durch das Mauerwerk sickerndes Metall infolge der starken Abkühlung an den Blechwänden wieder erstarrt. Er besteht grundsätzlich aus saurem Material, und zwar wird er heute allgemein gemauert, da ein gemauerter Herd bedeutend geringere Kupfermengen aufsaugt, als ein gestampfter oder lagenweise eingebrannter. Vor Inbetriebnahme muß der Herd mit vollkommen reinem Kupfer bis zur Grenze der Aufnahmefähigkeit getränkt werden, damit nicht durch aufgenommenes unreines Rohkupfer, das seine Verunreinigungen an das Raffinad wieder abgibt, der Prozeß erschwert und verzögert wird. Da ein gestampfter oder eingebrannter Herd ganz außerordentlich große Mengen an Metall aufzunehmen vermag, das nicht nur einen toten Stock bildet, sondern auch bei der Wiedergewinnung recht erhebliche Kosten verursacht, so leuchtet die Zweckmäßigkeit der Ausmauerung, vor allem bei großen Öfen, ohne weiteres ein. Um bei gleichen äußeren Abmessungen einen möglichst großen Einsatz zu gewährleisten, sind die Seitenwände des Herdes nicht abgeschrägt. Da ein solcher Herd nicht oder nur mit zweifelhaftem Erfolg wie ein aus Sand hergestellter beliebig ausgebessert werden kann, und, falls sich ein Stein herauslöst, meist rettungslos erledigt ist und erneuert werden muß, so ist auf seine besonders sorgfältige Herstellung und Inbetriebsetzung zu achten. Bei dieser soll er nach vorsichtigem Anheizen zunächst nur zu $^1/_3$, bei der zweiten Charge zu $^5/_8$ besetzt werden. Für die Verarbeitung sehr unreinen Schwarzkupfers (z. B. mit hohem Pb-Gehalt) ist es zweckmäßiger, basische Herde aus Magnesitsteinen zu verwenden, da ein saurer Herd durch die erzeugten Oxyde zu stark angegriffen würde; basische Herde kommen heute mehr und mehr in Aufnahme. Aus demselben Grunde werden die Seitenwände, die ja am meisten unter den erzeugten Oxyden zu leiden haben, meistens aus Magnesitsteinen hergestellt, auch dann, wenn der Herd selbst sauer ist; vor allem ist dies an dem schwächsten und am meisten der Zerstörung ausgesetzten Teile des Ofens, der Feuerbrücke, von Wichtigkeit. An der Übergangsstelle sauer—basisch hat man schon, um eine Verschlackung der Magnesitsteine zu vermeiden, Chromitsteine eingebaut; indessen reicht die erzeugte Temperatur im allgemeinen nicht aus, um etwa gebildetes Magnesiumsilicat zum Schmelzen zu bringen. Aus demselben Grunde findet auch ein Haften von Quarzsand auf Magnesit nicht statt, d. h. bei Herstellung eines gestampften bzw. eingebrannten Herdes müssen die Seitenwände, soweit sie mit diesem in Berührung kommen, aus saurem Material bestehen.

Das Gewölbe ist hier deshalb besonders starkem chemischem Angriff ausgesetzt, weil beim Einblasen von Luft Metallspritzer dagegengeschleudert werden, haftenbleiben und bei der bald einsetzenden Oxydation mit dem SiO_2-Gehalt der Gewölbe eine Schlacke bilden. Trotzdem haben Magnesitsteine, die sonst in erster Linie in Betracht kommen würden, wegen ihrer starken Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen nirgends dauernd Eingang gefunden, wenigstens nicht dort, wo fest chargiert wird. Haltbarkeit eines

sauren Gewölbes bei festem Einsatz: höchstens 100 bis 150 Chargen (Mansfeld 200 bis 300 Chargen bei Verwendung kleiner Einheiten)[1]).

Ganz besondere Sorgfalt ist auf die Verankerung der Raffinieröfen zu verwenden; ist doch hier die rein mechanische Beanspruchung infolge des starken Wachsens des Herdes durch Metallaufnahme und der Ausdehnung der verwandten Magnesitsteine in der Hitze sowie infolge des hohen spezifischen Gewichtes der Beschickung und der Tiefe des Bades noch ungleich gewaltiger als die der Erzschmelzöfen.

Das Fassungsvermögen der Öfen soll möglichst groß sein, jedoch in einem gewissen Verhältnis zu dem Gesamtdurchsatz des Werkes stehen. Je größer der Ofen, um so besser und gleichmäßiger ist das Produkt, um so billiger der Betrieb; seit Einführung mechanischer Beschickungs- und Gießeinrichtungen und seit man gelernt hat, die Öfen so haltbar zu bauen, daß Durchmärsche kaum mehr vorkommen, ist daher die Größe nach oben nur noch durch die Überlegung begrenzt, daß die Betriebsunterbrechung einer Einheit den übrigen Betrieb des Werkes (Schwarzkupfererzeugung) und dessen Produktion an raffiniertem Kupfer nicht zu stark beeinflussen darf. Bei unreinem Schwarzkupfer und saurem Herd soll ferner die Raffinierdauer zu dessen Schonung nicht übermäßig lang sein. Die Öfen zum Raffinieren wählt man daher meist kleiner als die zum Umschmelzen. Bei den größten amerikanischen Raffinerien ist man beim Umschmelzen von Anodenresten und Elektrolytkupfer bereits auf mehrere hundert Tonnen Fassungsvermögen gegangen, während der größte in Deutschland stehende Ofen ein solches von 200 t besitzt. Die untere Grenze, bei der ein Betrieb noch wirtschaftlich sein kann, liegt bei ca. 12 t Gesamteinsatz; doch werden in kleinen und in solchen Kupfer verarbeitenden Werken, welche ihre eigenen Abfälle umschmelzen, auch noch kleinere Öfen verwandt; ob sich deren Betrieb dort noch lohnt oder ob es nicht billiger ist, die Abfälle an eine Kupferhütte abzugeben, ist natürlich Kalkulationssache.

An Arbeitstüren besitzen die Öfen mehrere größere seitliche, um möglichst rasch und gleichmäßig beschicken zu können, von denen mindestens eine groß genug sein muß, um auch größere Stücke (z. B. unbrauchbare Anodenplatten) aufzunehmen; noch umfangreichere Brocken, z. B. Kupfersauen aus der Herdsohle abgerissener Öfen, werden gelegentlich einer Gewölbeerneuerung von oben eingesetzt und eingemauert. Zur Einführung der Polhölzer und zum Zwecke des Schlackeziehens, wo erforderlich, auch des Ausschöpfens, d. h. zur Vornahme von Arbeiten während des Betriebes, befindet sich in der Nähe der Fuchsöffnung eine kleine Arbeitstüre, gerade groß genug, um diese Arbeiten noch bequem ausführen zu können. Zur Einführung der Oxydationsluft dienen ferner zu beiden Seiten der Feuerbrücke, bei sehr großen Öfen auch wohl außerdem noch an anderen geeigneten Stellen, z. B. im Gewölbe, besondere Öffnungen, die während des Zähpolens und Entleerens durch eingesetzte Steine verschlossen werden können.

Auch Raffinieröfen, die nach Art eines Peirce-Smith-Konverters mit seitlich angebauter stationärer Feuerung arbeiten, bei denen also die Lufteinführung durch

[1]) Neuerdings sollen sich Gewölbe aus Crummendorfer Quarzschiefer vorzüglich bewährt haben.

eine Düsenreihe erfolgt, die durch Drehung des Ofens unter die Badoberfläche gelangt, sind gebaut worden und haben sich, wenigstens bei kleineren Öfen, anscheinend gut bewährt (z. B. Bauart Maschmeyer-Kirmse in Hoboken und Hamburg).

Zur Heizung benutzt man bei kleinen Öfen meist Halbgasfeuerung mit Unterwind, bei großen am besten Gas, wo die Kosten dafür es gestatten, auch Öl. Die Schwierigkeiten mit den Rekuperatoren und Regeneratoren, welche durch die Staubentwicklung der Erzschmelzöfen entstehen, sind hier wegen des Fehlens von Staub (außer bei der Verarbeitung von Zementkupfer) nicht zu erwarten; dagegen ist die Anwesenheit von Blei im Schwarzkupfer gefährlich, da die Bleidämpfe mit dem Gitterwerk leichtflüssige Verbindungen bilden, die zu dessen rascher Zerstörung führen. In den meisten Fällen besteht diese Schwierigkeit jedoch nicht, vor allem dann nicht, wenn es sich um das Umschmelzen von reinem Material zur Herstellung von Leitungskupfer (wire bars) handelt, und man ist dann ohne weiteres imstande, Öfen vom bewährten Typ des Siemens-Martin-Ofens zu verwenden. Kohlenstaubfeuerung kommt nur bei sehr reiner, aschearmer Kohle in Betracht oder bei einer Konstruktion, die es ermöglicht, die Hauptmenge der Asche vor Eintritt in den Ofen abzuscheiden. Der Brennstoff soll überhaupt von bester Qualität sein, möglichst keinen Schwefel (max. 1,5%) enthalten, um eine Wiederaufnahme von solchem durch das Raffinad zu vermeiden, und im Falle der Halbgas- oder Planrostfeuerung so aschearm sein, daß ein häufiges Reinigen des Rostes vermieden wird; geringerwertige Brennstoffe wird man daher prinzipiell in Generatoren vergasen; wo dies nicht möglich ist, kann man sich durch Anbringen einer oder mehrerer Öldüsen als Zusatzfeuerungen helfen. Kohlenstaub, Gas und Öl bieten auch den Vorteil einer gleichmäßigen, gut regelbaren Temperatur, die durch Aufgabe frischen Brennstoffes und Reinigen des Rostes nicht beeinflußt wird, ferner der beliebigen Erzeugung einer reduzierenden oder oxydierenden Flamme.

Der Brennstoffverbrauch ist natürlich durchaus von der Qualität des Brennstoffes und des Ausgangsmaterials abhängig, ferner von der Art der Feuerung und der Größe des Ofens.

Nach Peters gebraucht man z. B. von einer guten, gasreichen Kohle zum Fertigraffinieren eines Einsatzes von Bessemerkupfer mit 98% Cu, bezogen auf das Gewicht des Einsatzes, bei einem Fassungsvermögen von 9 sh.ts 30%; 22 sh.ts 20%; 45 sh.ts 15%; 180 sh.ts 14%; und in den großen Anodenöfen zur Herstellung von Anoden aus Bessemerkupfer rd. 13%. Zum Raffinieren von unreinem Schwarzkupfer rechnet man 16 bis 30% und darüber, alles ohne Berücksichtigung von Abhitzeverwertung. Für wire bar-Öfen rechnet man bei Planrostfeuerung 13 bis 16%, bei Kohlenstaubfeuerung 11 bis 13% (größte Typen).

Die Ausnützung der Abhitze erfolgt entweder, wie wir gesehen haben, durch Vorwärmung der Verbrennungsluft oder durch Heizung von Dampfkesseln. Was vorzuziehen ist, ist manchmal schwer zu entscheiden und hängt meist von örtlichen Verhältnissen (Qualität der zur Verfügung stehenden Kohle, Bleigehalt des Schwarzkupfers usw.) ab; auch die Boden- und Raumverhältnisse können eine Rolle spielen.

Als Gebläse für Einführung der Oxydationsluft verwendet man heute wohl nur noch Kompressoren, die einen Überdruck von bis zu $1^1/_2$ at liefern können. Sie dürfen nicht zu klein dimensioniert sein, da eine zu geringe eingeführte

Luftmenge eine durch nichts wiedergutzumachende Verzögerung der Arbeit zur Folge hat, während ein Zuviel leicht abgeblasen werden kann und die dafür aufzuwendende Mehrenergie in keinem Verhältnis zu dem sonst entstehenden Schaden steht.

Sehr unreines Schwarzkupfer aus dem Schachtofen, das ja alle Übergänge zu Speise, Messing usw. bilden kann, wird man unter Umständen zweckmäßig vor Einsatz in den Raffinierofen im basischen Konverter verblasen, falls erforderlich, unter Zusatz von met. Eisenschrott oder Koks als Brennstoff; es kann dies vor allem dann angezeigt erscheinen, wenn nur saure Raffinieröfen zur Verfügung stehen, deren Sohle bei der Verarbeitung solch unreinen Materials zu stark leiden würde.

Eine Zusammenstellung wichtiger Daten ausgeführter Öfen folgt nebenan.

Wichtigste Daten einiger moderner amerikanischer Kupfer-Raffinieröfen.
(Aus Hofmann-Hayward, Met. of Copper.)

Ofen der	Erzeugnis	Herd				Rostfläche		Herd : Rostfläche	Gewölbehöhe über Herd		Fuchsöffnung	Durchsatz	
		-Länge m	-Breite m	-Tiefe m	-Fläche qm	m	qm		Feuerbrücke m	Fuchs m	qm	ges. t/24 Std.	je qm Herdfläche t
Am. Smelting and Refg. Co. zu Perth Amboy	wire bars	15,24	4,45	0,56	62,4	2,74×2,54	7,0	8,9 : 1	1,93	1,07	1,17	180	2,88
Am. Smelting and Refg. Co. zu Tacoma	Raffinad	10,97	4,57	0,35—0,40	46,0	Ölfeuerung		—	2,08	1,07	1,13	160	3,48
Raritan Copper Works zu Perth Amboy .	Raffinad	11,43	5,18	0,89	52,5	Ölfeuerung		—	2,36	1,78	1,08	225—250	4,28—4,76
	Anoden	13,11	4,34	0,71	51,9	Ölfeuerung		—	2,29	1,29	0,86	250—295	4,82—5,68
United States Metals Refg. Co. zu Chrome	?	12,27	4,37	0,76	46,6	2,51×2,25	5,6	8,3 : 1	2,18	1,45	1,20	205	4,40
United States Metals Refg. Co. zu Carteret	?	10,55	4,52	0,76	42,0	2,74×2,44	6,7	6,3 : 1	2,29	1,17	1,27	?	?

Der Raffinationsbetrieb.

Unter dem Begriff „Raffination von Rohkupfer im Schmelzfluß" sind ziemlich verschiedenartige Arbeiten zusammengefaßt, die jedoch im Grunde genommen große Ähnlichkeit miteinander besitzen, so daß es berechtigt ist, sie zusammen zu behandeln. Man sollte zwar annehmen, daß es ein großer Unterschied sei, ob sehr unreines Schwarzkupfer oder Zementkupfer verarbeitet werden soll, oder ob Anodenreste oder Elektrolytkupfer oder Abfälle von der Verarbeitung von Handelskupfer umgeschmolzen werden; wenn man aber bedenkt, daß

das Umschmelzen von Elektrolyt- und Altkupfer, also eines an sich schon sehr reinen Materials, fast ausschließlich zum Zwecke der Herstellung der allerreinsten Qualitäten, d. h. von Drahtbarren (wire bars) und Walzkupfer, erfolgt, und daß hierzu wegen der dem Ausgangsmaterial stets noch anhaftenden, wenn auch geringen Mengen an Elektrolysenlauge und Schlamm, Lötmetall und mechanischen Beimengungen fremder Metalle ein einfaches Umschmelzen nicht genügt; daß auch zur Raffination von Rohkupfer auf Anodenkupfer ein Oxydieren bis zum Auftreten von Cu_2O mit anschließendem Polen erforderlich ist, will man nicht eine anormale Anreicherung des Elektrolyten an Verunreinigungen bei der Elektrolyse und ein Abreißen der „Ohren" der Anoden (d. h. der Vorsprünge, an denen diese in die Bäder eingehängt werden) in Kauf nehmen, so sieht man, daß es sich nur um quantitative, nicht um qualitative Unterschiede in der Behandlung der verschiedenen Ausgangsprodukte handelt. Natürlich kommt es auch vor, daß Abfallkupfer oder Anodenreste nur umgeschmolzen werden ohne besonderen Raffinationsprozeß, doch läßt sich eine solche Arbeit ohne Schwierigkeit sinngemäß in die hier beschriebene einfügen.

Die Raffination umfaßt also sowohl die Herstellung von Anoden- als auch die von Handelskupfer, sei es durch Raffinieren von Rohkupfer (Herstellung von „Raffinad"), sei es durch Umschmelzen von Alt- oder Elektrolytkupfer. Dabei wird man naturgemäß die Herstellung der verschiedenen Qualitäten in verschiedenen Öfen vornehmen, unter Umständen das Raffinieren sehr unreinen Schwarzkupfers getrennt in zwei Stufen und in zwei verschiedenen Öfen.

1. Beschicken.

Es erfolgt entweder in fester oder in flüssiger Form; wenn möglich wird man Rohkupfer flüssig einsetzen, entweder direkt aus dem Konverter oder nach vorhergehendem Einschmelzen in einem Kupolofen; jedoch ist dies nur bei großen Raffinieröfen oder dann möglich, wenn eine große Zahl kleiner Öfen ständig im Betrieb ist, um ein richtiges Hand-in-Hand-Arbeiten zwischen

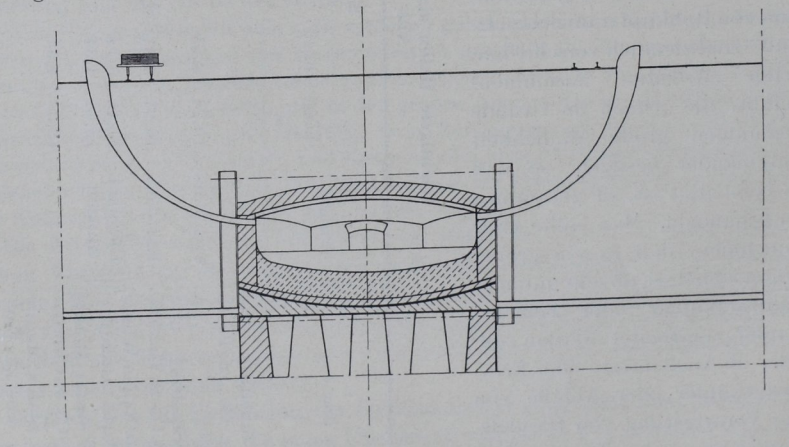


Fig. 128. Beschicken eines Flammofens mit flüssigem Kupfer. (Nach Röntgen.) Schematische Skizze.

Raffinierofen einerseits, Konverter oder Kupolofen andererseits zu gewährleisten. Dabei ist darauf zu achten, daß beim Einlaufen ein starkes Spritzen im Ofen vermieden wird (Fig. 128). Neuerdings benutzt man zum Einschmelzen auch einen besonderen Flammofen, d. h. man verteilt Einschmelz- und Raffinierarbeit auf zwei verschiedene Öfen; die Zeit des Füllens mit flüssigem Metall beträgt dann nur ca. 10 Minuten für je 100 Tonnen. Das Einsetzen in fester Form muß sehr vorsichtig erfolgen und erfordert große Übung und Sorgfalt des die Arbeit beaufsichtigenden ersten Ofenmannes. Denn es soll dafür gesorgt werden, daß ein Maximum an Beschickung in den Ofen gelangt (d. h. diese muß sehr gleichmäßig darin verteilt werden und außerdem der Flamme

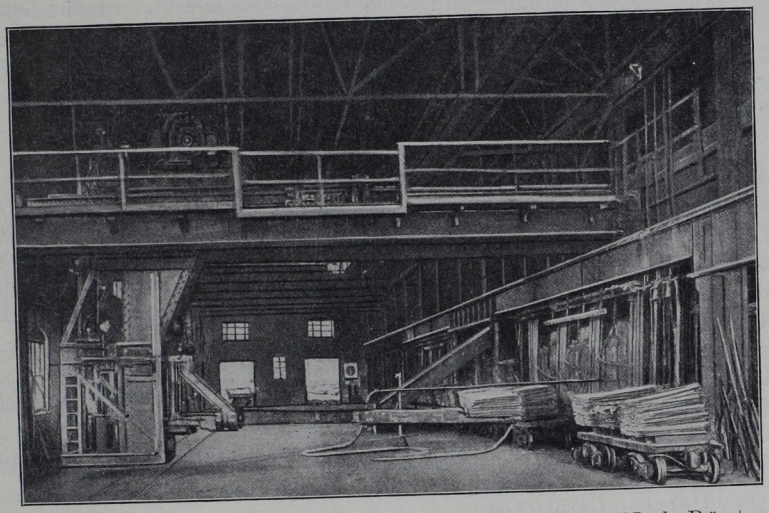


Fig. 129. Beschicken eines Wire bar-Ofens mittels Kranes. (Nach Röntgen.)

noch genügend Spielraum lassen), so daß ein Nachsetzen mit seiner unvermeidlichen Abkühlung ganz oder wenigstens möglichst vermieden wird; ein solches erfolgt, um ein Spritzen des Bades und Explosionen infolge der dem nachgesetzten Material anhaftenden Feuchtigkeit zu vermeiden, bevor der erste Einsatz ganz eingeschmolzen ist. Ferner muß das Einsetzen unter weitgehender Schonung der Ofensohle (vor allem, wenn diese neu und gestampft ist) erfolgen, d. h. die einzelnen Barren dürfen, solange die Sohle noch frei ist, nicht so hoch herabfallen, daß der Herd verletzt wird. Man benutzt dazu bei kleinen Öfen die Chargierschaufel, eine lange schwere Stange mit blattartiger Verbreiterung am Ende zur Aufnahme der Barren und Stücke, die von Hand oder mittels eines Kranes daraufgesetzt werden; sie ruht auf einer vor der Beschickungstür befestigten, kleinen, drehbaren Walze, die man zur Verminderung der Reibung mit in Öl verriebenem Graphit od. dgl. beschmiert, und wird von mehreren Leuten in den Ofenraum hineingeschoben. Bei sehr großen Öfen benutzt man auch mechanische Beschickungseinrichtungen, die den Chargierkränen der Martinöfen gleichen (Fig. 129) und eine Leistung von 60 bis zu 90 t/Std. er-

reichen. Sie sind vor allem auch zum Einführen von feinem Material (das sonst mit der Schaufel eingesetzt wird und hierbei stark zerstäubt) geeignet, das man dann in schmale eiserne Kästen füllt, die vom Kran in den Ofenraum geschoben und hier umgedreht werden.

Zusätze, z. B. die zur Verschlackung der Verunreinigungen erforderliche Kieselsäure, werden, falls überhaupt notwendig, bereits gleichzeitig mit der Beschickung eingetragen; handelt es sich um in Sandbetten gegossenes Schwarzkupfer, so genügt in den meisten Fällen der den Barren noch anhaftende Sand.

Zementkupfer (s. S. 369), d. i. durch met. Eisen aus Cu-haltigen Lösungen in sehr feiner Verteilung ausgefälltes Kupfer, enthält fast stets noch größere Mengen an As und Fe; bei seiner Verschmelzung ist es meist erforderlich, einige Prozente seines Gewichtes an reiner Kohle zuzusetzen, teils um Arseniate zu zerlegen, teils um eine übermäßige Oxydation und Verschlackung des Cu zu vermeiden. Mit Rücksicht auf den hohen Fe-Gehalt erfordert es ferner zu dessen Verschlackung einen Extrazusatz an SiO_2, der sich leicht berechnen läßt.

2. Einschmelzen.

Nach Beendigung der Beschickung schließt man die Arbeitstüren, verschmiert sie dicht mit Lehm und heizt nun mit heller, oxydierender Flamme bei offenen Luftzuführungsöffnungen, jedoch ohne zu blasen, möglichst stark. Das Einschmelzen ist beendet, wenn die Beschickung in ruhigem Fluß ist, keine örtliche Gasentwicklung mehr erfolgt. Wegen der großen Oberfläche, welche das uneingeschmolzene Gut der oxydierenden Luft darbietet, ist es zweckmäßig, ein sehr unreines Material etwas langsamer einzuschmelzen.

Danach wird die kleine Ziehöffnung am Ende geöffnet und die Schlacke sauber in Töpfe abgezogen; sie ist stets zu reich zum Absetzen, doch nicht so reich wie die später fallende eigentliche Raffinadschlacke und meist dünnflüssig.

3. Oxydieren („Garmachen").

Sieht man von der konverterartigen Bauart (S. 307) ab, so erfolgt das Einblasen der Oxydationsluft unter einem Druck von 1 bis $1^1/_2$ at im allgemeinen durch ca. $2^1/_2$zöllige Gasrohre, die an biegsamen Metallschläuchen leicht auswechselbar befestigt sind, da sie naturgemäß starkem Verschleiß ausgesetzt sind. Nur noch sehr selten und bei ganz kleinen Öfen wird die Luft (mit 20 bis 30 cm WS.) auf das Bad geblasen oder durch natürlichen Zug darübergeleitet.

Infolge der exothermen Vorgänge bei der Verbrennung der Verunreinigungen findet hierbei Wärmeentwicklung statt, und die Temperatur des Bades steigt bis zum Einsetzen der Bratperiode, die mit Wärmeverbrauch verbunden ist (die Reaktion zwischen Cu_2S und Cu_2O ist ein endothermer Prozeß und nicht, wie in manchen Lehrbüchern angegeben, exotherm!). Man hat daher vor der Bratperiode die Möglichkeit, ohne daß die Temperatur des Bades in gefährlicher Weise zurückgeht, den Rost noch einmal gründlich zu reinigen.

Das anfangs noch dunkle, im Bruch graue Schwarzkupfer nimmt mit abnehmendem Gehalt an Verunreinigungen mehr und mehr rote Farbe an, es zeigen sich gegen Ende dieser Periode in zunehmendem Maße in herausgenommenen Proben Blasen, deren Innenwände intensiv gelbe Messingfarbe

besitzen; allmählich beginnt das Bad infolge des Entweichens von SO_2 zu sieden („braten"); die Oxydationsperiode ist beendet, wenn das Kupfer in der Löffelprobe steigt und die Oberfläche beim Erstarren nicht nur überall gehoben, sondern auch an manchen Stellen durchbrochen wird und hier flüssiges Kupfer ausfließt. Die Oberfläche der Probe ist dann dunkelrot mit starkem Glanze.

Die Löffelprobe wird am besten in der Weise ausgeführt, daß man mittels eines kleinen, an langer Eisenstange befestigten kreisrunden Löffels von ca. 6 cm Durchmesser zunächst die Schlacke beiseite schiebt und dann aus dem Bade mit blanker Oberfläche rasch eine Probe entnimmt; man läßt diese im Löffel erstarren, was durch vorsichtiges Eintauchen in Wasser, jedoch ohne die Oberfläche der Probe zu benetzen, beschleunigt werden kann. Die herausgeklopfte, vollkommen trockene Probe wird nun in einen im Arbeitsraum aufgestellten Schraubstock eingespannt und mittels eines Hammers in der Mitte durchgebrochen. Farbe und Gefüge lassen sich nur an vollkommen trockener Bruchfläche genau erkennen.

Wird Kupfer während der Bratperiode derart granuliert, daß man es in dünnem Strahl gegen eine Stange aus grünem Holz vorsichtig in Wasser fließen läßt, so entstehen hohle Kugeln von bis zu 4 cm Durchmesser, die sich infolge ihrer großen Oberfläche und geringen Wandstärke besonders zur Behandlung mit Lösungsmitteln eignen, also z. B. zur Vitriolfabrikation: Haegeprozeß.

Wegen der starken Blasenentwicklung während der Bratperiode, welche den Schluß der Oxydationsperiode bildet, kann man hier noch nicht das charakteristische Bruchgefüge des übereutektischen Kupfers erkennen; dies ist erst nach dem Dichtpolen möglich, und es gehört daher große Übung dazu, schon vorher festzustellen, ob die Oxydation weit genug vorgeschritten ist; in manchen Fällen ist man daher gezwungen, nach dem Dichtpolen nochmals zu oxydieren, vor allem, wenn es sich nicht um die Herstellung von Anodenkupfer, sondern um die von Handelskupfer handelt. Manche Raffiniermeister richten sich aus dem genannten Grunde weniger nach dem Aussehen der Kupferprobe als nach dem der Schlacke, die schließlich die hell ziegelrote Farbe des reinen Cuprosilicates besitzt.

Das Kupfer hat nun die sog. „Rohgare" erreicht und entspricht vollständig dem in älteren Betrieben hergestellten „Garkupfer".

4. Dichtpolen.

Es bezweckt das Austreiben der gelösten SO_2, wobei meist gegen Ende bereits eine schwache Reduktionswirkung eintritt. Beim Umschmelzen von schwefelfreiem Material fällt diese Arbeit fort, und es wird direkt anschließend an das Oxydieren zähgepolt. Als Polstangen dienen am besten junge Birken- oder Pappelstämme, also solche aus möglichst weichem, saftigem Holz, von bis 30 cm Durchmesser, die man durch Lagern unter Wasser feucht erhält. Sie werden durch die enge Ziehöffnung in das Bad eingeführt und durch Hochziehen des äußeren Endes vermittels Kette und Flaschenzuges od. dgl. bis zu dessen Grunde hineingedrückt. Es tritt eine sehr starke Reaktion ein, der Wasserdampf und die Polgase entweichen mit großer Heftigkeit zusammen

mit der verjagten SO_2; gleichzeitig sucht man durch Öffnen der Arbeitstüren die Temperatur herabzudrücken bzw. deren Steigerung infolge Verbrennens der Polstange zu vermeiden, da ja das Bad um so mehr Gase zurückhält, je heißer es ist. Mit fortschreitender Verbrennung am inneren Ende wird die Polstange nachgeschoben und schließlich durch eine zweite, dritte usw. ersetzt. Während des Prozesses werden wieder ständig Schöpfproben genommen, was von nun an bis zum Schluß in immer kürzeren Abständen nötig ist.

Wenige Minuten nach Beginn des Polens hört das Steigen der Probe auf, sie erhält dann allmählich eine matte, dunkelrote, in der Mitte schwach einfallende Oberfläche, der Bruch zeigt die charakteristische kristallin-würfelige Struktur und bläulichrote Farbe der übereutektischen $Cu—Cu_2O$-Legierungen; dabei nimmt die Menge der glänzenden (SO_2-haltigen) Hohlräume unter gleichzeitigem Kleinerwerden ständig ab. Diese würfelige Struktur ist das wichtigste Kennzeichen dafür, ob vorher genügend oxydiert wurde; tritt sie nicht in der für die gewünschte Qualität erforderlichen Ausbildung auf oder enthält das Bad noch As oder Sb in schädlicher Menge, so muß, nachdem es wieder hochgeheizt wurde, von neuem oxydiert werden. Dies ist jedoch bei Kupfer von normalem Reinheitsgrad und bei Herstellung von Anodenkupfer nicht nötig, und man schließt dann die Reduktionsarbeit oder das Zähpolen direkt an.

5. Zähpolen („Fertigmachen", „Hammergarmachen").

Hier handelt es sich um einen reinen Reduktionsprozeß, bei dem jegliche Berührung des Bades mit Oxydationsluft zu vermeiden ist. Erreicht wird dies am besten durch reduzierende Atmosphäre, Bedecken mit harter Holzkohle und Schließen der Arbeitstüren. Als Polhölzer nimmt man solche, die bereits etwas an der Luft getrocknet sind, also nicht so viel Feuchtigkeit enthalten wie die für das Dichtpolen verwandten, doch wird in manchen Betrieben in dieser Beziehung kein Unterschied gemacht. Die Beurteilung der Schöpfproben erfordert gerade in dieser Periode eine ganz besondere Übung, die nur durch jahrelange Erfahrung angeeignet werden kann, da die Beendigung des Prozesses fast auf die Minute rechtzeitig erkannt werden muß. Bei Herstellung von wire bars wird schließlich eine Probe ausgewalzt, zu Draht ausgezogen und eine Leitfähigkeitsbestimmung gemacht, da nur eine solche für die Güte dieses Produktes maßgebend ist. Handelt es sich um die Herstellung von Walzkupfer, so wird ferner häufig eine Walzprobe ausgeführt. Das Zähpolen kann bei Herstellung von Anodenkupfer bedeutend abgekürzt werden, da hier die Zähigkeit nur so weit zu treiben ist, daß die „Ohren" der Anodenplatten nicht abreißen und so Störungen in der Elektrolyse entstehen, während ein geringer Sauerstoffgehalt unschädlich ist.

Während des Zähpolens nimmt die Brüchigkeit des Kupfers ständig ab, der anfangs würfelige, „steinbruchartige" Bruch der Löffelprobe wird immer feinkörniger, allmählich strahlig, feinfaserig und schließlich seidenglänzend. Die Farbe geht von Bläulich-Ziegelrot in Dunkelrot, Gelblichrot und schließlich in reines helles Kupferrot (nelken-, lachsfarben) über. Gewisse Verunreinigungen, wie As und Sb, die mit Cu Verbindungen bilden (Cu_3As, Cu_5Sb_2), sollen mit bloßem Auge als helle Pünktchen leicht darin zu erkennen sein; indessen ist

diese allgemein verbreitete Ansicht wegen der Bildung fester Lösungen bei den in Betracht kommenden Gehalten sehr anfechtbar. Die Oberfläche der Probe wird allmählich weniger konkav (Zeichen der Anwesenheit von Cu_2O) und schließlich vollkommen oder fast vollkommen eben. Starker Seidenglanz, reine Kupferfarbe, feines Korn des Bruches und ebene Oberfläche der Probe sind also Zeichen für Beendigung des Prozesses, der nun sofort abgebrochen werden muß, um mit dem Vergießen zu beginnen. Das fertige Kupfer ist so dehnbar, daß eine ausgeschmiedete Probe um 180° gebogen werden kann, ohne zu reißen. Beim Vergießen darf das Kupfer an der Oberfläche sich nicht aufwölben, diese muß vielmehr vollkommen eben oder ganz schwach konkav sein.

Häufig wird der Reduktionsprozeß durch einen Zusatz von Phosphor beschleunigt (um eine übermäßige Verbrennung des P zu verhindern und eine genaue Dosierung zu ermöglichen, benutzt man eine besonders hergestellte P-reiche P—Cu-Legierung von bekannter Zusammensetzung).

Phosphor ist in Kupfer flüssig vollkommen löslich und bildet die Verbindung Cu_3P (Schmelzp. 1018°), die mit Cu ein Eutektikum mit 8,3% P (Schmelzp. 707°) erzeugt. Festes Cu löst bis 0,2% P.

Das „Fertigmachen" des Kupfers muß jedoch stets durch Polen erfolgen, vielleicht um die letzten Reste des (im Leitungskupfer äußerst schädlichen) Phosphors wieder zu entfernen. Allerdings wird manchmal noch etwas Phosphorkupfer beim Vergießen in den Gießkübel gegeben, doch meines Wissens nicht, wenn es sich um die reinsten Kupfersorten handelt.

Außer Phosphor wurden auch schon andere Reduktionsmittel vorgeschlagen, so Silicium (z. B. als Mn-Silicid). In Hettstedt wird beim Arbeiten auf Blöckchenkupfer zum Schluß ein Block Weichblei auf ein Bad von ca. 15 t zugesetzt, das faßt restlos verbrennt und ein besonders dichtes, leicht gießbares Kupfer liefert. Versuche, durch Einleiten flüssiger Kohlenwasserstoffe zu polen und so die primitive Arbeit des Polens mit den oft recht teueren Holzstämmchen zu vermeiden, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Wird nicht rechtzeitig mit Polen aufgehört, so wird das Kupfer „überpolt", d. h. seine Eigenschaften werden wieder schlechter; es zeigen sich, zunächst nach dem Gießen, an der unteren Fläche der Blöcke feine, wie mit der Nadel eingestochene Löcher, die z. B. wire bars unbrauchbar machen; im weiteren Verlaufe des Überpolens werden diese Bläschen größer, man erkennt im oberen Teil der Probe glänzende, weiße Streifen, die sich nach und nach immer weiter ausdehnen und schließlich unter Bildung von inneren Hohlräumen das Produkt wieder undicht machen. Der Grund für diese Erscheinung ist zweifellos auf die Aufnahme von Polgasen durch das Bad zurückzuführen (die durch As vermindert wird); daneben mag eine zu weitgehende Desoxydation auch zu einer Zerlegung von als Mischkristalle verhältnismäßig unschädlichen Cu_2O-Verbindungen mit Bi, As und Sb bzw. von Wismutarsenat führen, wodurch die schädlichen Wirkungen dieser Verunreinigungen wieder in Erscheinung treten; wenigstens deutet auf diesen Umstand das häufige Vorhandensein von geringen Sauerstoffmengen (entsprechend 0,4 bis 1,2%, im Durchschnitt 0,7% Cu_2O) in den besten Handelsmarken.

6. Gießen.

Es erfolgt, nachdem die Raffinadschlacke entfernt und neue Holzkohle auf das Bad gegeben wurde; dabei darf unter keinen Umständen an der ja recht teuren Holzkohle gespart werden, will man nicht Gefahr laufen, daß während des Gießens wieder eine Aufnahme von Sauerstoff erfolgt; ist dies trotzdem eingetreten, so muß mit Gießen abgebrochen und nochmals gepolt werden. Ferner ist es wichtig, daß das Gießen (wie das Polen) bei einer möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Kupfers liegenden Temperatur erfolgt, da mit steigender Temperatur die Menge der aufgenommenen Gase zunimmt (vgl. das oben S. 307 über die Größe der Öfen Gesagte). Ferner soll das Gießen möglichst rasch erfolgen, vor allem dann, wenn der Ofen eine Rost- oder Halbgasfeuerung besitzt, schon um ein Nachsetzen von Brennstoff oder gar eine Reinigung des Rostes während dieser Periode zu vermeiden. Handelt es sich um das Gießen von Kupfer, das ausgewalzt werden soll, so ist ferner auf eine vollkommen glatte Oberfläche und auf ein vollkommen homogenes, feinkristallines Gefüge der erzeugten Blöcke zu achten. Abgesehen von den auf Überpolen und zu langsames Entleeren des Ofens zurückzuführenden Gaseinschlüssen können solche infolge Mitreißens von Luft durch den Gießstrahl und durch Freiwerden von Gasen aus der Oberfläche der Form oder der die Form auskleidenden Masse entstehen. Vollkommen vermeiden lassen sie sich nicht, weshalb darauf zu achten ist, daß die Gase bis zum Schluß entweichen können, d. h. die Oberfläche des Blockes darf nicht erstarren, solange noch Gase darin enthalten sind; wo dies nicht verhindert werden kann, gieße man mit „verlorenem Kopf", der den sich bildenden Lunker aufnimmt und vor Weiterverarbeitung des Gußstückes entfernt wird. Aus dem Gesagten ergibt sich die Wichtigkeit der Gestalt der Gießform; je größer die der Luft ausgesetzte freie Fläche des erzeugten Blockes ist, um so rascher wird diese erstarren und ein Austreten von Gasen verhindern (Schwierigkeit des Gießens großer Gußplatten). Aber auch das Material, aus dem die Form besteht, spielt eine große Rolle. Ganz prinzipiell benutzt man dazu Kupfer, da sich herausgestellt hat, daß dann in Berührung mit flüssigem Kupfer keine Gase frei werden, was z. B. bei Gußeisen kaum zu vermeiden ist. (Der Grund für diesen Unterschied ist noch nicht einwandfrei festgestellt, auch gibt es Fachleute, welche behaupten, man könne durch Verwendung eines geeigneten Auskleidungsmaterials diese Wirkung des Gußeisens kompensieren.) Die Verwendung von Kupferformen hat zwar den großen Nachteil, daß stets ein verhältnismäßig großer Stock fertigen Kupfers festgelegt ist, dagegen außer den genannten noch die Vorteile, daß sie bei Unbrauchbarwerden ohne weiteres in den Ofen zurückwandern und im Betrieb selbst hergestellt werden können. Daß es notwendig ist, die Formen zur leichteren Entfernung des Blockes innen mit einem Material zu überziehen, das selbst in der Hitze und in Berührung mit geschmolzenem Kupfer keine Gase entwickelt, ist selbstverständlich; dieser Überzug kann außerordentlich dünn sein und besteht aus feinst gemahlener und geschlämmter, gut gebrannter Knochenasche oder Magnesia usta, auch vollständig ausgebrannte Braunkohlenasche wird verwandt. Die Ausmahlung geht so weit, daß 75% ein 200-Maschen-Sieb (0,1 mm)

passieren. Beim Anodengießen genügt Lehm. Es ist ferner ohne weiteres klar, daß die Formen vor Verwendung gut ausgetrocknet sein müssen, um eine Dampfentwicklung zu vermeiden; dagegen herrscht noch über deren beste Temperatur Meinungsverschiedenheit. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß die Temperatur der Formen vor allem auf das Kristallgefüge des Gußstückes Einfluß hat. Ist sie sehr hoch, so findet die Abkühlung langsam statt, und es entstehen große, senkrecht zur Oberfläche orientierte Kristallindividuen von geringem Adhäsionsvermögen untereinander, die besonders zu den gefürchteten Kantenbrüchen beim Walzen Veranlassung geben; ist die Temperatur der Form jedoch so niedrig, daß ein Abschrecken des eingegossenen Metalles stattfindet, so wird jegliches Entweichen von Gasen in den zuerst erstarrenden Randzonen verhindert und diese dadurch porös und unbrauchbar. Auch in diesem Zusammenhange spielt das Material der Formen eine gewisse Rolle, da solche aus Kupfer infolge ihres besseren Wärmeleitvermögens gegenüber Gußeisen eine raschere Abkühlung ohne Abschrecken und damit die Ausbildung eines feinkristallinen Gefüges von großer Festigkeit ermöglichen; ferner vermeiden sie aus demselben Grunde örtliche Überhitzungen bzw. ungleichmäßige Abkühlung und Erstarrung. Eine zu rasche Abkühlung kann auch dadurch verhindert werden, daß man die Wandstärke entsprechend vergrößert oder, für Blöcke von geringerem Querschnitt, mehrere Formen zu einem Stück vereinigt.

Außer Form, Material, Wandstärke, Temperatur und Überzug der Formen ist noch die Art des Gießens von Wichtigkeit. Am wenigsten wird hierbei Luft mitgerissen, wenn das flüssige Metall ruhig und ohne zu spritzen in die Formen fließt; dies läßt sich beim Gießen von Blöckchen und wire bars am besten mit dem Löffel (von Hand) oder mit der Gießmaschine (s. später) erreichen. Schwieriger gestaltet sich das Gießen großer Walzplatten oder in stehende Kokillen, vor allem, wenn es mittels des Gießkübels erfolgt; dieser muß daher eine sehr genau arbeitende Dreheinrichtung mit Zahnradübersetzung besitzen, um die Strahlstärke gut regulieren zu können; auch das Gießen mit steigendem Guß ist üblich, hat jedoch den Nachteil, daß die Oberfläche zuerst erstarrt und bei kaltem Kupfer das Entweichen von Gasen hindert; auch wirkt der Eingußtrichter leicht als Düse, die Luft mitreißt. Man wird daher hierbei zweckmäßig ein etwas heißeres Kupfer verwenden, solche Güsse etwa zu Beginn des Vergießens eines Ofeninhaltes ausführen. Stets soll man vermeiden, gegen die Seitenwände der Form zu gießen, um die Bildung einer vorzeitig erstarrten Haut zu verhindern. Um die Formen zu schonen, muß ferner, vor allem bei solchen mit großer Grundfläche (z. B. Anodenformen), die Eingußstelle häufig wechseln, da hier neben der thermischen auch eine mechanische Beanspruchung erfolgt, die rasch zur Bildung von Vertiefungen und Löchern führt. Schließlich kann auch einseitige Abkühlung, etwa durch starken seitlichen Luftzug, zu Fehlgüssen führen, desgleichen eine Erschütterung der Form.

Man sieht, daß es eine Unsumme von Faktoren ist, die beachtet werden müssen, und daß es mit zu den schwierigsten Aufgaben des Hüttenmannes gehört, ein einwandfreies Produkt zu liefern, ein Ziel, das oft erst nach jahrelanger Übung und Erfahrung und nach reichlich viel Lehrgeld erreicht wird;

häufig ruht daher die Überwachung des Gießens (neben der des Fertigmachens) in der Hand eines alten, bewährten Meisters, der seine Erfahrungen ängstlich geheimhält und meist restlos versagt, wenn eine Änderung der Arbeitsweise verlangt wird.

Die Ausführung des Gießens erfolgt bei kleinen und kleinsten Öfen häufig noch von Hand mittels schmiedeeiserner Gießlöffel, die zur Erhöhung der Haltbarkeit sorgfältig mit einem Gemisch von Lehm und Ton überzogen und, vor Beginn der Arbeit in großer Anzahl hergerichtet, an dem heißen Ofen vorsichtig getrocknet werden. Man erzielt dabei am leichtesten einwandfreie Güsse, doch sind die Kosten für Löhne bei der großen Anzahl der, vor allem zum Gießen großer Platten, erforderlichen Leute sehr hoch; dabei muß natürlich Löffel auf Löffel in schnellstem Tempo entleert werden, um bis zum Schluß eine offene Oberfläche zu gewährleisten. Wesentlich rascher und billiger erfolgt das Gießen mit dem Kübel. Ein solcher besteht aus Eisenblech und wird innen dick mit Lehm und Schamotte ausgekleidet, vor Gebrauch gut getrocknet und angeheizt. In kleinen Betrieben wird er von zwei Leuten getragen; meist hängt er jedoch an einem Laufkran und kann entsprechend größer gewählt werden; er besitzt dann eine seitliche Kippvorrichtung in Gestalt eines Rades mit Zahnradübertragung auf die Tragzapfen des Kübels. Während des Gießens sind auf der Oberfläche des Kübelinhaltes schwimmende Fremdkörper (Schlacke und meist absichtlich zugesetzte Holzkohle) mit einem Eisen sorgfältig zurückzuhalten, so daß sie nicht in die Form gelangen.

Die schwere und heiße Arbeit des Gießens von Hand oder mittels Kübels hat schon lange zu Bestrebungen geführt, das Gießen maschinell auszuführen; zur Notwendigkeit wurde dies bei Einführung der großen Öfen, bei deren Entleerung oft mehrere hundert Tonnen innerhalb weniger Stunden bewältigt werden müssen. Gleichzeitig mußte die bisherige, bei kleinen Öfen heute noch übliche Art der Entleerung des Ofens grundsätzlich geändert werden. Diese besteht darin, daß das fertige Metall mittels eines an einer Kette aufgehängten schweren schmiedeeisernen Löffels von Hand ausgeschöpft wird; der Aufhängepunkt ist derart gewählt, daß der gefüllte Löffel ungefähr gerade in der Wage hängt. Die Arbeit ist besonders schwer und anstrengend und erfordert einen sehr geschulten Mann, da bei unachtsamer Arbeit viel Kupfer verspritzt und dessen Rückoxydation erfolgt; auch der Verbrauch an Löffeln, die ebenfalls einen Schutzüberzug aus Ton und Lehm erhalten, ist sehr groß. Man läßt daher heute, wo irgend möglich, das Kupfer über eine offene Brust ablaufen, deren Konstruktion Fig. 130 zeigt; sie muß natürlich ganz besonders sorgfältig ausgeführt sein, da sie den hohen Flüssigkeitsdruck des Bades auszuhalten hat; dafür gestattet sie bei geringer Aufsicht ein ruhiges Überlaufen des Metalles entweder direkt in den Gießkübel oder in einen kleinen stationären, kippbaren Zwischenkübel, von dem aus es durch eine oder mehrere Überlaufrinnen in die Formen weitergeleitet oder der Strahl beliebig unterbrochen werden kann.

Die Gießmaschinen bestehen in einer Einrichtung, welche es ermöglicht, die Formen unter dem aus dem Ofen bzw. Zwischenkübel ausfließenden Metallstrahl vorbeizuführen. Bei der primitivsten Ausführung wird ein die Formen

tragender Plateauwagen von Hand bewegt; daraus entwickelte sich der maschinell betriebene Bandapparat, bei dem die Plattform des Wagens durch ein eisernes Band ohne Ende ersetzt ist, das sich bei einer anderen Ausführungsform nicht mehr parallel zum Ofen, sondern in der Richtung des austretenden Strahles bewegt und am anderen Ende die Gußstücke automatisch austrägt. Daneben entstand die Tischmaschine (z. B. System Walker), ein

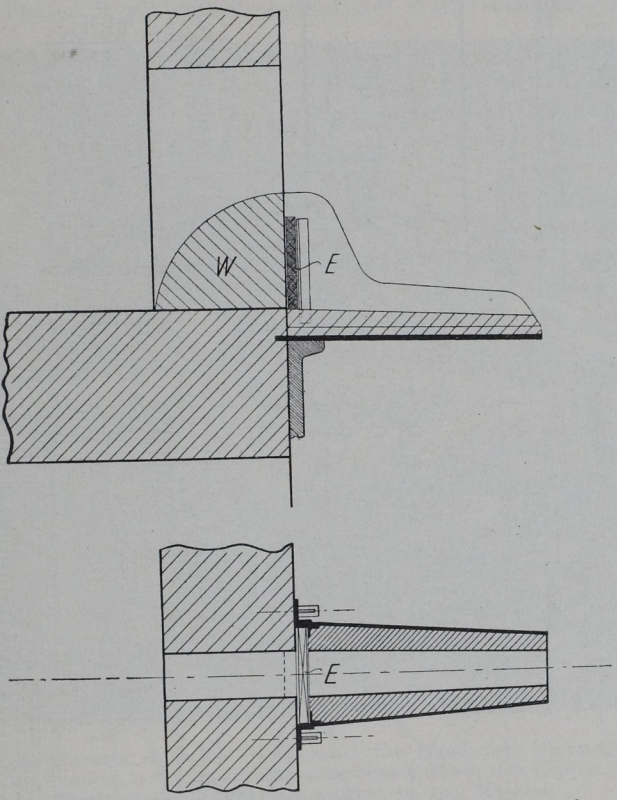


Fig. 130. Skizze eines Raffinierofenstiches mit offener Brust. Der aufgestampfte Wall *W* wird durch die Vierkanteisen *E* vor dem Durchbrechen des flüssigen Bades bewahrt.

um einen Mittelzapfen drehbarer runder Tisch, an dessen Peripherie die Formen angebracht sind; auch hier besitzen die modernsten Konstruktionen Vorrichtungen für automatischen Austrag in ein Wasserbassin, aus dem die fertigen Stücke z. B. durch ein sehr kräftig gebautes Paternosterwerk oder Band ohne Ende heraustransportiert und direkt auf Wagen verladen werden. Der Bedarf an Arbeitskräften kann so auf ein Minimum reduziert werden bei raschester Entleerung des Ofens (Fig. 131). Bevor die zum Zwecke der Entleerung meist umgekippten, von selbst in die Ausgangsstellung zurückkehrenden Formen

wieder gefüllt werden, müssen sie durch aufgespritztes Wasser gekühlt und von neuem mit Überzug versehen werden; zweckmäßig benutzt man dazu eine dünne Aufschlämmung des Überzugsmittels in Wasser, die mittels Düse dagegengespritzt wird, wobei das Wasser verdampft und gleichzeitig zur Kühlung dient.

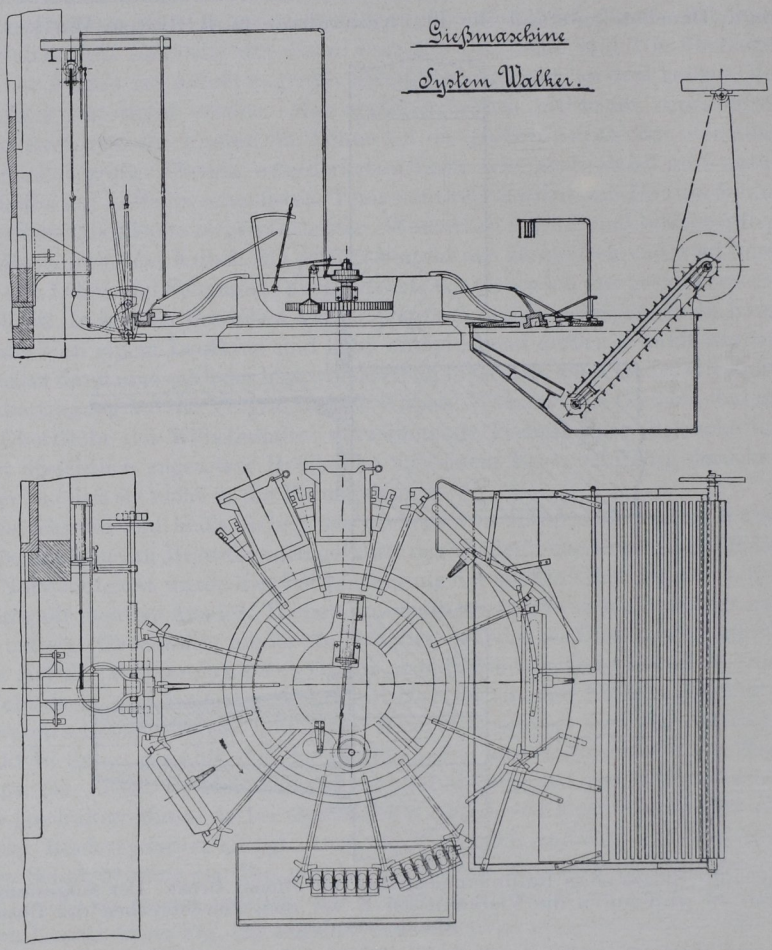


Fig. 131a. Walkersche Gießmaschine. (Aus Borchers, Kupfer.) Das links aus dem Ofen auslaufende Kupfer fließt durch einen Zwischenkübel in die an der Peripherie des Gießtisches befestigten Formen, wird aus diesen automatisch in die rechts befindliche Wassergrube entleert und dem Elevator zugeführt, welcher die fertigen Gußstücke in Transportwagen austrägt.

Beim Gießen mittels Kübels oder von Hand sind die Formen stationär; ihre Entleerung erfolgt dann bei Anoden mittels Laufkranes, bei Walzplatten und -zylindern durch Abheben der Kokille und bei Blöcken (wire bars und Blöckchen) durch Umkippen der Form.

Um das fertige Produkt von dem bedeckenden Glühspan (CuO) zu befreien, der ihm ein schwarzes, unansehnliches Aussehen verleiht und bei der Weiterverarbeitung stört, muß es in noch heißem Zustande in kaltem Wasser „abgeplötzt" werden, wodurch es die reine Kupferfarbe erhält; dies geschieht bei kippbar angeordneten Formen durch Entleeren in darunterstehende eiserne Kästen mit ständigem Wasserzu- und -ablauf, in allen übrigen Fällen taucht der Kran die Platten in ein seitlich angeordnetes Wasserbassin ein. Diese

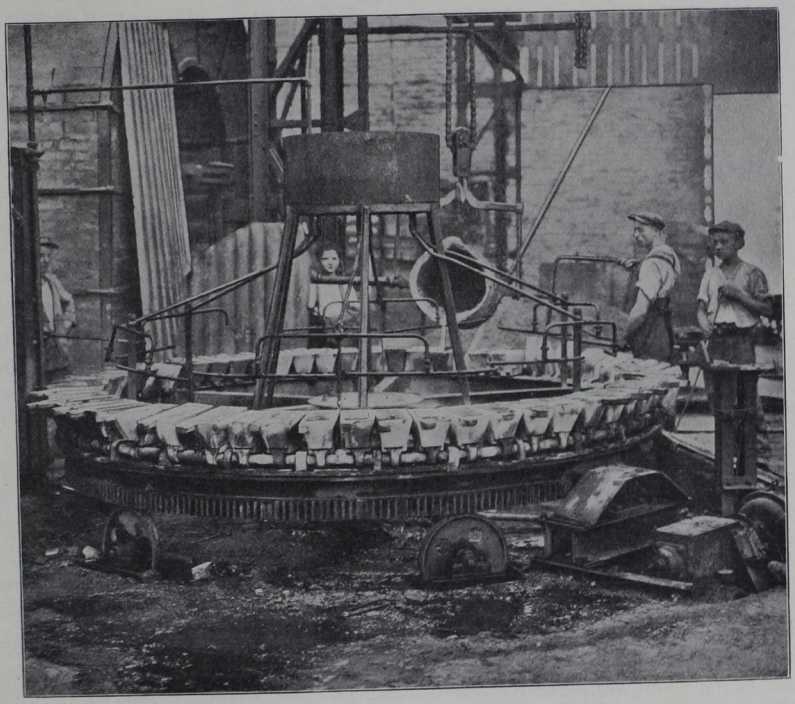


Fig. 131b. Ansicht eines einfachen Gießtisches für Blöckchen (Bauart Humboldt). Über den Formen befinden sich Brausen zum Kühlen, das Kippen (rechts hinten) erfolgt von Hand, das Gießen mittels Kranes.

Behandlung unterbleibt nur bei großen Gußplatten, die noch auf der Ober- und Unterfläche einer besonderen Behandlung unterworfen werden.

Die Chargendauer beträgt bei der Herstellung von Raffinad in den meisten, vor allem kleineren Betrieben 24 Stunden, so daß stets zur selben Zeit, durch dieselben Leute und denselben Meister fertiggemacht und gegossen wird; etwaige Überschreitungen dieser Zeit können am Sonntag, an dem dann die Arbeit ruht, ausgeglichen werden. Man erreicht dadurch, daß nicht für jede Schicht ein erfahrener Gießmeister und eingearbeitete Mannschaft nötig ist; in großen Betrieben, in denen auch meist am Sonntag durchgearbeitet wird, kann hierauf allerdings keine Rücksicht genommen werden; es muß dann in jeder Schicht ein tüchtiger Raffiniermeister und angelerntes Personal vorhanden

sein; oft gelingt es dann auch, die Chargenzeit unter 24 Stunden herabzudrücken, auch bei sehr großen Öfen, zumal wenn mit Gießmaschine gegossen wird; bei Verarbeitung unreinen Schwarzkupfers auf saurem Herd sucht man die Gangzeit im Interesse der Haltbarkeit des Herdes ebenfalls auf höchstens 24 Stunden zu beschränken und legt nach diesem Gesichtspunkt die Größe des Ofens fest.

Beispiel: Herstellung von wire bars aus Elektrolyt- und Altkupfer in einem rheinischen Werke. Einsatz: 12 bis 15t. Dauer für:

Einsetzen	4 Stunden
Nachsetzen	1 „
Einschmelzen	5 „
Oxydieren	2 „
Polen	2 „
Gießen	4 bis 5 „
Rostreinigen usw.	1 „ 2 „
Anfahren der nächsten Beschickung, Reparieren des Herdes usw.	3 „ 5 „

Gießen von Hand durch 8 Gießer; außerdem in dieser Schicht erforderlich: 3 Hilfsleute und 1 Heizer, in den übrigen beiden Schichten je 4 Ofenleute, 1 Heizer, 1 Helfer. Arbeitszeit der verschiedenen Leute verschieden: Gießer z. B. von 8 Uhr vorm. bis 4 Uhr nachm., Ablösung der übrigen 6 Uhr vorm. und 4 Uhr nachm.

Bei der Herstellung von Anodenkupfer, wobei es auf vollkommene Reinheit nicht ankommt und die Menge an Verunreinigungen im Ausgangsmaterial häufig sehr wechselnd ist, läßt sich der 24-Stunden-Turnus natürlich nicht innehalten.

Die allgemeine Anordnung einer Anlage zur Raffination im Schmelzfluß ergibt sich aus dem Gesagten ziemlich von selbst. Die Lage zu den übrigen Betrieben ist so zu wählen, daß möglichst wenig Transporte und Zwischenlagerungen entstehen; die Öfen zur Raffination des Konverterkupfers sollen also in nächster Nähe der Konverteranlage stehen, wenn möglich so, daß das Rohkupfer direkt flüssig einlaufen kann; die Öfen zum Umschmelzen von Anodenresten oder zur Verarbeitung von Elektrolytkupfer finden ihren Platz in nächster Nähe der Elektrolyse. Vor und zwischen den Öfen muß reichlich Platz für den Antransport, das Beschicken, Polen und vor allem für das Gießen, die Aufstellung von Gießmaschinen usw. vorgesehen sein; als zweckmäßig hat sich auch die Anordnung nach Art der Siemens-MartinÖfen erwiesen, so daß das Beschicken Polen und Schlackeziehen auf der einen Längsseite des Ofens, das Ablassen und Gießen auf der anderen und das Heizen von beiden Schmalseiten aus erfolgt. Alle Stellen des Innenraumes des Gebäudes müssen durch Laufkräne bestrichen werden, die so kräftig gebaut sind, daß sie alle in Betracht kommenden Lasten noch leicht und ohne Überlastung zu heben vermögen.

Alle maschinellen Teile, so besonders die Kompressoren, sind mit Rücksicht auf die Staubentwicklung in besonderen Anbauten unterzubringen.

Die Erzeugnisse.

1. Kupfer.

Anodenkupfer wird meist nur auf 98 bis 99% raffiniert und enthält neben Bi und Edelmetallen fast stets noch As und Sb in nicht unerheblichen Mengen, ferner Cu_2O; der As- und Sb-Gehalt soll 0,3%[1]) bzw. 0,1% nicht übersteigen. Das fertige Produkt wird in flache Platten von $2^1/_2$ bis 5 cm Stärke gegossen, mit seitlichen Ansätzen, den „Ohren", an denen die Anoden in die Bäder eingehängt werden und die außerdem zur Stromzuführung dienen. Größe, Form und Gewicht sind je nach der Größe der Bäder und dem angewandten Elektrolysensystem verschieden, doch ist es für eine geregelte und wirtschaftliche Durchführung der Elektrolyse von größter Bedeutung, daß die einzelnen Platten unter sich, besonders bezüglich der Dicke, vollkommen gleich sind, da nur dann deren gleichzeitige Auflösung und so ein Minimum an Anodenresten gewährleistet ist; ferner ist eine glatte Oberfläche wichtig, um die Platten mit geringen Zwischenräumen einhängen zu können und Kurzschlüsse zu vermeiden. Es ist daher für glatte Formen ohne starke Sprünge und Anfressungen zu sorgen, vor dem Einhängen sind starke Unebenheiten auf der Oberfläche der Anoden und Gräte an den Rändern zu entfernen, z. B. mittels durch Preßluft betriebener Meißel.

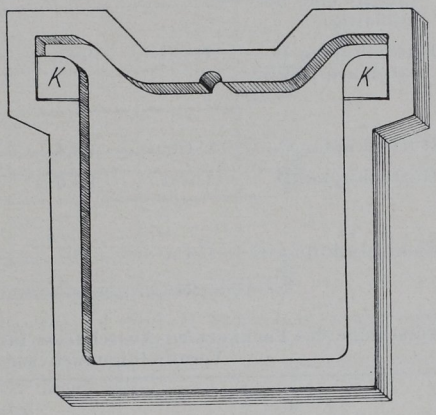


Fig. 132. Anodenform zum Gießen der in Fig. 145 dargestellten Anoden. Nach dem Erstarren der Ohren werden die Knaggen *K* mittels eingegossener Ösen entfernt; die Aussparung am oberen Rande dient zum Herausheben der Platte.

Gegossen werden die Anoden mit Kübel oder Maschine in flache, offene, horizontal gelagerte Formen, die in Deutschland meist aus dem besonders haltbaren siliciumhaltigen Grauguß bestehen; besser und in den Vereinigten Staaten häufiger angewandt sind solche aus Kupfer, die jedoch nur dort den eisernen vorzuziehen sind, wo eine Einrichtung zum Gießen derselben im eigenen Betrieb besteht, zumal da Poren in den gegossenen Platten hier nicht schaden. Weil bei der verschiedenen Kontraktion von eiserner Form und kupferner Platte und infolge der geringen Zähigkeit des Anodenkupfers die Ohren besonders leicht abreißen, bedient man sich eingesetzter „Knaggen" (Fig. 132),

[1]) Die Frage des zulässigen As-Gehaltes ist zwar mehr wirtschaftlicher als technischer Natur, da man auch aus Anoden mit 1,5% As noch gutes Elektrolytkupfer gewinnen kann und es also zunächst darauf ankommt, ob es billiger ist, das As schon beim Raffinieren oder erst bei der Laugenreinigung zu entfernen; da indessen die Größe der Laugenreinigungsanlagen in einer sehr engen Beziehung zu der Menge der zu entfernenden Verunreinigungen steht und diese Anlagen meist für einen Durchschnittsgehalt von 0,3% As berechnet sind, empfiehlt es sich, diesen nicht zu überschreiten.

welche sofort nach Erstarren des Gusses herausgenommen werden, so daß dieser sich ohne Schaden zusammenziehen kann.

An Handelskupfer unterscheidet man außer Elektrolytkupfer und wire bars (deren Eigenschaften denen des Elektrolytkupfers gleich sein sollen) vier verschiedene Sorten (vgl. Normenblatt), die je nach der Art der Weiterverarbeitung in verschiedenen Formen in den Handel kommen; die zulässige Menge

Normenblatt für Handelskupfer.

Benennung	Kurzzeichen	Cu mindestens %	Verwendungsbeispiele
Hüttenkupfer A (arsen- und nikkelhaltig)	A-Cu	99,0	Feuerbüchsen und Stehbolzen
Hüttenkupfer B (arsenarm)	B-Cu	99,0	Legierungen für Gußerzeugnisse sowie Legierungen mit weniger als 60% Kupfergehalt für Walz-, Preß- und Schmiedeerzeugnisse
Hüttenkupfer C	C-Cu	99,4	Kupferrohre und Kupferbleche
Hüttenkupfer D	D-Cu	99,6	Legierungen mit mehr als 60% Kupfergehalt für Walz, Preß- und Schmiedeerzeugnisse
Elektrolytkupfer E	E-Cu	[1])	Elektrische Leitungen, hochwertige Legierungen

Vorschläge des Fachnormen-Ausschusses für Nichteisen-Metalle für die zulässigen Verunreinigungen von Handelskupfer.

Benennung	Kurzzeichen	Mind.-Gehalt Cu %	Zulässige Verunreinigungen in %										
			O	S	Pb	Sn	Fe	Ni	As	Sb	Bi	Se	Te
Hüttenkupfer A	A-Cu	99,0	0,15	0,01	[2])	[2])	0,03	[2])	[2])	0,01	0,006	0,001	0,001
Hüttenkupfer B	B-Cu	99,0	0,20	0,01	[2])	0,20	0,10	[2])	0,05	0,01	0,006	0,001	0,001
Hüttenkupfer C	C-Cu	99,4	0,10	0,01	[2])	[2])	0,03	zus. 0,50		0,01	0,006	0,001	0,001
Hüttenkupfer D	D-Cu	99,6	0,08	0,005	0,05	0,01	0,02	0,20	0,02	0,005	0,001	0,001	0,001

an den einzelnen Verunreinigungen ist zwar noch nicht definitiv festgelegt, entspricht aber ungefähr der dem Normenblatt angefügten Übersicht. Dabei ist interessant, daß As, welches das Leitungskupfer schon in den geringsten Mengen

[1]) Für die Beurteilung des Elektrolytkupfers für elektrische Leitungen ist lediglich die elektrische Leitfähigkeit maßgebend. Eine sachgemäß entnommene, bei etwa 600° C geglühte Elektrolytkupfer-Drahtprobe darf für 1 km Länge und 1 mm² Querschnitt bei 20° C keinen höhern Widerstand haben als 17,84 Ohm. Im übrigen gelten die Kupfernormen in dem Vorschriftenbuch des VDE, 12. Auflage 1925, Abschnitt 12.
Lieferart: in Blöcken, Barren, Kathoden usw.

[2]) Gilt nicht als Verunreinigung.

vollkommen unbrauchbar machen kann, im A-Cu direkt erwünscht ist, da es sich hier um ein Material handelt, das auch in der Hitze seine mechanische Festigkeit bewahren soll; man stellt daher solches Kupfer aus As-haltigem Rohmaterial, z. B. Zementkupfer, her, da man dann ganz außerordentlich an Raffinierkosten spart.

Blöckchen (engl. ingots, ingot bars), die zu Gießerei- bzw. Legierungszwecken benutzt werden, gießt man von Hand oder mit Maschine, seltener mit

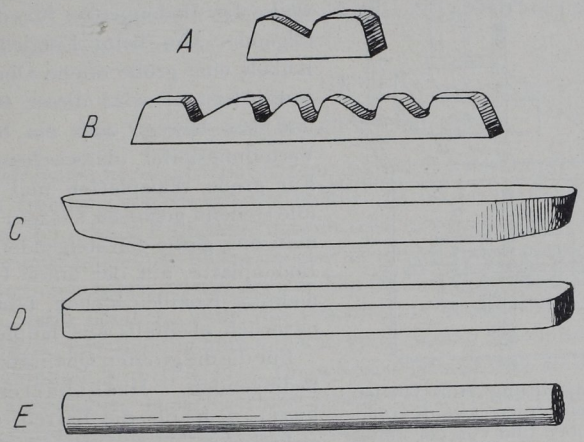


Fig. 133. Handelsübliches Raffinad-Kupfer. *A* und *B* Blöckchen (engl. ingot und ingot bar); *C* Drahtbarren (wire bar); *D* Vierkant-Kupfer (slab); *E* Rundkupfer (billet). Quadratische und runde Walzplatten (square cake und round cake) sind nicht abgebildet.

Kübel in unterteilte Formen (z. B. Fig. 133a, b), so daß sie bei Gebrauch leicht in kleinere Stücke zerschlagen werden können. Die Formen sind fast stets aus Kupfer und besitzen meist am Boden einen unsymmetrisch angeordneten An-

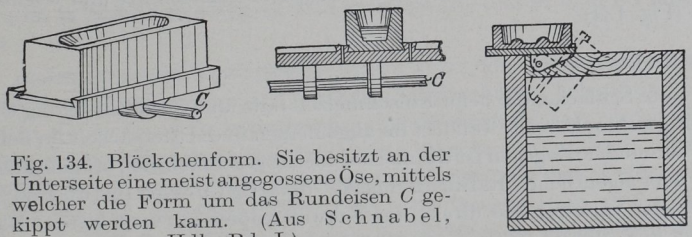


Fig. 134. Blöckchenform. Sie besitzt an der Unterseite eine meist angegossene Öse, mittels welcher die Form um das Rundeisen *C* gekippt werden kann. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

satz mit Öffnung für einen Stift, um den sie beim Kippen herumschwingen (Fig. 134). Ihre Anfertigung ist sehr einfach und erfolgt durch Hineinpressen einer Patrize in die mit flüssigem Kupfer gefüllte Matrize (Fig. 135).

Walzplatten (square cakes) gießt man meist mit Kübel oder von Hand, wegen des oft sehr großen Gewichtes kaum je mit der Maschine, in oben und unten offene, auf einer Grundplatte stehende sog. Kokillen. Kleine Formen bestehen aus Gußeisen und sind konisch, in einem Stück hergestellt, große

Kokillen aus einem auseinandernehmbaren gußeisernen Rahmen. Zur Erzielung einer glatten, porenfreien Unterfläche muß stets, falls die Bodenplatte nicht bereits aus Kupfer besteht, zunächst eine solche gegossen werden, auf die nach ihrer Erstarrung erst der eigentliche Guß erfolgt. Für kleine Platten wird auch wohl die Kokille höher gemacht, so daß man darin mehrere Platten übereinander gießen kann; die untere bildet dann jeweils die Bodenplatte für die nächstfolgende. Um beim Eingießen mittels Kübels eine große offene Oberfläche zu gewährleisten, wird dieser ständig hin und her bewegt oder ein beweglicher Verteilungslöffel dazwischengeschaltet. Für große Walzplatten und Zylinder (die stehend gegossen werden) verwendet man hier gerne den steigenden Guß; die Bodenplatte, auf der unter Umständen mehrere Kokillen stehen, besteht dann natürlich ebenfalls aus Kupfer.

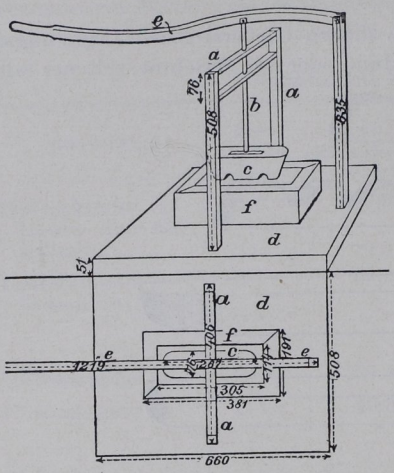


Fig. 135. Vorrichtung zum Gießen von Blöckchenformen aus Kupfer. Ansicht von oben und von der Seite. Die auf der massiven Kupferplatte *d* liegende geteilte Form *f* wird voll Kupfer gegossen und die Patrize *c* mittels des Hebels *e* eingedrückt. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

Für die die größten Qualitätsansprüche bedingenden Drahtbarren (wire bars), d. h. für die Barren, aus denen elektrischer Leitungsdraht hergestellt wird, benutzt man fast stets kupferne, ähnlich wie die für Blöckchen selbst hergestellte Formen, wenigstens soweit es sich um Material handelt, das nicht im eigenen Betrieb weiterverarbeitet wird; das Gießen erfolgt mit der Hand oder der Maschine, selten mittels Kübels. Die Barren sind sehr lang und schmal, an beiden Enden zugespitzt, von verschiedenem Querschnitt und wechselnder Länge (Fig. 133).

2. Schlacke.

Die erste Schlacke, die beim Einschmelzen fällt und verhältnismäßig Cu-arm und gut geschmolzen ist, wandert im allgemeinen in die Steinarbeit im Schacht- oder Flammofen. Dagegen ist die meist schlecht geschmolzene, oft gekrätzartige zweite oder eigentliche „Raffinadschlacke" derartig Cu-reich (bis über 50% Cu), daß es sich verlohnt, sie direkt auf Schwarzkupfer zu verarbeiten. Näheres hierüber s. S. 292.

3. Glühspan, Hammerschlag.

Er wird von Zeit zu Zeit aus den zum Abplötzen des Kupfers dienenden Bassins herausgeholt, getrocknet und dient, da er in der Hauptsache aus reinem CuO besteht, als wertvoller, die Oxydation unterstützender und beschleunigender Zuschlag beim Raffinieren, wobei ein großer Teil des Cu-Inhaltes in das Metall, der Rest in die Schlacke geht.

4. Ofenbruch.

Alte, unbrauchbar gewordene Herde bilden, vor allem wenn sie gestampft waren, infolge der reichlichen Aufnahme von Kupfer große, schwer zu zerkleinernde Stücke, deren Verarbeitung oft großes Kopfzerbrechen verursacht. Meist werden sie durch einen schweren Fallbär zerbrochen, doch darf dies mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Öfen nicht in deren Nähe geschehen; manchmal ist man auch gezwungen, sie zu sprengen oder in mühseliger Weise durchzumeißeln. Die einzelnen großen Brocken mauert man am besten bei der nächsten Gewölbereparatur ein.

Die Verarbeitung kupferreicher Speise.

Da, wie wir früher hörten, bei der Erzeugung von Schwarzkupfer im Schachtofen dessen Trennung von Speise nicht möglich ist, ist das bei der Verarbeitung sehr As- und Sb-reicher Raffinadschlacken oder oxydischer Erze fallende Gemisch im Grunde genommen nichts anderes als ein besonders unreines Schwarzkupfer. Aber auch neben relativ armem Kupferstein entsteht manchmal eine Art Speise, dann nämlich, wenn die Beschickung gleichzeitig bleireich und schwefelarm ist; ihre Bildung muß auf eine Verdrängung des Cu im Stein durch Pb zurückzuführen sein (s. S. 171). Diese Speise ist fast eher als eine Pb—Cu-Legierung aufzufassen, da sie zwar das Aussehen einer feinkörnigen Speise besitzt, aber unter Umständen nur sehr wenig As oder Sb enthält. Die Bildung solchen Materials, das infolge seines hohen Schmelzpunktes besonders im Bleischachtofen mit automatischem Stich zu sehr unangenehmen Störungen führen kann, wird man durch Erhöhung des Schwefelgehaltes der Beschickung vermeiden und bereits gefallene Mengen zusammen mit frischem Schwefelerz verschmelzen, wobei Bleistein oder bleiischer Kupferstein neben einer geringen Menge As- und Sb-reicher Speise entsteht. Den zusammen mit dieser „Speise" erzeugten Stein kann man als Schweflungsmittel in derselben Arbeit nicht benutzen, da er bereits so stark an Blei gesättigt ist, daß er kein Cu mehr aufnimmt.

Die zuerst genannte kupferreiche Speise bzw. das Speise-Schwarzkupfer-Gemisch kann man wie unreines As-reiches Schwarzkupfer behandeln, d. h. im basischen Konverter, falls erforderlich, unter Brennstoffzusatz, verblasen oder im Flammofen raffinieren, eine Arbeit, die man in Deutschland „Spleißen" nennt. Die Arbeit ist natürlich sehr teuer und langwierig und es entstehen dabei große Mengen „Spleißschlacken", die beim Verschmelzen wieder ein sehr unreines Metall liefern. Meist treibt man das Raffinieren nicht bis zu Anodenkupferqualität, sondern man erzeugt ein Rohkupfer mit ca. 97% Cu, das zum Schluß granuliert und in Schwefelsäure gelöst wird, unter Gewinnung eines edelmetallhaltigen Schlammes, der in die Einränkarbeit geht, und eines Cu—Ni-Rohvitriols, der auf seine Komponenten weiterverarbeitet wird.

Über die Behandlung nickelreicher Speisen s. Kap. „Nickel", Bd. II.

Die Kupferverluste bei den trockenen Verfahren.

Solche entstehen wie bei jedem trockenen Prozeß durch Verstäubung und Verzettelung, durch Verschlackung und durch Verdampfung. Nicht zu vermeiden und daher am schwersten wiegen dabei die Verschlackungsverluste; eine verhältnismäßig geringe Rolle spielen die Verdampfungsverluste, während die Größe der durch Verstäubung und Verzettelung entstehenden Verluste in weitestgehendem Maße von der Arbeitsmethode, den Einrichtungen des Werkes, vor allem den Kondensationsanlagen, und von der Einsicht der Arbeiter und der Aufsichtsorgane abhängt. Gerade in dieser Beziehung läßt sich außerordentlich viel Schaden vermeiden, wenn bei der Konstruktion jedes Apparates und bei der Ausführung jeder einzelnen Arbeit auf die Verhinderung der Entstehung von Flugstaub Rücksicht genommen wird, wenn Konstrukteure, Betriebsleitung und Arbeitnehmerschaft bewußt Hand in Hand arbeiten. Da auf die Hilfe der Arbeitnehmer nur dann zu rechnen ist, wenn diesen daraus keine Mehrarbeit erwächst oder wenn sie finanziell daran interessiert sind, so ist das größte Gewicht auf eine gute Gesamtanordnung des Werkes und dessen einzelner Teile (vor allem richtige Wahl der Lagerplätze, Vermeidung unnötiger Zwischenlagerung und langer Transportstrecken) zu legen, auf eine gute Durchkonstruktion der einzelnen Apparate bis ins kleinste Detail und auf möglichst automatische Kontrolle aller Unterorgane, gute Disposition des Betriebsganges unter Vermeidung unnötiger Zwischenprodukte, möglichst restlose Verarbeitung der Zwischenprodukte im laufenden Betrieb usw. zu achten, Gesichtspunkte, die für jedes derartige Unternehmen gelten.

Die Verschlackungsverluste richten sich naturgemäß nach der Menge an absetzbarer Schlacke, die letzten Endes aus 1 t Erz auf dem Wege zum fertigen Handelskupfer bzw. zur Anode entsteht, und nach deren Cu-Gehalt. Die Schlackenmenge hängt natürlich in erster Linie von dem Cu-Gehalt des Erzes ab, daneben aber auch von der Zusammensetzung der Gangart, d. h. von der Menge an unvermeidlichem Zuschlagsmaterial; in dieser Beziehung läßt sich durch richtige Wahl des Schlackentyps und des Arbeitsganges und richtige Gattierung der zur Verfügung stehenden Erze und Zwischenprodukte, zweckmäßige Auswahl der Zuschläge sehr viel tun. Grundsätzlich verwende man als Zuschläge eigene Zwischenprodukte, die ja sowieso verarbeitet werden müssen (also als Eisenzuschlag z. B. Konverterschlacke oder armen Stein); ist man gezwungen, Zuschläge zu kaufen, so wähle man solche mit bezahltem Metallinhalt aus, also fremde Zwischenprodukte (z. B. Cu-haltige Kiesabbrände), in denen der als Zuschlag wirkende Bestandteil nicht oder nur sehr niedrig bezahlt wird, doch nur nach eingehender Kalkulation unter Zugrundelegung des dabei entstehenden Verschlackungsverlustes. Ist man gezwungen, ein inertes Material zu kaufen, so ist es meist ratsam, ein solches zu wählen, welches den wirksamen Bestandteil in hochkonzentrierter Form enthält, auch wenn es verhältnismäßig teuer ist. Über die Wahl des Cu-Gehaltes der abzusetzenden Schlacke wurde bereits oben (S. 220) ausführlich gesprochen; normalerweise geht man nicht über einen solchen von 0,35%. Ein Bild von der relativen Höhe des Verschlackungsverlustes in seiner Abhängigkeit von dem Cu-Gehalt des Erzes

gibt beifolgende Kurve (Fig. 136), die unter Zugrundelegung eines Gehaltes der abgesetzten Schlacke von 0,35% und einer insgesamt erzeugten Schlackenmenge von 120% der Gangart aufgestellt wurde.

Während bezüglich des Verschlackungsverlustes letzten Endes die Gesamtmenge an absetzbarer Schlacke, bezogen auf die durchgesetzte Erzmenge, und

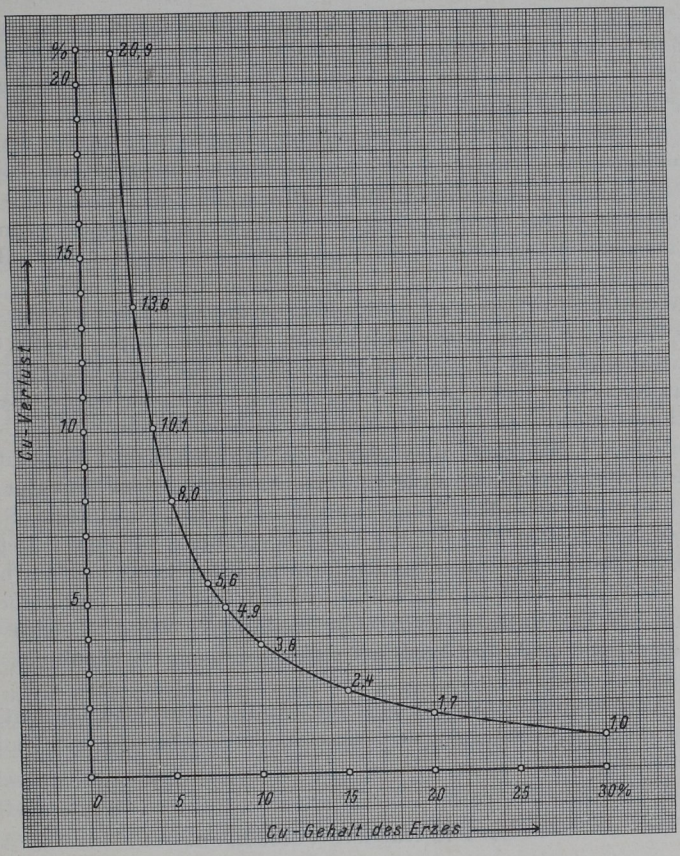


Fig. 136. Die Kurve zeigt die Höhe des Verschlackungsverlustes von Kupfer, bezogen auf das Vorlaufen im Erz bei einem konstanten Kupfergehalt der abgesetzten Schlacke von 0,35% und einer erzeugten Schlackenmenge von 120% der Gangart.

deren Gehalt an verschlacktem Kupfer maßgebend ist, spielen bei den Verstäubungs- und Verdampfungsverlusten die Verhältnisse der einzelnen Betriebe eine wichtige Rolle. Im Vordergrund stehen hierbei die durch Verstäubung in den Öfen entstehenden Abgänge, unter denen die der Röstung, der Erzflammöfen und der Konverter den Hauptanteil bilden, während der Schachtofen bei nicht übermäßig gesteigerter Windgeschwindigkeit in seinem oberen

Teil selbst als Filter dient. Zwar kann ein großer Teil (90% und darüber) der so erzeugten Flugstaubmenge durch gute Niederschlagseinrichtungen wieder aufgefangen werden, doch ist zu bedenken, daß der gewonnene Staub weiterverarbeitet werden muß und infolge seiner feinkörnigen Beschaffenheit selbst wieder starken Verstäubungsverlusten ausgesetzt ist. Hinzu kommen die Staubmengen, welche in den Arbeitsraum austreten und durch die Kondensationseinrichtungen nicht erfaßt werden können. Dabei spielt naturgemäß der Cu-Gehalt dieses Staubes eine große Rolle, d. h. je reicher z. B. das erzeugte Röstgut ist, um so höher ist der absolute Verstäubungsverlust bei gleicher entweichender Staubmenge; der relative Verlust ist also in diesem Falle unabhängig von dem Cu-Gehalt des Erzes und um so niedriger, je größer die Menge an Zuschlägen ist. Andererseits spielt der Zerkleinerungsgrad und das spezifische Gewicht, vor allem der Zuschläge, eine große Rolle, und gerade die in neuerer Zeit mehr und mehr zur Verarbeitung kommenden Flotationsprodukte bilden aus diesem Grunde eine ständige Quelle der Sorge für den Hüttenmann.

Die Menge des verflüchtigten Kupfers ist in erster Linie von der Menge anderer flüchtiger Beschickungsbestandteile, also z. B. As, Sb, Zn, Pb, Cl, abhängig, während reines Cu, auch im Raffinierofen, nur wenig flüchtig ist; vor allem im Konverter und z. B. bei Verarbeitung von Speise oder Cl-haltigem Zementkupfer können so recht erhebliche Verluste auftreten.

Unter diesen Umständen ist es schwer, Zahlenangaben über Verstäubungs- und Verflüchtigungsverluste zu geben, zumal darüber in der Literatur kaum Angaben zu finden sind. Nach Schiffner (Handb. f. Berg- u. Hüttenl., S. 1246) entstehen beim Rösten 3 bis 8% des Vorlaufs an Staub, von dem jedoch mindestens 90% zurückgewonnen werden können; beim Steinschmelzen bis 4% (enth. 1 bis 2% des Kupfervorlaufens), von denen 70 bis 80% (mit guter Kondensation, die allerdings bei Flammöfen meist fehlt, sicher erheblich mehr) wieder gewinnbar sind; und beim Konverterprozeß rd. 1% Staub mit 40 bis 50% Cu.

Alles in allem sollte es möglich sein, unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln einen 0,5% übersteigenden Verlust durch Verstäubung und Verdampfung zu vermeiden.

B. Die nassen Verfahren.

Sie beruhen, soweit es sich um Erze und arme kupferhaltige Zwischenprodukte handelt, in der Überführung des Kupfers in Lösung und dessen nachfolgender Ausfällung in Form von Metall oder einer das Cu in konzentrierter, leicht gewinnbarer Form enthaltenden Verbindung, während die Gangart entweder abgesetzt werden kann oder auf andere noch darin enthaltene wertvolle Metalle weiterzuverarbeiten ist. Daneben kommt noch die Herstellung von Kupfervitriol aus der Lösung, das ebenfalls ein Handelsprodukt bildet, in Betracht. Während die Anwendung der Laugeverfahren auf Erze und arme Zwischenprodukte mit zunehmender Vervollkommnung der Methoden ständig an Bedeutung zunimmt und die wirtschaftliche Verarbeitung vieler Erzvorkommen

und alter Halden ermöglicht, die früher für unmöglich gehalten wurde, tritt deren Anwendung auf reiche, hauptsächlich metallische Zwischenprodukte der Kupferverhüttung, vor allem seit Einführung der elektrolytischen Raffinationsmethode, fast ganz in den Hintergrund; sie hatte früher als Methode der Trennung von Kupfer und Edelmetallen ihre Existenzberechtigung, ist jedoch heute nur noch auf einige Spezialfälle von untergeordneter Bedeutung beschränkt und verschwindet voraussichtlich mit der Zeit vollkommen; oder sie vermag sich nur noch im Zusammenhang mit der Gewinnung von Kupfervitriol zu halten, z. B. bei Verarbeitung von Spleißkupfer auf solchen und edelmetallhaltigen Schlamm, da hierbei in gewissem Sinne auch eine Bezahlung der zur Lösung des Kupfers erforderlichen großen Säuremenge erfolgt. Natürlich gehört strenggenommen auch die elektrolytische Raffination hierher, da ja hierbei ebenfalls eine Lösung des Kupfers dessen Ausfällung vorausgeht, indessen bestehen doch wieder so große Unterschiede zwischen diesem wichtigsten Raffinationsverfahren und den Methoden der Vitriolgewinnung aus met. Kupfer, daß es wohl berechtigt ist, beide in gesonderten Hauptabschnitten zu behandeln. Als solche kommen demnach in Betracht:

I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.
II. Die elektrolytische Kupferraffination.
III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

I. Die Verarbeitung armer Erze und Zwischenprodukte.

Sie zerfällt sinngemäß wieder in die beiden Unterabschnitte:

A. Die Herstellung der Kupferlaugen (d. h. die Überführung des Kupfers in Lösung.

B. Die Ausfällung des Kupfers aus der Lösung.

Beide Arbeiten erfordern eine genaue Kenntnis der dabei vor sich gehenden chemischen Reaktionen, wie ja überhaupt gerade dieser Teil der Metallurgie des Kupfers in der Hauptsache chemisch-technologischen Charakter besitzt und auch bezüglich vieler Methoden und Apparate unmerklich zur eigentlichen chemischen Technologie überführt. Das ist wohl mit ein Grund, weshalb er von den Hüttenleuten der alten Schule zum Teil ganz abgelehnt, zum Teil mit großem Mißtrauen betrachtet wurde und manchmal sogar heute noch wird.

A. Die Herstellung der Kupferlaugen.

DIE CHEMISCHEN GRUNDLAGEN.

1. Kupfer.

Fast nur in Sauerstoff abgebenden Lösungsmitteln, in anderen in Anwesenheit von solchem löslich; außerdem in Alkalicyaniden:

In Salpetersäure leicht löslich nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

und

$$Cu + 3\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O.$$

Daneben entsteht, je nach der Konzentration der Säure, N_2O_4; infolge der Giftigkeit und schweren Rückgewinnbarkeit der Stickoxyde, die auch beim Ausfällen des Kupfers, vor allem durch Elektrolyse, auftreten, nur sehr selten angewandt.

In konz. Schwefelsäure entsteht wasserlösliches $CuSO_4$:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O,$$

daneben bildet sich ein braunes Gemisch von Cu_2S und CuS.

In verdünnter Schwefelsäure nur in Anwesenheit von O_2 löslich:

$$2\,Cu + 2\,H_2SO_4 + O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,H_2O.$$

Gasförmige HCl wirkt in reinem Zustande nur in Gegenwart von O_2, desgleichen konz. und verd. HCl-Lösung unter Bildung von wasserlöslichem $CuCl_2$:

$$2\,Cu + 4\,HCl + O_2 = 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O.$$

Schwefeldioxyd löst nur in Anwesenheit von O_2 und $CuSO_4$-Lösung bei 100° nach der Gleichung:

$$Cu + SO_2 + O_2 = CuSO_4$$

(Möglichkeit der Herstellung von Vitriol ohne H_2SO_4).

$Fe_2(SO_4)_3$ löst in saurer Lösung fein verteiltes Cu ziemlich leicht, desgleichen $FeCl_3$ und $CuCl_2$:

$$\begin{aligned} Cu + Fe_2(SO_4)_3 &= CuSO_4 + 2\,FeSO_4; \\ Cu + FeCl_3 &= CuCl + FeCl_2; \\ Cu + CuCl_2 &= 2\,CuCl. \end{aligned}$$

Hieraus erklärt sich die Schädlichkeit des bei der Laugung häufig entstehenden Ferrisulfats bei der elektrolytischen Ausfällung. CuCl ist im Überschuß des Lösungsmittels löslich.

Alkalicyanidlösungen besitzen starkes Lösungsvermögen, wobei, vor allem wenn sie in konzentrierter Form angewandt werden, stürmisch H_2 entweicht; das erzeugte Doppelcyanid ist in Wasser löslich:

$$2\,Cu + 6\,KCN + 2\,H_2O = 2\,(2\,KCN \cdot CuCN) + 2\,KOH + H_2.$$

Ammonhydroxyd löst ebenfalls bei Luftzutritt oder in Gegenwart eines Oxydationsmittels, desgleichen Ammoniumcarbonat und -sulfat. Als Oxydationsmittel dient z. B. das durch Einleiten von Luft in Cupro-Ammoniumcarbonat enthaltende Laugen erzeugte Cupri-Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen der Lösungen entweicht NH_3 unter Ausfällung von $Cu(OH)_2$, das leicht weiter in CuO übergeht.

Andere Lösungsmittel kommen hier nicht in Betracht.

2. Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

a) CuS, Kupfersulfid (Covellin, Kupferindig). Entsteht bei der Fällung von Kupferlaugen durch H_2S und verwittert noch leichter als andere Sulfide an feuchter Luft, vor allem in warmen Gegenden, zu $CuSO_4$.

In Säuren (außer HNO_3), Alkalihydroxyd und NH_4OH unlöslich. Löslich in Ferrisalz- und Alkalicyanidlösungen (in letzteren langsam unter Bildung von Komplexsalzen):

$$\begin{aligned} CuS + Fe_2(SO_4)_3 &= CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S; \\ CuS + 2\,FeCl_3 &= CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + S. \end{aligned}$$

Durch gasförmiges Chlor nur langsam und in der Hitze, jedoch leichter als Cu_2S, angegriffen.

b) Cu_2S, Kupfersulfür (Kupferglanz). In konzentrierten heißen Säuren schwer löslich, in verdünnten sehr wenig, unlöslich in NH_4OH. In Ferri- und Cuprisalzlösungen löslich:

$$Cu_2S + 4\,FeCl_3 = 2\,CuCl_2 + 4\,FeCl_2 + S,$$

und, da das gebildete $CuCl_2$ selbst wieder als Lösungsmittel für Cu_2S auftritt:

$$Cu_2S + 2\,FeCl_3 = 2\,CuCl + 2\,FeCl_2 + S;$$

ferner: $Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S;$

$$Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + S;$$

das erzeugte CuCl ist in überschüssiger Chloridlösung löslich. Da $Fe_2(SO_4)_3$ sich besonders in warmen Gegenden in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aus Pyrit leicht bildet, spielt die Löslichkeit der Cu-Sulfide in dessen Lösung eine große Rolle (s. Haufenlaugung).

Durch gasförmiges Chlor nur in der Rotglut und auch dann sehr schwer (im Gegensatz zu allen Oxydverbindungen) chloriert.

c) Kupfer-Eisen-Sulfide, $CuFeS_2$ (Chalkopyrit, Kupferkies) und Cu_3FeS_3 (Bornit, Buntkupferkies). Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, also auch in Ferrisalzlösungen, so gut wie unlöslich, wodurch sie sich wesentlich von den vorigen Sulfiden unterscheiden[1]).

Durch gasförmiges Chlor langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr zersetzt:

$$2\,CuFeS_2 + 7\,Cl_2 = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_3 + 2\,S_2Cl_2;$$

wichtig für Chlorierungsprozesse!

Über das Verhalten der Cu—S- und Cu—Fe—S-Verbindungen bei der sulfatisierenden Röstung s. S. 169 und 170.

3. Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Sie sind ganz allgemein bedeutend leichter und, wie auch ihre Salze, in den meisten Lösungsmitteln löslich, bilden mit Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur $CuCl_2$ und Oxychloride.

a) Kupferoxyd, CuO (Tenorit). Schwarzes Pulver, das meist als Röst- und Zersetzungsprodukt anderer Cu-Verbindungen entsteht. Absorbiert begierig an der Luft Wasser unter Bildung von $Cu(OH)_2$.

In den gebräuchlichen konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren, auch in H_2SO_3 und SO_2, unter Bildung der entsprechenden Cuprisalze leicht löslich, um so schwerer, je höher die Erzeugungstemperatur war. In Gegenwart von $FeSO_4$ entsteht mit SO_2 in Gegenwart von Luft $CuSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$:

$$4\,CuO + 6\,FeSO_4 + 7\,SO_2 + 5\,O_2 = 4\,CuSO_4 + 3\,Fe_2(SO_4)_3.$$

In reinem NH_4OH praktisch unlöslich; die Löslichkeit nimmt bei steigendem Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ unter Bildung komplexer Salze vom Typus $CuCO_3 \cdot n\,NH_3$ zu, mit steigender Erzeugungstemperatur des CuO ab; Maximum der Löslich-

[1]) Nach einem Am. Patent von K. R. Pike soll es möglich sein, Chalkopyrit durch Erhitzen mit met. Fe auf 500 bis 800° in sauerstofffreier Atmosphäre in FeS und eine in $FeCl_3$-Lösung lösliche Cu-Verbindung überzuführen.

keit: bei 50% gebundenem NH_3; beim Kochen fällt CuO aus, NH_3 wird wieder frei. Aus den ammoniakalischen Lösungen wird Cu durch Zn und Co, nicht durch Fe, gefällt (Cu als komplexes Ion vorhanden).

In KCN und NaCN löslich nach der Gleichung:

$$2\,CuO + 7\,KCN + H_2O = 2\,(2\,KCN \cdot CuCN) + 2\,KOH + KCNO,$$

jedoch schwerer als Cu_2O, vor allem, wenn geglüht.

Unlöslich in verdünnten, löslich in heißen konz. Alkalihydroxydlösungen.

Löslich in Ferrisalz- und $FeCl_2$-Lösungen:

$$3\,CuO + 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = 3\,CuCl_2 + 2\,Fe(OH)_3;$$
$$3\,CuO + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2O = CuCl_2 + 2\,CuCl + 2\,Fe(OH)_3;$$
$$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 3\,CuSO_4 + 2\,Fe(OH)_3;$$

daneben finden noch unvollständige Umsetzungen statt:

$$2\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + Fe_2O_3 \cdot SO_3$$

und

$$CuO + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3;$$

die Bildung basischer Salze und des Hydroxydes ist wegen deren kolloidaler Natur unangenehm, weshalb ein Zusatz von H_2SO_4 zu ihrer Auflösung zweckmäßig ist.

b) Kupferoxydul, Cu_2O (Cuprit, Rotkupfererz). Tritt ebenfalls als Röstprodukt von Kupfererzen auf (s. S. 173).

Im allgemeinen schwerer löslich als CuO, meist zu Cuprosalzen, die sich an der Luft rasch ganz oder zum Teil zu den beständigeren Cuprisalzen oxydieren:

$$Cu_2O + 2\,HCl = 2\,CuCl + H_2O;$$
$$Cu_2O + 2\,H_2SO_4\,(konz.) = 2\,CuSO_4 + H_2 + H_2O;$$
$$Cu_2O + H_2SO_4\,(verd.) = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

Gegen NH_4OH und ammoniakalische $(NH_4)_2CO_3$-Lösungen verhält es sich ähnlich wie CuO, doch löst es sich leichter als dieses; es bilden sich zunächst Cupro-Ammoniak-Verbindungen, die sich an der Luft rasch weiteroxydieren.

Alkalicyanidlösungen lösen leicht nach der Gleichung:

$$Cu_2O + 6\,KCN + H_2O = 2\,(2\,KCN \cdot CuCN) + 2\,KOH.$$

In Ferrisalzlösungen zum Teil löslich:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,CuSO_4 + FeSO_4 + Fe(OH)_2,$$

und

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 = CuO + CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$

(in einem Überschuß des Lösungsmittels und in schwefelsaurer Lösung wird das gebildete CuO ebenfalls zu $CuSO_4$ gelöst).

$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = 6\,CuCl + 2\,Fe(OH)_3.$$

Mit $FeCl_2$ bildet sich im Überschuß des Lösungsmittels lösliches CuCl neben met. Cu, weshalb dieses Lösungsmittel bei Anwesenheit von Cu_2O nicht anwendbar ist:

$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 4\,CuCl + 2\,Cu + 2\,Fe(OH)_3.$$

4. Kupfersalze.

Sie sind wasserhaltig meist bunt gefärbt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast alle leicht löslich.

a) Kupfersulfat, Kupfervitriol, $CuSO_4$ (s. auch S. 174). Als Anhydrid weiß; kristallisiert normal (Chalkanthit) mit 5 Mol. Kristallwasser, die es bei 200° verliert, von blauer Farbe, wie das natürlich vorkommende basische Salz, Brochantit, $CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2$.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, daher und wegen seiner einfachen Darstellung bzw. Überführung des Cu in diese Form ist es das wichtigste Zwischenprodukt für die nassen Methoden der Kupfergewinnung; auch als Handelsprodukt ist es gesucht, vor allem als Mittel zur Schädlingsbekämpfung. Die Wasserlöslichkeit wird durch die Temperatur stark beeinflußt (in 100 Tln. Wasser von 0° lösen sich 14,15 Tle., bei 100° 75,22 Tle.).

Durch Chloride wird das gelöste Sulfat und anscheinend auch das Anhydrid beim Erhitzen weitgehend in $CuCl_2$ übergeführt, z. B.:

$$CuSO_4 + 2\,NaCl \rightleftharpoons Na_2SO_4 + CuCl_2.$$

Ammoniumhydroxyd fällt $Cu(OH)_2$, das sich im Überschuß zu dunkelblauem $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$ löst und aus dem beim Erhitzen CuO ausfällt.

Beim Erwärmen einer mit SO_2 gesättigten Lösung auf 150° unter Druck fällt ein Teil des Cu als kristallines Metall unter Bildung einer äquivalenten Menge H_2SO_4 aus; ähnlich wie SO_2 wirkt CO. Außerdem kann Cu als solches aus der Lösung durch alle elektropositiveren Metalle (Fe, Al, Zn usw.), ferner durch H_2S und Alkalisulfide als CuS, durch Kalkmilch als $Cu(OH)_2$ usw. ausgefällt werden; dabei entstehen die entsprechenden Metallsulfate bzw. mit H_2S Schwefelsäure; diese wird auch bei der elektrolytischen Fällung mit unlöslichen Anoden erzeugt.

b) Basisches Kupfercarbonat [Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, und Azurit, $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$[1])]. Von grüner bzw. blauer Farbe.

Leicht löslich unter Entweichen von CO_2 in verdünnten Säuren, SO_2 und Alkalibisulfat, unter Bildung von Alkalikarbonat in überschüssigem Alkalihydroxyd (Löslichkeit erhöht durch Zusatz organischer Verbindungen, wie Weinsteinsäure, Glycerin, Zucker usw., welche gebildetes Kupferhydroxyd lösen); teilweise löslich in Na_2CO_3- und alkalischen Cyanidlösungen, und zwar Malachit leichter als Azurit. In NH_4OH nur in Anwesenheit von Ammonsalzen, z. B. $(NH_4)_2CO_3$, löslich; Maximum der Löslichkeit für Malachit bei 30%, für Azurit bei 20% gebundenem NH_3. Die verschiedenen Reaktionen vgl. CuO.

c) Kupferchlorid, $CuCl_2$. Das neutrale wasserhaltige Salz, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, ist grün, in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe sehr leicht löslich, die beim Verdünnen in Hellblau, die Farbe der Cupri-Ionen, übergeht; verliert bei 200° sein Kristallwasser.

Das Anhydrid, $CuCl_2$, ist braun, stark hygroskopisch. Es entsteht bei der chlorierenden Röstung (s. S. 359) bzw. bei der Behandlung Cu-haltiger Materialien mit Chlor oder solches abgebenden Stoffen in Abwesenheit von Wasser, auch durch Erhitzen von CuO und $CuSO_4$ mit Chloriden. Schmelzp. ca. 500°; sublimiert von ca. 400° ab unter teilweiser Dissoziation zu CuCl und Cl_2 (von 340° ab, durch Anwesenheit von NaCl verzögert):

$$2\,CuCl_2 \rightleftharpoons 2\,CuCl + Cl_2;$$

[1]) Ein neutrales Kupfercarbonat, $CuCO_3$, existiert nicht.

beim Erhitzen an der Luft entsteht außerdem, jedoch in geringerem Maße, von ca. 250° ab ein Oxychlorid nach der Gleichung:

$$4\,CuCl_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,(CuO \cdot CuCl_2) + 2\,Cl_2,$$

das sich weiter in CuO und Cl_2 zersetzt.

Mit Cu_2S reagiert es schon bei schwachem Erwärmen unter Bildung von CuCl, S und unter Umständen S_2Cl_2, z. B.:

$$2\,CuCl_2 + Cu_2S = 4\,CuCl + S.$$

Die Wasserlöslichkeit wird in geringerem Maße als die von $CuSO_4$ von der Temperatur beeinflußt (100 Tle. Wasser lösen bei 0° 70,6 Tle. $CuCl_2$, bei 31,5° 80,5 Tle.); außerdem ist es in abs. Alkohol und Äther (im Gegensatz zu $CuSO_4$!) beträchtlich löslich.

Gegen Fällmittel verhält sich die Lösung ähnlich wie $CuSO_4$; SO_2 fällt bei 80 bis 90° CuCl, das in konz. $CuCl_2$-Lösung löslich ist. Elektrolyse wegen Chlorentwicklung unzweckmäßig.

d) Kupferoxychloride [z. B. Atakamit, $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$]. Basische $CuCl_2$-Salze von wechselnder Zusammensetzung und grüner Farbe, die in allen für CuO in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind; sie bilden sich durch Zersetzung von $CuCl_2$ und Einwirkung von $CuCl_2$ auf CuO, vor allem bei der chlorierenden Röstung. Durch Behandeln mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur entsteht CuO und HCl, durch Erhitzen an der Luft CuO und Cl_2.

e) Kupferchlorür, CuCl. Weißes Dissoziations- und Reduktionsprodukt des $CuCl_2$. Schmelzp. 430°; siedet unverändert bei 1367° (nach einer anderen Angabe bei 1640°), Beginn der Sublimation schon bei 340°. Beim Erhitzen im offenen Tiegel nach dem Schmelzen starke Dampfentwicklung schon weit unterhalb des Siedepunktes (wahrscheinlich unter Zersetzung zu Cl_2 und CuO bzw. Cu); besitzt dabei die charakteristische Eigentümlichkeit, an den Wänden hochzukriechen und das Gefäß (zum Teil auch außen) mit CuO bzw. met. Cu zu bedecken.

In Wasser unlöslich, leicht löslich in heißen verdünnten Säuren, aus denen es bei starker Verdünnung wieder ausfällt; ferner in NH_4OH und vor allem in konzentrierten Metallchloridlösungen (z. B. von NaCl, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$ usw., wahrscheinlich als komplexes Salz), aus denen es beim Verdünnen ebenfalls wieder ausfällt (100 Tle. gesättigte NaCl-Lösung lösen bei 11° 8,9 Tle. CuCl, bei 90° 16,9 Tle.). In feuchtem Zustande geht es unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft sehr leicht in $CuCl_2$ und grünes Oxychlorid über, ein Vorgang, der auch an der Oberfläche seiner Chloridlösungen stattfindet, die sich daher beim Stehen an der Luft mit einem Häutchen von Oxychlorid überziehen, das weitere Oxydation verhindert.

Gegen Fällmittel verhalten sich die Lösungen ähnlich wie die von $CuSO_4$; Kalkmilch fällt rotes Cu_2O.

f) Kupfersilicate und -ferrite. Von grüner Farbe. Die natürlich vorkommenden wasserhaltigen Silicate (Chrysokoll, $CuSiO_3 \cdot 2\,H_2O$ u. a.) sind in verdünnter HCl, HNO- und saurer Ferrisufatlösung unter Hinterlassung eines Rückstandes von SiO_2 löslich. Nach Erhitzen auf 550 bis 600° lassen sie

sich durch reduzierende Gase zu Metall reduzieren und werden so auch der Laugung durch ammoniakalische Lösungsmittel zugänglich, die es sonst nicht angreifen. Auch das in der Raffinadschlacke enthaltene Cuprosilicat scheint nach dem Glühen in fein verteiltem Zustande in verdünnter H_2SO_4 (nach einem Patent von Hirsch) löslich zu sein[1]; sonst ist über die Löslichkeitsverhältnisse der künstlichen Silicate und Ferrite nur bekannt, daß deren Auftreten wegen ihrer geringen Löslichkeit in H_2SO_4 bei der sulfatisierenden Röstung schädlich ist.

Als Lösungsmittel kommen also in Betracht:

a) Wasser für (neutrale und saure) Sulfate und für $CuCl_2$; es wird meist nicht allein angewandt, da die sulfatisierend gerösteten Erze fast stets noch andere, nicht in Wasser lösliche Cu-Verbindungen enthalten.

b) Verdünnte Säuren, hauptsächlich die billige und aus SO_2 auch in Wechselwirkung mit $Fe_2(SO_4)_3$ (s. weiter unten) herstellbare Schwefelsäure, für alle Oxyderze, künstlich erzeugten Oxyde, basischen Sulfate und Chloride sowie für CuCl; für met. Cu ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Schädlich wirken dabei lösliche Bestandteile der Gangart, vor allem $CaCO_3$, auch FeO, während Fe_2O_3 sich um so weniger löst, je höher die Rösttemperatur war. Bei der elektrolytischen Ausfällung wird Schwefelsäure regeneriert, weshalb die Endlaugen wieder zur Laugung benutzt werden können.

c) Schwefeldioxyd, ebenfalls für oxydische Erze in wässeriger Aufschlämmung, dort, wo H_2SO_4 teuer ist und Röstgase zur Verfügung stehen. Meist dient es jedoch zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei Ferrisulfat als Sauerstoffüberträger dient nach der umkehrbaren Reaktion:

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2SO_4 + 2\,FeSO_4;$$

die Menge der erzeugten H_2SO_4 ist von der SO_2-Konzentration abhängig, so daß man durch deren Änderung das Verhältnis $H_2SO_4 : Fe_2(SO_4)_3$ regulieren kann. Maximum der Schwefelsäurebildung bei über 3 Vol.% SO_2, der Ferrisulfatbildung bei 0,5% SO_2 in dem eingeleiteten O_2-haltigen Gas. Es ist so möglich, 94 bis 99% der zugeführten SO_2 umzusetzen; als Apparat dient z. B. ein Gefäß mit porösem Boden, durch den die Röstgase in feinster Verteilung in die Flüssigkeit eingeblasen werden können.

d) Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, für met. Cu, Cu—O-Verbindungen, CuS und Cu_2S, nicht aber für Kupferkies und Erze mit carbonathaltiger Gangart, da diese gleichfalls angegriffen wird. Seine Wirksamkeit als Lösungsmittel wird durch Erhitzen gesteigert.

Ferrisulfat ist wasserfrei ein weißes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht und sich unter starker Hydrolyse sehr leicht mit brauner Farbe in Wasser löst; beim Kochen einer verdünnten Lösung fallen braune basische Sulfate aus.

Es entsteht aus $FeSO_4$, das sich beim Laugen Fe-haltiger Erze mit H_2SO_4 bildet und nach Zementieren $CuSO_4$-haltiger Laugen durch Fe stets in den Endlaugen vorhanden ist, in geringem Maße schon durch Oxydation an der

[1] Vielleicht geht durch das Glühen Cu_2O in CuO über.

Luft, ferner durch Einleiten fein verteilter Luft, und zwar je nachdem, ob diese Lösungen neutral oder sauer sind, nach den Gleichungen:

$$4\,FeSO_4 + O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 \cdot SO_3$$

und $$4\,FeSO_4 + O_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O.$$ [1])

Die Reaktionen werden durch Pyrolusit (MnO_2) als Kontaktsubstanz beschleunigt; auch Erhitzen auf 70 bis 80° ist günstig. Bläst man also in $FeSO_4$-haltige Endlaugen Röstgase mit einem Luftüberschuß in feiner Verteilung ein, so entsteht zunächst Ferrisulfat, welches seinerseits zur Bildung von Schwefelsäure führt (s. oben), so daß man auf diese Weise ein sehr wirksames Lösungsmittel für oxydische und sulfidische Kupferverbindungen erhält.

Bildung von Ferrisulfat erfolgt auch bei der Verwitterung von Pyrit in Gegenwart von Wasser in warmen Gegenden:

1. $2\,FeS_2 + 2\,H_2O + 7\,O_2 = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$;
2. $4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2 = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$;

auf dieser Erscheinung beruht das Verfahren der Haufenlaugung (s. weiter unten).

Ferrisulfat entsteht aus Ferrosulfat bei der Elektrolyse; dabei darf die Konzentration an dem Ferrisalz 0,25% nicht übersteigen, da sonst das niedergeschlagene Kupfer wieder in Lösung geht. Weil ferner bei der Zementation (s. d.) außerdem unnötig viel Eisen durch $Fe_2(SO_4)_3$ gelöst wird, so ist es notwendig, seine Menge in den zur Fällung gehenden Laugen möglichst niedrig zu halten; man kann dies erreichen durch Ausfällen des Fe oder durch Reduzieren. Das Ausfällen (als Hydroxyd oder basisches Salz) hat den Vorteil, daß dadurch auch ein Teil der übrigen Verunreinigungen der Laugen verschwindet, zumal auch Al und As in der Hauptsache mit niedergeschlagen werden, dagegen den Nachteil der schwierigen Trennung der Lauge von dem meist kolloidalen Niederschlag; es erfolgt nach Neutralisation (Säureverlust!) durch Einrühren von fein gemahlenem Kalkstein (Kreide) oder CuO bzw. totgeröstetem Kupferstein[2]), wobei auch Ferrosulfat gefällt wird, oder durch Erhitzen unter Druck (als basisches Salz).

Reduktion findet in Berührung mit met. Cu und Sulfiden (CuS, Cu_2S, FeS_2) statt, z. B. nach den Gleichungen:

$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,FeS_2 + 4\,H_2O + 6\,O_2 = 6\,FeSO_4 + 4\,H_2SO_4;$$
$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,CuS + 2\,H_2O + 3\,O_2 = 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,CuSO_4$$

oder durch Einleiten von SO_2 in möglichst hoher Konzentration und ohne Luftüberschuß in die neutrale oder schwach saure Lösung nach der bereits oben für die Gewinnung von H_2SO_4 aus SO_2 angegebenen Gleichung. Diese Methoden haben den großen Vorteil der gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelsäure, doch ist es dann notwendig, zur Entfernung der sich bei ständiger Repetition der Endlaugen ansammelnden Verunreinigungen laufend einen Teil davon ab-

[1]) Nach den neuesten Untersuchungen wird die Oxydation von $FeSO_4$ durch die Anwesenheit von Cupriionen begünstigt, die unter intermediärer Bildung von leicht oxydierbaren Cuproionen als Sauerstoffüberträger dienen.

[2]) Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,CaCO_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,CO_2$$

und

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,CuO + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CuSO_4.$$

zustoßen. Die praktische Ausführung erfolgt unter Verwendung von mit Pyrit beschickten sog. Kiesfiltern, welche die Lösungen vor der Ausfällung passieren, oder in besonders konstruierten Apparaten („reducer") von meist geheimgehaltener Bauart, in denen eine innige Durchmischung mit Röstgasen (manchmal unter Druck?) stattfindet.

Hierher gehört z. B. ein Verfahren von Greenawalt; bei diesem wird ständig ein Teil der die Elektrolysenbäder passierenden Laugen abgezweigt und reduziert; die Reduktion erfolgt anfangs, solange der H_2SO_4-Gehalt noch niedrig ist, in Reducern durch SO_2 oder mit SO_2 gesättigte Holzkohle, zum Schluß infolge der inzwischen stark gestiegenen H_2SO_4-Konzentration durch CuS. Dieses stammt von der Entkupferung der laufend abgestoßenen Endlauge durch H_2S (durch Behandeln von FeS-haltigem, armem Stein mit H_2SO_4 erzeugt). Das Verfahren ist in der Anlage teuer, soll jedoch ein erheblich erhöhtes Kupferausbringen gewährleisten (s. auch S. 353).

Um während der Elektrolyse an der Anode auftretendes Ferrisulfat unschädlich zu machen, kann man auch mit Diaphragma arbeiten (s. S. 370); es wird so eine direkte Berührung der Kathoden mit der Lösung dieses Salzes vermieden.

e) Eisenchlorid, $FeCl_3$. Lösungsmittel für dieselben Cu-Verbindungen wie Ferrisulfat; es hat den Vorteil, daß Cuproverbindungen als das Cu in einwertiger Form enthaltendes CuCl in Lösung gehen und infolgedessen theoretisch nur die Hälfte des elektrischen Stromes bzw. des Fe zur Ausfällung beanspruchen. Indessen benötigt das CuCl eines Zusatzes von NaCl, um die zu seiner Lösung erforderliche Chloridkonzentration zu erzeugen; vor allem ist aber die Bildung von Chlorgas bei der Elektrolyse höchst unangenehm, die zur Verwendung von Diaphragmen zwingt. Die Ausfällung findet daher aus solchen Lösungen am besten durch Fe statt. Ein weiterer Nachteil ist der Cl-Gehalt des erzeugten Zementkupfers, der bei dessen Verschmelzen zu unangenehmen Verflüchtigungsverlusten führt.

Die Erzeugung von Eisenchlorid erfolgt, soweit nicht chlorhaltige Erze verarbeitet werden, durch Behandeln von $FeSO_4$-Lösungen mit NaCl; es entsteht zunächst $FeCl_2$, das selbst ein, wenn auch schwächeres Lösungsmittel ist und durch Einleiten von Cl-Gas oder Luft zu $FeCl_3$ weiter oxydiert wird:

$12\,FeCl_2 + 3\,O_2 + 6\,H_2O = 8\,FeCl_3 + 4\,Fe(OH)_3$ und $2\,FeCl_2 + Cl_2 = 2\,FeCl_3$.

Auf dieselbe Weise wird es aus den Endlaugen regeneriert. Unangenehm ist die Bildung von $Fe(OH)_3$, weshalb meist Einleiten von Cl-Gas vorgezogen wird; dieses ist durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Kochsalz oder durch Elektrolyse einer $FeCl_2$-Lösung sehr billig herzustellen. Auf 1 kg gelöstes Cu braucht man 0,37 kg frisches Chlor.

f) Von noch geringerer Bedeutung ist Kupferchlorid, $CuCl_2$, als Lösungsmittel; Versuche, es zum Laugen von Erzen zu verwenden, sind bis jetzt fehlgeschlagen (s. Höpfner-Prozeß).

g) Von alkalischen Lösungsmitteln kommt nur Ammoniak oder vielmehr eine schwache ammoniakalische Lösung von Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_3CO_3$, in Betracht. Man benutzt es als Lösungsmittel für Erze, welche Cu als Metall in feiner Verteilung oder in oxydischer Form enthalten, seltener (wegen der geringen Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur entstandenes

CuO) für geröstete Schwefelerze; vor allem spielt es trotz seiner vielen Nachteile dann eine wichtige Rolle als Lösungsmittel, wenn die Gangart große Mengen in Säuren und Ferrisalzlösungen löslicher Bestandteile (Kalkstein, Dolomit, Al_2O_3) enthält. Etwa vorhandenes $CuSO_4$ muß vorher durch reduzierende Gase in der Hitze zu met. Cu reduziert werden (um eine Rückbildung zu vermeiden, ist dann Abkühlung auf 200° in reduzierender Atmosphäre nötig!); eine Reduktion ist auch bei geglühtes CuO und bei Cu-Silicat enthaltendem Röstgut angebracht. Der erforderliche Gehalt der Lösung an gebundenem NH_3 richtet sich nach der Zusammensetzung des Erzes, die Gesamtkonzentration beträgt meist nicht über 2%. Bei Anwesenheit von met. Cu ist Anwesenheit von Luft oder eines Sauerstoffüberträgers erforderlich.

Die Arbeit mit ammoniakalischen Lösungsmitteln ist unangenehm, da die Apparatur nie oder nur mit großen Kosten dichtgehalten werden kann und leicht Verstopfungen der Leitungen auftreten (s. S. 346).

Die Herstellung des Lösungsmittels erfolgt am billigsten aus Ammoniakwasser, das an der Luft begierig CO_2 absorbiert. Eine teilweise Regenerierung des allein wertvollen NH_3-Inhaltes der Laugen erfolgt gleichzeitig mit der Abscheidung des Cu durch Erhitzen: NH_3 destilliert ab und kann wieder in Wasser aufgefangen werden, Cu fällt bis zu 80% als Cu_2O, CuO usw. aus; den Rest gewinnt man durch Behandeln mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat in der Hitze oder durch Erhitzen im Vakuum.

h) Die Verwendung von Alkalicyaniden, KCN und NaCN ist sehr teuer, da auf 1 Gew.-Tl. Cuprikupfer $3^1/_2$ Gew.-Tle. KCN kommen, außerdem sind sie nur zum geringsten Teil regenerierbar und äußerst giftig; die Ausfällung des Cu muß elektrolytisch erfolgen, wobei ca. 80% des Lösungsmittels verlorengehen.

Die Verfahren.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß man Erze, welche das Kupfer als Metall oder in oxydischer Form enthalten, ohne weiteres, Schwefelerze nur dann, wenn sie das Kupfer als CuS oder Cu_2S enthalten, direkt laugen kann; für das häufigste Cu—S-Mineral, den Kupferkies (sowie für Bornit), gibt es kein geeignetes Lösungsmittel. Erze, die solchen enthalten, müssen daher einer entsprechenden Vorbehandlung unterworfen werden, durch welche das Cu in leichtlösliche Form übergeführt wird. Mit Rücksicht auf die Billigkeit des Wassers als Lösungsmittel wird man suchen, eine wasserlösliche Verbindung zu erzeugen, also in erster Linie das Sulfat, was ja in mehr oder weniger weitgehendem Maße durch sulfatisierende Röstung zu erreichen ist; daneben kommt noch in einigen Ausnahmefällen die Überführung in Chlorid durch chlorierende Röstung oder anderweitige Behandlung mit Chlor in Betracht. Da sich außer den genannten fast stets noch andere, in Wasser nicht, wohl aber in verdünnten Säuren lösliche Verbindungen bilden, so ist man gezwungen, dem Wasser noch etwas Säure zuzusetzen, will man sich nicht mit einem geringeren Ausbringen begnügen. Da die Schwefelerze häufig mehr oder weniger große Mengen an Edelmetallen enthalten, was bei den Oxyderzen seltener der Fall ist, so ist auf deren Gewinnung stets noch besonderes Augenmerk zu richten.

Es ergibt sich hieraus folgendes weitere Einteilungsprinzip der Laugeverfahren:

1. Verarbeitung oxydischer Materialien;
2. Verarbeitung sulfidischer Materialien,
   a) ohne Vorbehandlung,
   b) mit Vorbehandlung, durch
      α) sulfatisierende Röstung,
      β) chlorierende Röstung.

Als Lösungsmittel wählt man nicht nur das billigste, sondern auch das die größte Ausbeute ergebende. Der Preis für das Lösungsmittel wird stark beeinflußt durch die Möglichkeit, es zu regenerieren, und die auf dieser Arbeit stehenden Kosten.

Der Laugung muß im allgemeinen ein Aufschlußverfahren durch Zerkleinerung vorausgehen; diese soll um so weiter getrieben werden, je ärmer das betreffende Erz ist und je ungleichmäßiger die Kupfermineralien darin verteilt sind. Infolge der meist sehr gleichmäßigen Durchdringung der Kupfererze mit Kupferverbindungen kann man sich im allgemeinen auf einen Zerkleinerungsgrad beschränken, der noch die Anwendung der Sickerlaugung gestattet; ja, man wird auch bei verhältnismäßig schlechter Ausbeute es sich sehr überlegen, ob man zu deren Steigerung die erheblichen Mehrkosten der Weiterzerkleinerung und der Schlammlaugung in Kauf nehmen will. Handelt es sich um ein Erz, das einer Vorbehandlung unterworfen wird, so bedingt diese im allgemeinen den Zerkleinerungsgrad, doch vermeidet man auch hierbei eine Zerkleinerung auf Schlammfeine, was bei dem geringen Wert des Kupfers z. B. im Vergleich zu dem der Edelmetalle meist ohne großen Schaden möglich ist. Gänzlich vermeiden kann man oft eine Zerkleinerung bei Anwendung der Haufenlaugung, bei welcher die Zeit keine Rolle spielt; für die sulfatisierende Haufenröstung genügt eine Zerkleinerung auf Faustgröße.

Die Laugeeinrichtungen sind daher fast durchweg sehr einfach und bestehen, soweit nicht in Haufen gelaugt wird, aus großen, manchmal Tausende von Tonnen fassenden Behältern mit durchlässigem Boden (Lattenrost mit Kies- oder Mattenfilter), deren Material sich nach dem Lösungsmittel richtet; ist dieses sauer, so verwendet man Eisenbeton oder Holz mit säurefestem Anstrich (Teer, Goudron usw.) oder Bleiauskleidung (bei stärkerer Schwefelsäure), ist es alkalisch, wählt man meist Schmiedeeisen, das ebenfalls mit einem entsprechenden Anstrich zu versehen ist. Von größter Wichtigkeit für ein gutes Ausbringen ist eine vollkommene Gleichmäßigkeit der Beschickung, weshalb bei Erzen verschiedener Herkunft für gute Mischung zu sorgen ist. Das Lösungsmittel wird durch Pumpen oder Druckfässer hochgedrückt und durch eine geeignete Vorrichtung möglichst gleichmäßig über den Inhalt der Behälter verteilt; in manchen Fällen läßt man es auch einfach an einer oder mehreren Stellen zufließen, bis der Inhalt davon bedeckt ist. Natürlich kann das Lösungsmittel, wo dies zweckmäßig erscheint, auch von unten zutreten und in der Beschickung hochsteigen. Nach Ablauf der besten empirisch ermittelten Laugedauer öffnet man das Ventil des Ablaufrohres und läßt die Lauge, meist nach Passieren weiterer Laugetanks sowie eines Klär- und Absetzbehälters, in die

Fällanlage fließen. Zum Schlusse muß mit Frischwasser ausgewaschen werden; dessen Menge soll nicht größer sein als dem Abgang an Wasser durch Verdunstung, Feuchtigkeitsgehalt der Abgänge und evtl. abgestoßene Endlaugen entspricht, falls nicht die Laugen auf Vitriol oder nach dem Ausfällen des Kupfers auf andere Salze verarbeitet werden. In allen anderen Fällen gehen sie nach dem Regenerieren des Lösungsmittels ganz oder zum Teil in den Betrieb zurück. Eine besondere Laugenreinigung findet meistens nur vor der elektrolytischen Fällung statt. Neuerdings entledigt man sich, wie bereits erwähnt, der sich allmählich ansammelnden Verunreinigungen dadurch, daß man ständig einen Teil der Endlaugen, nachdem sie besonders sorgfältig von ihrem Cu-Inhalt befreit wurden, abstößt.

Ist Rührlaugung notwendig, so bedient man sich dazu und zur Trennung von Lauge und Rückstand der im Kap. „Gold" ausführlich beschriebenen Apparatur. Neuerdings findet dann zwecks Vereinfachung der Arbeit und Verbilligung der Einrichtung häufig eine Trennung von Lauge und Rückstand vor der Fällung nicht statt; das erzeugte Zementkupfer wird in diesem Falle durch naßmechanische Aufbereitung oder Flotation vom Rückstand geschieden; um bei der Flotation eine Oxydation von Zementkupfer zu vermeiden, leitet man gleichzeitig mit der Luft ein reduzierendes Gas ein.

Die Rückstände wandern, falls sie nur aus unlöslicher Gangart bestehen, auf die Halde. Enthalten sie noch wertvolle Metalle, was bei komplexen Erzen meist noch der Fall ist (falls sie nicht vor der Kupferlaugung entfernt wurden), sind sie einer (nassen oder trockenen) Weiterbehandlung zu unterwerfen.

Da es sich bei den nassen Prozessen wegen des geringen Gehaltes der Erze fast stets um die Bewältigung sehr großer Mengen handelt, müssen die Werke, wollen sie wirtschaftlich arbeiten, mit allen modernen Einrichtungen für den Massentransport (z. B. Transportbänder, Laufkräne mit Greifern, häufig auch Bagger) versehen sein, die vor allem zum schnellen Beschicken und Entleeren der Behälter und Haufen in Betracht kommen.

Die Einzelheiten der Verfahren richten sich durchaus nach den örtlichen Verhältnissen und sind in kaum zwei Werken gleich; auch werden sie oft geheimgehalten. Es war daher notwendig, sich im allgemeinen auf diese allgemeinen Bemerkungen zu beschränken und im folgenden einige Beispiele ausgeführter Anlagen zu bringen, aus denen man ersieht, wie gearbeitet werden kann. Daß es meist sehr verschiedene Wege gibt, die zum Ziele führen, beweist die übergroße Anzahl neuer und noch täglich auftauchender Vorschläge, von denen jedoch nur die interessantesten und am zweckmäßigsten erscheinenden erwähnt werden sollen. Die vielen Versuche, die noch laufend in fast allen Betrieben ausgeführt werden, welche sich mit nassen Prozessen befassen, beweisen ebenfalls, daß es sich bei diesen, mit wenigen Ausnahmen, um ein neues und sicher noch sehr ausbaufähiges Gebiet handelt.

1. Die Laugung oxydischer Materialien.

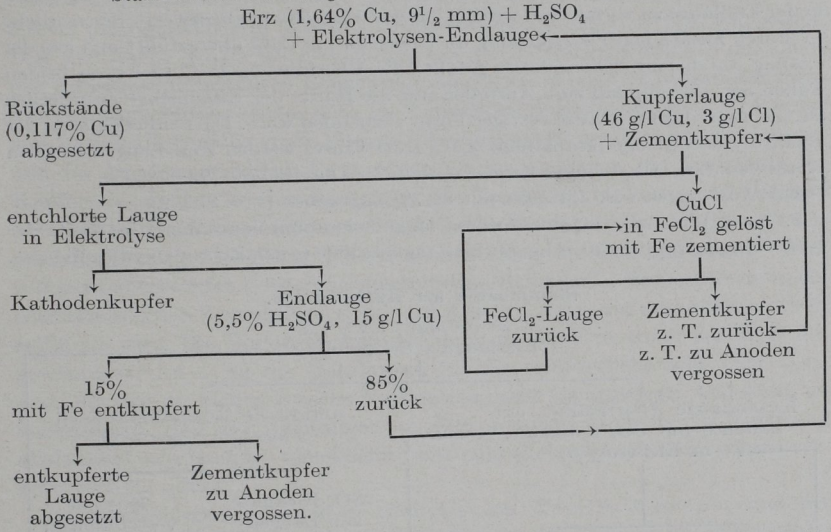
a) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich.

Wie wir bereits hörten, verwendet man, wo dies irgend möglich ist, verdünnte Schwefelsäure, welche infolge ihrer Billigkeit und leichten Regenerier-

barkeit ein geradezu ideales Lösungsmittel ist. Vor allem dort, wo neben oxydischen auch sulfidische Erze zur Verfügung stehen, kann sie im eigenen Betrieb aus SO_2 hergestellt werden, sei es in besonderen Anlagen oder sei es, daß ihre Bildung unter dem Einfluß von Ferrisulfat während des Laugeprozesses erfolgt. Enthalten die Erze lösliches Eisen oder wird solches bei der Zementation der Laugen eingeführt, so kann daraus entstehendes bzw. erzeugtes Ferrisulfat wesentlich zur Unterstützung des Laugeprozesses beitragen; dies ist vor allem dann der Fall, wenn das Laugegut neben oxydischen Verbindungen noch CuS und Cu_2S in so geringen Mengen enthält, daß man es deshalb noch nicht als Mischerz bezeichnen und als solches behandeln kann.

Beispiele: 1. Die Anlage der Chile Copper Co. zu Chuquicamata in Chile, heute wohl das größte nach nassen Verfahren arbeitende Werk der Erde, verarbeitet

Stammbaum des Laugeverfahrens in Chuquicamata (Chile).



ein oxydisches Erz mit im Durchschnitt 1,64% Cu, das in Form von Brochantit, Chalkanthit, Atakamit und Cuprit vorhanden ist; Gangart: 67,5% SiO_2, 13,4% Al_2O_3, Rest NaCl, Fe_2O_3 usw. (Daneben kommen auch Sulfiderze in mit zunehmender Teufe steigender Menge vor.) Gewinnung der Erze im Tagebau, tägliche Förderung: 22000 sh.ts (= rd. 20000t).

Die Oxyderze werden auf 9½ mm zerkleinert und mechanisch direkt 9 Laugebottichen zugeführt; diese messen je 46,00 × 33,60 m und sind 5,50 bis 6,00 m hoch, Inhalt 8300 bis 9275 cbm entsprechend 9000 bis 10000t; sie bestehen aus Eisenbeton mit einer Innenauskleidung aus einem Gemisch von 25 Tln. Asphalt und 75 Tln. Quarz- oder Granitmehl, die eine Erhitzung bis zu 50° aushalten kann. 10 cm über dem Boden befinden sich 2 Lattenroste, deren Zwischenraum mit Kokosfaserstoff ausgefüllt ist.

Dauer der Sickerlaugung 5½ Tage: 1 Tag Füllen, 3 Tage Laugen, 1 Tag Waschen, 8 bis 10 Stunden Austragen der Rückstände durch Greifbagger. Zum Laugen dient entkupferter Elektrolyt mit 5,5% freier H_2SO_4, der zuerst in einen Behälter mit

vorgelaugtem, dann in einen solchen mit frischem Erz gepumpt wird. Menge des Waschwassers 150 kg/t Erz, wovon 80 kg mit den Rückständen abgehen; Laugerückstände mit 0,117% Cu abgesetzt.

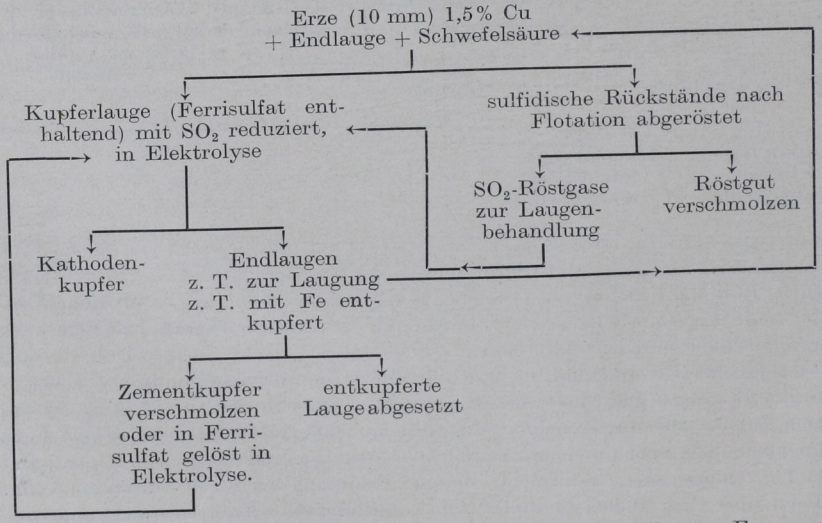
Die Lauge enthält neben 46 g/l Cu 3 g/l Cl_2, welches in der Elektrolyse schädlich ist und daher vorher entfernt werden muß. Diese Entchlorung erfolgt gleichzeitig mit der Reduktion von $Fe_2(SO_4)_3$ durch Verrühren mit Zementkupfer aus dem eigenen Betrieb, wobei 80% des Cl_2 als unlösliches CuCl ausfallen (Reduktion von $CuCl_2$ durch Cu; $FeCl_2$ setzt sich mit $CuSO_4$ zu CuCl, $FeCl_3$ und $FeSO_4$ um); man läßt den CuCl-Niederschlag absitzen, löst ihn in $FeCl_2$-Lösung (Endlaugen vom Zementieren) und fällt das Cu durch Eisenschrott. Das erzeugte Zementkupfer wird zum Teil wieder zum Entchloren benutzt, der Rest (entsprechend 80% der ursprünglich an Cl_2 gebundenen Menge) wird auf Anoden vergossen.

Das Ausfällen des Cu aus der entchlorten Lauge erfolgt elektrolytisch mit unlöslichen Anoden, die aus 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen (Pb, Sn, Mn usw.) bestehen („Chilex"). Um eine Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge zu vermeiden, werden laufend 15% davon abgezweigt, das restliche Cu durch Zusatz von $FeCl_2$-Lösung im Überschuß in CuCl übergeführt und aus der Lösung durch met. Eisenschrott gefällt; die Überführung in CuCl hat in beiden Fällen den Vorteil, daß zum Ausfällen nur die Hälfte der Eisenmenge erforderlich ist, als wenn das Cu in zweiwertiger Form vorhanden wäre. Die restlichen 85% der Elektrolysenendlauge (enthaltend 5,5% freie Säure) werden zum Laugen frischen Gutes benutzt. Das erzeugte Kupfer enthält im Durchschnitt 99,96% Cu.

Das Ausbringen wird für 1924 mit 89,7% angegeben (s. a. S. 372).

2. Zu Ajo in Arizona, einem schon lange bekannten Vorkommen im Besitz der New Cornelia Copper Co., erbeutet man täglich 5000 ts gemischter Oxyd-Sulfiderze.

Stammbaum der Hütte zu Ajo.



Die Verarbeitung erfolgt derart, daß aus den auf 10 mm zerkleinerten Erzen zunächst die Oxydverbindungen herausgelaugt werden; den den sulfidischen Bestandteil enthaltenden Rückstand unterwirft man nach erfolgter Weiterzerkleinerung der Flotation und verarbeitet das Konzentrat auf trockenem Wege weiter.

Die Laugung erfolgt in 12 Behältern von je 5000 sh.ts Inhalt, wobei die Lauge nacheinander neun dieser Behälter passiert und sich so allmählich an Cu anreichert. Auch hier benutzt man Endlaugen von der elektrolytischen Abscheidung des Cu, denen noch besonders H_2SO_4 zugesetzt wird. Sie enthalten $Fe_2(SO_4)_3$ (aus dem Eisengehalt des Erzes rührend), welches die Laugung wirksam unterstützt, vor Eintritt in die Elektrolyse aber reduziert werden muß. Die Reduktion erfolgt hier durch SO_2, welche die vier Wedgeöfen liefern, in denen die Sulfiderze abgeröstet werden. Auch hier hält man den Gehalt der Laugen an Verunreinigungen dadurch auf konstanter Höhe, daß man ständig einen Teil davon (nach Ausfällen des noch darin enthaltenen Cu durch met. Fe) abstößt; das so erzeugte Zementkupfer wird verschmolzen oder gelangt nach Auflösung durch Ferrisulfat in die Elektrolyse zurück.

Das Ausbringen an Kupfer wird mit 12 kg/t als gerade noch für ein derartiges Verfahren lohnend bezeichnet (s. a. S. 371).

Bei dem Verfahren der Laugung der Oxyderze mit Schwefelsäure verbleiben etwa vorhandene Edelmetalle unverändert im Rückstand und werden in diesem preisgegeben, will man ihn nicht auf Gold und Silber weiterverarbeiten. Dies verursacht jedoch bei Anwendung der gewöhnlichen Methoden der Gold- und Silbergewinnung durch Laugen mit Alkalicyanid oder Amalgamieren insofern Schwierigkeiten, als der noch im Rückstand verbleibende Rest an Kupfer eine unverhältnismäßig große Menge an Lösungsmittel benötigt und die Laugen und das Amalgam verdirbt. Es wurde daher vorgeschlagen, die Ausfällung des Kupfers durch met. Fe ohne vorhergehende Trennung von Lauge und Gangart vorzunehmen und das gewonnene Gemisch von Zementkupfer und Gangart anschließend an die Ausfällung der naßmechanischen Aufbereitung oder der Flotation zu unterwerfen („leaching-precipitation-flotation"). Man erhält dann ein edelmetallreiches Zementkupfer, das auf Anoden vergossen und elektrolytisch raffiniert wird. Die Verfahren sind nur dann anwendbar, wenn der Wert des gewonnenen Au + Ag die Mehrkosten für die erforderliche sehr feine Aus mahlung und die elektrolytische Raffination mehr als aufwiegt. Außerdem ist anzunehmen, daß das Ausbringen an Edelmetallen durch die Aufbereitung allein nicht sehr hoch ist. Glücklicherweise sind edelmetallreiche Oxyderze verhältnismäßig selten.

Die vorgeschlagenen Verfahren sind das von Neville & Soanes und der Websterprozeß. Bei ersterem wird das Erz vor der Laugung im Pachucaturm (s. S. 32) fein gemahlen; die Laugung erfolgt unter Erhitzung auf 70° unter gleichzeitiger Ausfällung des Cu durch met. Eisen. Webster führt die Fällung erst nach beendigter Laugung aus. Die angewandte Apparatur hat viel Ähnlichkeit mit der der Cyanlaugung.

Anstatt Schwefelsäure als solcher kann man nach einem Patent von Guenther und einem ähnlichen Verfahren von Ewans, Schader & Marquis saures Natriumsulfat verwenden, ein unter Umständen sehr billig zur Verfügung stehendes Abfallprodukt der Sprengstoffindustrie, dessen hydrolysierte Lösung man sich als ein Gemenge von Na_2SO_4 und H_2SO_4 (im Verhältnis von ca. 68:28) vorstellen kann und in dem die H_2SO_4 sich so verhält, als ob sie frei vorhanden wäre. Der Gehalt an Na_2SO_4 hat dabei die günstige Wirkung, die Lösung von Fe und Al_2O_3 zu verhindern.

Auch eine direkte Verwendung von SO_2-Gas ist zeitweilig bei der Gernet Copper Co. versucht worden: Das mit Wasser zu einem Brei angerührte gemahlene

Erz wurde in geschlossenen geneigten Rinnen einem Strom von Röstgas entgegengeführt. Die Ausfällung des als Sulfit in Lösung gegangenen Cu erfolgte durch Kochen, met. Fe, Elektrolyse oder (nach Christensen) durch met. Cu oder Cu_2O (als schwefligsaures Kupferoxyduloxyd). Ein großer Nachteil dieser Methode ist die geringe Löslichkeit des erzeugten $CuSO_3$.

Wo Schwefelsäure sehr teuer ist, empfiehlt sich unter Umständen die Anwendung saurer Ferrisalzlösungen allein, die aus Ferrosalzlösungen billig herzustellen sind und daher meistens überhaupt keine Beschaffungskosten verursachen (s. S. 337).

b) Die Gangart ist in verdünnter Schwefelsäure löslich.

1. Stehen gleichzeitig Schwefelerze (vor allem Pyrit) zur Verfügung, so kann man durch sulfatisierendes Rösten (s. d. S. 354) zusammen mit solchen den Cu-Gehalt des oxydischen Materials in wasserlösliche Form überführen, und zwar in sehr weitgehendem Maße, wenn man das Gut vor Einsatz in den Röstofen mit den $FeSO_4$-haltigen Endlaugen von der Ausfällung des Cu durch Fe anfeuchtet. Die Laugung erfolgt in diesem Falle mit Wasser allein. Natürlich ist infolge der unvollständigen Überführung des Cu in Sulfat das Ausbringen nicht überwältigend, indessen kann es trotzdem unter Berücksichtigung aller übrigen Umstände befriedigen (z. B. bei der Shannon Copper Co. 72,6 bis 82,2%).

2. Die Ammoniaklaugung. Der Vorschlag, Ammoniak oder ammoniakalische Ammoncarbonatlösungen zur Laugung sehr kalkreicher oxydischer Kupfererze zu verwenden, ist schon in früheren Jahren gemacht worden, doch wurden diesbezügliche Versuche stets wieder aufgegeben, bis es neuerdings gelang, durch Verwendung vollkommen dichter Apparate das zu kostspieligen Verlusten führende und für die Arbeiter äußerst lästige Austreten von NH_3-Dämpfen zu verhindern; ferner erkannte man, daß die ebenfalls zu großen NH_3-Verlusten führende Absorption dieses Gases durch die feinsten Beschickungsteilchen sich durch entsprechende Verminderung der NH_3-Konzentration im Lösungsmittel vermeiden läßt, da sie dieser proportional ist und bei sehr verdünnten Lösungen (von 2% freiem NH_3 an abwärts) und Fehlen von Schlamm vernachlässigt werden kann. Eine reine Apparatefrage ist ferner die Vermeidung der durch vorzeitiges Ausfallen von Kupfer beim Abdestillieren des NH_3 entstehenden Verstopfungen der Rohrleitungen.

Als bestes Laugemittel hat sich eine stark verdünnte Ammoniumcarbonatlösung herausgestellt, die 50 bis 75% freies NH_3 enthält, dessen Menge sich nach der vorliegenden Cu-Verbindung richtet; auch auf Röstgut kann das Verfahren angewandt werden, doch ist die Lösungsfähigkeit für bei hoher Temperatur erzeugtes CuO relativ gering. Bei solchem und das Cu als Silicat enthaltendem Material empfiehlt sich daher eine vorhergehende Reduktion bei 300 bis 400°, wie sie neuerdings in großen Trommelöfen durch Generatorgas nach dem „Metals Production Process“ in Bwana M'Kubwa (Nord-Rhodesien) erfolgt. Günstig (wenn auch nicht erforderlich) soll die Anwendung eines Druckes von 3 bis 4 at bei der Laugung sein; ferner wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel auf die Lösung beschleunigend, wobei intermediär gebildetes Cupriammoniumcarbonat als Sauerstoffüberträger wirkt.

Nach einem Patent der Ges. f. Kohletechnik, Dortmund, soll es so auch möglich sein, CuS in Lösung zu bringen.

Beispiele: Die Anlage der Kennecott Copper Co. zu Kennecott, Alaska, verarbeitet monatlich 1800 ts eines Kalkerzes mit 1,1% Cu. Um die Menge der ständig zirkulierenden Flüssigkeit möglichst zu beschränken, erfolgt hier das Auswaschen mit Wasserdampf. Der NH_3-Verbrauch wird mit 0,25 kg/t Erz, das Kupferausbringen mit 82% angegeben. Einzelheiten der Apparatur werden geheimgehalten.

Die von Benedict eingerichtete Anlage der Calumet & Hecla Mg. Co. zu Lake Linden, Mich., verarbeitet monatlich 2000 ts eines nur gediegen Cu enthaltenden Erzes, dessen bei der Aufbereitung fallende Sande 0,4 bis 0,7% Cu enthalten. Um das met. Cu in Lösung zu bringen, wird in den Laugen durch Einblasen von Luft Cupriammoniumcarbonat erzeugt. Sickerlaugung. Ausfällen durch Einleiten von Dampf im Vakuumapparat, wobei NH_3 und CO_2 abdestillieren, NH_3 fast restlos wiedergewonnen wird. Gehalt der Lauge vor der Destillation: 35 g/l Cu, 35 g/l NH_3, 30 g/l CO_2; der regenerierten Lauge (wird noch verdünnt): 150 g/l NH_3, 130 g/l CO_2, kein Cu. Dampfverbrauch ca. 500 kg je cbm behandelte Lösung. Das Kupfer fällt in der Hauptsache als Cu_2O, daneben als CuO, $Cu(OH)_2$ und basisches $CuCO_3$ aus, wobei letztere Verbindung wegen starker Neigung zu Krustenbildung sehr unangenehm ist. Das erzeugte Zementkupfer enthält 75,5 bis 82,5% Cu, die Abgänge 0,103 bis 0,187% Cu. Ausbringen an Kupfer (1923) 79,7%.

Ernstliche Störungen kamen nur im Anfang vor, bis sich herausstellte, daß die Filtertücher der Laugebehälter dicht mit $CaCO_3$ imprägniert waren, das seither mit HCl entfernt wird.

Nach dem Verfahren von Schmidt & Desgraz dient als Lösungsmittel eine Lösung von 1 Tl. Ammoniumcarbonat auf 4 Tle. Wasser unter Zusatz von wenig NH_3. Aus der gesättigten Kupferlösung erhält man durch Eindampfen im Vakuum bei 45° festes Kupferammoniumcarbonat ($CuCO_3 \cdot NH_3$), das in geschlossener Apparatur bei über 200° durch Wasser-, Generator- oder Leuchtgas zu met. Cu unter Rückgewinnung von $(NH_4)_2CO_3$ reduziert wird.

3) Schließlich sei hier noch die Behandlung mit SO_2 erwähnt, die versuchsweise bei der Nevada Douglas Copper Co. eingeführt ist (Verfahren von Westby). Die Erze, die neben 4,3% Cu viel säurelösliche Gangart enthalten, werden dort auf $2^1/_2$ cm zerkleinert und mit Wasser angerührt in „Absorptionsgefäßen", deren Konstruktion nicht näher erläutert wird (unter Druck?), mit aus Wedgeöfen stammenden Röstgasen behandelt. Die SO_2-Konzentration soll dabei bezüglich des Ausbringens keine Rolle spielen, wohl aber die Einwirkungsdauer, die wieder von der Korngröße abhängig ist; für Schlamm benötigt man eine solche von $^1/_2$ bis 4 Std., für Grobkorn 10 bis 30 Tage. Das Ausfällen des Cu erfolgt durch met. Eisen, nachdem die Laugen mehrmals repetiert wurden. Das Ausbringen wird mit 98% des in SO_2 löslichen, 84% des gesamten Cu angegeben.

Die von mancher Seite empfohlene Behandlung mit Ferrisalzlösungen erscheint schon aus dem Grunde nicht sehr zweckmäßig, weil diese ein großes Lösungsvermögen z. B. für Kalk besitzen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,CaCO_3 + 3\,H_2O = 3\,CaSO_4 + 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CO_2.$$

Das in großen Mengen erzeugte Hydroxyd ist, da es meist kolloidal ausfällt, eine höchst unangenehme Beigabe; andererseits steht ja durch Oxydation von $FeSO_4$ erzeugtes $Fe_2(SO_4)_3$ in fast unbegrenzter Menge zur Verfügung.

2. Die Laugung sulfidischer Materialien.

a) Ohne Vorbehandlung.

Als Lösungsmittel kommen hier nur solche in Betracht, die Sauerstoff abgeben oder übertragen, also in erster Linie Ferri- und Cuprisalzlösungen. Die Erze dürfen nur CuS und Cu_2S, nicht aber Cu—Fe-Doppelsulfide, wie Kupferkies oder Bornit, enthalten, da solche nicht gelöst werden; auf diese, erst durch Thomas (Diss. Aachen) aufgeklärte Tatsache sind viele frühere und vordem unerklärliche Mißerfolge zurückzuführen.

1. Lösungsmittel: Ferrisulfat.

Die direkte Anwendung als Lösungsmittel ist neu; wahrscheinlich war die unangenehme, in neutraler Lösung in Berührung mit Luft entstehende Bildung basischer, wasserunlöslicher, kolloidaler Salze seiner Einführung bisher hinderlich.

Nach einem von van Arsdale bei der Inspiration Consolidated Copper Co. zu Los Angeles eingeführten Verfahren, das auch auf Mischerze anwendbar ist, werden die auf 3 Maschen je lfd. Zoll zerkleinerten Erze (auch Konzentrate) durch eine Ferrisulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure enthaltende Lösung im Gegenstrom unter Erwärmung gelaugt; dabei soll der $Fe_2(SO_4)_3$-Gehalt 0,4 bis 1,0% betragen und 1,5% nicht überschreiten, wahrscheinlich, um einen die Wiederauflösung von Cu bei der Elektrolyse oder zu starken Fe-Verbrauch bei der Zementation bewirkenden Überschuß in der Lauge zu verhindern. Um bei starkem Eisengehalt eine Bildung schädlicher Ferrisulfatmengen zu verhindern, verwendet man beim Elektrolysieren Bleianoden, welche $FeSO_4$ langsamer oxydieren, als die sonst häufig benutzten Graphitanoden. Stromdichte: 75 bis 160 Amp./qm, Temperatur 40 bis 45°.

In größtem Maßstabe dient Ferrisulfat heute noch bei der Haufenlaugung (engl. heap leaching) als Lösungsmittel. Sie beruht auf der Bildung von Ferrisulfat durch Verwitterung des in den Erzen enthaltenen Pyrites, welche durch künstliche Berieselung und Anwesenheit von $CuSO_4$ (s. Anm. 1, S. 338) begünstigt wird. Da die unter der Bezeichnung „Verwitterung" zusammengefaßten Vorgänge (s. S 338) bei niedriger Temperatur zum Stillstand kommen oder so langsam verlaufen, daß sie nicht mehr in Betracht kommen, so ist das Verfahren auf heiße Gegenden beschränkt; es wird schon seit langem auf die das Cu als Cu_2S enthaltenden spanischen Pyrite (Rio Tinto, Huelva, Aznalcollar), neuerdings in zunehmendem Maße auf bisher wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes nicht verarbeitungswürdige Erze in Australien (Wallaroo and Moonta) und Arizona (Bisbee) angewandt. Sein Hauptvorteil besteht in den außerordentlich geringen Kosten, welche die Verarbeitung von Erzen noch zulassen, für die wegen ihres niedrigen Cu-Gehaltes andere Methoden zu teuer sind; eine Zerkleinerung ist nach den neuesten Feststellungen dann nicht nötig, wenn auf Zeit keine Rücksicht zu nehmen ist (es können Stücke von bis 30 cm Durchmesser verarbeitet werden); Brennstoff wird nicht gebraucht; die Anwesenheit oxydischer Cu-Verbindungen schadet nichts, da sie ja durch Ferrisulfat ebenfalls gelöst werden. Ein weiterer Vorteil ist die Vermeidung der Verbrennung des nicht verwitterten Schwefels, so daß die entkupferten Rückstände noch auf Schwefel-

säure verarbeitet werden können. Die Nachteile bestehen in der Beschränkung auf warme Gegenden und auf CuS- und Cu_2S-haltige Erze, so daß die Hauptvorkommen an Schwefelerzen, in denen ja das Cu als Kupferkies enthalten ist, dafür nicht in Betracht kommen; ferner in der langen Zeit (bis zu 5 Jahre), die zur Beendigung des Prozesses erforderlich ist, sowie, im Zusammenhang damit, in dem großen Platzbedarf für die Haufen; beides spielt jedoch bei Vorhandensein geeigneter Erze keine bedeutende Rolle, da das Anlagekapital minimal ist und in der Nähe der Bergwerke meist Platz genug zur Verfügung steht, andererseits in den meist vollständig öden und weitab von allem Verkehr liegenden Gegenden, die hier in Betracht kommen, Brennstoff oft nur mit großen Kosten beschafft werden kann. Die durch Versickerung entstehenden oft recht hohen Verluste lassen sich durch geeignete Behandlung des Untergrundes weitgehend vermindern, so daß man ein Ausbringen von bis zu 90% und darüber erzielen kann.

Beispiel: Rio Tinto.

Das das Cu (3%) ausschließlich als Cu_2S enthaltende, im übrigen in der Hauptsache aus Pyrit bestehende Erz wird in Haufen von je 100000 sh.ts Inhalt, 9 m Höhe, nach Zerkleinerung auf 50 bis 75 mm aufgeschichtet. Als Unterlage wählt man einen schwach geneigten Abhang; er muß vor Beginn der Arbeit, um Versickerungsverluste zu vermeiden, möglichst festgestampft werden und erhält ein System von Längs- und Querkanälen (60 cm tief, 30 bis 40 cm breit), welche das Ablaufen der Laugen in einen gemeinsamen Sammelbehälter gestatten. Auch innerhalb des Haufens sind Kanäle zur Zuführung der zur Oxydation erforderlichen Luft vorgesehen. Die Oberfläche des Haufens wird mit Erzklein abgedeckt und erhält ein System von Verteilungsrinnen, das eine gleichmäßige Verteilung des aufgegebenen Wassers ermöglicht.

Der fertige Haufen wird nun laufend mit Wasser, am besten Grubenwasser, und Endlaugen von der Ausfällung des Cu berieselt, und es setzt bald der Verwitterungsprozeß unter erheblicher Temperatursteigerung (bis zu 80 bis 85°) ein. Die günstigste Temperatur liegt bei 38°, da darunter der Prozeß zu langsam verläuft, darüber infolge der Entwicklung von Wasserdampf der Luftzutritt erschwert wird; ein Anbrennen des Haufens ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Regulierung der Temperatur geschieht durch Änderung der Luftzufuhr durch die Luftkanäle. Nach je 1 Jahr werden die Rinnen des Berieselungssystems der Oberfläche verlegt, so daß sie in die ursprünglichen Zwischenräume zu liegen kommen und umgekehrt.

Die Hauptmenge des Kupfers wird so in den ersten Monaten gewonnen, der Rest bis auf 0,3% und darunter innerhalb 2 Jahren. Die Laugen bestehen aus einer neutralen Lösung von $CuSO_4$ und $FeSO_4$ und werden zum Zwecke der Ausfällung durch lange Rinnen geleitet, in denen Barren von Gußeisen liegen; um den Eisenverbrauch zu vermindern, wird etwa noch vorhandenes Ferrisulfat vorher durch Hindurchleiten der Laugen durch Pyritfilter reduziert.

Die Rückstände bestehen aus fast reinem Pyrit mit 49 bis 50% S, zum Teil in elementarer Form; sie werden an Schwefelsäurefabriken verkauft und aus den dort erzeugten „Kiesabbränden" mit angereichertem Cu-Inhalt gewinnt man schließlich den Rest des Cu durch chlorierende Röstung (s. d. S. 359).

Eine andere hierhergehörige Methode, welche ebenfalls in steigendem Maße unter besonderen Verhältnissen in Aufnahme kommt, ist die Laugung in situ (engl. underground leaching). Sie geht zurück auf die älteste überhaupt

bekannte Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege, nämlich aus natürlichen Grubenwässern, aus denen es schon lange durch Eisen gefällt wurde, anfangs, um die Pumpeneinrichtungen usw. vor Zerstörung zu schützen, später auch, um die darin enthaltenen geringen Cu-Mengen zu gewinnen. Dagegen ist die Idee, in alte verfallene, nicht mehr abbauwürdige Grubenbauten Wasser einlaufen zu lassen oder einzupumpen, neu und wurde wohl zuerst in Aznalcollar bei einer der Sevilla Sulphur & Copper Co. gehörigen Grube ausgeführt, später auch in den Vereinigten Staaten (Bingham, Cananea, Kimberley in Arizona u. a.).

Wichtig ist auch hier eine gewisse Mindesttemperatur des verwandten Wassers und die Möglichkeit genügenden Luftzutrittes zu den durchfeuchteten Lagerstätten, weshalb die Anwendung ebenfalls auf warme Gegenden und ferner auf alte Grubenbaue oder stark zerklüftete Erzvorkommen beschränkt ist. Die Vorgänge sind denen der Haufenlaugung gleich; die Vorteile dieser gegenüber bestehen in dem Fortfall der Herstellungskosten für die Haufen und unter Umständen der Pumparbeit für das Wasser, da man in besonders günstig gelagerten Fällen Tagewässer zu einem hoch gelegenen Mundloch einführen und die Laugen durch einen tiefer gelegenen Stollen abführen kann. Ein Nachteil ist die Unmöglichkeit einer Kontrolle oder Beeinflussung des Prozesses außer durch den sehr günstig wirkenden Zusatz an Endlaugen von der Eisenfällung.

Die Fällung des Kupfers erfolgt auch hier durch met. Eisen, neuerdings unter gleichzeitigem Einblasen von Luft in die Laugen, um eine ständige Loslösung des niedergeschlagenen Kupfers zu bewirken.

Beispiele: Bingham (Ohio Copper Co.): Cu-Gehalt des Erzes $2^1/_2$%; das in die zusammengebrochene Grube eingeführte Wasser fließt nach 48 Stunden durch einen tieferen Stollen mit 0,23% Cu wieder ab. Das durch entzinnte Blechabfälle oder Eisenschwamm ausgefällte Zementkupfer ist sehr rein (90% Cu). Die Endlaugen gehen zum Teil wieder zurück. Erzeugung 1924 ca. 450 sh.ts monatlich.

Cananea (Cananea Copper Co.): Die vor der Fällung 0,365% Cu enthaltende Lauge wird durch Fe auf 0,0045% entarmt; die Endlaugen wandern zum Teil zurück, zum Teil werden sie zur Vermeidung der Anhäufung lästiger Verunreinigungen abgestoßen. Eisenverbrauch: 1,2 kg je kg Cu; das erzeugte Zementkupfer enthält 85% Cu, 5% Fe. Wirkungsgrad, soweit möglich, zu rd. 80% ermittelt. Erzeugung 1925 rd. 900 sh.ts.

2. Lösungsmittel: Eisenchlorid. Hierher gehört der Dötschprozeß, der vor Einführung der Haufenlaugung und vor der Verdrängung durch diese in Rio Tinto angewandt wurde; ob er heute noch irgendwo ausgeführt wird, ist nicht bekannt.

Als Lösungsmittel dient $FeCl_3$, das aus Ferrisulfat und Seesalz in Lösung nach der Reaktion

$$6\,NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SO_4$$

gewonnen wird. Seine Regenerierung erfolgt durch Chlorgas, das mit den $FeCl_2$-haltigen Endlaugen von der Ausfällung berieselte, mit Koks ausgesetzte Türme passiert. Erzeugung von Chlor durch Erhitzen eines Gemisches von Eisenvitriol und Kochsalz im Flammofen.

Ausführung der Laugung ebenfalls in mit Luftkanälen versehenen Haufen von 15 × 15 × 4 m; dem Erz wird 1% eines Gemisches von Ferrisulfat und Kochsalz zu gleichen Teilen beigemischt, der fertige Haufen teils mit unveränderten, teils mit regenerierten Endlaugen getränkt.

Die Rückstände waren reicher als die von der Haufenlaugung (0,48% Cu) und wurden ebenfalls auf Schwefelsäure verarbeitet, wobei der noch verbliebene Rest an Cu durch Verflüchtigung verloren ging. Ausbringen nach 4 Monaten 50%, nach 2 Jahren ca. 80%.

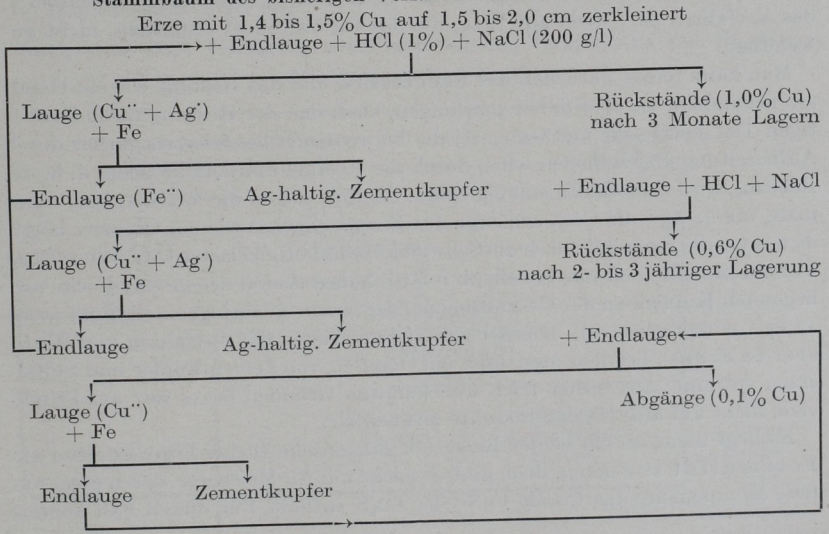
Ähnlich ist das bisherige Verfahren der Stadtberger Hütte zu Nd.-Marsberg in Westfalen, das gleichzeitig ein Beispiel für die Verarbeitung eines Mischerzes bildet. Dieses ist ein Kieselschiefer, in dem das Cu als Buntkupfer, Cu_2S, $CuSO_4$ und Carbonat auftritt, mit 1,4 bis 1,5% Cu, 25 g/t Ag, 74,3% SiO_2, 10,9% Al_2O_3, 2,2% Fe, Rest CaO, S, SO_3, P_2O_5, CO_2 usw. Es wurde auf 1,5 bis 2,0 cm zerkleinert und in 2 Stufen gelaugt, wobei man zuerst den oxydischen Teil durch $FeCl_2$ und HCl, darauf die Sulfide durch $FeCl_3$ löste.

Erste Laugung: Erfolgte in viereckigen, in die Erde eingegrabenen, außen durch säurefesten Ton abgedichteten Holzbehältern von 100 t Inhalt; 15 cm vom Boden entfernt befand sich ein Filterrost, auf den die Erzschicht 90 bis 100 cm hoch aufgeschichtet wurde. Lösungsmittel: $FeCl_2$-haltige Endlaugen von der Eisenfällung mit einem Zusatz von 1,0% des Erzes an HCl und 200 g/l NaCl (zur Lösung des gebildeten AgCl); die unten ablaufende Lauge ging ständig wieder zurück; Laugedauer 3 Tage. Da infolge des ungenügenden Luftzutrittes nur eine sehr geringe Oxydation des $FeCl_2$ stattfand, lösten sich fast nur die säure- und wasserlöslichen Bestandteile, außerdem das Ag, so daß man eine ein Ag-haltiges Zementkupfer liefernde Lauge erhielt. Ein Auswaschen fand nicht statt.

Zweite Laugung: Die Rückstände der 1. Laugung mit noch 1,0% Cu wurden herausgeholt und ungewaschen feucht 3 Monate im Freien gelagert; hierbei fand eine Oxydation des anhaftenden $FeCl_2$ statt:

$$12\,FeCl_2 + 3O_2 + 6\,H_2O = 8\,FeCl_3 + 4\,Fe(OH)_3.$$

Stammbaum des bisherigen Verfahrens der Stadtberger Hütte[1]).



[1]) Die Angaben verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Direktion dieses Werkes.

Die später zugesetzte HCl löste das $Fe(OH)_3$ auf, so daß schließlich alles in $FeCl_3$ verwandelt wurde, das Cu_2S zu lösen vermag. Die Laugung erfolgte in Behältern derselben Bauart unter Zusatz von Endlaugen, NaCl und HCl. Auch diese Lauge lieferte bei der Behandlung mit Fe ein Ag-haltiges Zementkupfer. Nach dem Auswaschen gelangten die Rückstände, die noch 0,6% Cu enthielten, auf die Halde, wo der Rest des Cu nach 2- bis 3jähriger Lagerung durch nochmalige Berieselung mit Endlaugen gewonnen wurde; die sich hierbei ergebenden Laugen sammelten sich auf dem säurefesten Boden an und gelangten ebenfalls in die Fällanlage, wo Abscheidung des Cu durch Fe erfolgte. Fe-Verbrauch: 127% des gefällten Cu. Das Verfahren ist infolge Zunahme der Sulfiderze heute wieder aufgegeben.

3. Lösungsmittel Kupferchlorid. Hierher gehört der inzwischen wieder abgeschaffte Hoepfnerprozeß, bei dem Cu_2S-haltige Erze in rotierenden Trommeln mit heißer $CuCl_2$-Lösung behandelt wurden; um das gebildete CuCl in Lösung zu halten, wurde NaCl oder $CaCl_2$ zugesetzt. Das Verfahren sollte den Vorteil bieten, das Cu in einwertiger Form zu lösen, um es daraus nach einem besonders ausgearbeiteten Elektrolysierverfahren (s. S. 371) mit gegenüber dem zweiwertig gelösten nur halber Strommenge zu gewinnen. Abgesehen von der umständlichen Elektrolyseneinrichtung (mit Diaphragma) konnte der Prozeß sich auch wegen der schlechten Löslichkeit des Cu_2S in $CuCl_2$ nicht halten.

Die Verarbeitung von Mischerzen.

Sie bietet insofern gewisse Schwierigkeiten, als wohl die Sulfid-, nicht aber die Oxyderze der Aufbereitung zugänglich sind, d. h. bei der Aufbereitung gehen die Oxydverbindungen mit der Gangart. Die Schwierigkeit läßt sich einigermaßen beheben, wenn man der aufgeschlämmten Erztrübe etwas Alkalisulfid zusetzt, wodurch die Oxydteilchen mit einer hauchdünnen Sulfidhaut überzogen werden und sich nun bei der Aufbereitung wie Sulfide verhalten[1]); das Verfahren ist jedoch auf Erze, die das Cu als Silicat enthalten, nicht anwendbar.

Man kann ferner natürlich das Erz abrösten und das Röstgut wie ein Oxyderz behandeln, ist aber dabei gezwungen, auch den der Röstung nicht bedürftigen Teil sowie sehr viel Gangart, die bei reinen Schwefelerzen vorher durch Aufbereitung abgeschieden wird, durch die Röstöfen mitzuschleppen, d. h. die Röstung wird unverhältnismäßig teuer. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man, wie in Ajo, die Gesamtmenge des Erzes zunächst wie ein Oxyderz laugt, da hierbei die Laugerei durch die Schwefelerze unnötig belastet wird; ein solches Verfahren lohnt sich nur bei einem relativ hohen Anteil des in Oxydform vorliegenden Kupfers an der Gesamtmenge, der einem Ausbringen von mindestens 12 kg/t entsprechen soll. Hierher gehört ferner auch das Verfahren von Webster (s. S. 345), bei dem man dann ein Gemisch von Zementkupfer und Sulfiderzen gewinnt; aus bisher noch unbekannten Gründen ist es nur auf Frischerze, nicht auf alte Haldenprodukte anwendbar.

Es liegt nahe, an ein beiden Erzsorten gemeinschaftliches Lösungsmittel wie Ferrisulfat zu denken, doch gibt es solche nur für Mischerze, deren geschwefelte Komponente das Cu als CuS oder Cu_2S enthält. Für diesen Fall kommt

[1]) Eine ähnliche Wirkung erzielt man durch Überführung des Cu in Kupferacetylid durch Behandlung mit Acetylen.

außer dem obenerwähnten von van Arsdale (Laugung mit Ferrisulfat) vielleicht das kombinierte Ferrisulfat-Säure-Verfahren von van Barneveld in Betracht, das in fast derselben Ausführung auch von Pechey für australische Verhältnisse vorgeschlagen wird:

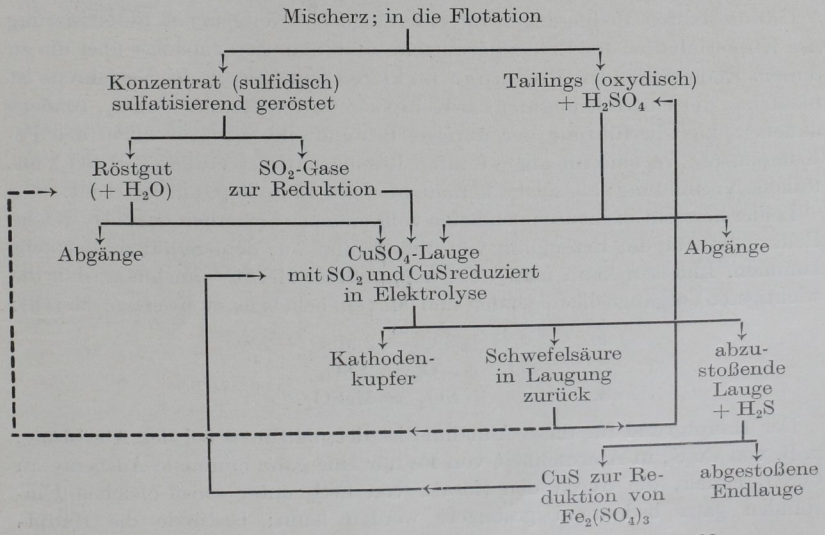
Das feingemahlene Erz wird zur Erzeugung von Ferrisulfat und Schwefelsäure in einer Mischtrommel mit $FeSO_4$-haltigen Endlaugen unter Einleiten eines Gemisches von Luft und Röstgas (entsprechend 2% SO_2) behandelt; zur Beschleunigung der Umsetzungen wird auf 50° erhitzt. Direkt anschließend an die Laugung erfolgt ohne Trennung von Lauge und Rückstand Fällung durch Eisen und Aufbereitung des gewonnenen Gemisches von Zementkupfer und Gangart; ein SO_2-Überschuß in der Trübe ist nur günstig, da er in Berührung mit Fe zur Bildung von H_2S führt nach der Gleichung:

$$SO_2 + 4\,H_2O + 3\,Fe = H_2S + 3\,Fe(OH)_2;$$

das gebildete H_2S überzieht das Zementkupfer mit einer dünnen Haut von CuS, wodurch dessen Abscheidung durch Flotation begünstigt wird; auch für die elektrolytische Fällung ist, falls eine solche erfolgt, ein Gehalt an SO_2 günstig, das als Depolarisator wirkt und die Bildung von Ferrisulfat während der Elektrolyse verhindert.

Eine andere Methode, die bereits S. 351 beschrieben wurde, ist die der Stadtberger Hütte mit getrennter Laugung des oxydischen und des geschwefelten Bestandteiles hintereinander, wobei besondere Rücksicht auf die Gewinnung des Silbers genommen ist. Schließlich mag hier noch ein speziell für Mischerze ausgearbeitetes Verfahren von Greenawalt Erwähnung finden, da es anscheinend auf großer theoretischer und praktischer Sachkenntnis beruht und sich im Betrieb gut bewährt haben soll. Es ist außerdem, wie aus einer Unzahl von Patenten hervorgeht, sehr variationsfähig und kann sich der jeweiligen Natur des Erzes gut anpassen. Seine Anwendung bietet vor allem dort Vorteile, wo Schwefelsäure teuer ist.

Stammbaum eines Verfahrens von Greenawalt zur Verarbeitung von Mischerzen.



Die Mischerze werden zunächst der Flotation unterworfen und die Sulfide in Form einer relativ geringen Menge reicher Konzentrate von der den oxydischen Teil enthaltenden Gangart (den „tailings“) getrennt. Man röstet sie in Wedgeöfen sehr sorgfältig sulfatisierend und zieht den Cu-Inhalt des Röstgutes mit Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) aus; die $CuSO_4$-Lauge wird mit der vom Behandeln der Oxyde gewonnenen vereinigt, durch SO_2 aus den Röstöfen und CuS nach dem oben S. 339 erwähnten Verfahren reduziert und elektrolysiert. Die dabei erzeugte Schwefelsäure dient zum Laugen der oxydischen Tailings (vgl. Stammbaum S. 353).

b) Die Laugung sulfidischer Materialien nach Vorbehandlung.

Zu den Methoden der Vorbehandlung gehört außer der bereits erwähnten sulfatisierenden Röstung und den Chlorierungsmethoden auch das (oxydierende) Totrösten; da hierbei jedoch der gesamte Schwefelinhalt, soweit die erzeugte SO_2 nicht auf die eine oder andere Weise für die Laugung nutzbar gemacht wird, verlorengeht, bzw. es bedeutend einfacher ist, $CuSO_4$ direkt bei der Röstung und nicht erst auf dem Umweg über H_2SO_4 zu erzeugen, da ferner das beim Totrösten fallende CuO relativ schwer löslich ist, so sieht man heute allgemein von diesem immerhin möglichen Wege ab, der höchstens auf sehr As- und Sb-reiche Erze anzuwenden ist, die kaum mehr die Bezeichnung „Kupfererze“ verdienen.

α) Das sulfatisierende Rösten. Es ist dort anzuwenden, wo direkte Laugung infolge der Anwesenheit von Cu—Fe-Doppelsulfiden nicht möglich ist, ferner, wie bereits erwähnt (S. 346), wenn eine Behandlung des Erzes mit Schwefelsäure oder Ferrisalzen wegen der Anwesenheit löslicher Gangart untunlich erscheint; dieser seltene Sonderfall, in dem die Sulfatisierung ganz besonders sorgfältig vorzunehmen ist und die anschließende Laugung durch Wasser allein zu erfolgen hat, soll im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden.

Um die besten Bedingungen für eine möglichst weitgehende Sulfatisierung des Kupferinhaltes der Erze zu ermitteln, muß man sich zunächst über die zu diesem Ende führenden Vorgänge im klaren sein. Zweck des Verfahrens ist nicht nur die Überführung der Cu-Komponente des Erzes in $CuSO_4$, sondern daneben die Überführung der übrigen Bestandteile, also vor allem der Fe-Komponente, in eine im angewandten Lösungsmittel (verdünnte H_2SO_4) unlösliche Verbindung; als solche kommt in erster Linie Fe_2O_3 in Betracht.

Leider herrscht bis heute noch keine vollkommene Sicherheit darüber, welche Reaktionen für die Erzeugung von Metallsulfat aus dem Sulfid in Betracht kommen. Indessen kann man wohl mit größtem Rechte annehmen, daß die wichtigsten Vorgänge die folgenden sind (Me: ein beliebiges zweiwertiges Metall):

$$1.\quad 2\,MeS + 3\,O_2 = 2\,MeO + 2\,SO_2$$
$$2.\quad 2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$
$$3.\quad MeO + SO_3 \rightleftharpoons MeSO_4.$$

Der Hauptgrund für diese Annahme ist der, daß man bei der Abröstung, z. B. von Cu_2S, in Abwesenheit von Fe nur eine ganz minimale Ausbeute an $CuSO_4$ erzielt, die durch den Zusatz von FeS_2 unter sonst gleichen Umständen ganz bedeutend gesteigert werden kann; bestünde die Haupt-

reaktion in der direkten Einwirkung von Sauerstoff auf Cu_2S, etwa nach der Gleichung

$$2\,Cu_2S + 5\,O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,CuO,$$

oder in der daneben sicher auch stattfindenden Einwirkung von SO_2 auf Cu_2S nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 4\,SO_2 = 2\,CuSO_4 + 5\,S,$$

so wäre nicht abzusehen, weshalb die Anwesenheit von Fe eine derart wichtige Rolle spielen sollte. Wahrscheinlich wirkt dabei das sich auch schon bei niedrigen Temperaturen in reichlichem Maße bildende und als Sauerstoffüberträger altbekannte Fe_2O_3 oxydierend auf SO_2; daneben wohl auch noch aus $FeSO_4$ direkt abgespaltenes SO_3, doch nicht ausschlaggebend, da die Sulfatisierung des Cu schon unterhalb der Zersetzungstemperatur des $FeSO_4$ weitgehend erfolgt.

Es sind also drei verschiedene Reaktionen, die nebeneinander und sich teilweise überdeckend nacheinander verlaufen, und es gilt, für jede die besten Bedingungen festzustellen. Für die Ausführung der ersten, welche der oxydierenden Röstung entspricht, wurden bereits S. 181ff. die Richtlinien festgelegt; da die Oxydation von Kupferkies bei 300° erst schwach beginnt, muß diese Temperatur wesentlich überschritten werden. Für die zweite Reaktion, die Überführung einer möglichst großen Menge von SO_2 in SO_3 mit Fe_2O_3 als Kontaktsubstanz, ist folgendes festzustellen: Die Bildung von Fe_2O_3 ist um so intensiver, je höher (innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen) die Rösttemperatur ist; das Maximum der Wirksamkeit als Kontaktsubstanz liegt (mit 70%) bei 625°, einer Temperatur, bei der jedoch die bei ca. 500° einsetzende Dissoziation von SO_3 zu SO_2 schon eine nennenswerte Geschwindigkeit besitzt. Sehen wir von dem Wirkungsgrad der Kontaktsubstanz ab, so kann die Umsetzung zwischen SO_2, O_2 und SO_3 durch die Gleichung

$$c_{SO_3} = c_{SO_2} \sqrt{\frac{c_{O_2}}{K}}$$

veranschaulicht werden, in der die Werte für c jeweils den Konzentrationen der betreffenden Gase entsprechen, K die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation $2\,SO_3 \rightleftharpoons 2\,SO_2 + O_2$ ist, die um so kleiner wird, je niedriger die Temperatur ist; d. h. die erzeugte SO_3-Menge wird um so größer, je größer die Menge an SO_2, je niedriger die Temperatur ist. Aus diesem Grunde und da die Abnahme des Wirkungsgrades von Fe_2O_3 mit der Temperatur eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt, ist eine niedrige Temperatur günstiger als eine hohe; außerdem soll die SO_2-Konzentration möglichst hoch sein, während die Menge an O_2, die unter der Wurzel erscheint, hier ebenfalls von untergeordneter Bedeutung ist; jedenfalls muß eine unnötige Verdünnung der Röstgase durch die zugeführte Luft vermieden werden. Es sind also hier zwei einander entgegengesetzte Forderungen zu erfüllen: Erzeugung einer möglichst großen Menge an Fe_2O_3 bei hoher Temperatur und Erzeugung eines Maximums an SO_3 bei niedriger Temperatur. Es liegt nahe, beide Reaktionen hintereinander und nicht gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen zu lassen (s. Verfahren von

Coolbaugh). Hinzu kommt noch die Forderung einer möglichst langen und innigen Berührung zwischen Fe_2O_3 und den Röstgasen.

Die dritte Reaktion endlich erfordert eine möglichst hohe SO_3-Konzentration in den Röstgasen, d. h. sie verläuft bei gegebener Temperatur um so vollständiger von links nach rechts, je mehr SO_2 vorher in SO_3 übergegangen ist. Da ferner die Dissoziation des gebildeten Kupfersulfates mit steigender Temperatur von ca. 650° ab rasch zunimmt und offenbar durch die Anwesenheit fremder Substanzen, wie Fe_2O_3, SiO_2 usw., die Zersetzungstemperatur noch weiter herabgedrückt wird, so ist auch in diesem Falle die Forderung einer möglichst niedrigen Temperatur aufzustellen; daneben soll eine möglichst lange und innige Berührung von CuO und SO_3 stattfinden.

Wenn man ferner noch berücksichtigt, daß, solange noch unzersetzte Kupfersulfide vorhanden sind, diese bei ca. 600° mit Kupferoxyden unter Bildung von met. Cu zu reagieren beginnen, und daß bei derselben Temperatur die Bildung von Ferriten und Silicaten des Kupfers anfängt, daß sowohl diese Verbindungen als auch met. Cu infolge ihrer schlechten Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu Verlusten führen, so ergibt sich die Forderung, daß eine Temperatur von 600° nicht überschritten werden soll, wenigstens nicht, solange der Sulfatisierungsprozeß noch nicht beendet ist. Tatsächlich hat sich in der Praxis eine Temperatur von 500 bis 600° als am zweckmäßigsten herausgestellt, während experimentell ermittelt wurde, daß das Optimum der Sulfatisierung zwischen 500 und 550° liegt; die günstigste Temperatur für die sulfatisierende Röstung liegt daher bei ca. 550°.

Weitgehende Zerkleinerung (auf 2 bis 6 mm) und intensive Berührung nicht nur von Erz und Luft, sondern auch von Röstgut und Röstgasen, Innehaltung eines Unterdruckes in mäßiger Höhe, der zwar den Zutritt der erforderlichen Oxydationsluft gestattet, aber einen raschen Abtransport der Röstgase und dessen Verdünnung durch Luftüberschuß vermeidet, und Innehaltung einer Temperatur von ca. 550° bis zur Beendigung der Sulfatisierung sind die wichtigsten Voraussetzungen für rasche und vollständige Überführung der Cu—S-Verbindungen in $CuSO_4$.

Bei der genannten Temperatur gelingt es allerdings nicht, alles Fe in unlösliches Fe_2O_3 zu verwandeln, vielmehr enthält bei solcher Temperatur hergestelltes Röstgut stets noch mehr oder weniger große Mengen an unzersetztem $FeSO_4$ und an FeO; um daher auch noch diese Verbindungen zu entfernen, empfiehlt es sich, zum Schluß die Temperatur für kurze Zeit vorsichtig zu steigern; es genügt, wenn dies auf etwas über 600° geschieht. Gleichzeitig erreicht man die Umwandlung von etwa noch vorhandenem Cu_2O in das leichter lösliche CuO.

Infolge der Wichtigkeit der Anwesenheit von Fe in genügender Menge empfiehlt es sich, falls von diesem nicht genug vorhanden ist, Pyrit zuzusetzen. Auch ein Befeuchten der Beschickung mit $FeSO_4$-haltigen Endlaugen ist infolge des Freiwerdens von SO_3 beim Erhitzen unter Bildung von Fe_2O_3 zweckmäßig, und schließlich kann man sich durch Zugabe von H_2SO_4 zur Erreichung desselben Zweckes (Verbesserung der Röstwirkung) helfen.

Die Ausführung der Röstung kann in denselben Öfen erfolgen wie die oxydierende Röstung (s. S. 189ff.), soweit diese eine genaue Kontrolle der Temperatur und eine Berührung von Röstgut und Röstgasen auf eine längere Strecke gestatten. Neben den, vor allem bei schwefelarmem Material zu empfehlenden, da ein sehr genaues Arbeiten gestattenden Fortschaufelungsöfen mit sehr langem Herd bzw. mehreren Etagen kommen daher mechanische Öfen vom Typus des Herreshoff-, McDougall-, Wedge- oder Drehtrommelofens in Betracht. Um die zum Schluß unerläßliche Temperatursteigerung zu ermöglichen, besitzen sie auch dann eine besondere Feuerung, wenn der S-Gehalt zur Durchführung der eigentlichen Sulfatisierung ausreicht. Auch besondere Konstruktionen kommen vor, welche eine gesonderte Zuführung der vorgewärmten Oxydationsluft zu den einzelnen Etagen und ein getrenntes Abziehen der Röstgase der einzelnen Herde gestatten (z. B. Ofen von MacKay, Fig. 137). Es ist dann möglich, eine Verdünnung der in den oberen Etagen erzeugten SO_3-reichen Röstgase durch die Gase der unteren, geheizten Herde zu vermeiden.

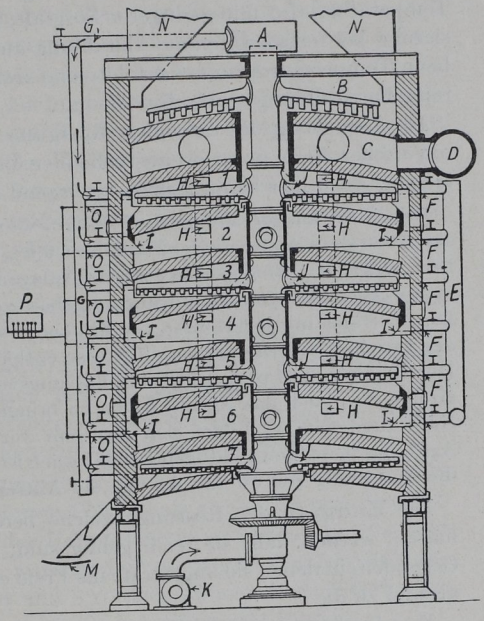


Fig. 137. Mechanischer Sulfatisierofen von MacKay. (Aus Eng. and Mg. Journ. Pr. Jahrg. 123, Bd. 116.) Das durch die Beschickungstrichter *N* aufgegebene Erz wird zunächst auf der obersten offenen Sohle getrocknet und wandert dann über die Herde 1 bis 7 durch den Ofen, bis es durch die Schurre *L* auf das Transportband *M* ausgetragen wird; zur Verhinderung des freien Falles und um einen hydraulischen Abschluß der einzelnen Etagen durch das Röstgut zu schaffen, sind die schrägen Flächen *I* und *J* eingebaut. Die Röstluft wird durch den Ventilator *K* angesaugt, strömt durch die hohle Welle und die Krählarme, wo sie sich vorwärmt, und gelangt schließlich durch *A*, *G* und *E* und durch die regelbaren Öffnungen *O* und *F* in den Ofenraum. Die Röstgase entweichen durch die regelbaren Schlitze *H* in den Sammelraum *C* und von da durch *D* in die Schwefelsäurefabrik.

Diese Bauart vermeidet ferner den zu Überhitzung und Staubbildung führenden freien Fall des Röstgutes sowie ein Aufsteigen der Gase von einer Abteilung zur anderen. Leistung eines Ofens mit 7 Herden von 6,10 m Durchmesser: 45 bis 68 t saures Erz, etwas weniger bei reinem Schwefelerz; ein Erz mit 2% Cu liefert mehr als 90% lösliches Cu, das Röstgut enthält weniger als 0,02% in 2% H_2SO_4 lösliches Fe.

In noch einfacherer Weise erreicht man denselben Zweck dadurch, daß man die Röstgase in derselben Richtung wie das Erz den mechanischen Ofen passieren läßt, wie es neuerdings durch Coolbaugh für Zinkerze vorgeschlagen

wurde; man erreicht dadurch gleichzeitig die gewünschte lange und innige Berührung der Röstgase mit dem Röstgut, welche bei dem sonst üblichen Gegenstromprinzip nur sehr unvollkommen bewirkt wird. Außerdem kann bei dieser Arbeitsweise in den oberen Etagen rein oxydierend und bei höherer Temperatur, also mit geringerer Sorgfalt, geröstet werden, da ja die Sulfatisierung bei fortschreitender Abkühlung auf den unteren Herden automatisch beim Temperaturoptimum erfolgt, und zwar angeblich auch dann, wenn bereits Ferritbildung stattgefunden hat.

Die Laugung des erzeugten Röstgutes erfolgt in derselben Weise wie die oxydischer Erze unter weitestgehender Verwendung der regenerierten Endlaugen. Auch hier benutzt man, wo irgend angängig, die Sickerlaugung.

Beispiel: Laugereianlage der Washoewerke zu Anaconda: Täglicher Durchsatz 2000 sh.ts Sand von der Halde mit 0,6% Cu, 2,0% S, die auf 2 mm abgesiebt bzw. zerkleinert werden. Die gesamte Anlage ist, um die Transporte möglichst einfach zu gestalten, terrassenförmig aufgebaut; auf der obersten Sohle stehen 28 Mc-Dougallöfen mit je 6 Herden von 6 m Durchmesser. Brennstoffverbrauch 2 bis 3% des Durchsatzes. Die mittlere Terrasse enthält die runden Holzbehälter (15,25 m Durchmesser, 3,67 m tief, 670 cbm Fassungsvermögen), in denen die Sickerlaugung erfolgt. Um auch das Ag in Lösung zu bringen, wird hier bei der Laugung etwas NaCl zugesetzt; es bildet sich aus dem durch die Röstung freigewordenen Ag AgCl, das in der NaCl-haltigen Lauge löslich ist. Auf der untersten Sohle findet dann die Ausfällung von Cu und Ag und der Abtransport der Rückstände statt.

Die Endgase der Röstung, welche bereits eine größere Menge SO_3 enthalten, werden, falls sie reich genug sind, auf Schwefelsäure verarbeitet. In Gegenden, in denen sie ungestraft ins Freie entweichen können, wird auch noch ab und zu die

Haufenröstung (sog. künstliche Zementation) ausgeführt, die jedoch fast überall durch die Haufenlaugung verdrängt ist und wohl nur noch dort vorkommt, wo die Außentemperatur für jene nicht ausreicht oder das Cu als Cu—Fe-Sulfid vorliegt, da sie höhere Arbeitskosten als diese erfordert und der überschüssige Schwefel ungenutzt verlorengeht.

In Rio Tinto wurden die Stückerze mit 1,5 bis 2,0% Cu zu runden oder elliptischen Haufen von 8 bis 15 m Durchmesser, 3,50 m Höhe, 200 bis 1500 t Inhalt aufgeschichtet, mit vertikalen und horizontalen Luftkanälen versehen und mit wenig Holz entzündet. Die Temperatur wurde durch Regulierung der Luftzufuhr möglichst niedrig gehalten. Brenndauer 2 bis 12 Monate.

Das Laugen erfolgte in gemauerten, innen zementierten Behältern von 30 × 10 m, 1,50 m hoch, 450 cbm Fassungsvermögen, mit doppeltem, mit Matten belegtem Boden aus Holzbohlen durch Wasser, das 5 bis 6 mal repetiert wurde und jedesmal 8 bis 10 Stunden auf dem Erz stehenblieb. Die erzeugte Lauge enthielt 5 bis 10 g/l Cu, die Rückstände 0,4 bis 0,5% Cu. Sie wurden zu riesigen Haufen von 500000 t Inhalt aufgestapelt, wobei durch nachfolgende Verwitterung beim Berieseln noch ein geringer Teil des Cu gewonnen werden konnte.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Versuch, der gegenwärtig bei der Copper Bell-Grube der Shañon Copper Co. zu Gleeson, Arizona, gemacht wird. Dort wurde ein größerer Erzkörper in situ zur Entzündung gebracht und soll nach dem Ausbrennen unter Wasser gesetzt und so gelaugt werden; die Laugen beabsichtigt man, wieder hochzupumpen und über Tage zu zementieren.

β) Das chlorierende Rösten. Die Behandlung mit Chlorierungsmitteln beschränkt sich im wesentlichen auf die sog. chlorierende Röstung, während die Behandlung direkt mit Chlorgas kaum mehr irgendwo angewandt wird; es ist dies in erster Linie wohl darauf zurückzuführen, daß sie infolge der Notwendigkeit, das Chlorgas gesondert herzustellen, sowohl in der Anlage als auch im Betrieb teurer ist, ohne deshalb entsprechend bessere Resultate zu liefern.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Laugung ist ein sehr altes Verfahren und wird auch heute noch trotz der mehrfach erwähnten Nachteile, welche die Überführung des Kupfers in eine Chlorverbindung mit sich bringt (Chlorentwicklung bei der Elektrolyse, Kupferverluste bei Verarbeitung des Zementkupfers), dort bevorzugt, wo es sich um die Entfernung von Kupfer aus schwefelarmen Kiesabbränden handelt, welche dann noch weiter auf Eisen verschmolzen werden sollen, in dem ein nennenswerter Cu-Gehalt schädlich ist. Auch auf armen gerösteten silberhaltigen Stein läßt sie sich anwenden, nicht jedoch angeblich auf kalk- oder magnesitreiche Erze wegen des zu hohen Verbrauches an Chlorierungsmittel[1]). Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die gleichzeitige Gewinnung von Silber, da das gebildete AgCl in den erzeugten Chloridlaugen bzw. in zugesetztem überschüssigem Chlorierungsmittel löslich ist, ein weiterer Vorteil der äußerst geringe Brennstoffverbrauch und die Anwendbarkeit auf sehr S-armes Material.

Der Prozeß besteht in der Erhitzung des Gutes zusammen mit einem Alkali- oder Erdalkalichlorid derart, daß dessen Chlorinhalt an das Cu und Ag übergeht, die dadurch in AgCl bzw. in der Hauptsache in wasserlösliche, der Rest in säurelösliche Form übergeführt werden. Der günstigste Kupfergehalt des Ausgangsmaterials liegt zwischen 4 und 8%, doch können auch silberhaltige Abbrände bis herab zu 0,6% Cu gewinnbringend verarbeitet werden.

Die Vorgänge bei der chlorierenden Röstung. Über die Reaktionen der chlorierenden Röstung herrscht noch weniger Klarheit und Übereinstimmung als über die der sulfatisierenden Röstung. Es ist experimentell festgestellt, daß es möglich ist, vollständig eisenfreies Cu_2S durch Erhitzen z. B. mit NaCl zu $^1/_3$ in wasserlösliches Salz, den Rest in säurelösliche Form (wahrscheinlich Oxychlorid, $3\,CuO \cdot CuCl_2$) überzuführen, während die Wasserlöslichkeit bei Anwesenheit von geschwefeltem Fe auf nahe an 100% steigen kann. Trotzdem also nachgewiesen ist, daß die Anwesenheit von Fe nicht unbedingte Voraussetzung für das Gelingen des Verfahrens ist, spielt dieses Metall, falls anwesend (und das ist wohl stets der Fall), eine sehr wichtige, wenn nicht die Hauptrolle bei Übertragung des Chlors vom Chlorierungsmittel (im allgemeinen NaCl) auf das Kupfer.

Es liegt nahe, an eine vorausgehende sulfatisierende Röstung zu denken, welche ja, wie wir gesehen haben, durch die Anwesenheit von Fe im allgemeinen erst ermöglicht wird, mit anschließender Umsetzung von $CuSO_4$ mit NaCl zu Na_2SO_4 und $CuCl_2$. Indessen könnte man sich dann ja auf die sulfatisierende

[1]) Dieser weitverbreiteten und sich in allen Lehrbüchern findenden Ansicht widerspricht jedoch die Tatsache, daß $CaCl_2$ selbst als Chlorierungsmittel dienen kann; auf die verflüchtigende chlorierende Röstung trifft sie jedenfalls nicht zu (s. S. 365).

Röstung beschränken; außerdem liegt das Temperaturoptimum der chlorierenden Röstung bei ca. 350°, also ungefähr 200° niedriger als bei der sulfatisierenden. Dagegen fällt das Bildungsmaximum von $FeSO_4$ bei der Röstung von Chalkopyrit ungefähr mit der obengenannten Temperatur zusammen, und es ist daher wohl berechtigt, die Entstehung dieser Verbindung für den Einfluß des Fe verantwortlich zu machen, zumal sie auch unter relativ ungünstigen Verhältnissen (behinderte Luftzufuhr) leicht erfolgt; dasselbe gilt bezüglich der Weiteroxydation von $FeCl_2$ zu dem als Chlorüberträger bekannten $FeCl_3$[1]); als Hauptreaktionen sind daher die folgenden zu betrachten:

1. $FeSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + FeCl_2$;
2. $12\,FeCl_2 + 3\,O_2 = 8\,FeCl_3 + 2\,Fe_2O_3$;
3. $4\,FeCl_3 + 3\,Cu_2S + 6\,O_2 = 6\,CuCl_2 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_2$.

1. bis 3. $2\,Cu_2S + 8\,NaCl + 4\,FeSO_4 + 5\,O_2 = 4\,CuCl_2 + 4\,Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 2\,SO_2$.

(Der Einfachheit halber ist das Cu als Cu_2S angenommen, was bei der zur Oxydation bzw. Sulfatisierung der Fe-Komponente führenden Temperatur berechtigt ist; daneben finden natürlich, soweit bereits Oxydation von Cu erfolgt ist, die Reaktionen

3a. $2\,FeCl_3 + 3\,CuO = Fe_2O_3 + 3\,CuCl_2$

und 3b. $8\,FeCl_3 + 6\,Cu_2O + 3\,O_2 = 4\,Fe_2O_3 + 12\,CuCl_2$

statt.)

Als Endprodukte erhält man also außer $CuCl_2$ das gesamte beteiligte Fe als schwer lösliches Fe_2O_3, den an Cu gebundenen Sulfidschwefel als SO_2 und die Base des Chlorierungsmittels als Sulfat, während $FeCl_2$ und $FeCl_3$ nur intermediär auftreten.

Daneben läuft jedoch zweifellos noch eine große Anzahl von Nebenreaktionen, die sich mit den genannten ganz oder zum Teil überdecken; so z. B. die eingangs erwähnte Umsetzung von $CuSO_4$ mit NaCl; ferner die Zerlegung von NaCl durch SO_3, die unter Vernachlässigung einiger Zwischenreaktionen durch die Gleichung

$$4\,NaCl + 2\,SO_3 + O_2 = 2\,Na_2SO_4 + 2\,Cl_2$$

ausgedrückt werden kann, und schließlich die Hauptreaktionen der chlorierenden Röstung in Abwesenheit von Fe:

$$Cu_2S + 2\,CuCl_2 + O_2 = 4\,CuCl + SO_2,$$
$$4\,CuCl + 2\,Na_2SO_4 + O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,CuO + 4\,NaCl,$$
$$CuSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + CuCl_2,$$
$$3\,CuO + CuCl_2 = 3\,CuO \cdot CuCl_2 \text{ usw.},$$

auf die hier im einzelnen nicht weiter eingegangen werden kann. Dabei findet zweifellos auch direkte Chlorierung von FeS_2, FeS, $CuFeS_2$ und CuO usw. durch das aus der Zersetzung von NaCl und $FeCl_3$ entstehende Cl_2 statt, während SO_3 durch Oxydation von SO_2 in Berührung mit Fe_2O_3 (und CuO) sowie durch Zersetzung von $FeSO_4$ entstehen kann. Gewisse Erscheinungen, so z. B. die Tatsache, daß es unter Umständen auch gelingt, mit einer geringeren als der theoretisch erforderlichen NaCl-Menge auszukommen, lassen darauf schließen, daß ein Teil des wasserlöslichen

[1]) $FeCl_3$, Eisenchlorid, sublimiert von ca. 150° ab; an der Luft erhitzt zerfällt es in Fe_2O_3 und Cl_2 (bzw. bei Anwesenheit von Wasser HCl), Schmelzp. 280 bis 285°; $FeCl_2$ gibt an der Luft in der Hitze $FeCl_3$ und Fe_2O_3 [Gleichung (2)].

Cu im Röstgut als Sulfat vorhanden ist. Enthält die Beschickung, wie fast stets, Feuchtigkeit, so entsteht HCl, die ebenfalls chlorierend wirkt, jedoch nur von untergeordneter Bedeutung ist (entgegen früheren Annahmen).

Infolge der bereits bei 340° einsetzenden Dissoziation von $CuCl_2$ zu CuCl, die jedoch durch einen NaCl-Überschuß verzögert wird, sowie infolge der schon unter 300°, wenn auch sehr schwach, beginnenden Oxydation von $CuCl_2$ zu Oxychlorid, beides unter Freiwerden von Cl_2, erhält man im Betrieb nie quantitative Bildung von $CuCl_2$, sondern stets ein Gemisch von diesem mit CuCl und Oxychlorid, von denen es um so mehr enthält, je höher die Temperatur war.

Als Bedingungen für die Durchführung des Verfahrens ergeben sich aus der Feststellung der Hauptreaktionen:

Weitgehende Zerkleinerung und innige Mischung der Beschickungsbestandteile, da es sich zum Teil um Reaktionen zwischen festen Körpern handelt, die nur bei weitgehender Berührung in dem erforderlichen Umfang vor sich gehen. Um jedoch die billige Sickerlaugung noch ausführen zu können, erfolgt die Zerkleinerung nicht weiter als auf 2 mm, was sich auch für die Durchführung der Reaktionen noch als ausreichend herausgestellt hat.

Innehaltung einer Temperatur von 350 bis höchstens 400°; in diesem Intervall verlaufen die Reaktionen mit der erforderlichen Geschwindigkeit, während, vor allem bei NaCl-Überschuß, die Bildung von CuCl und Oxychlorid sowie die Verdampfung der Cu—Cl-Verbindungen noch gering ist[1]).

Besondere Vorkehrungen zur Erzielung einer innigen Berührung mit Luft, wie bei den übrigen Röstmethoden, sind nicht unbedingt erforderlich; man kann daher auf Krählen verzichten, soweit es nicht zur Fortbewegung des Gutes erforderlich ist.

Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials muß mindestens dem theoretischen Verhältnis 3 Mol. S : 2 Mol. Cu entsprechen, praktisch rechnet man mit 1 Gew.-Tl. S auf 1 Gew.-Tl. Cu; jeder Schwefelüberschuß hat unnötig großen Verbrauch an Chlorierungsmittel und zu starke Temperatursteigerung zur Folge, ist also schädlich; außerdem stört abdestillierender S die Reaktionen; unter Umständen muß daher der chlorierenden eine oxydierende Röstung vorausgehen. Andererseits soll der Schwefelgehalt 3,5% nicht unterschreiten, soll es möglich sein, die durch Strahlung entstehenden Wärmeverluste durch die exothermen Reaktionen zu kompensieren und so mit einem Minimum an Brennstoff auszukommen. Ist zu wenig S vorhanden, so muß also solcher in Form von Pyrit zugefügt werden (günstig ist ferner ein Zusatz von $FeSO_4$); wirksam ist nur der an Cu und Fe gebundene S, nicht z. B. als ZnS vorliegender.

Der Zusatz an Chlorierungsmittel richtet sich in erster Linie nach dem wirksamen Schwefelgehalt der Beschickung, außerdem nach deren Zerkleinerungsgrad und dem Ag-Gehalt, da zur Lösung von AgCl ein Überschuß an Chlorierungsmittel zu geben ist, der zugleich der Bildung von CuCl entgegen-

[1]) Bei Anwesenheit von Zn wird meist, um auch dieses, wenigstens zum Teil, in lösliche Form überzuführen, noch höher erhitzt. Infolge der leichten Schmelzbarkeit von CuCl und dessen Doppelsalzen mit NaCl, die zu einer Unterbrechung der Reaktionen führen kann, soll diese Temperaturerhöhung nicht vor Beendigung der Chlorierung des Cu erfolgen.

wirkt und solches ebenfalls löst. Eine feste Vorschrift kann daher nicht gegeben werden; die erforderliche Menge liegt im allgemeinen zwischen 7 und 15% (NaCl) des Erzgewichtes und soll im Interesse einer weitgehenden Verteilung 5% nicht unterschreiten; bei Verwendung mechanischer Röstöfen, die ja gleichzeitig als Mischer dienen, ist sie wesentlich geringer als bei Fortschauflern. Da nicht alles Cu in wasserlösliches Chlorid übergeführt wird, kommt man unter Umständen sogar mit weniger als der theoretischen, dem Verhältnis 1 Mol. Cl_2:1 Mol. Cu entsprechenden Menge aus.

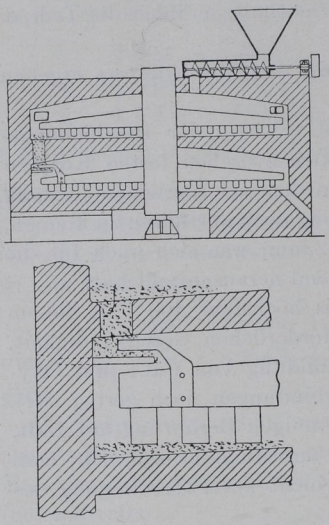


Fig. 138a. Ofen von Ramén und Beskow; schematische Skizze. (Aus Klason, Chloridizing Roasting on the Ramén-Beskow-System, Mining Magazine 1918.) Der freie Fall von einem Herd zum anderen wird durch die in der unteren Abbildung vergrößert dargestellte Einrichtung vermindert, die auch einen gasdichten Abschluß der einzelnen Herde ermöglicht.

Als Chlorierungsmittel dient ganz allgemein Kochsalz, das in unreiner Form billig und nicht so hygroskopisch ist wie z. B. $CaCl_2$; außerdem bildet das aus den Endlaugen gewinnbare Glaubersalz ein gesuchtes Handelsprodukt, während der bei Verwendung von $CaCl_2$ ausfallende Gips nur sehr geringen Wert besitzt.

Von Verunreinigungen werden As und Sb zum Teil als Chloride verflüchtigt, zum Teil gehen sie in die Laugen; andere, wie Fe und Ni, finden sich ebenfalls schließlich in den Laugen, Fe jedoch nur in sehr geringer Menge, da es fast vollständig in das im Lösungsmittel beinahe unlösliche Fe_2O_3 übergeht. Zn wird zwar zum Teil chloriert (jedoch nur in Anwesenheit anderer Schwermetallsulfide), wirkt aber aus bis jetzt noch unbekannter Ursache der Chlorierung des Cu entgegen und ist daher schädlich. Pb bildet bei genügendem Luftzutritt in der Hauptsache unlösliches $PbSO_4$, daneben schwer lösliches $PbCl_2$, das sich beim Abkühlen der Lauge wieder ausscheidet und zusammen mit mitgerissenem Sulfat vor der Kupferfällung durch Absitzenlassen entfernt werden muß[1]); der so gewonnene Schlamm ist oft goldhaltig. Au geht in der Hauptsache durch Verdampfung als $AuCl_3$ verloren, während Ag das erst von ca. 1000° ab flüchtige AgCl bildet, das sich in den NaCl-haltigen Chloridlaugen löst.

Als Röstöfen benutzte man früher von Hand bediente Fortschaufler, auch die besonders viel Brennstoff verbrauchenden Muffelöfen wurden angewandt. Heute erfolgt die Chlorierung meistens in mechanischen Röstöfen mit 5 bis 7 Etagen vom Typ des Parkes- oder Wedgeofens. Besonders die Konstruktion von Ramén & Beskow (Fig. 138) hat sich gut bewährt. Der Ofen besitzt eine gut kontrollierbare Gasheizung, welche nur den obersten Herd auf ca. 200

[1]) $PbCl_2$ geht mit H_2SO_4 des Lösungsmittels zum Teil in $PbSO_4$ über, doch wird bald ein Gleichgewichtszustand erreicht:

$$PbCl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + 2HCl.$$

bis 250° anheizt; sobald der Prozeß hierdurch eingeleitet ist, verläuft er infolge der vorwiegend exothermen Reaktionen unter Steigerung der Temperatur auf 350 bis 400° (beginnende Rotglut) von selbst weiter, so daß der Brennstoffverbrauch mit ca. 2% des Einsatzes (auf Kohle umgerechnet) außerordentlich gering ist; bei hohem Schwefelgehalt soll der Brennstoffverbrauch nach Angabe der Firma (Raméns Patenter Ltd., Helsingborg) bis auf 1% sinken. Zufuhr an Oxydationsluft und Abtransport der Röstgase werden durch einen Ventilator geregelt. Eine besondere Kühlung von Welle und Rührarmen ist infolge der niedrigen Temperatur nicht nötig. Der Durchsatz in 24 Std. wird bei 5 Herden von 5,80 m Durchmesser mit 45 bis 55 sh.ts, bei 7 Herden mit

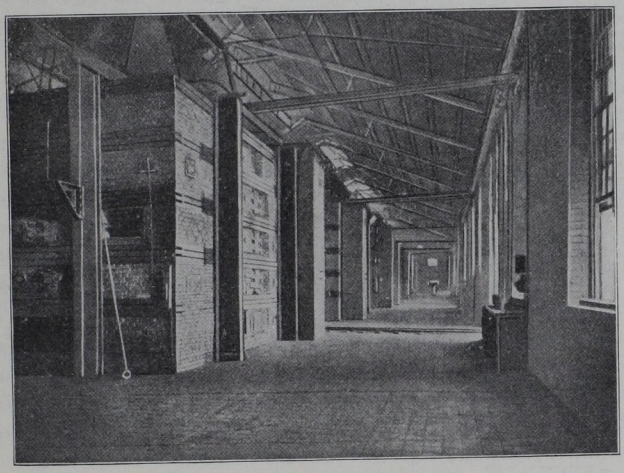


Fig. 138b. Ansicht einer Reihe von Ramén-Beskow-Öfen mit fünf Herden. (Aus einem Prospekt der A. B. Ramén's Patenter, Helsingborg.)

65 bis 80 sh.ts angegeben. Kraftverbrauch eines fünfherdigen Ofens: ca. $1^1/_2$ bis 2 PS. Ein Mann bedient 2 bis 3 Öfen.

Außer den mechanischen Röstöfen werden auch solche Konstruktionen vorgeschlagen, bei denen sich die (lose oder brikettierte) Beschickungssäule in einem schachtförmigen Ofen in Ruhe befindet, während die zur Verbrennung des (falls der S-Inhalt nicht ausreicht, zugesetzten) Brennstoffes erforderliche Luft hindurchgepreßt wird. Man kann sich vorstellen, daß hierdurch Reaktionen zwischen festen Körpern, also z. B. zwischen $FeSO_4$ und NaCl, in vollkommenerer Weise vor sich gehen können, als wenn ihre Berührung durch das Krählen ständig gestört wird. Allerdings tauscht man dafür den Nachteil eines diskontinuierlichen Betriebes ein.

In Betracht kommen in diesem Zusammenhang die Verblaseöfen von Buddëus und von Holt & Dern. Ersterer benutzt zylinderförmige Sintertöpfe von zirka 2,20 m Durchmesser, 2,00 m Höhe mit Rostboden, die nach Art der Huntington-Heberleinapparate bedient werden und von denen mehrere aufeinandergesetzt werden können; dies geschieht stets so, daß ein frisch gefüllter zwischen einen fertig

verblasenen, noch heißen (unten) und einen bereits abgekühlten (oben) zu stehen kommt. Die am Boden der untersten Abteilung eingeführte Luft erhitzt sich in dieser, so daß sie den Inhalt der mittleren zur Entzündung bringt, und gelangt dann nach deren Passieren mit SO_2, SO_3, Cl_2 und HCl beladen in den obersten Behälter, wo die Sulfatisierung und Chlorierung bei niedriger Temperatur beendet wird.

Der Holt-Dernofen entspricht ziemlich genau einem Vorläufer des Sintertopfes, dem Jobofen: Ein Schacht aus Mauerwerk oder Eisenbeton (z. B. 2,13 × 2,75 m Durchmesser, 1,83 m hoch) besitzt unten einen zur Entleerung mechanisch drehbaren Rost von besonderer Konstruktion, ca. 0,75 m darüber eine Füllöffnung. Das Verblasen erfolgt wie in einem Sintertopf nach Entzündung durch heißes Röstgut von der vorigen Charge. Zum Schluß findet teilweise Entleerung und sofort anschließend Neufüllung statt; das Röstgut ist fest und porös und zum Laugen sehr geeignet. Ein solcher Ofen bewältigt 6 Chargen zu je 4,5 sh.ts in 24 Stunden. Natürlich muß die Temperatur durch Regulierung der Wind- und Brennstoffmenge möglichst tief gehalten wird.

Die ein Gemisch von SO_2, SO_3, HCl und Cl_2 mit überschüssiger Luft bildenden Röstgase werden in mit säurefestem Gitterwerk ausgesetzte wasserberieselte Türme geleitet (12 bis 15 m hoch, ca. 2,50×2,50 m Querschnitt), welche eine zur Laugung geeignete, stark verdünnte „Turmsäure" (H_2SO_4+HCl) liefern.

Das Röstgut enthält das Cu in der Hauptsache in wasserlöslicher Form, daneben CuCl und Oxychlorid, das Fe als praktisch unlösliches Fe_2O_3 und außerdem Na_2SO_4 und NaCl (außer den Verunreinigungen). Infolge des hohen Gehaltes an wasserlöslichen Anhydriden ist bei der Laugung darauf zu achten, daß ein Zusammenbacken ungenügend genäßter Partien durch Auskristallisieren kristallwasserhaltiger Salze (z. B. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$) verhindert wird; dies geschieht durch Zuleiten von Wasser schon beim Austrag aus dem Ofen, manchmal unter Verwendung einer besonderen Mischeinrichtung.

Die Sickerlaugung erfolgt in großen gemauerten oder betonierten Behältern mit Holzauskleidung und säurefester Zwischenlage, die am Boden einen mit Kiesfilter bedeckten Lattenrost besitzen (3,5 bis 4,0 m Seitenlänge oder Durchmesser, 1,2 bis 3,0 m l. Höhe). Sie werden fast vollständig gefüllt und anschließend so lange Lösungsmittel zugeführt, bis die Oberfläche des Behälterinhaltes davon bedeckt ist; dabei steigt die Temperatur der Lauge infolge der dem Röstgut noch innewohnenden Wärme auf 50 bis 60°. Eine Laugung durch Wasser und verdünnte Säure gesondert, wobei die erstere ein besonders reines Zementkupfer mit der Hauptmenge des Ag liefert, wird heute wohl nur noch dort angewandt, wo sehr As-reiche Abbrände verarbeitet werden.

Als Lösungsmittel verwendet man Waschwässer einer früheren Laugung, welche durch Turmsäure auf 0,5% (bis 2%) Säuregehalt angesäuert wurden. Das Auswaschen geschieht durch Frischwasser (1 bis 1,2 cbm je t Beschickung), das ständig oben zu- und unten abläuft, so lange, bis der Gehalt der ablaufenden Flüssigkeit nur noch 1% Cu beträgt.

Die Ausfällung aus den im Durchschnitt 2 bis 3% Cu enthaltenden Laugen erfolgt durchweg durch met. Fe, in manchen Betrieben nach gesonderter Ausfällung des Ag durch met. Cu oder NaJ (als AgJ, das durch Na_2S in Ag_2S übergeführt wird unter Regenerierung des NaJ — Claudet-Henderson-Prozeß);

meist erspart man sich jedoch heute nach Einführung der Elektroraffination diese Mühe und erzeugt ein Ag-haltiges Zementkupfer. Aus den Endlaugen kann durch Ausfrierenlassen ein sehr reines, in der Glasfabrikation gebrauchtes Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) gewonnen werden, das vor Versand calciniert wird, um Frachtkosten zu sparen. Die Waschwässer gehen in die Laugung zurück.

Die Laugerückstände enthalten noch 0,05 bis 0,1% Cu und gelangen entweder als sog. „Purple ore" oder „blue billy", ein geschätztes Ausgangsmaterial für die Eisengewinnung, direkt in den Handel, oder sie werden an Ort und Stelle für die Verschmelzung im Hochofen in Stückform gebracht. Dies geschieht durch Agglomerieren auf Dwight-Lloyd-Apparaten (s. S. 209ff.) nach etwas Brennstoffzusatz oder durch Brikettieren. Die Briketts müssen zu ihrer Verfestigung noch einem Sinterverfahren unterworfen werden, wozu man nach dem Verfahren von Groendal Kanalöfen mit kontinuierlichem Betrieb benutzt, in denen sie auf ca. 1450° erhitzt werden; das fertige Produkt besteht in der Hauptsache aus Fe_3O_4 und ist porös, dabei aber sehr fest.

Die chlorierende Röstung mit anschließender Verflüchtigung (engl. chloridizing volatilisation). Anstatt die erzeugten Chloride am Schluß auszulaugen, kann man sie auch durch Steigerung der Temperatur verflüchtigen und so eine gute Trennung von der Gangart und den nichtflüchtigen Bestandteilen erzielen. Man hat bei diesem neuerdings eingeführten Verfahren den großen Vorteil, auf die ganze Laugerei verzichten zu können, soweit es sich nicht um die Verarbeitung der aufgefangenen Chloride handelt, deren Menge im Vergleich zu der des gesamten Erzes natürlich ganz unbedeutend ist. Es werden diesem Verfahren daher auch arme Oxyderze (vor allem Ag-haltige) unterworfen, nachdem man erkannt hat, daß die Anwesenheit von Schwefel für die chlorierende Röstung nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Möglichkeit der chlorierenden Röstung ohne Schwefel beruht auf der Tatsache, daß die Chlorierungsmittel durch gewisse Beschickungsbestandteile, z. B. freie SiO_2 oder Al_2O_3, die nach Bedarf auch zugesetzt werden können, unter Freiwerden von Chlor in der Hitze zerlegt werden:

$$4\,NaCl + O_2 + 2\,SiO_2 = 2\,(Na_2O \cdot SiO_2) + 2\,Cl_2$$

und

$$4\,NaCl + O_2 + 2Al_2O_3 = 2\,(Na_2O \cdot Al_2O_3) + 2\,Cl_2.$$

Bei Anwesenheit von Al_2O_3 entsteht dabei stets noch eine gewisse Menge des bei 183° siedenden und daher sehr leicht flüchtigen $AlCl_3$. Das erzeugte Chlor vereinigt sich bei der hohen Temperatur, die zur Durchführung dieser Reaktionen erforderlich ist (über 750°), mit dem Cu-Inhalt der Erze in der Hauptsache zu CuCl, das bei weiterer Temperatursteigerung verdampft und in Berührung mit HCl-Dämpfen nach der Abkühlung zum Teil in $CuCl_2$ übergeht. Die Kondensation der Dämpfe erfolgt in elektrischen Gasreinigungsanlagen, die allein hierfür in Betracht kommen.

Als Apparate für die Chlorierung und anschließende Verflüchtigung benutzt man in den Vereinigten Staaten den Holt-Dern- oder den Trommelofen.

Die Verarbeitung der aufgefangenen Chloride auf Kupfer kann auf nassem Wege erfolgen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Koks; die hierbei gewonnene noch Cu-haltige Schlacke kann infolge ihres $CaCl_2$-Gehaltes wieder als Chlorierungsmittel benutzt werden.

B. Die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen.

Es würde zu weit führen und den Umfang der Aufgaben dieses Buches überschreiten, wenn hier die Theorien der Vorgänge bei der Ausfällung besprochen werden sollten. Es mag daher genügen, sich an die Tatsachen zu halten, die ja zum Teil bereits im Zusammenhang mit den Verfahren zur Herstellung der Lösungen mitgeteilt wurden.

Die Ausfällung des Kupfers kann dieses in metallischer Form liefern oder als chemische Verbindung, aus der es ohne große Mühe in Metall übergeführt werden kann. Für die Wahl der Fällmethode ist vor allem die Frage maßgebend, ob und in welchem Umfange dabei das Lösungsmittel regeneriert bzw. aus den entkupferten Laugen wieder gewonnen werden kann, d. h. die Natur des Lösungsmittels ist in erster Linie ausschlaggebend. Daneben spielen, wenn man die Wahl zwischen mehreren Fällmethoden hat, natürlich örtliche Verhältnisse eine große Rolle. So wird man z. B. für Sulfatlaugen dann den elektrischen Strom benutzen, wenn solcher billig zur Verfügung steht, dagegen met. Eisen dort, wo solches als Schrott oder Roheisen zu niedrigem Preise angeschafft werden kann oder reine Eisenerze zur Herstellung von Eisenschwamm in der Nähe vorkommen. Dabei ist oft eine sehr genaue Kalkulation erforderlich, bei der die Kosten für Laugenreinigung und Weiterverarbeitung von Zementkupfer usw. berücksichtigt werden müssen.

Prinzipiell wird man Sulfatlaugen elektrolytisch oder durch Eisen fällen (durch Schwefelwasserstoff nur, wenn sehr arm), Chloridlaugen durch Eisen und Ammoniaklaugen durch Erhitzen.

1. Gewinnung des Kupfers als Metall.

Abgesehen von der Möglichkeit, aus einer Sulfatlösung das Kupfer durch Einleiten von SO_2 in der Hitze und unter Druck auszufällen, wobei jedoch nur ein Teil gewonnen wird, verwendet man den elektrischen Strom oder die Ausfällung durch ein elektropositiveres Metall; von allen hierfür zur Verfügung stehenden Metallen ist das Eisen weitaus das billigste und auch deshalb am geeignetsten, weil, wie wir bereits früher gesehen haben, die dabei in die Endlaugen übergehenden Eisenmengen in Ferriverbindungen übergeführt werden können, die selbst wieder als Lösungsmittel dienen; dies führt zwar zu keiner Ersparnis an Eisen, wohl aber zu einer Nutzbarmachung der gebundenen Schwefelsäure. Außerdem ermöglicht der Eisengehalt der Laugen die direkte Überführung von SO_2 aus Röstgasen in Schwefelsäure.

a) Die Fällung durch Eisen.

Es ist dies das älteste Verfahren, das ursprünglich auf der Beobachtung beruht, daß Eisenteile der Pumpen, des Grubenausbaues usw., die mit kupferhaltigen Grubenwässern in Berührung kamen, unter Abscheidung von Kupfer in Lösung gingen. Auch heute noch wird es allgemein angewandt, so vor allem in brennstoffarmen Gegenden, in denen auch keine Wasserkräfte zur billigen Stromerzeugung zur Verfügung stehen, ferner zur Ausfällung aus Chloridlaugen, in erster Linie also aus den bei der chlorierenden Röstung gewonnenen Lösungen, so daß man wohl sagen kann, daß die Hauptmenge des auf nassem Wege erzeugten Kupfers auf diese Weise gewonnen wird.

Die Vorzüge des Verfahrens beruhen, abgesehen von der Gewinnung des Kupfers als Metall, auf dem meist niedrigen Preis für das Fällmittel und der großen Einfachheit der Einrichtung und des Betriebes; auch der Umstand, daß eine besondere Vorbehandlung der Laugen, z. B. zur Reduktion von Ferrisalzen, nicht unbedingt erforderlich ist, ist unter Umständen günstig, ferner die Möglichkeit einer Ausnutzung des SO_3-Gehaltes der Laugen, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, und die öfters erwähnte Verwertungsmöglichkeit von SO_2 zur direkten Laugung. Ein Nachteil ist allerdings, vor allem gegenüber der elektrolytischen Fällung, die Neutralisierung noch freier Schwefelsäure in den Laugen auf Kosten von Eisen, ferner der unter Umständen sehr hohe Eisenverbrauch und, falls die Laugen sehr unrein, die Erzeugung eines sehr unreinen Zementkupfers, dessen Raffination dann erhebliche Kosten verursacht.

Die Fällung beruht auf den bekannten Reaktionen:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu;$$
$$CuCl_2 + Fe = FeCl_2 + Cu;$$
$$2\,CuCl + Fe = FeCl_2 + 2\,Cu.$$

Bei Anwesenheit freier Säure oder von Ferrisalzen treten ferner noch folgende, zu einer Erhöhung des Eisenverbrauches führenden Reaktionen auf:

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2,$$
$$2\,HCl + Fe = FeCl_2 + H_2,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3\,FeSO_4,$$
$$2\,FeCl_3 + Fe = 3\,FeCl_2.$$

Außerdem zersetzt sich $FeSO_4$ bei längerer Einwirkung von atmosphärischer Luft zu basischem Sulfat und H_2SO_4, was ebenfalls erhöhten Eisenverbrauch zur Folge hat. Außer Kupfer werden noch andere Metalle gefällt, die elektronegativer sind als Eisen, so z. B. (als AgCl gelöstes) Silber und Arsen, das zum Teil eine sehr unangenehme Verunreinigung des Zementsilbers bildet; seine Ausfällung erfolgt in um so stärkerem Maße, je Cu-ärmer die Laugen sind, also in der Hauptsache gegen Ende des Prozesses.

Der Verbrauch an Eisen ist aus den angeführten Gründen und infolge häufig in den Laugen enthaltener Verunreinigungen bedeutend höher, als der theoretischen Menge (0,878 kg Fe : 1,000 kg Cu) entspricht; er beträgt im Durchschnitt 150% des ausgefällten Cu und kann bei sehr unreinen Laugen auf 200 bis 300% steigen. Er ist (ceteris paribus) um so niedriger, je leichter löslich das benutzte Eisen ist, d. h. eine je größere Oberfläche es bietet (Verwendung von Eisenschwamm!). Liegt das Kupfer in der Cuproform vor, so ist der theoretische Eisenverbrauch nur halb so groß (rd. 44%), kann aber praktisch auch dann auf über 120% steigen. Um ihn zu vermindern, bedient man sich zur vorhergehenden Reduktion von Ferrisulfat häufig eines Kiesfilters (s. S. 339). Ein geringer Gehalt (0,1 bis 0,2%) an freier Säure ist unschädlich und sogar zur Beschleunigung des Prozesses sehr erwünscht.

Um den Eisenverbrauch möglichst gering zu gestalten, kann man auch nach dem Verfahren von Hunt & Douglas das $CuSO_4$ durch Behandeln mit einem Chlorid und Einleiten von SO_2 in die neutrale Lösung bei 80 bis 90° in CuCl überführen:

$$2CuSO_4 + 2\,NaCl \rightleftharpoons CuCl_2 + Na_2SO_4,$$
$$2\,CuCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,CuCl + 2\,HCl + H_2SO_4,$$
$$HCl + CuSO_4 \rightleftharpoons CuCl_2 + H_2SO_4 \text{ usw.}$$

Gleichzeitig wird hierbei ein Teil des an Cu gebundenen SO_3 regeneriert und die eingeleitete SO_2 in H_2SO_4 übergeführt, so daß man die Endlaugen wieder zum Lösen frischen Materials benutzen kann.

CuCl ist bei richtiger Bemessung der Zusätze in den Endlaugen unlöslich, setzt sich nach dem Abkühlen rasch ab und wird in noch feuchtem Zustande mit met. Fe in Berührung gebracht. Dabei findet die Umsetzung

$$2\,CuCl + Fe = 2\,Cu + FeCl_2$$

rasch und vollständig statt, das entstandene $FeCl_2$ kann wieder zur Chlorierung von $CuSO_4$ dienen. (Bei Behandlung von CuCl mit Kalkmilch in der Hitze erhält man Cu_2O:

$$2\,CuCl + Ca(OH)_2 = Cu_2O + CaCl_2 + H_2O.)$$

Das Verfahren ist anscheinend inzwischen durch andere verdrängt worden.

Man verwendet das Eisen in Form von Blechschrott (neuerdings werden vielfach entzinnte Weißblechabfälle genommen), ferner Gußeisenbarren, die wenig Platz beanspruchen, aber langsam wirken, und als Eisenschwamm, einem das Fe in fein verteilter Form enthaltenden Reduktionsprodukt von Fe—O-Verbindungen; dieser bietet neben der günstigen Fällwirkung den großen Vorteil, daß er mit verhältnismäßig geringen Kosten und ohne kostspielige Einrichtung dort, wo reine Eisenerze in der Nähe des Werkes zur Verfügung stehen, aus solchen selbst erzeugt werden kann, so daß die oft recht erheblichen Transportkosten für anderes Eisenmaterial gespart werden[1]). Um eine unnötige Verunreinigung des Zementkupfers durch unlösliche Gangart zu vermeiden, ist nur ein außerordentlich reines Eisenerz als Ausgangsmaterial brauchbar.

Auch Eisenpulver, das am raschesten wirkt, kann natürlich verwandt werden, doch ist es zu teuer. Schmiedeeisen liefert ein lockeres, grobkörniges Zementkupfer; graues Gußeisen wirkt rascher als weißes und gibt einen pulverförmigen Niederschlag, dieses einen solchen in zusammenhängender Form.

Ein Zusatz von Koks soll infolge Bildung eines Lokalelementes in Berührung mit Eisen dessen Verbrauch vermindern, die Bildung basischer Salze verhindern und die Ausfällung beschleunigen. Bringt man eine Kupferplatte in leitende Berührung mit dem zur Fällung benutzten Eisen, so entsteht ebenfalls ein Lokalelement mit einer Potentialdifferenz von theoretisch 0,81 Volt und das Cu scheidet sich nicht mehr auf dem Fe, sondern in Form eines dichten Überzuges auf dem Kupfer ab. Die Lösung soll dabei auf 30° angewärmt und schwach sauer sein.

Bei Ausführung der Fällung ist es wichtig, die Oberfläche des Eisens ständig sauber zu halten bzw. die Laugen stets mit frischer Eisenoberfläche in Berührung zu bringen, d. h. das niedergeschlagene Kupfer soll ständig von dem Eisen getrennt werden; unbedingte Voraussetzung ist dies allerdings bei der meist porösen Beschaffenheit des Zementkupfers nicht, indessen kann dadurch die Fällung stark beschleunigt werden. (So gelang es z. B. durch Einführung

[1]) Die rationelle Erzeugung von Eisenschwamm ist anscheinend jetzt nach langen Bemühungen des Bureau of Mines in den Vereinigten Staaten gelungen; sie ist bei manchen Werken die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit nasser Prozesse.

einer entsprechenden Einrichtung bei der Witkowitzer Bergbau- u. Eisenhütten-Gew. die Fälldauer von 16 auf $^1/_2$ Std. zu ermäßigen.) Man erreicht den gewünschten Zweck durch Einbau eines Rührwerkes in die Fällbehälter oder dadurch, daß man das Eisen in automatisch bewegten Körben oder Wiegen aus Kupfer oder Holz einführt; auch rotierende, säurefest (z. B. mit Hartgummi) ausgekleidete Eisentrommeln haben sich vorzüglich bewährt. Bei Verwendung von Gerinnen zum Ausfällen besorgt die Bewegung der hindurchströmenden Laugen die selbsttätige Trennung von Eisen und Niederschlag.

Die Fällkästen bestehen im allgemeinen aus Holz oder zementiertem Mauerwerk mit säurefestem Anstrich von rechteckigem oder kreisrundem Querschnitt, 1 bis 2 m tief; die Lauge zirkuliert häufig durch mehrere solcher hintereinander angeordneter Kästen, außerdem kann die Ausfällung durch Erhitzen mittels Wasserdampfes beschleunigt werden. Gerinne verwendet man hauptsächlich für die Laugen der Haufenlaugung; sie sind schwach geneigt (0,4 bis 2%) und bestehen aus imprägniertem Holz oder Mauerwerk mit säurefester Verkleidung (z. B. Rio Tinto: 98 m lang, 1,70 m breit, 0,70 m tief); zur Ausfällung dient hier Gußeisen in Barrenform, das aufgestapelt den Boden bedeckt.

Die Entkupferung wird, falls die Lauge nicht zurückgeht, so weit getrieben, daß ein hineingehaltenes blankes Eisenblech keinen Kupferniederschlag mehr zeigt; wandert die Lauge in den Betrieb zurück, so ist nicht nur eine Entfernung des Kupfers bis auf 20 bis 50 g/cbm ausreichend, sondern ein Cu-Gehalt der Laugen wirkt, wie wir gesehen haben, bei der Oxydation von $FeSO_4$ nur günstig. Wo ein Teil der Endlaugen zur Niedrighaltung der Verunreinigungen laufend abgestoßen wird, muß er noch besondere Entkupferungsbäder passieren, wo dann häufig nicht mit Eisen, sondern durch das für stark verdünnte Lösungen besonders geeignete H_2S gefällt wird.

Das erzeugte Zementkupfer kann ganz außerordentlich verschieden zusammengesetzt sein, der Cu-Gehalt zwischen 20 und 96% und darüber schwanken. An Verunreinigungen enthält es neben mitgerissenen, vor allem tonigen Erzteilchen Reste des zur Fällung benutzten Eisens und dessen gesamte Verunreinigungen, besonders Graphit bei Verwendung von Gußeisen, Gangart des Ausgangsmaterials zur Herstellung von Eisenschwamm; ferner basische Eisensalze, As und andere Elemente, die gegenüber Fe elektronegativ sind. Außerdem haften ihm meist noch Laugenreste an, was vor allem bei ungenügend gewaschenem Zementkupfer von der chlorierenden Röstung zu sehr unangenehmen Verflüchtigungsverlusten bei der Raffination führt. Größere Mengen von Verunreinigungen, die ein niedriges spezifisches Gewicht besitzen (Ton, Gangart), kann man vor der Weiterverarbeitung durch einen Schlämmprozeß weitgehend entfernen. Im übrigen richtet sich jene in erster Linie nach dem Arsengehalt.

So unterscheidet man z. B. in Rio Tinto 3 Sorten:

1. Sorte mit mindestens 94% Cu, höchstens 0,3 % As;
2. „ „ „ 92% Cu, „ 0,75% As;
3. „ „ bis 5% As.

Während die ersten beiden Sorten auf Raffinad verschiedener Qualität im Flammofen verschmolzen werden können, muß die dritte zum Zwecke der Abscheidung

des As in einer Speise im Schachtofen auf Stein verarbeitet werden, was natürlich einen erheblich höheren Kostenaufwand zur Folge hat.

Meist wird das oberflächlich getrocknete Zementkupfer zur Vermeidung von Verstäubungsverlusten in Ziegelform gepreßt und so an Kupferhütten verkauft. Über seine Verarbeitung im Raffinierofen s. S. 312.

Über die Regenerierung der Endlaugen, insbesondere die Überführung der als $FeSO_4$ darin gebundenen H_2SO_4 in freie Säure unter Verwendung von intermediär gebildetem Ferrisulfat durch Einblasen eines Gemisches von SO_2 und Luft, wurde bereits an anderer Stelle (s. S. 337) ausführlich gesprochen.

Neuerdings hört man da und dort in der Literatur, daß das alte Problem der Fällung mit Sägemehl nunmehr gelöst sei. Nach einem von Bardt ausgearbeiteten Verfahren soll in Copiapo (Chile) eine Anlage zur Verarbeitung von 600 sh.ts/Tag Kupfererz nach dieser Methode arbeiten. Das Kupfer fällt bei Behandlung der Laugen mit Sägemehl, Hobelspänen und anderen Holzabfällen bei 140° und etwa 4 at Druck in met. Form aus. Ob dabei gewisse Polysaccharide, die im Holz enthalten sind, eine Rolle spielen, oder ob sich, wie von anderer Seite vermutet wird, CO bildet, das nach der Gleichung

$$CuSO_4 + CO + H_2O = Cu + H_2SO_4 + CO_2$$

wirkt, ist anscheinend noch nicht aufgeklärt.

b) Die elektrolytische Ausfällung (von Dr. H. Wohlwill).

Die Gründe dafür, daß das heute in ständig wachsendem Umfange ausgeführte Verfahren nicht eher zu allgemeinerer Anwendung gelangte, liegen nicht in Unkenntnis der Vorgänge; denn die theoretischen Grundlagen waren mit der Einführung der elektrolytischen Raffination gegeben, und es sei in diesem Zusammenhang daher auf diesen Abschnitt (S. 374ff) hingewiesen. Der Durchführung stellten sich jedoch eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten in den Weg.

Fast alle durch Erzlaugung gewonnenen Lösungen enthalten Eisen, und zwar teils als Oxydul-, teils als Oxydsalz; ersteres wird durch die Vorgänge an der Anode ebenfalls in Oxydsalz verwandelt. Da, wie wir bereits früher gehört haben, Eisenoxydsalze met. Kupfer auflösen und außerdem durch deren Reduktion an der Kathode elektrische Energie verbraucht und dadurch die Stromausbeute vermindert wird, so gilt es, die Lösungen dieser Salze nach Möglichkeit von der Kathode fernzuhalten. Man hat versucht, dies durch Anwendung von Diaphragmen zu erreichen, ohne jedoch erhebliche Erfolge damit zu erzielen. Dagegen hat der andere Weg, Behandlung der Lösungen mit Reduktionsmitteln, wie SO_2 in schwefelsaurer Lösung oder Kupfer in Chloridlösungen, in der Praxis vielfach Anwendung gefunden.

Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Wahl des geeigneten Anodenmaterials. In Chloridlösung sind Graphitanoden — speziell aus Achesongraphit — frühzeitig mit gutem Erfolg angewandt worden. Schwieriger war das Problem in schwefelsaurer Lösung, in der Graphitanoden einem schnellen Verbrauch unterliegen, während die vielfach genannten Hartbleianoden mit 3% Sb nur in chlorfreier Lösung hinreichende Haltbarkeit besitzen. Mit sehr großen Schwierigkeiten hatte daher lange Zeit die Chile Copper Co. in ihrer Laugerei- und Elektrolysenanlage in Chuquicamata, Chile, zu kämpfen. Blei

und Hartblei waren infolge eines gewissen Chlorgehaltes der Laugen unanwendbar. Man versuchte dann der Reihe nach Magnetitelektroden in Form von Hohlprismen, die man anfänglich aus Deutschland bezog, später selbst fabrizierte, und hochsiliciumhaltigen Eisenguß, den man aber ebenso wie die ersteren wegen allzu großen Verbrauches durch Bruch wieder aufgab. Heute werden in Chuquicamata mit relativ gutem Erfolg „Chilex"-Anoden aus Siliciumkupfer mit 60% Cu, 25% Si, 8% Fe und 7% Verunreinigungen, Pb, Sn, Mn usw., angewandt (s. auch S. 344).

Wirtschaftlich liegt das Hauptproblem in dem Kraftverbrauch, der recht erheblich ist. Er beträgt mindestens 2000 bis 2200 kW-Std. je metr. Tonne erzeugtes Kupfer. Das Verfahren ist also im allgemeinen nur anwendbar, wo billige Kraft zur Verfügung steht. In einzelnen Fällen hat man versucht, durch Einführung eines Reduktionsmittels, wie SO_2, das depolarisierend auf die Anode wirkt, den Kraftverbrauch zu vermindern.

Den erwähnten Gesichtspunkten sind die folgenden typischen Beispiele elektrolytischer Fällungsverfahren entsprungen. Zunächst sei der beiden ältesten hierhergehörigen Verfahren gedacht, des Siemens & Halske-Verfahrens und des Höpfnerverfahrens. Das erstere bestand in einer Laugung mit Eisenoxydsulfat und Elektrolysierung unter Anwendung eines Leinwanddiaphragmas und horizontal angeordneter Kohleanoden in Gestalt eines Kohlenstabgitters. Die bei der Laugung gewonnene eisenoxydulsalzhaltige Cu-Lösung wurde dem Kathodenraum zugeführt, gab hier ihr Kupfer ab und gelangte dann in den Anodenraum, wo das Eisenoxydulsalz wieder zu Oxydsalz oxydiert und so für die Zwecke der Laugung regeneriert wurde.

Ähnlich arbeitete das Höpfnerverfahren (s. S. 352), das an Stelle des Eisenoxydsulfats Kupferchloridlösung verwandte, welche bei der Laugung zu Kupferchlorür reduziert und elektrolytisch regeneriert wurde.

Beide Verfahren arbeiten mit relativ geringem Kraftverbrauch auf Grund der depolarisierenden Wirkung von Ferro- resp. Curposalz, sind jedoch nie in größerem Maßstab zur Anwendung gekommen.

Auch das Laszczynskiverfahren, das eine Bildung von Eisenoxydsalz an der Anode durch Umhüllung derselben mit einem enganliegenden Baumwollgewebe zu verhindern suchte, hat keine größere Bedeutung erlangt, obwohl sich das Prinzip scheinbar in mehreren größeren Versuchsanlagen bewährt hat. Für den Großbetrieb scheinen sich Diaphragmen, seien sie auch noch so primitiv und einfach, nirgends bewährt zu haben.

Als Beispiele wirklicher Großbetriebe sei auf zwei Anlagen etwas näher eingegangen.

1. In der Anlage der New Cornelia Copper Co. in Ajo (Ariz.) (s. a. S. 345) werden die von der Laugung ihrer armen (1,5% Cu haltenden) Mischerze stammenden Laugen elektrolysiert. Die zur Elektrolyse gehenden Laugen enthalten 3,3% Cu, 1,8% freie H_2SO_4, 1,9% Ferrosulfat, 0,2% Ferrisulfat, 2,4% Al. Sie werden, ehe sie in die Elektrolyse gelangen, in Türmen durch SO_2-Gas reduziert. Die Anoden bestehen aus 3 mm starken Platten aus Hartblei mit $3^1/_2$% Sb. 85 Anoden (1,016 × 1,295 m) hängen in einem Bad von 9 m Länge, 1,4 m Breite und 1,3 m Tiefe. Als Kathoden dienen Kupferbleche.

Stromstärke 15000 Amp., Stromdichte 86 Amp./qm.

Der Elektrolyt verläßt das Bad mit 2,8% Cu, 2,8% freier Schwefelsäure, 1,3% Ferrosulfat, 0,8% Ferrisalz, 2,4% Al. Es findet also bei jedem Durchfluß des

Elektrolyten durch die Bäder und zurück zur Laugerei nur eine verhältnismäßig geringfügige Entkupferung statt. Offenbar will man damit verhindern, daß der Gehalt an Ferrisalz zu weit ansteigt und die Ausbeute verschlechtert. Die praktisch erzielte Ausbeute soll ca. 85% betragen.

Die Tagesleistung der Anlage im beschriebenen Umfang entspricht ca. 50 t Kupfer. Das erzeugte Elektrolytkupfer soll 99,15 bis 99,85% Cu enthalten. As- und Sb-Gehalt sind gering, jedoch enthält das Kupfer stets etwas Chlor.

2. Anders liegen die Verhältnisse in der Elektrolyse der Chile Copper Co. in Chuquicamata (s. a. S. 343).

Die zur Elektrolysierung gelangende Lösung enthält hier 5% Cu, 2,5 bis 3% freie Schwefelsäure und stets geringe Mengen Chlor und Nitrat. Von der Laugerei kommen die Laugen mit ursprünglich höherem Chlorgehalt, der aber durch Behandlung mit Zementkupfer soweit wie möglich reduziert wird. Dabei geht vorhandenes $CuCl_2$ in CuCl über, das in $FeCl_2$-haltigen Endlaugen gelöst wird und in Berührung mit Fe met. Kupfer bildet. Die entchlorte Lauge wird unter Verwendung von Siliciumkupferanoden (s. oben) elektrolysiert mit einer Stromdichte von 122 Amp./qm.

Es stehen 894 Bäder von je 5,6 m Länge, 1,1 m Breite und 1,75 m Tiefe zur Verfügung. Noch ist das Werk in ständigem Ausbau begriffen.

In jedem Bad hängen 44 Anoden und 45 Kathoden von je 0,91 × 1,02 m. Die Stromstärke wird also ca. 10000 Amp., die Leistung ca. 220t Kupfer am Tag, die Ausbeute soll ca. 90% betragen. Entkupfert wird bis etwa 1,5% Cu. Das erzielte Kupfer ist bestem Elektrolytkupfer gleichwertig und wird direkt auf Wirebars verarbeitet.

2. Die Ausfällung des Kupfers in nichtmetallischer Form.

Die in Betracht kommenden Verfahren werden, abgesehen von der Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen, nur in Ausnahmefällen oder in sehr beschränktem Umfange angewandt.

a) Die Fällung als CuS.

Die Methode ist der laboratoriumsmäßigen Ausfällung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff (H_2S) nachgebildet und schon sehr alt, indessen umständlich und vor allem mit dem Nachteil behaftet, daß das Endprodukt noch einer mehr oder weniger kostspieligen Weiterverarbeitung unterzogen werden muß. Es besitzt andererseits den Vorteil, daß nicht nur Kupfer, sondern auch Silber und Gold quantitativ ausgefällt werden, und daß der Gehalt der Lösungen an gebundener Säure vollständig regeneriert wird:

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS,$$
$$CuCl_2 + H_2S = 2\,HCl + CuS.$$

Man verwendet das Verfahren daher zur Entkupferung sehr armer Laugen, bei denen sich die Verwendung von Eisen nicht mehr lohnt (da dessen Verbrauch durch Nebenreaktionen unverhältnismäßig hoch ist), oder solcher Laugen, die wegen ihres Gehaltes an Verunreinigungen abgestoßen werden müssen.

Die Herstellung des zur Fällung benutzten H_2S erfolgt am häufigsten durch Behandeln von sehr armem Stein (FeS) mit verdünnter Schwefelsäure:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Die Apparatur entspricht in ihren Grundlinien den in Laboratorien angewandten Einrichtungen. Eine andere, allerdings noch wenig vervollkommnete Methode be-

steht im Hindurchleiten eines Gemisches von SO_2 (Röstgas) und Wasserdampf durch glühenden Koks oder glühende Holzkohle; es bilden sich Schwefel und Wasserstoff, die sich in statu nascendi vereinigen:

$$SO_2 + C = CO_2 + S,$$
$$H_2O + C = CO + H_2,$$
$$H_2 + S = H_2S.$$

Auch durch Überleiten von Generatorgas über Pyrit in Rotglut erhält man durch Einwirkung von H_2 und Kohlenwasserstoffen auf die Schwefeldämpfe H_2S.

Voraussetzung für die störungslose Durchführung des Verfahrens ist, daß die zu fällende Lauge schwach sauer ist oder einen Überschuß an Cl_2 oder Ferrisalz enthält, die beim Einleiten von H_2S Säure ergeben. Ein aus neutraler oder alkalischer Lösung erzeugter Niederschlag ist schwer filtrierbar und durch andere Sulfide verunreinigt; je höher der Säuregehalt, um so höher allerdings der H_2S-Verbrauch.

Zur Ausführung der Fällung benutzt man einen „Fällturm", in dem die fein verteilten Laugen dem von unten zugeführten Gas entgegenrieseln. Der das Kupfer und die Edelmetalle neben Schwefel enthaltende Schlamm läuft mit der Endlauge unten ab, passiert einige Klärbehälter, wo er sich innerhalb 4 bis 8 Stunden absetzt (ein Dorreindicker, s. S. 31, ließe sich natürlich auch verwenden) und gelangt schließlich in eine Filterpresse. Er wird nach dem Trocknen entweder in primitiver Weise an der Luft abgebrannt und der Rückstand auf Vitriol verarbeitet, oder man gibt ihn der Konverterbeschickung bei, oder er dient, wie wir z. B. beim Greenawaltprozeß gesehen haben, zum Reduzieren von Laugen, die Ferrisalze enthalten.

Beispiel: Behandlung von Grubenwässern in Schmöllnitz (Ungarn) mit nur 100 bis 150 g/cbm Cu. Abgesehen von dem unverhältnismäßig hohen Eisenverbrauch war das früher erzeugte Zementkupfer infolge starker Ockerausscheidung unverkäuflich. Erzeugung von H_2S aus SO_2 (einem Kiesbrenner entstammend) und H_2O-Dampf. Entkupferung bis auf 0,2 bis 0,5% der ursprünglich vorhandenen Menge. Der an der Luft abgebrannte Schlamm enthält 55% $CuSO_4$, 30% CuO, 2% CuS, 1% Al_2O_3, 1% Fe_2O_3. Ausbeute: mindestens 90%.

b) Die Fällung in oxydischer Form.

1. Durch Kalkmilch. Wird heute wohl kaum mehr angewandt und ist wegen der Bildung von nur wenig löslichem Gips auf $CuSO_4$-haltige Laugen nicht anwendbar, kommt daher nur für Chloridlösungen in Betracht; die Fällung ergibt nach den Gleichungen

$$CuCl_2 + Ca(OH)_2 = Cu(OH)_2 + CaCl_2 \text{ und}$$
$$2\,CuCl + Ca(OH)_2 = 2\,CuOH + CaCl_2$$

einen sehr voluminösen, schwer filtrierbaren Niederschlag und $CaCl_2$, das allerdings als Chlorierungsmittel wieder verwandt werden kann (einziger Vorteil!).

2. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Hierher gehört die Ausfällung des Kupfers aus ammoniakalischen Lösungen von der Ammoniumcarbonatlaugung. Die dort erzeugten Laugen enthalten das Cu als Cupri- oder Cuproammoniumcarbonat, in denen die Cu—O-Komponente nur schwach gebunden ist und sich bei Erhitzen der Lösung unter Entweichen von NH_3 (neben CO_2) als blaues $Cu(OH)_2$ bzw. gelbes CuOH abscheidet, die beide sehr rasch in schwarzes CuO übergehen. Man erreicht also gleichzeitig mit der Ausfällung

des Kupfers eine Wiedergewinnung des Ammoniaks, das in Wasser aufgefangen und mit Kohlensäure behandelt oder bei längerem Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Lösungsmittel ergibt. Das erzeugte Kupferoxyd kann nach dem Abfiltrieren und Trocknen für sich mit Reduktionskohle im Flammofen auf met. Kupfer verschmolzen oder z. B. bei Beginn des Raffinationsprozesses als willkommenes Oxydationsmittel zugesetzt werden.

II. Die elektrolytische Kupferraffination.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

Die aus dem Flammofen gegossenen Anoden wandern in die Kupferelektrolyse, deren Endzweck einerseits die Erzeugung reinsten Kupfers ist, wie es namentlich in der Elektrotechnik verlangt wird, andererseits die Gewinnung der in den meisten Kupfersorten enthaltenen, mehr oder weniger erheblichen Mengen an Edelmetall. Dieser Prozeß, der vor gerade 50 Jahren fast gleichzeitig mit der Einführung der Dynamomaschine in die Praxis als erster elektrochemischer Prozeß in Deutschland in industriellem Maßstab zur Einführung gelangte und im Laufe dieser Periode der unentbehrliche Abschluß des Verhüttungsganges für fast alle in der Welt vorkommenden Kupfererze geworden ist, erscheint uns heute als das denkbar einfachste Verfahren in der gesamten Hüttentechnik. Und doch beruht er auf einem in der gesamten Chemie und Hüttenkunde, d. h. in der Chemie aller Temperaturgebiete, einzigartigen Vorgang, der darin besteht, daß durch Aufwendung von Energie bestimmter Form in zugemessener Menge aus einem Rohmetall, das noch geringfügige Beimengungen zahlreicher Fremdmetalle enthält, die letzteren praktisch quantitativ ausgeschieden und das Hauptmetall in reinster Form gewonnen wird. So verwickelt eine solche Aufgabe dem nicht mit dem Rüstzeug elektrochemischer Methoden ausgestatteten Chemiker vorkommen mußte, so einfach erscheint uns die Lösung, die sich der heutigen Technik in dem Weg der elektrolytischen Scheidung bietet. Das im Flammofen erzeugte Rohkupfer, das 98 bis 99% Cu, daneben aber wechselnde Mengen sämtlicher Schwermetalle enthalten kann (und meistens enthält), also Zn, Fe, Ni, Pb, As, Sb, Sn, Bi, Au, Ag, Pt, dient als Anode in einem elektrolytischen Bade, dessen Elektrolyt aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfervitriollösung besteht, während als Kathode reinstes Kupferblech zur Anwendung kommt. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms löst sich die Anode auf, während sich gleichzeitig an der Kathode ausschließlich Kupfer abscheidet, so daß das erzeugte Elektrolytkupfer frei oder fast frei ist von sämtlichen Begleitmetallen des Rohkupfers. Ihrem Verhalten nach lassen sich die letzteren in 4 Gruppen teilen:

1. Solche Metalle, die anodisch vollständig unangegriffen und deshalb im Rückstand (Anodenschlamm) bleiben, wie alle Edelmetalle, Au, Ag, Pt und Pt-Metalle.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten bilden, wie Pb, Sb, Sn, Bi, die als Sulfate oder Oxyde im Anodenschlamm zurückbleiben.

3. Solche Metalle, die zum Teil in Form unlöslicher Verbindungen im Anodenschlamm zurückbleiben, zum Teil aber gelöst werden, ohne sich mit dem Kupfer abzuscheiden, wie vor allem Arsen und Ni.

4. Solche Metalle, die praktisch vollständig gelöst, aber nicht kathodisch niedergeschlagen werden, wie Zn, Fe.

THEORETISCHES.

Betrachtet man die in Frage stehenden Metalle in der oben angegebenen Reihenfolge der verschiedenen Gruppen, so fällt zunächst die angenäherte Übereinstimmung mit der Reihenfolge auf, in der diese Metalle in der sog. Spannungsreihe der Metalle stehen. Ziffernmäßig findet diese Reihenfolge ihren Ausdruck in der Folge der Potentialsprünge dieser Metalle gegenüber ihren Lösungen.

Auf das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von $^1/_1$ n H_2-Konzentration = 0 bezogen, betragen diese Potentialsprünge für

$Zn/^1/_1$n $ZnSO_4$:	− 0,801 Volt
$Fe/^1/_2$n $FeSO_4$:	− 0,66 „
$Ni/^1/_1$n $NiSO_4$:	− 0,45 „
$Pb/^1/_1$n $Pb(NO_3)_2$:	− 0,162 „
$H_2/^1/_1$n H_2SO_4:	± 0 „
$As/AsCl_3$:	+ 0,29 „
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$:	+ 0,35 „
$Sb/SbCl_3$:	+ 0,47 „
$Cu/^1/_1$n $CuSO_4$:	+ 0,308 „
$Ag/^1/_1$n $AgNO_3$:	+ 0,771 „

In dieser Zusammenstellung bezeichnet das Vorzeichen den Ladungszustand des Metalles gegenüber der Lösung, die ihrerseits demgemäß die entgegengesetzte Ladung annimmt.

Wie man sieht, stehen die unedlen Metalle, die mit dem Kupfer in Lösung gehen, sich aber nicht abscheiden, am negativen Ende der Reihe. Sie erfordern zu ihrer Abscheidung eine hohe elektromotorische Kraft (EMK), vor allem im Vergleich zum Kupfer. Am anderen Ende stehen dagegen die edlen Metalle, die im Vergleich zum Kupfer eine größere EMK erfordern, um in Lösung gebracht zu werden. Von diesen an den beiden Enden der Potentialreihe stehenden Metallen gehen daher auch unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen kaum mehr als Spuren in das Elektrolytkupfer, und zwar nur als mechanische Einschlüsse von Lauge oder Anodenschlamm, nicht aber als elektrolytischer Niederschlag.

Für die in der Mitte der Reihe stehenden Metalle, namentlich As, Sb und Bi, sind die Potentialmessungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Ionenkonzentrationen in den untersuchten Lösungen unbekannt sind. Jedenfalls stehen sie aber ihrem elektromotorischen Verhalten nach dem Kupfer nahe. Dieses sind daher diejenigen Metalle, deren Trennung von Kupfer auf dem Wege der Elektrolyse die Einhaltung bestimmter Bedingungen voraussetzt.

wird also bestimmt durch alle diejenigen Faktoren, die das Potential von Anode und Kathode beeinflussen, und es ergibt sich die Aufgabe, die Bedingungen der Arbeit so zu wählen, daß ein hinreichender Abstand des Anodenpotentials von dem der edlen Metalle und des Kathodenpotentials von dem der weniger edlen Metalle aufrechterhalten wird.

Allgemeines.

Die Frage, unter welchen Bedingungen am günstigsten gearbeitet wird, läßt sich jedoch nicht nur vom wissenschaftlich-technischen Gesichtspunkt aus beantworten. Mindestens ebenso wichtig ist vielmehr die Frage nach den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird bedingt in erster Linie durch Kraftverbrauch, Löhne, Zinsen,

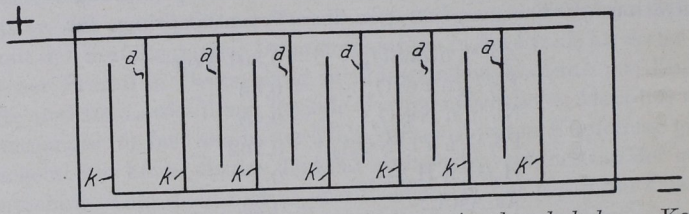


Fig. 139. Schema des Multiple-Systems. $a, a, a \ldots$ Anoden; $k, k, k \ldots$ Kathoden.

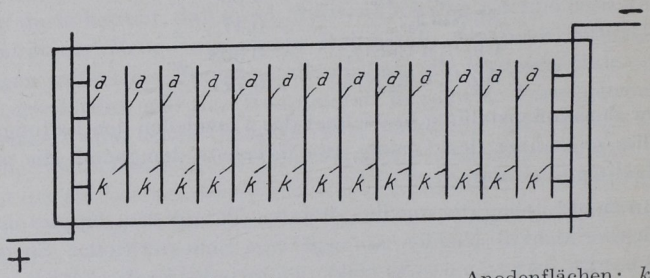


Fig. 140. Schema des Seriensystems. $a, a, a \ldots$ Anodenflächen; $k, k, k \ldots$ Kathodenflächen.

also Zeitaufwand, und Anlagekosten, also Raumbedarf. Da diese Hauptbestandteile der Kosten zumeist durch die gleichen Faktoren beeinflußt werden wie der technische Erfolg, so lassen sich beide Fragen nur im Zusammenhang behandeln und beantworten.

Vorausgeschickt sei ein Hinweis darauf, daß in der Praxis zwei verschiedene Systeme der Elektrolyse in Anwendung stehen: das sog. Multiplesystem und das Seriensystem.

Multiplesystem (Fig. 139). Das Kennzeichen des Multiplesystems, des älteren und auch heute noch ganz überwiegend in Anwendung stehenden Systems, besteht darin, daß zwischen je 2 Anoden a immer ein Kathodenblech k hängt, und daß alle in einem Bade hängenden Anoden ebenso wie alle in dem Bade hängenden Kathoden unter sich parallel geschaltet sind.

Seriensystem (Fig. 140). Demgegenüber hängen beim Seriensystem in jedem Bad nur Platten einer Sorte, d. h. Rohkupferplatten, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode wirken. Die Platten eines Bades sind also alle hintereinander geschaltet.

Wenn auch die Richtung, in der die wesentlichen Faktoren den Verlauf und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinflussen, naturgemäß für beide Abarten die gleiche ist, sollen sich doch die folgenden Überlegungen zunächst nur auf das an erster Stelle genannte Multiplesystem erstrecken, das wir als das Normalsystem bezeichnen möchten.

1. Das Multiplesystem.

Arbeitsbedingungen. Die technischen Bedingungen des Prozesses lassen sich ableiten aus den Gesetzmäßigkeiten, die Nernst für die an der Berührungsstelle eines Metalles mit seiner Lösung auftretenden elektromotorischen Kräfte aufgefunden und durch die Formel $E = RT \ln \frac{P}{p}$ ausgedrückt hat; in ihr bedeutet: E den Potentialsprung Lösung/Metall; R die Gaskonstante; T die absolute Temperatur; ln den natürlichen Logarithmus; P den sog. Lösungsdruck, eine spezifische Konstante des Metalls; p den der Konzentration proportionalen osmotischen Druck der Ionen des Metalles in der Lösung. Für Lösungen gleicher Ionenkonzentration geben also die Werte von E, die Potentialwerte, ein relatives Maß für die Größe von P. Aus der aufgestellten Potentialreihe[1]) (S. 375) ergibt sich also, daß beispielsweise für Kupfer P sehr klein sein muß, da E einen erheblichen negativen Wert hat, während für Zink sich ein großer Wert für P ergibt. Ferner ergibt sich, daß das Potential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung vor allem abhängig ist von der Konzentration der Cu-Ionen in der die Elektrode bespülenden Lösungsschicht.

Stromdichte. Unter der Einwirkung eines elektrischen Stroms, den man durch eine $CuSO_4$-Lösung unter Verwendung einer Kupferanode und Kupferkathode schickt, wird in der die Anode bespülenden Grenzschicht des Elektrolyten eine Anreicherung an $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen eintreten, ebenso in der kathodischen Grenzschicht eine Verarmung. Diese Konzentrationsverschiebungen werden je nach den herrschenden Bedingungen durch Diffusion mehr oder weniger, aber niemals vollkommen ausgeglichen werden. Dadurch verschiebt sich offenbar das Potential der Anode nach der positiven Seite, d. h. das anodische Potential wird edler, entsprechend wird das kathodische Potential unedler gegenüber dem Ruhepotential des Kupfers gegen seine Sulfatlösung. Es ist einleuchtend, daß diese Veränderungen im Potential um so stärker in die Erscheinung treten werden, je mehr Strom auf die Flächeneinheit der Elektroden fällt, d. h. je höher die Stromdichte ist. Je höher die Stromdichte ist, um so mehr nähert sich also das Anodenpotential demjenigen der in der Potentialreihe auf der positiven Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Silbers, das Kathodenpotential demjenigen der auf der negativen Seite des Kupfers stehenden Metalle, also z. B. des Arsens.

[1]) In der allerdings, um den Ladungszustand des Metalles zu kennzeichnen, die Vorzeichen umgekehrt sind.

Die auf diese Weise entstehenden Potentialdifferenzen sind praktisch nicht sehr groß. Immerhin ergibt sich, daß der Zweck der Elektrolyse, die Trennung des Kupfers von seinen Begleitmetallen, um so sicherer erreicht wird, je geringer die Stromdichte ist.

Zugleich ergibt sich, daß mit steigender Stromdichte sich zwischen Anode und Kathode eine zunehmende Potentialdifferenz herausbildet. Würde eine solche Polarisationsspannung nicht auftreten, so würde sich die an der Anode zu leistende Arbeit der Auflösung des Kupfers und die an der Kathode gewonnene Arbeit der Abscheidung von Kupfer aufheben. Unter den dargelegten Verhältnissen kann dieser Ausgleich nicht vollständig sein, es resultiert vielmehr ein Arbeitsaufwand von der Größe $(\varepsilon_a + \varepsilon_k) J$, wenn ε_a und ε_k die anodische respektive kathodische Polarisationsspannung darstellen, J die Stromstärke. Der Betrag dieses Arbeitsaufwands ist im allgemeinen gering, kann aber größere Werte annehmen, wenn Bedingungen vorliegen, die den Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsverschiebungen behindern (z. B. starke Verunreinigung der Anode, Bildung stärkerer Schlammschichten auf der Anode).

Die Gesamtspannung E eines Bades setzt sich nun zusammen aus der Polarisationsspannung ε und dem Spannungsverlust auf dem Stromweg von Anode zu Kathode JW, wobei W den Widerstand der zwischen Anode und Kathode liegenden Flüssigkeitsschicht bedeutet. Bei gegebener Zusammensetzung, also auch spezifischer Leitfähigkeit der Lösung, und gegebener Entfernung der Elektroden, also Länge des Stromwegs, ist die Größe W nur abhängig von dem Querschnitt, d. h. von der Fläche der Elektroden, mit der sie sich in umgekehrter Proportion verändert. Das heißt: der durch den Ohmschen Spannungsverlust bedingte Kraftverbrauch ist $= c \cdot \frac{J}{q} = c \cdot D$, wenn D die Stromdichte bezeichnet. Er wächst also ebenso wie die Polarisationsspannung mit der Stromdichte. Der Kraftverbrauch wird also von der Stromdichte in derselben Richtung beeinflußt wie der technische Erfolg.

Es wirken aber andere, wirtschaftliche Momente in entgegengesetzter Richtung. Je höher die Stromdichte ist, um so schneller wird der Prozeß verlaufen, um so kürzere Zeit wird das Kupfer im elektrolytischen Bade hängen, um so geringer wird der Vorrat an Kupfer sein, der dauernd in der Anlage zu halten ist, um so geringer wird der Zinsaufwand sein. Wenn beispielsweise 1 t Kupfer im Werte von 1400 M. 1 Monat zinslos im Bade hängt, so bedeutet das bei 6proz. Verzinsung einen Aufwand von 7 M. monatlich. Bei doppelter Stromdichte würde das Kupfer nur $^1/_2$ Monat im Bade hängen und der Zinsaufwand die Hälfte betragen. Bei den praktisch angewandten Stromdichten von 150 bis 250 Amp. je qm bewegt sich der Zinsverlust innerhalb der angeführten Grenzen. Innerhalb dieser Grenzen wird die Auswahl der Stromdichte wesentlich von dem Reinheitsgrad der Anoden und von den Kosten der Kraft abhängen.

Nicht außer acht zu lassen sind bei der Festlegung der Stromdichte die Anlagekosten. Es liegt auf der Hand, daß mit der Stromdichte im umgekehrten Verhältnis bei gleicher Größe des Einzelbades die Anzahl der hinter-

einander zu schaltenden Bäder und damit die Grundfläche und Kosten der Anlage sich verändern. Auch dieser Umstand hat dazu beigetragen, daß man im Laufe der Zeit von den kleinen Stromdichten, mit denen die ersten europäischen Anlagen arbeiteten (50 Amp./qm) auf die jetzigen Durchschnittswerte von 150 bis 250 Amp./qm in die Höhe gegangen ist.

Elektrolyt. Die voraufgehenden Ausführungen ergaben, daß der Einfluß der Stromdichte auf den technischen Verlauf und den wirtschaftlichen Effekt des Prozesses zu einem erheblichen Teil begründet sind in deren Einfluß auf die von den Konzentrationen der Lösung in den Grenzschichten abhängigen Elektrodenpotentiale und auf die Größe des von dem Widerstand der Laugensäule zwischen den Elektroden abhängigen Spannungsverlusten JW. Es müssen deshalb von gleichartigem Einfluß alle diejenigen Bedingungen sein, die außer der Stromdichte diese Größen beeinflussen. Vor allem wird natürlich die an den Elektroden auftretende Potentialverschiebung um so weniger gefährlich für den technischen Verlauf des Prozesses sein, je höher von vornherein die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an $CuSO_4$ ist. Selbst in reinen Elektrolyten besteht bei den praktisch angewandten Stromdichten eine Gefahr der Mitabscheidung von Wasserstoff, sofern der Elektrolyt nicht mindestens 15 g Cu im Liter enthält. Durch die Gegenwart von Arsen in der Lauge wird die gefährliche Konzentrationsgrenze nach oben verschoben, so daß man in der Praxis nicht gut unter 25 g, im Durchschnitt mit 25 bis 35 g Cu, entsprechend 100 bis 140 g Kupfervitriol, im Liter arbeitet. Außer dem Gehalt der Lösung sind natürlich alle Umstände von Einfluß auf die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten, die die Diffusion beeinflussen. Günstig wirkt also eine Bewegung der Lauge. In den ältesten Anlagen wurde diese wünschenswerte Bewegung durch Einblasen von Luft bewirkt. In modernen Anlagen läßt man die Lauge durch die Bäder zirkulieren, und zwar mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Erneuerung des Badinhaltes innerhalb 2 bis 6 Stunden.

Ferner erhöht sich die Diffusion und verringern sich infolgedessen die Konzentrationsverschiebungen in den Grenzschichten mit der Temperatur. Man arbeitet daher heute in der Praxis durchweg mit einer Temperatur des Elektrolyten von 50 bis 55° C. Höhere Temperaturen verbieten sich mit Rücksicht auf die erheblichen Heizungskosten.

Konzentration und Temperatur der Laugen sind aber nicht nur von Einfluß auf den technischen Verlauf, sie beeinflussen auch den Widerstand des Elektrolyten, und zwar in gleicher Richtung. Der Einfluß der $CuSO_4$-Konzentration ist nicht sehr erheblich. Dagegen ist der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutend. Er beträgt 0,7 bis 0,8% je °/C. Noch stärker wird das Leitvermögen des Elektrolyten beeinflußt durch einen Zusatz von freier H_2SO_4. Jedoch liegt in einer Steigerung des H_2SO_4-Gehaltes über 130 g im Liter kein großer Vorteil mehr wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation der H_2SO_4 und der anderen in der Lösung enthaltenen Sulfate. Auch wächst mit steigendem H_2SO_4-Gehalt der Säureverbrauch infolge chemischer Auflösung von Kupfer. Man arbeitet daher

meist mit Gehalten von 100 bis 130 g freier H_2SO_4 im Liter, in einzelnen Anlagen allerdings auch mit 160 bis 170 g.

Als Grundbedingungen für die der heutigen Praxis entsprechende Durchführung des Verfahrens sind also zu betrachten:

Stromdichte: 150 bis 250 Amp./qm;

Elektrolyt: Cu 25 bis 35 g im Liter, H_2SO_4 100 bis 130 g im Liter,

Temperatur 50 bis 55° C;

Zirkulation: Erneuerung des Badinhaltes in 2 bis 6 Stunden.

Unter den in bezug auf Stromdichte und Laugenbeschaffenheit dargelegten Bedingungen verläuft der elektrolytische Raffinationsprozeß qualitativ entsprechend der Theorie, quantitativ jedoch mit gewissen Abweichungen von der Theorie infolge von unvermeidlichen Nebenreaktionen.

Anormales Verhalten von Anode und Kathode. An der Anode zunächst geht stets ein Teil des Kupfers in Form einwertiger $Cu^{\cdot}$-Ionen in Lösung entsprechend einer Nebenreaktion, die sich in die Form kleiden läßt: $Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot}$.

Ebenso verläuft an der Kathode neben der Hauptreaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2 \ominus \rightarrow Cu \tag{1}$$

eine Nebenreaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}. \tag{2}$$

Sowohl an der Anode als auch an der Kathode entstehen also $Cu^{\cdot}$-Ionen, es bildet sich ein Cuprosalz. Die Gleichgewichtsformel für den umkehrbaren Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftharpoons 2\,Cu^{\cdot}$ lautet:

$$\frac{c^2_{Cu^{\cdot}}}{c_{Cu^{\cdot\cdot}}} = K,$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K eine sehr kleine Größe ist. Erhebliche Mengen $Cu^{\cdot}$-Ionen würden sich also in Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht bilden können, wenn sie nicht durch irgendwelche Reaktionen immer wieder zerstört würden. An der Kathode werden sie bei den in der Praxis angewandten Stromdichten in der Hauptsache durch den Vorgang $Cu^{\cdot} + \ominus = Cu$ beseitigt, der zusammen mit dem Vorgang (2) denselben elektrischen Effekt hervorbringt wie der Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} + 2 \ominus = Cu$. An der Kathode erfolgt also unter den praktisch vorliegenden Verhältnissen annähernd quantitative, dem Faradayschen Gesetz entsprechende Abscheidung des Kupfers. Nur bei abnorm niedrigen Stromdichten wird ein Teil der gebildeten Cuproionen durch die Reaktion

$$2\,Cu_2SO_4 + O_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 4\,CuSO_4 \tag{3}$$

zerstört. Es bleibt in diesem Fall also die Menge des kathodischen Niederschlags hinter der nach dem Faradayschen Gesetz zu erreichenden Menge zurück. In neutraler Lösung wird durch die Reaktion

$$Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4 \tag{4}$$

Kupferoxydul gebildet. Tatsächlich ist in neutraler Lösung eine nicht unerhebliche Abscheidung von Cu_2O auf der Kathode beobachtet, die das

Kupfer brüchig und unbrauchbar macht. Auch aus diesem Grunde schon ist ein Zusatz von Säure unentbehrlich.

Während sich diese Vorgänge an der Kathode unter den Bedingungen der technischen Elektrolyse kaum bemerkbar machen, spielen sie an der Anode infolge der in ihrer Nähe herrschenden größeren $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration eine größere Rolle. Sie bedingen einen nicht unerheblichen Mehrverlust der Anode gegenüber dem kathodischen Niederschlag (und der nach dem Faradayschen Gesetz für die Überführung von Cu in $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verlangten Menge). Das gebildete Cu_2SO_4 unterliegt jedoch zwei Reaktionen, die es alsbald nach seiner Bildung wieder zum Verschwinden bringen. Die eine Reaktion $Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$, führt zur Abscheidung von Kupfer, das als fein verteilter Staub in den Anodenschlamm fällt. Die Menge des in solcher Weise in den Anodenschlamm eingehenden Kupfers ist jedoch gering und beträgt kaum mehr als 0,1—0,2% des aufgelösten Anodengewichts; sie wächst mit fallender Stromdichte und mit steigender Temperatur.

Veränderung der Laugenzusammensetzung. Von erheblicher Bedeutung ist die andere Reaktion:

$$2\,Cu_2SO_4 + O_2 + 2\,H_2SO_4 = 4\,CuSO_4 + 2\,H_2O. \tag{3}$$

Sie führt zu einer Anreicherung des Elektrolyten mit $CuSO_4$ und einem Verbrauch an H_2SO_4. Letztere muß laufend ersetzt, der Überschuß an $CuSO_4$ laufend entfernt werden. Diese Korrektur der Laugenzusammensetzung stellt einen regelmäßig neben der Hauptarbeit herlaufenden Nebenbetrieb dar. Sein Umfang regelt sich jedoch meist weniger nach dem Cu-Gehalt als nach dem Grad der Verunreinigung des Elektrolyten.

Ausbeute. Das Faradaysche Gesetz besagt, daß ein elektrischer Strom von gegebener Stärke aus den Lösungen der verschiedensten Salze an der Kathode die Metalle im Gewichtsverhältnis ihrer Äquivalentgewichte ausscheidet, d. h. ein Grammäquivalent eines beliebigen Metalls erfordert zu seiner elektrolytischen Ausscheidung die gleiche Strommenge von 96 540 Coulomb.

Daraus ergibt sich — um in praktischen Einheiten zu reden —, daß 1 Amp.-Stunde 1,18 g Cu ausscheidet und an der Anode auflöst. Die praktischen Ergebnisse bleiben hinter diesem Wert stets zurück. Begründet ist diese Abweichung in den unvermeidlichen Kurzschlüssen. Sie entstehen zum Teil dadurch, daß Anoden und Kathoden nicht vollkommen parallel hängen. Dort, wo ihr Abstand geringer ist, tritt vermehrter Stromübergang auf; die Folge ist ein stärkeres Bewachsen der Kathode an dieser Stelle, wodurch der Abstand weiter verringert wird, bis schließlich Berührung, also Kurzschluß, eintritt, d. h. es geht nunmehr ein Teil des Stromes statt auf dem Weg durch den Elektrolyten auf dem Wege kleineren Widerstandes über die metallische Verbindung von Anode zu Kathode, natürlich ohne elektrochemische Arbeit zu leisten.

Solche Kurzschlüsse treten natürlich um so leichter auf, je geringer der Abstand zwischen Anode und Kathode ist. Im Laufe der Zeit ist man mit diesem Abstand mit Rücksicht auf den Kraftverbrauch immer weiter zurückgegangen. Während man in den ältesten Anlagen mit Abständen von 8 cm

(von Mitte Anode zu Mitte Kathode gerechnet) arbeitete, beträgt dieser Abstand heute unter normalen Verhältnissen nur 4,5 bis 5,5 cm, ohne daß bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln Kurzschlüsse über das unvermeidliche Maß hinaus aufzutreten brauchen.

Derartige durch kathodische Auswüchse hervorgerufene Kurzschlüsse können allerdings auch bei vollkommen ordnungsmäßig und parallel hängenden Elektroden auftreten. Sie treten sogar gelegentlich mit fast epidemischem Charakter gleichzeitig in einer größeren Zahl von Bädern auf und sind dann sicherlich auf kleine, von der Anode stammende, mit dem Auge nicht wahrnehmbare Metallteilchen oder treibende Teilchen von Anodenschlamm zurückzuführen, die sich auf der Kathode absetzen und auf Grund ihres von der umgebenden Kathode abweichenden elektrischen Verhaltens zu einer Kupferabscheidung an diesen Stellen führen. Ob es bestimmte Bestandteile der Anode oder des Anodenschlammes sind und welche, ist bestimmt noch von keiner Seite erwiesen.

Die Folge derartiger Kurzschlüsse ist natürlich ein Fallen der Stromausbeute. In einem Bade, das mit Kurzschluß behaftet ist, wird 1 Amp.-Std. nicht mehr 1,18 g, sondern weniger Kupfer abscheiden. Gleichzeitig geht natürlich auch der Kraftverbrauch pro Tonne Kupfer in die Höhe, jedoch niemals im gleichen Verhältnis, denn der Kurzschluß wirkt in dem Bade wie eine Verminderung der Stromdichte. Infolgedessen geht die Spannung des Bades zurück, ohne daß allerdings ein vollkommener Ausgleich für den Ausbeuteverlust erzielt wird. Zugleich treten aber auch die ungünstigen Folgen einer Stromdichteverminderung ein. Die Leistung des Bades und der gesamten Anlage geht entsprechend dem Ausbeuteverlust zurück, das Kupfer hängt länger im Bade, der Zinsverlust wächst.

Kolloidzusätze. Ferner ist nach dem, was über die Entstehung der Kurzschlüsse gesagt wurde, verständlich, daß vollkommen klare Laugen Vorbedingung für ein gleichmäßiges Wachstum der Kathode und hohe Ausbeuten sind. In dieser Richtung wirken sehr günstig gewisse Zusätze von Kolloidstoffen, insbesondere Gelatine. Derartige Zusätze wirken ähnlich wie bei der Elektrolyse von Blei in kieselflußsaurer Lösung, für die sie von Betts zuerst in Vorschlag gebracht wurden. Hier haben sie die Wirkung, daß das Blei, das ohne die Zusätze nur in Form loser Kristalle gewonnen wird, in kohärenter Form zur Abscheidung kommt. Beim Kupfer haben sie die doppelte Wirkung einer Klärung der Lauge und einer wesentlichen Verfeinerung der Kristallstruktur des abgeschiedenen Kupfers. Die Kathoden erhalten eine bedeutend glattere Oberfläche, an der sich etwa treibende Teilchen des Anodenschlammes weniger leicht absetzen. Kleine Auswüchse, die sich trotzdem gelegentlich bilden, pflegen nicht zu langen Kristallgebilden anzuwachsen, runden sich vielmehr nach ihrer Entstehung sehr schnell ab, ohne stärker anzusetzen als die benachbarte Kathodenfläche. Auch Laugeneinschlüsse, durch die die Kathoden verunreinigt werden, treten in viel geringerem Maße auf, wenn dafür gesorgt wird, daß die Kathode frei von groben Auswüchsen bleibt.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Stromausbeuten von 90% und mehr im Betriebe aufrechtzuerhalten.

Betrieb.

Unter Berücksichtigung aller im voraufgegangenen dargelegten und begründeten Bedingungen gestaltet sich der Betrieb einer Kupferelektrolyse in folgender Weise:

Aus dem Raffinierofen werden die Anoden in einer Stärke gegossen, die der gewählten Stromdichte und Arbeitsdauer entspricht. Letztere liegt in den Grenzen zwischen 20 und 26 Tagen. Sie werden sodann in der für ein Bad erforderlichen Anzahl (20 bis 35) in dem für die Badbehängung gewünschten Abstand (9 bis 11 cm) geordnet in einen Wagen gehängt, der sie in den Bäderraum befördert.

Hier werden sie von einem Kran vermittels eines Gehänges mit in entsprechendem Abstand angebrachten Haken aufgenommen und in ein Bad gehängt, das entweder bereits mit Elektrolyt gefüllt ist oder nach fertiger Behängung gefüllt wird. Das Behängen der Bäder erfolgt meist gruppenweise, so daß der Strom erst eingeschaltet wird, wenn eine ganze Gruppe von Bädern behängt ist.

Sind die Anoden eingehängt, so folgt die Behängung mit Kathodenunterlagen. Die Herstellung dieser Unterlagen, die eine der regelmäßigen Hauptarbeiten eines nach dem Multiplesystem arbeitenden Elektrolysenbetriebes darstellt, erfolgt in einer besonderen Gruppe von Bädern in folgender Weise:

Herstellung der Unterlagen. Diese Bäder, die im übrigen von derselben oder annähernd derselben Größe sind wie die Hauptbäder, werden mit normalen Anoden und Kathodenblechen beschickt, von denen sich der Kupferniederschlag leicht abstreifen läßt. Damit das beiderseits wachsende Kupfer am Rand der Platte nicht zusammenwächst, ist der Rand mit einem isolierenden Überzug versehen. Als Material für diese Kathoden, die sog. Mutterbleche, diente in den ältesten Anlagen Bleiblech. Heute benutzt man allgemein Kupferbleche, die man, um ein Festhaften des Niederschlags zu verhindern, mit einer dünnen Fettschicht bestreicht. Bei geeigneter Stromdichte von etwa 200 Amp./qm ist der Niederschlag auf diesen Blechen innerhalb 24 Stunden so stark geworden, daß man ihn als zusammenhängende Schicht von hinreichender Dicke abziehen kann. Aus einem Teil dieser Bleche werden Streifen geschnitten, die, zu Ohren gebogen und in einfacher Weise an den Blechen befestigt, zu deren Aufhängung an den Kathodenträgern dienen. In dieser Form werden sie als Unterlagen in die Hauptbäder gehängt. Die Zahl der erforderlichen Mutterblechbäder im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder ergibt sich aus dem Verhältnis der Wachstumsdauer. Sollen die Kathoden in den Hauptbädern beispielsweise 12 Tage hängen, so ist, da jedes zweiseitig arbeitende Mutterblech zwei Unterlagen gibt, für je 24 Hauptbäder ein Mutterblechbad erforderlich, vorausgesetzt, daß die Unterlagen nach 24stündigem Wachstum abgezogen werden können. Mit Rücksicht auf die Herstellung der Aufhängungsohren ist die so errechnete Zahl von Mutterblechbädern um $^1/_6$ zu erhöhen.

Die in solcher Weise hergestellten und geradegerichteten Unterlagen werden gleichfalls in Badladungen mittels Krans in die Bäder gehängt. Darauf zu achten ist, daß die Bleche sich nicht verbiegen und genau in der Mitte zwischen den Anoden hängen.

Überwachung des Betriebes. Während des Stromdurchgangs besteht die Hauptarbeit in einer sorgfältigen Überwachung der Bäder in bezug auf die Spannung.

Wie bereits dargelegt wurde, ist die Badspannung und der von ihr abhängige Kraftverbrauch von entscheidendem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Sorgfältigste Bedienung vorausgesetzt, ist die Badspannung durch Stromdichte, Elektrodenabstand und Laugenzusammensetzung bestimmt. Sie soll beispielsweise bei einer Stromdichte von 160 Amp. einem normalen Säuregehalt des Elektrolyten von 130 g/l und einem Abstand von Anodenmitte zu Anodenmitte (bei 3 cm Anodenstärke) von 11 cm nicht mehr als 0,3 Volt betragen[1]). Bei 90% Stromausbeute würde diese Spannung einem Kraftverbrauch von ca. 280 kW-Std. je Tonne Kupfer entsprechen.

Der angegebene Spannungswert soll auch die unvermeidlichen Verluste an Spannung durch Kontaktwiderstände (zwischen Anode und Schiene, Kathode und Kathodenträger, Kathodenträger und Schiene) einschließen. Addicks, der dieser Frage eine eingehende Untersuchung gewidmet hat, bewertet den normalen Verlust durch Kontaktwiderstände mit 14% der Badspannung, durch Leitungswiderstände mit 16%.

Aufgabe der Betriebsüberwachung ist es also, für Aufrechterhaltung einwandfreier Kontakte durch regelmäßige Spannungskontrolle zu sorgen. Bei zu hohen Spannungen ist das Bad auf Kontaktfehler zu prüfen, schlechte Kontakte sind zu reinigen. Zu niedrige Spannung, die ebenso häufig ist, deutet auf Kurzschlüsse, auf deren gefährliche Beeinträchtigung der Stromausbeute bereits hingewiesen wurde. In einem solchen Bade sind die einzelnen Platten zu untersuchen. Kurzschluß macht sich durch Erhitzung des betreffenden Kathodenträgers oder durch den mit Hilfe eines Millivoltmeters feststellbaren erhöhten Stromdurchgang bemerkbar. Die Untersuchung der Platte ergibt, ob nichtparalleles Hängen der Platten oder Auswüchse den Kurzschluß verursacht haben. In beiden Fällen ist der Kurzschluß leicht zu beseitigen. Jedoch bildet stets diese Überwachung der Bäder und sorgfältige Beseitigung der bestehenden Fehler einen Hauptteil der Bedienungsarbeit in einer Elektrolysenanlage.

Beträgt die Norm für die Arbeitsdauer einer Anodenbehängung 20 bis 26 Tage, so entspricht diese Norm einem Wachstum der Kathoden von halber Dauer. Die Struktur des elektrolytischen Niederschlags ist naturgemäß weniger dicht als diejenige der gegossenen Anode. Würde man also die Kathoden erst nach Aufarbeitung der Anoden herausnehmen, so würde gegen Schluß der Arbeit der Abstand der Elektroden so klein werden, daß erhebliche Ausbeuteverluste entstehen müßten. Man pflegt deshalb allgemein bereits nach Ablauf der Hälfte der Periode, also nach 10 bis 13 Tagen, die Kathoden herauszunehmen und durch neue Unterlagen zu ersetzen. Die herausgenommenen Kathoden werden gewaschen und gehen zum Lager resp. Versand oder zum Wirebarofen.

[1]) Amerikanische Anlagen, die mit 9 statt 11 cm Abstand arbeiten, arbeiten mit entsprechend geringerem Kraftverbrauch, doch empfiehlt sich kleinerer Abstand nicht, wo man mit unreinen Anoden zu rechnen hat.

Nach Ablauf der 2. Halbperiode werden nach den Kathoden auch die Anodenreste ausgenommen, die wie die Kathoden gewaschen und durch Abbürsten von anhaftendem Anodenschlamm befreit und dann zum Einschmelzen dem Raffinierofen zugeführt werden. Bei gut und gleichmäßig gegossenen Anoden beträgt der Resteentfall 15 bis 20% des Anodengewichts.

Sind die Elektroden entfernt, so wird auch die Lauge durch die Heber in seitlich und unterhalb der Bäder aufgehängte Rinnen abgezogen und den Laugensammelbehältern zugeführt. In eine zweite, in der Mitte unter den Bädern montierte Rinne werden die Anodenschlämme, die sich am Boden des Bades angesammelt haben, durch eine dort befindliche Öffnung entleert. Nach vollständiger Säuberung des Bades wird die Bodenöffnung durch einen Gummistöpsel verschlossen, so daß die Lauge wieder eingefüllt und das Bad frisch behängt werden kann. Die Zusammenfassung der Bäder zu Gruppen wird stets so gewählt, daß die gesamten Operationen des Entleerens und Behängens einer Gruppe keinesfalls länger als 24 Stunden dauern, weil der Produktionsausfall andernfalls zu erheblich würde. Je kleiner die Gruppen, um so geringer ist der Zeitaufwand für die Erneuerung einer Gruppe und der dadurch bedingte Produktionsausfall.

Laugenerneuerung. Neben allen diesen Operationen her läuft die ständige Arbeit der Laugenkontrolle und Laugenerneuerung. Zur Laugenkontrolle und Laugenwartung gehört vor allem die laufende Beobachtung und Regulierung von Temperatur und Umlaufmenge, also die Bedienung der Heizventile und Pumpen. Zur Laugenförderung dienen Zentrifugalpumpen aus Hartblei oder eiserne Pumpen, mit Blei oder Hartgummi ausgekleidet. Auch Mammutpumpen (air-lifts) stehen stellenweise in Anwendung. Die Zirkulationsmenge variiert in den verschiedenen Werken, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde. Sie hängt u. a. von dem Elektrodenabstand ab. Je geringer dieser ist, um so eher werden infolge zu starker Zirkulation aufgewirbelte oder leicht schwimmende Anodenschlammbestandteile die Kathode verunreinigen.

Durch regelmäßige analytische Kontrolle ist der Kupfer- und Säuregehalt des Elektrolyten zu überwachen. Hat man es mit sehr reinem Ausgangsmaterial und infolgedessen reinem Elektrolyten zu tun, so reguliert man den Kupfer- und Säuregehalt am einfachsten dadurch, daß man einzelne Bäder statt mit Kupferanoden mit unlöslichen Hartbleianoden versieht. Die durch solche Bäder zirkulierende Lauge gibt einen Teil ihres Kupfergehaltes ab, während an der Hartbleianode eine äquivalente Menge Säure wieder gebildet wird. Im allgemeinen genügt auf je 80 bis 100 Bäder ein Bad mit unlöslichen Anoden. Um das lästige Verspritzen der sauren Lauge aus diesen Bädern zu verhindern, deckt man sie mit Öl ab.

Hat man es mit unreinen Laugen zu tun, so muß man andere Wege der Laugenerneuerung einschlagen. Die Hauptverunreinigung bildet in den meisten Anlagen das Arsen, in einigen Werken auch das Nickel. Letzteres beeinträchtigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten erheblich, 10 g Ni im Liter beispielsweise schon um etwa 6%. Auch wird durch Nickelsulfat die Löslichkeit des Kupfersulfats verringert. Für die Qualität des Kathodenkupfers

wird allgemein das Arsen für gefährlicher gehalten, doch kann man sicher im Arsengehalt weitergehen, als meist angenommen wird.

Es ist nachgewiesen, daß sich selbst aus Lösungen mit 17 g/l As noch einwandfreie Kathoden gewinnen lassen, wenn die Anoden nicht mehr als einige Zehntel Prozent Arsen enthalten. Verunreinigung der Kathoden durch Arsen läßt sich stets auf Schlammeinflüsse zurückführen. Trotzdem ist man natürlich, unabhängig davon, welchen Grenzgehalt an Arsen man einhalten will, von irgendeinem Zeitpunkt ab gezwungen, der Lauge so viel Arsen zu entziehen, wie man ihr mit den Anoden zuführt. Auf je 1000 t Anoden mit 0,5% Arsen, also 5 t Arsen, die fast vollständig in Form von Arsensäure in den Elektrolyten übergehen, müssen dem Laugensystem je nach dessen Arsengehalt, 500 cbm à 10 g/l oder 333 cbm à 15 g/l As, entzogen werden. Gleichzeitig entzieht man dem Laugensystem ein entsprechendes Quantum Kupfer und Säure. Die Menge des ersteren wird in der Regel nicht über den Betrag hinausgehen, der ohnehin zum Ausgleich der Kupferzunahme des Elektrolyten entfernt werden muß. In Ausnahmefällen wird man zuviel entferntes Kupfer durch Zugabe von Kupfervitriol ersetzen müssen. Die den Bädern entzogene Säure muß stets ersetzt werden, und zwar je nach Wahl des Laugenverarbeitungssystems in Form von frischer oder regenerierter Säure.

Frische Säure ist zuzugeben, wenn die Verarbeitung der abgestoßenen Laugen durch Neutralisation mit Kupferoxyd (in Form von geröstetem Zementkupfer) oder mit Cu-Granalien unter Luftzufuhr und Verarbeitung der neutralisierten Lauge auf Kupfervitriol erfolgt ist (s. S. 398).

An vielen Stellen erfolgt jedoch die Aufarbeitung der Laugen auf elektrolytischem Wege. Das Verfahren besteht darin, daß die zu entfernende Lauge in besonderen außerhalb der Hauptanlage aufgestellten Bädern mit unlöslichen (Hartblei-) Anoden elektrolysiert wird. Zweckmäßig läßt man die Lauge durch drei terassenförmig aufgestellte Bäder hintereinander fließen. Bei richtiger Wahl der Durchflußgeschwindigkeit gelingt es, im ersten Bade einen erheblichen Teil des Kupfers noch mit leidlicher Stromausbeute in Form brauchbarer Kathoden zu gewinnen. Im zweiten Bade sinkt die Stromausbeute schon auf 50%, und man bekommt nur noch unreine Kathoden, die als Rückfälle in den Anodenofen zurückgehen müssen. Im letzten Bade erhält man einen kupfer- und arsenreichen Schlamm, der auf Arsenik verarbeitet werden kann. Die resultierende Lösung mit dem vollen Säuregehalt kann als Elektrolyt wieder Verwendung finden. Man kann sie aber, um auch sonstige Verunreinigungen, wie Eisen und Nickel, zu entfernen, auch noch weiter konzentrieren bis zu einer Stärke, bei der diese Metalle als Sulfate ausfallen. Ferner kann man die beiden Methoden der Aufarbeitung durch Kristallisation und Elektrolyse kombinieren, indem man zunächst auf Kupfervitriol kristallisiert, dann die stark sauren Mutterlaugen elektrolytisch von Arsen befreit und die von Arsen befreite Lauge dem Elektrolyten wieder zufügt.

Anodenschlamm. Zusammensetzung und Menge des Anodenschlamms variieren naturgemäß stark je nach der Zusammensetzung des Ausgangs-

materials. Da von dem Kupfer unter normaler Bedingung nicht mehr als etwa 0,1% in den Schlamm übergeht, so ergibt sich die Menge des Schlamms im wesentlichen aus dem Gehalt der Anoden an Edelmetall und denjenigen Metallen, die, wie das Blei, vollständig oder, wie Sb, Sn und Bi, zum größeren Teil in den Schlamm eingehen. Arsen, von dem nur etwa 10% in den Schlamm gehen, und Ni, das auch nur zum kleinen Teil als NiO zurückbleibt, beeinflussen die Menge nicht wesentlich. Da Blei als Sulfat, Sb, Sn und Bi als Oxyde oder basische Sulfate ausfallen, enthält der Schlamm meist nicht mehr als 60 bis 70% Metall. Ein Anodenmaterial, das 0,3% Silber und 0,3% Pb + Sb + Sn enthält, wird also etwa 0,8 bis 1% Schlamm ergeben. Die Zusammensetzung der Anodenschlämme eines deutschen Werkes schwankte im Laufe eines Jahres in folgenden Grenzen:

Ag	16	bis	26%
Au	400	„	1300 g/t
Cu	9	„	16%
Pb	3,5	„	23,75%
Ni	0,5	„	4,2%
Sn	1,0	„	6,2%
Sb	4,2	„	16,2%
As	1,3	„	6,4%

Die Verarbeitung erfolgt in folgender Weise: Die aus den Bädern herausgespülten Schlämme werden durch ein Sieb von den groben Kupferrückständen, in einem Sammelgefäß von überstehendem Elektrolyten befreit und nunmehr direkt in einer Holzfilterpresse abgepreßt und nach oberflächlichem Trocknen im Treibherd in Blei eingetränkt (s. S. 76). Vielfach ist es jedoch üblich, die Schlämme zuvor von dem Hauptteil ihres Kupfergehaltes durch Auslaugung mit verdünnter H_2SO_4 zu befreien. Zu diesem Zweck müssen sie entweder zuvor geröstet werden, oder es wird zwecks Oxydation des Kupfers der Schwefelsäure etwas Salpeter zugesetzt. Die vorherige Entfernung des Kupfers ist empfehlenswert, weil dadurch beim Treibeprozeß der Entfall an kupferreichen Zwischenprodukten verringert wird, aus denen das Kupfer nur auf dem Wege eines komplizierten Verhüttungsprozesses wieder zu gewinnen ist.

In Amerika ist es vielfach üblich, die entkupferten Schlämme, anstatt sie einzutränken, direkt in einem Flammofen auf Güldischsilber zu verschmelzen (s. S. 111).

Anlagen. Form und Größe der Anlagen haben im Laufe der Jahrzehnte eine sehr erhebliche Entwicklung erfahren und vielfachste Wandlung durchgemacht. Während eine Jahresproduktion von 2000 t Kupfer in den ältesten europäischen Anlagen bereits als sehr respektabel angesehen wurde, liegt heute die Jahresleistung der führenden amerikanischen Anlagen zwischen 100 000 und 300 000 t, und auch in Deutschland gibt es schon ein Werk mit 50 000 t Jahresleistung. In dieser Steigerung der Leistung liegt auch in der Hauptsache die Änderung in der äußeren Form begründet. Während die ältesten Anlagen durchweg noch mit Handbetrieb arbeiteten, so daß die Größe der Anoden und Bäder sich wesentlich danach richtete, welche Gewichte noch

von Hand gehoben und in welchen Dimensionen die Bäder noch von Hand zu bedienen waren, spielen heute, wo jeder Transport maschinell bewirkt wird, diese Fragen keine Rolle mehr. Maßgebend für die Größenbemessung der Badeinheit ist heute die erreichbare Leistung der Dynamomaschine. Da es heute keine Schwierigkeiten mehr macht, Dynamos mit einer Stromleistung von 10 000 Amp. herzustellen, arbeiten die großen Werke der U.S.A. zumeist mit Stromstärken dieser Größenordnung. Ein Bad, das dieser Stromleistung entspricht, leistet also pro Tag schon etwa 250 kg, im Monat $7^1/_2$ t. Die Größe der Einheit wird aber immer in einem gewissen Verhältnis zur Gesamtleistung stehen, da, je größer die Einheit, um so größer auch der Ausfall an Produktion im Verhältnis zur Gesamtproduktion ist, sobald ein Bad oder eine Gruppe von Bädern zwecks neuer Behängung ausgeschaltet werden muß.

Einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Größenverhältnisse gewinnt man aus der Zusammenstellung von Kapazität und Stromstärke in den größten Werken der Vereinigten Staaten.

	Jahres-produktion t	Stromstärke Amp.
Baltimore Copper Co.	325 000[1])	500 (Seriensystem)
Nichols Copper Co.	225 000	500 (Seriensystem)
Raritan Copper Works	215 000	7000
American Smelting and Refining Co., Perth Amboy	110 000	ca. 9000
U. St. Metals Ref. Co., Chrome	165 000	10000
Anaconda Copper & Mining Co.	100 000	5000
Tacoma Smelting Co.	90 000	2000, 5000 u. 6000

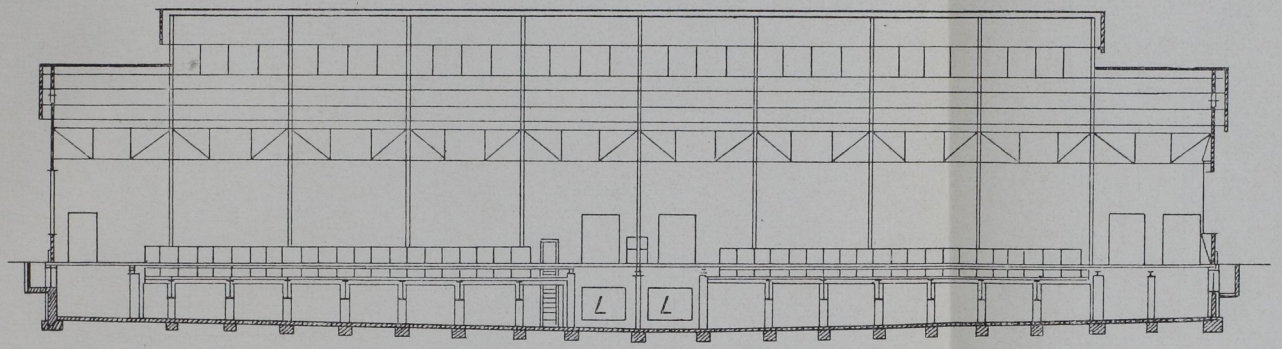
Keine der gewählten Typen und Größen verdient vor der anderen einen grundsätzlichen Vorzug. Die Verschiedenheit erklärt sich vielmehr zumeist aus dem verschiedenen Alter und aus der Entwicklung des Werkes.

Ebenso wie in den Größenverhältnissen findet man auch in der Gesamtdisposition, insbesondere der Bäderanordnung, die mannigfachsten Variationen.

In den ältesten Anlagen hatte die Badanlage das Aussehen, wie durch Fig. 141 dargestellt. Wenn man bedenkt, daß die in der Figur schematisch angedeuteten Stromschienen einen Strom von 5000 Amp. führen sollen, so kann man sich eine Vorstellung machen von den für diese Schienen erforderlichen Kupfermengen. Wesentlich günstiger stellt sich schon das Badschema gemäß Fig. 142 dar. Nach diesem Schema sind jeweils 2 Bäder mit ihren Längsseiten aneinanderstehend angeordnet, so daß die mittlere Schiene als Stromzuleitung zugleich für die Anode des einen und die Kathode des anderen Bades dient. Sie braucht auch nicht die volle, auf 5000 Amp. berechnete Stärke zu haben, da ja jeder Teil der Schiene nur den Teil des Stromes aufzunehmen hat, der von einer Kathode des einen Bades der benachbarten Anode des anderen Bades zufließt. Ein ähnliches System steht in der Great Falls Refinery der Anaconda Copper Mining Co. in Anwendung. Im Verfolg dieser Idee ist man zu einer Anordnung gekommen, die durch das Schema

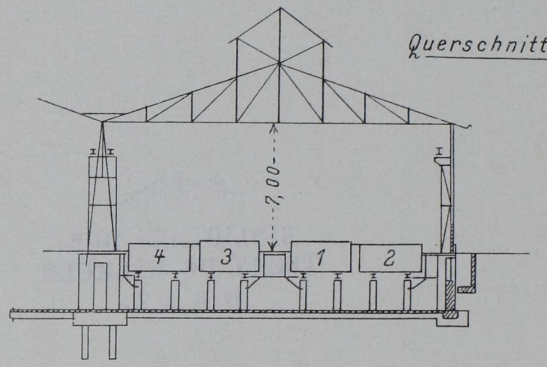
[1]) Die Baltimore Copper Co. verfügt über ein Multiple- und Seriensystem.

Längenschnitt.



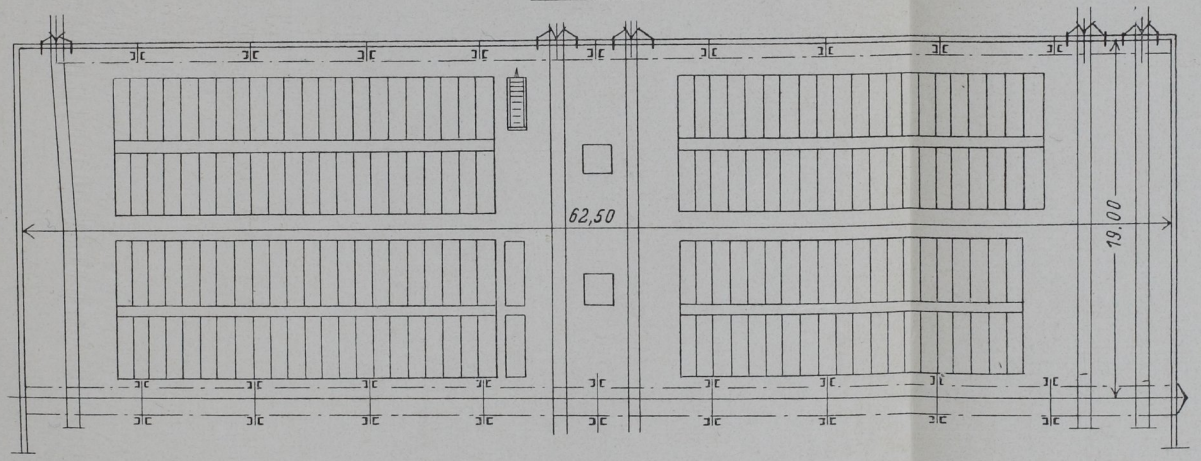
a

Querschnitt.



b

Grundriss.



c

Fig. 143a—c. Grundriß-, Längs- und Querschnittsskizze einer Bäderhalle der Norddeutschen Affinerie A.-G., Hamburg (Multiple-System). Beschreibung im Text.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

der Fig. 143 c (Tafel XIII) dargestellt ist. Hier ist eine Reihe von Bädern so angeordnet, daß die zu ihr gehörigen Bäder sämtlich mit ihren Längsseiten aneinanderstoßen, so daß nur die beiden Endbäder mit Zuleitungsschienen von dem vollen, auf 5000 Amp. berechneten Querschnitt von 25, zum Teil 50 qcm versehen sind, während die Zwischenschienen aus Dreikantschienen von 18 mm Seitenlänge bestehen. Diesem sehr erheblichen Vorteil gegenüber, der zur Annahme des nach seinem Erfinder als Walkersystem bezeichneten Systems durch die überragende Zahl der Elektrolytwerke geführt hat, besitzt

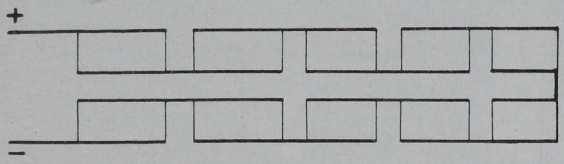


Fig. 141. Schaltschema für die Bäder einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, ältere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

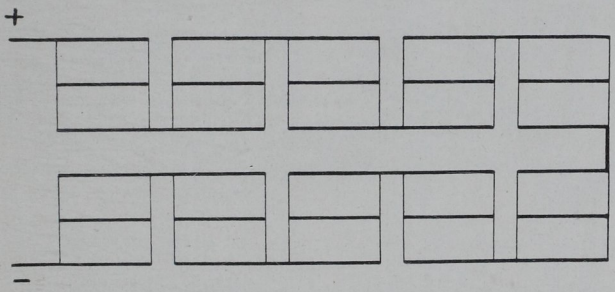


Fig. 142. Badschema einer nach dem Multiple-System arbeitenden Anlage, neuere Ausführung; stark ausgezogen: Leitungsschienen.

es nur einige wenige Nachteile. Die Wartung der Bäder, d. h. die Kontrolle auf Kurzschlüsse und ihre Beseitigung kann nicht mehr wie bei den alten Systemen vom Bedienungsgang aus erfolgen, sondern die Bedienungsleute müssen die Bäder von oben begehen. Ferner ist es bei dieser Anordnung nicht mehr möglich, wie es bei den älteren Systemen der Fall war, einzelne Bäder durch Kurzschlußbügel auszuschalten. Es müssen vielmehr ganze Gruppen von Bädern gleichzeitig behängt, gleichzeitig eingeschaltet und gleichzeitig ausgeschaltet werden. Die Zahl der zu einer Gruppe zu vereinigenden Bäder ist so zu wählen, daß sie in angemessenem Verhältnis zur Gesamtzahl der Bäder steht, d. h. so, daß nicht zu gleicher Zeit ein zu großer Anteil der Gesamtanlage mit der Produktion ausfällt.

Beispiel. Das in den Fig. 143 a—c (Tafel XIII) wiedergegebene Bild entspricht der Anordnung, wie sie bei der Norddeutschen Affinerie in Hamburg in Anwendung steht. Die Gesamtanlage setzt sich aus 8 Hallen zusammen, von denen 7 dem Schema der Fig. 143 c entsprechen, während eine die halbe Größe hat. Die Gesamtkapazität der Anlage beträgt 50000 t im Jahr. Der dargestellte Teil der Anlage besteht, wie aus Fig. 143 c ersichtlich, aus 160 Bädern, deren lichte Maße

$3{,}20 \times 0{,}80 \times 1{,}30$ m betragen. Die Bäder sind mit 3 mm Weichblei[1]) ausgekleidet. Konstruktion und Behängung der Bäder ist aus Fig. 145 zu ersehen. In jedem Bad hängen 24 Anoden 65 × 87 cm, ca. 3 cm stark, und 25 Kathoden 71 × 88 cm, an

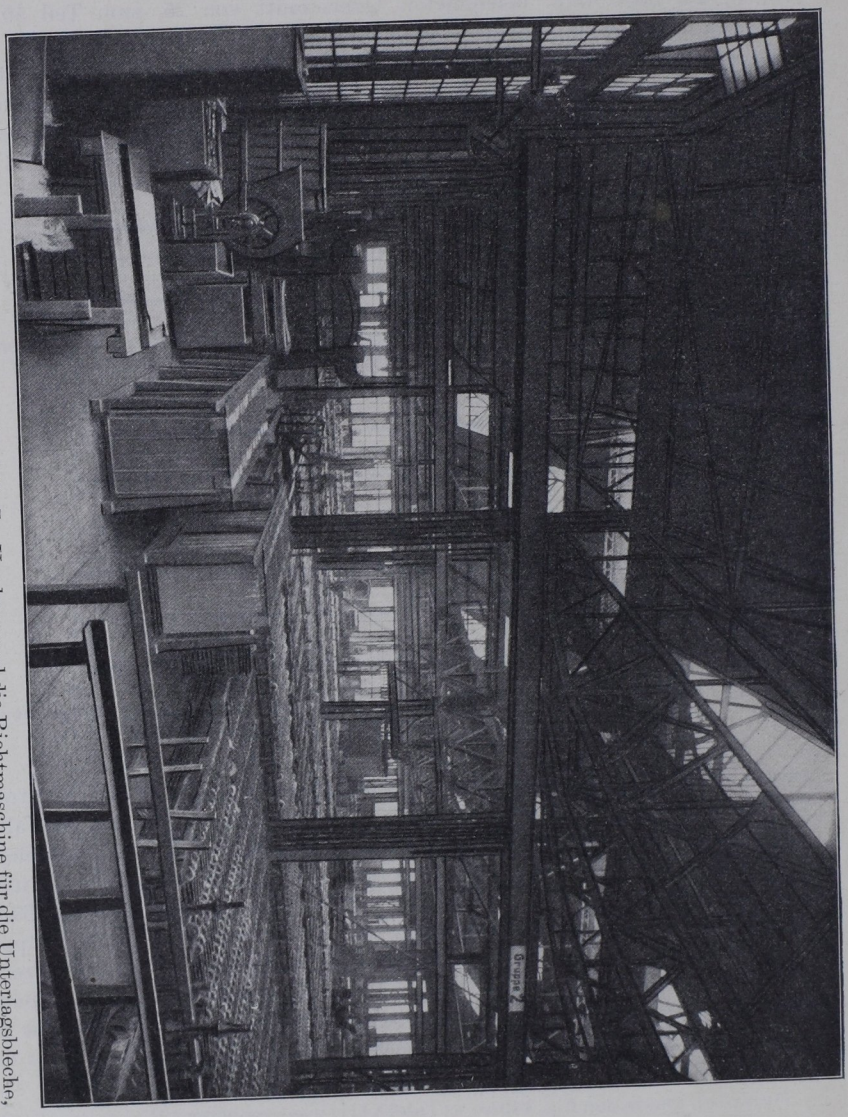


Fig. 144. Blick in dieselbe Anlage wie Fig. 143. Im Vordergrund die Richtmaschine für die Unterlagsbleche, von denen eine größere Anzahl auf den barrenförmigen Gestellen hängt. Rechts mehr im Hintergrund ein Satz Unterlagsbleche am Kran hängend, zum Einsetzen bereit.

Hohlträgern aus Kupfer aufgehängt. Mit Rücksicht auf die sehr verschiedene Herkunft und Beschaffenheit der Anoden (es werden Anoden mit durchschnittlich

[1]) In neuerer Zeit wird, ebenso wie in amerikanischen Anlagen, ein Blei mit 3 bis 6% Antimon zur Auskleidung verwandt.

98 bis 98,5% Cu verarbeitet) ist der Abstand reichlich gewählt. Er beträgt von Anodenmitte zu Anodenmitte 11 cm (s. a. Fig. 144).

Die Stromstärke beträgt 5000 Amp., die anodische Stromdichte also maximal 185 Amp./qm.

Die Laugenzirkulation wird durch Zentrifugalpumpen mit verbleitem Gehäuse und hartgummiüberzogenem Flügelrad bewirkt. Der Laugeninhalt eines Bades erneuert sich in 2 bis 3 Stunden.

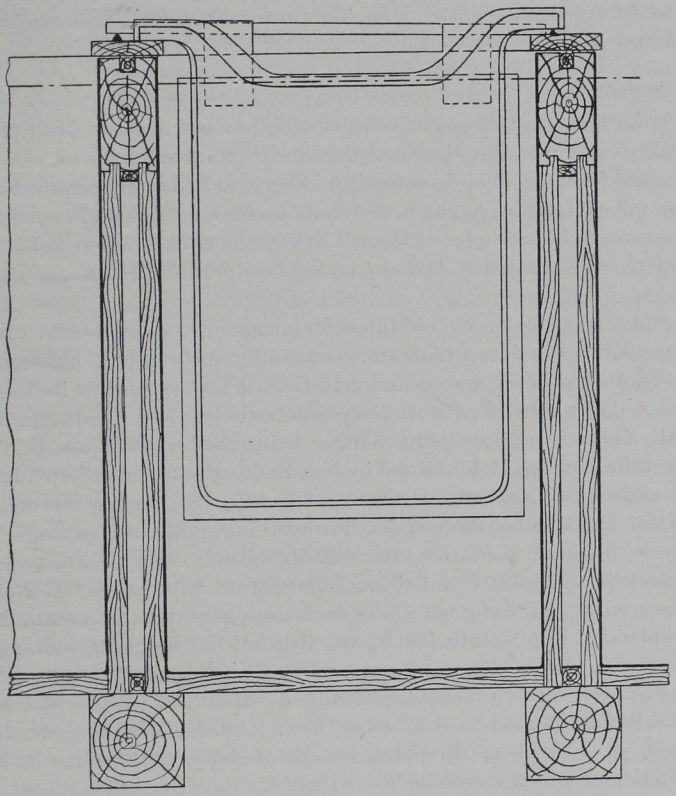


Fig. 145. Schnitt durch ein mit Anode und Unterlagsblech (Kathode) behängtes Bad. Das rechte Ohr der Anode ruht auf der dreieckigen Stromzuführungsschiene auf, das linke auf der (isolierenden) Holzverkleidung des Bades. Der die Kathode tragende Kupferstab steht dagegen links in leitender Verbindung mit der zur Stromzuführung für die Anoden des daneben befindlichen Bades dienenden dreieckigen Kupferschiene. Badauskleidung: 3 mm Hartblei mit 6% Sb.

Das Laugenreservoir *L* (Fig. 143a) im Keller ist mit Heizschlangen aus Hartblei versehen, die mit Zwischendampf von einer Kolbenmaschine und Abhitzedampf von den Raffinieröfen gespeist werden. Die Lauge wird durch eine Pumpe und 2 Druckleitungen den Bädern zugeführt; der Zufluß zu den einzelnen Bädern erfolgt durch je ein Steinzeugrohr, mit Hahn regulierbar. Von den Bädern der Reihen 1 und 3

fließt sie den tieferstehenden Bädern der Reihen 2 und 4 durch Steinzeugrinnen zu, von diesen zurück zum Laugenreservoir.

Die Temperatur der Lauge wird auf durchschnittlich 50° C gehalten, Zufluß etwa 53°, Abfluß 47°.

Eine Gruppe von 2 Reihen à 20 = 40 Bädern bildet eine Stromgruppe, die als Ganzes ein- und ausgeschaltet wird. 2 Stromgruppen bilden eine Laugengruppe. Die Arbeitsdauer der Anoden beträgt 26 Tage, Kathodenwechsel nach 13 Tagen.

Die Stromversorgung erfolgt zum Teil durch direkt mit Kolbenmaschine gekuppelte Gleichstromdynamos, zum Teil durch Drehstrom-Gleichstrom-Motorgeneratoren. Maximale Maschinenspannung 150 Volt.

2. Das Seriensystem.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich nur auf das sog. Multiplesystem der Elektrolyse, das wir als Normalsystem betrachten können. Die zweite Ausführungsform, die in einigen wenigen, aber sehr bedeutenden amerikanische Anlagen mit vollem Erfolg zur Anwendung kommt, ist das Seriensystem. Sein Erfolg ist um so höher zu bewerten, als es von einer Idee ausgeht, die zunächst im Widerspruch zu jeder Theorie und jeder praktischen Norm zu stehen schien.

Diese Idee trägt in den an und für sich einfachen Prozeß der elektrolytischen Trennung Komplikationen hinein, die nur unter Aufwendung hervorragender Ingenieurkunst zu lösen waren und gelöst wurden. Sie besteht im folgenden:

Anstatt, daß wie bei dem Multiplesystem, zwischen je 2 Anoden ein Kupferblech als Kathode gehängt wird, hängen beim Seriensystem nur Platten aus dem zu raffinierenden Rohmaterial in dem Bade, die auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode arbeiten (s. Fig. 140). Abgesehen von den beiden Endplatten eines Bades, die mit der Stromzu- und -ableitung verbunden sind, bilden also alle übrigen Platten nur sog. Mittelleiter ohne direkte Verbindung mit irgendeiner metallischen Leitung. Der Strom tritt bei der 1. Platte ein, von dieser unter Auflösung von Cu in die Lauge, geht dann unter Abscheidung von Kupfer auf die nächste Platte, die sich auf der entgegengesetzten Seite auflöst, usw.

Die Vorteile des Systems liegen auf der Hand. 1. Jedes Bad hat nur 2 Kontaktstellen (zwischen der ersten bzw. letzten Platte und den Stromleitungen). 2. Erhebliche Ersparnis an Kupferleitungsmaterial. 3. Fortfall der Unterlagen und der erheblichen Arbeit für ihre Herstellung.

Demgegenüber sind die sehr großen Nachteile nicht zu verkennen, die in folgendem liegen:

1. Der Strom, der sich stets den Weg des kleinsten Ohmschen Widerstandes und geringster elektromotorischer Gegenkraft sucht, geht zu einem erheblichen Teil, ohne chemische Arbeit zu leisten, um die Platten herum, die naturgemäß nicht dicht an die Badwandungen anschließen. Die Ausbeute muß erheblich unter 100% liegen.

2. Die Rohkupferplatten müssen bis auf den letzten Rest aufgelöst werden, ohne daß bereits abgeschiedenes Elektrolytkupfer wieder aufgelöst wird, oder es müssen zum Schluß der Arbeit die Reste des Rohkupfers von dem elektrolytischen Niederschlag mechanisch getrennt werden.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Wahl des Materials für die Bäder. Eine Bleiauskleidung ist natürlich nicht verwendbar, da der Strom auf kürzestem Wege durch die Bleiwand von einem Ende des Bades zum anderen fließen würde. Es galt also, ein nichtleitendes und säurefestes Material für die Bäder zu finden.

Die erste Schwierigkeit ist theoretisch begründet und läßt sich nicht beseitigen. In dem Werk der Nichols Copper Co., wo das System zu großer technischer Vollendung gebracht wurde, erzielt man Stromausbeuten von 65 bis 70%. Dagegen sind aber so erhebliche Vorteile erzielt worden, daß das Verfahren im ganzen mindestens so wirtschaftlich arbeitet wie das Multiplesystem in den bestorganisierten Werken. Ein solches Resultat setzte vor allem die Lösung der beiden anderen angedeuteten Schwierigkeiten voraus. Die saubere Trennung des erzeugten Niederschlags von den Resten des Anodenkupfers bedingt eine ganz besondere Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Sie müssen eine vollkommen homogene Oberfläche, dichtes Gefüge und vollkommen gleichmäßige Stärke haben. In Baltimore, wo das ursprünglich von Hayden erfundene System in Anwendung steht, erreicht man dies, indem man das Anodenmaterial zu Platten von der gewünschten Dimension und Qualität auswalzt. Dieses Verfahren setzt gute Walzbarkeit voraus und ist daher beschränkt auf ein Material von großer Reinheit, das vor allem frei ist von allen die Walzbarkeit ungünstig beeinflussenden Verunreinigungen. Bei der Nichols Copper Co. hat man das gleiche Resultat erzielt durch sorgfältiges Raffinieren. Das Anodenkupfer wird dort genau so sorgfältig raffiniert und gepolt, wie das für die Herstellung von Wirebars bestimmte Elektrolytkupfer. Das Kupfer wird von Hand mit großen, 90 lb. = ca. 40 kg fassenden Löffeln in die auf einem rotierenden Tisch montierten Formen gegossen. Nach diesem Verfahren sollen sich Anoden in der gewünschten Qualität aus einem Material herstellen lassen, das der geringsten Qualität entspricht, wie sie unter normalen Umständen auch in den anderen nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Werken zur Verfügung steht. Um die Loslösung der Reste von dem Kathodenkupfer zu erleichtern, werden die Anoden auf der einen Seite mit einer harzhaltigen Seife bestrichen.

Als Material für die Bäder wurde früher Holz verwandt, das mit einem Asphaltkitt gedichtet und gegen Säureangriff und Stromübergang geschützt wurde. Heute geht die Nichols Copper Co. zu Betonbädern über, die gleichfalls als Säureschutz einen Asphaltkittüberzug erhalten. Während die Holzbäder nur eine durchschnittliche Lebensdauer von 7 Jahren hatten, haben sich an Betonbädern im Laufe von Jahren noch keine Schäden gezeigt, so daß — sorgfältige Behandlung vorausgesetzt — praktisch mit unbegrenzter Haltbarkeit gerechnet werden kann.

Die Arbeit spielt sich nun wie folgt ab: Die Anoden werden in einem Format von 1,35 × 0,30 m und 0,9 cm stark gegossen und an der Luft gekühlt. Sodann wird für die Zwecke der Aufhängung in den Bädern in die angegossenen Ohren ein Loch gestanzt und ein Seite mit Seifenemulsion bespritzt. Die so vorbereiteten Anoden hängt man in Gestelle, die 17 Reihen à 5 Anoden aufnehmen. Mittels Krans werden nacheinander sechs solcher Ladungen in ein

leeres Bad gehängt, die einzelnen Platten sorgfältig ausgerichtet, sodann die Lauge eingefüllt.

Die Bäder sind 4,80 m lang, 1,65 m breit und 1,56 m tief. Der Abstand wird in gewissen Grenzen nach der Qualität der Anoden variiert. Genaue Angaben sind hierüber in der Literatur nicht gemacht. Aus der angegebenen Zahl der Platten (102 bis 125) würde sich ein Abstand von 3,8 bis 4,7 cm ergeben. Es ist aber anzunehmen, daß der tatsächliche Abstand wesentlich geringer ist.

Nachdem die Anoden bis auf 8% aufgezehrt sind, werden die Platten wiederum mittels Krans aus dem Bade gehoben, gewaschen, in fahrbare Gestelle gehängt und in Zugladungen mit Akkumulatorlokomotiven zum Abstreifraum gefahren. Hier zieht man die Anodenreste von den Kathoden ab, und zwar von Hand. Die fertigen Kathoden werden, soweit sie nicht als solche zum Versand kommen, nach dem auf gleichem Niveau mit dem Abstreifraum gelegenen Chargierraum für die Wirebaröfen befördert, von dem aus sie dem tiefer stehenden Ofen durch Schurre zugeführt werden.

Stromdichte. Die angewandte Stromdichte ist ungefähr die gleiche wie beim Multiplesystem. Auch sie wird in gewissem Umfange variiert. Im Durchschnitt beträgt sie etwa 18 Amp. je sq.ft. = ca. 200 Amp./qm.

Elektrolyt. Der Elektrolyt ist grundsätzlich der gleiche wie beim Multiplesystem. Kupfergehalt 26 bis 28 g im Liter, H_2SO_4 160 bis 175 g im Liter. Temperatur 47 bis 52° C. Die Zirkulation ist auffallend gering. Sie beträgt nur ca. 15 l per Minute, entsprechend einer Erneuerung des Badinhalts in 14 bis 15 Stunden.

Auf einen möglichst geregelten Zusatz von Kolloiden, Gelatine und Öl wird großer Wert gelegt, scheinbar noch mehr als in dem normalen System, weil jede Unebenheit der Kathode in Anbetracht der geringen Abstände und der nachteiligen Folgen einer ungleichmäßigen Auflösung der Anoden sich viel ungünstiger auswirkt als beim Multiplesystem. Auch ist es der N.C.C. erst dadurch möglich geworden, auch unreines Anodenmaterial zu verarbeiten. Ferner wird auf Aufrechterhaltung eines gewissen Chlorgehalts (3 bis 6 g im Kubikmeter) Wert gelegt.

Stromstärken. In dem Serienbad repräsentiert jede Reihe quasi ein Bad. Die Badoberfläche beträgt also, entsprechend den Dimensionen der Platte: $5 \times 1{,}35 \times 0{,}3 = 2$ qm. Eine Stromdichte von 200 Amp. entspricht dann einer Stromstärke von 400 Amp. Die tatsächliche Stromstärke wird mit 500 Amp. angegeben. Dabei ist zu beachten, daß, wenn mit 500 Amp. gearbeitet wird, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Stromverluste die tatsächliche Stromdichte nur 65 bis 70% = 325 bis 350 Amp. auf 2 qm oder 162,5 bis 175 Amp./qm beträgt.

Badspannung. Die Badspannung, d. h. die zwischen zwei benachbarten Platten bestehende Spannung, läßt sich nur angenähert aus den Angaben in der Literatur über Kraftverbrauch und über die Zahl der zu einer Stromgruppe bei gegebener Maschinenspannung zusammengefaßten Bäder errechnen. Aus beiden Angaben ergibt sich die Spannung eines Plattenpaares zu etwa

0,11 Volt, für ein Bad von 100 Reihen also zu 11 Volt, bei 120 Platten zu 13,4 Volt.

Kraftverbrauch. Die Leistung wird mit durchschnittlich 341 lb = 180 kg je kW-Tag angegeben, entsprechend einem Verbrauch von 133 kW-Std. je Tonne, also sehr viel geringer als für das Multiplesystem. Dieser Erfolg ist vor allem dem Fehlen aller Verluste in Kontakten, der erheblichen Reduzierung der Leitungsverluste und dem sehr viel geringeren Plattenabstand zuzuschreiben. Nicht zu vernachlässigen ist dabei auch der relativ hohe Säuregehalt des Elektrolyten von 170 g im Liter, der bei Nichols angewandt wird. Auch dies ist bis zu einem gewissen Grade als spezifischer Vorzug des Seriensystems zu werten, das auf Grund der geringeren Abstände mit wesentlich kleineren Laugenmengen im Verhältnis zu dem Kupfergewicht der Bäder arbeitet. Mit diesem Verhältnis sinkt aber auch der Säureverbrauch.

Anordnung der Bäder. Ein Stromkreis besteht aus einer Gruppe von 34 Bädern, die von einer Maschine von 1000 Amp. und 225/240 Volt gespeist werden. Die Bäder sind in zwei parallel geschalteten Reihen zu je 17 Bäder angeordnet. Durch jede Reihe fließt also ein Strom von 500 Amp. Pro Bad stehen 13 bis 14 Volt, an der Schalttafel gemessen, zur Verfügung. In einer solchen Bädergruppe können (bei 70proz. Ausbeute und 120 Platten je Bad) täglich 20 t produziert werden.

Eine derartige Gruppe von 17 Bädern, die eine Grundfläche von ca. 135 qm beanspruchen, ergibt also eine Leistung in gleicher Höhe wie die in Fig. 143c dargestellte Anlage, deren 160 Bäder einen Raum von 410 qm beanspruchen. Die Ersparnis an Platz springt in die Augen, auch wenn man berücksichtigt, daß die nach dem Multiplesystem arbeitenden amerikanischen Anlagen auf Grund der Anwendung größerer Badeinheiten und kleinerer Abstände mit geringerem Flächenraum auskommen und daß das Seriensystem noch besonderen Raum für das Abstreifen der Reste von den Kathoden benötigt.

Fassen wir die Unterschiede der beiden Systeme nochmals zusammen, so ergeben sich als Vorteile für das Seriensystem:

1. Erheblich verringerter Kraftverbrauch trotz geringerer Stromausbeute. Der Vorteil beruht vor allem auf dem Fortfall der Kontaktverluste und Verringerung der Leitungsverluste. Der verminderte Abstand, der gleichfalls erheblich zur Verringerung des Badwiderstandes beiträgt, ist erkauft durch größere und daher sicher auch Kosten verursachende Sorgfalt in der Herstellung der Anoden. Unter gleichen Bedingungen würde wahrscheinlich auch das Multiplesystem kleinere Abstände vertragen, wenn auch, mit Rücksicht auf die Unterlagen, nicht in demselben Maße.

2. Erhebliche Ersparnis an Anlagekosten, sowohl in der Bäderanlage als in der Kraftanlage.

3. Fortfall der Arbeit für die Herstellung der Unterlagen. Auch durch die Notwendigkeit des Abstreifens der Reste von den fertigen Kathoden kann dieser Vorteil nicht ausgeglichen werden.

Diesen Vorteilen stehen ohne Zweifel einige Nachteile gegenüber. Es ist gar keine Frage, daß sich Anoden von so tadelloser Qualität, wie sie das Seriensystem verlangt, nicht aus jedem Kupfermaterial herstellen lassen, wie

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

III. Die Gewinnung von Kupfervitriol.

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

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

a) Die Auflösung des Kupfers.

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

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

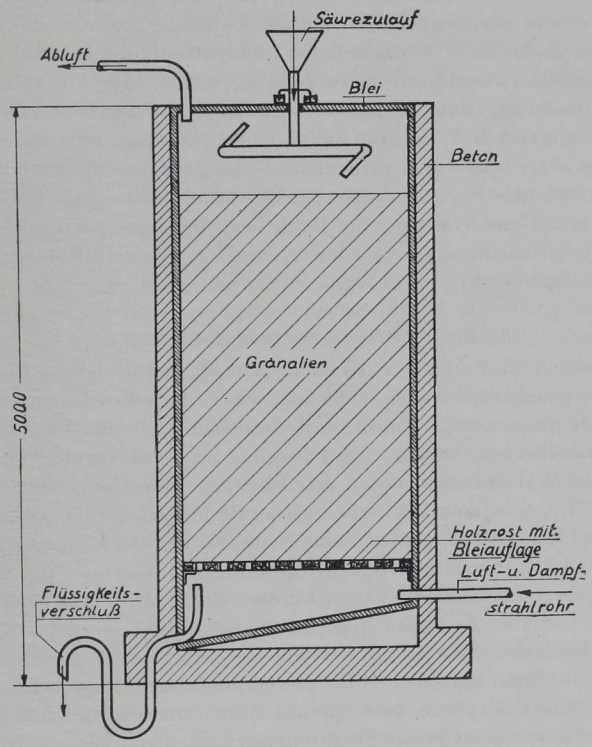


Fig. 146. Schema eines Löseturms für Kupfervitriolherstellung. — Nach Agde & Barkholt in M. u. E. 24 (27), S. 49.

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

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

Die Lösung der Kupfergranalien erfolgt heute meist in Türmen aus Beton oder Holz mit Bleiauskleidung oder aus säurefesten Steinen, die in ihrem Innern einen oder mehrere leicht zugängliche Roste besitzen, auf welche das Laugegut in mehr oder weniger hoher Schicht aufgepackt wird (Fig. 146). Das Lösungsmittel (verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé) und dünne Vitriollösung (Mutterlauge), die bei dieser Gelegenheit konzentriert wird, rieselt, durch ein Segnersches Wasserrad od. dgl. gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, von oben herab und wird meist so lange repetiert, bis der Gehalt an freier Säure auf unter 1% abgesättigt ist. Von unten wird ein Gemisch von Luft und Dampf (zur Beschleunigung der Reaktion) eingeleitet. Wo solche zur Verfügung steht, mischt man wohl auch SO_2 zu, die ja bei 100° nach der Gleichung $Cu + SO_2 + O_2 = CuSO_4$ wirkt.

b) Die Weiterverarbeitung der Laugen.

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

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

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

Die Laugen passieren zur Abscheidung der letzten Schlammreste eine Filterpresse und dienen nun als Ausgangsprodukt für die eigentliche Vitriolgewinnung. Sie enthalten alle löslichen Bestandteile des Kupfers bzw. Steines, so außer Cu das gesamte Zn als Sulfat, außerdem die Hauptmenge des As (als H_3AsO_4) und geringe Mengen Sb, Pb, Fe, Co und Ni. Da man nur aus Laugen mit höchstens 6% $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ durch Abkühlungskristallisation technisch reinen Vitriol erhält, ist es zweckmäßig, vor der Weiterverarbeitung höhere Eisengehalte abzuscheiden; dies geschieht durch weitgehendes Neutralisieren mittels CuO (als totgerösteter Stein oder geröstete Kupfergranalien) unter Einleiten von Luft. (Die Verwendung von Kalk zum Neutralisieren empfiehlt sich wegen der Sättigung der Laugen mit Gips nicht, da dieser später stört.) Das Eisen fällt zusammen mit der Hauptmenge des As als basisches Ferrisulfat bzw. $Fe(OH)_3$ aus. Geringere Eisengehalte läßt man in der Lösung und verhindert ihr vorzeitiges Ausfallen durch einen geringen Säuregehalt.

Die Erzeugung des Vitriols erfolgt durch fraktioniertes Auskristallisieren aus den (falls erforderlich) vorher auf 35 bis 42° Bé eingedampften Laugen[1]) (die bei 40° Bé = spez. Gewicht 1,375 erreichte Konzentration entspricht der einer bei 70 bis 80° gesättigten Kupfervitriollösung [45 — 50 % $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 1% H_2SO_4 = 630 — 700 g/l $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 15 g/l H_2SO_4], so daß also beim Abkühlen das von den noch in Lösung befindlichen Salzen am schwersten lösliche $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ zuerst ausfällt). Das Eindampfen nimmt man in flachen, offenen, mit Blei ausgekleideten Pfannen vor durch Erhitzen mittels Heizschlangen aus Blei, in denen Dampf zirkuliert. Hierauf gelangt die heiße Lauge in die Kristallisiergefäße, die dicht unter ihnen aufgestellt sind, um eine Abkühlung während des Transportes zu vermeiden. Es sind dies meist mit 6 bis 8 mm Bleiblech ausgeschlagene hölzerne, seltener in Beton oder Mauerwerk mit säurefestem Anstrich ausgeführte runde oder viereckige Gefäße, in welche an darübergelegten Holzlatten oder Kupferstäben befestigte Streifen aus Bleiblech hineinhängen. Je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je neutraler die Lösung ist, um so größer, dunkler und reiner sind die erzeugten Vitriolkristalle; infolgedessen erhält man die beste Ware an den Bleistreifen, während sich an den der Abkühlung stärker ausgesetzten Seitenwänden etwas kleinere Kristalle bilden; die am (hohlgelagerten) Boden ausgeschiedenen „Bodenkristalle", welche noch durch solche, die sich an der Oberfläche bilden und dann herabsinken, vermehrt werden, sind am unreinsten, da sie noch feinste, in den Laugen suspendierte Schlammteilchen aufnehmen. Im Interesse einer langsamen Abkühlung soll während des Auskristallisierens jede Laugenzirkulation vermieden werden; aus demselben Grunde ist natürlich jede Beschleunigung der Abkühlung durch Einbau von Kühlrohren oder Rühren schädlich, da man dann kleine, unscheinbare Kristalle erhält, die, auch wenn sie chemisch einwandfrei sind, trotzdem

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

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

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

Die erzeugte Handelsware wird mit hölzernen oder kupfernen Werkzeugen[1]) von den Bleistreifen und Wänden entfernt, auf Sieben mit eigener Mutterlauge oder kaltem Wasser gewaschen, in Zentrifugen getrocknet und abgesiebt; das feine Unterkorn geht entweder zum Umkristallisieren zurück oder es wird (manchmal zusammen mit den von den Seitenwänden abgekratzten Kristallen) als zweite Sorte verkauft. Die Verpackung erfolgt in Holzfässern. Ein zu scharfes Trocknen, etwa durch heiße Luft, ist zu vermeiden, da dadurch Kristallwasser ausgetrieben wird und das Produkt eine weiße Oberfläche erhält, die ebenfalls den Wert vermindert; außerdem findet dadurch eine Anreicherung an Cu statt, was einen Verlust für den Verkäufer bedeutet, da Vitriol nach Gewicht und nicht nach dem Cu-Gehalt gehandelt wird, soweit der garantierte Mindest-Gehalt von 98% $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ eingehalten ist. Besonders große, ausgesuchte Kristalle, sog. „Augensteine", die einen Überpreis erzielen, werden wohl auch noch gesondert verkauft. Ihre Erzeugung kann durch besondere, geheimgehaltene Verfahren begünstigt werden. Ein guter Vitriol enthält mindestens 99% Kupfersulfat.

Die Mutterlaugen (mit 20 bis 25% $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 1,2 bis 1,5% H_2SO_4 = 230 bis 300 g/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 15 bis 20 g/l H_2SO_4) werden aus den Kristallisiergefäßen abgehebert und je nach der Menge und Art der darin enthaltenen Verunreinigungen verschieden weiterbehandelt. Ist deren Menge gering, so kann man die Laugen beim Auflösen des Kupfers wieder mit aufgeben und so oder durch Eindampfen konzentrieren; es kristallisiert dann eine meist geringere Vitriolsorte aus. Man kann sie ferner einem nochmaligen Reinigungsprozeß unterwerfen, wobei die Möglichkeit der Gewinnung reinen Vitriols besteht. Ist ihr Nickelgehalt hoch, so erhält man schließlich einen Mischvitriol, aus dem das Ni z. B. durch NH_3 ausgefällt und der Niederschlag für sich weiter auf NiO verarbeitet werden kann. Gerade die Verarbeitung solcher Vitriolgemische, die außerdem stets noch Eisensulfat und oft Zinksulfat enthalten, ist häufig besonders schwierig und wird von den Werken als Geheimnis gehütet. Ob und wieweit sie sich lohnt, ist Kalkulationssache. Handelt es sich hierbei um eine Kristallisation, bei der ein Verkaufsprodukt nicht erzielt

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

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

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

6. Literatur über Kupfergewinnung.

a) Allgemeine Kupfergewinnung (Gesamtgebiet).

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

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

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

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

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

b) Trockene Prozesse.

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

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

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

c) Nasse Prozesse.

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

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

d) Kupferelektrolyse.

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