

Der Stromverbrauch schwankt nach den vorliegenden Erfahrungen je nach der Zusammensetzung des Erzes zwischen 500 und 700 kW-Std., der Verbrauch an Elektrodenkohle zwischen  $2\frac{1}{2}$  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  $\text{SiO}_2$ -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%  $\text{SiO}_2$ , wird zum Teil abgeröstet, das Röstgut mit Roherz auf Stein mit 30 bis 40% Cu verschmolzen. Die Schlacke enthält bis 62%  $\text{SiO}_2$  und 0,3 bis 0,4% Cu (bei dem hohen  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{Cu}_2\text{S}$  angereicherten Steines (des Spurstones, 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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.

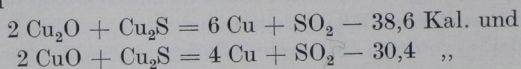
b) Röstreaktionsverfahren im engeren Sinne, „Englische Arbeit“.

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  $\text{Cu}_2\text{S}$  aus dem  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{FeS}$ -Gemisch des Steinnes, also in einer Entfernung des  $\text{FeS}$ , besteht, und in die beiden Arbeiten der Röstung des  $\text{Cu}_2\text{S}$  und des Reaktionsschmelzens, wobei die bekannten „Reaktionsgleichungen“



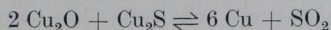
die Hauptrolle spielen.

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  $\text{SiO}_2$  zur Verschlackung von  $\text{FeO}$  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 Steinnes und Verschlackung des Eisens gleichzeitig nebeneinander, wobei die durch Verbrennung des  $\text{FeS}$  und Verschlackung des  $\text{FeO}$  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 Spursteinnes auf met. Kupfer erfordert eine Abröstung des erzeugten  $\text{Cu}_2\text{S}$  (derart, daß auf 1 Mol  $\text{Cu}_2\text{S}$  2 Mole  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{CuO}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  und den  $\text{Cu}$ — $\text{O}$ -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 Spursteinnes 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



umkehrbar ist und um so vollständiger von links nach rechts verläuft, je rascher die gebildete  $\text{SO}_2$  abgeführt wird; diese Bedingung ist beim Konverterprozeß in gerädezu 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  $\text{FeO}$  mit zugesetzter  $\text{SiO}_2$  (1. Periode). Ist alles  $\text{Fe}$  verschlackt, also nur noch  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Spurstein) vorhanden, wird die Schlacke abgegossen und weitergeblasen; es beginnt  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu oxydieren unter gleichzeitiger Reaktion der gebildeten Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen mit noch unverändertem  $\text{Cu}_2\text{S}$ . 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  $\text{FeS}_2$ , sondern  $\text{FeS}$  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  $\text{FeO}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 Schachtföfen, 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                                                  | Aus-<br>klee-<br>dung | Außenmaße        |                           | Düsen  |           | Windpressung                 | Einsatz (Stein)                 |      |         | Chargendauer | Leistung<br>in 24 Std.   | Geh.<br>des er-<br>blasenen<br>Kupfers<br>% Cu |
|------------------------------------------------------|-----------------------|------------------|---------------------------|--------|-----------|------------------------------|---------------------------------|------|---------|--------------|--------------------------|------------------------------------------------|
|                                                      |                       | Dm.<br>m         | hoch<br>bzw.<br>lang<br>m | Anzahl | Dm.<br>mm |                              | neu                             | alt  | Cu-Geh. |              |                          |                                                |
|                                                      |                       |                  |                           |        |           | at                           | t                               | t    | %       | Min.         | t                        |                                                |
| Manhès . . . . .                                     | steh.                 | 1,40             | 2,00                      | 20     | 12—15     | 0,4—0,6                      | 1                               | 3    | ?       | ?            | ?                        | ?                                              |
| Boston & Montana<br>Copper Co.,<br>Great Falls . . . | steh.                 | 2,13             | 3,96                      | 16     | 18        | 1,1                          | 4,5                             | 10   | 50      | ?            | 45—100                   | 99,0                                           |
| Parrot Silver &<br>Copper Co. . . .                  | steh.                 | 1,524            | 2,59                      | 16     | 21        | { 0,8<br>57 cbm/Min. }       | 1,1                             | 4,1  | 50—60   | 90           | 18—65                    | 99,2                                           |
| Grusonwerk. . . .                                    | steh.                 | 3,60             | ?                         | 15     | 30        | ?                            | ?                               | ?    | ?       | ?            | ?                        | ?                                              |
| Boston & Montana<br>Copper Co.,<br>Great Falls . . . | steh.                 | 6,00             | 3,65                      | 26     | 55        | { ?<br>510—623<br>cbm/Min. } | ?                               | ?    | ?       | ?            | ?                        | ?                                              |
| Copper Queen,<br>Bisbee . . . . .                    | lieg.                 | 1,73             | 2,44                      | 11     | 22        | 0,4                          | 1,8                             | 4,5  | 51      | 90           | 18 t Kupf.               | 98,5                                           |
| Agua Calientes,<br>Mexico . . . . .                  | lieg.                 | 2,44             | 4,88                      | 15     | 22        | 1,2—1,3                      | 5                               | 7    | 35      | ?            | 16 t Kupf.               | 97,2                                           |
| Anaconda . . . . .                                   | lieg.                 | 2,43             | 3,88                      | 18     | 28,5      | 1,0 max.                     | 9                               | 18   | 40      | 160—230      | ?                        | 98,3                                           |
| Karabasz (Peirce<br>Smith) . . . . .                 | lieg.                 | 3,00             | 7,80                      | 37     | 30        | 0,8                          | { ca. 80 t<br>Cu als<br>Stein } | —    | 26,5    | 1920—2400    | { i. D. 55 t<br>Kupfer } | ?                                              |
| Kwarzhana, Kan-<br>kasus . . . . .                   | lieg.                 | ?                | ?                         | ?      | 31,3      | 0,6                          | 15,1                            | 16,8 | 32—40   | 515—580      | ca. 42                   | ?                                              |
| Humboldt . . . .                                     | lieg.                 | 2,20             | 3,00                      | 14     | 38        | 1,2 <sup>1)</sup>            | 5,0                             | —    | 45      | 90           | ?                        | ?                                              |
|                                                      | lieg.                 | 3,00             | 4,50                      | 22     | 38        | 1,2 <sup>2)</sup>            | 12,0                            | —    | 45      | 150          | ?                        | ?                                              |
| Anaconda . . . . .                                   | { Stal-<br>mann }     | { 1,52<br>2,44 } | —                         | 10     | ?         | 0,7                          | 1,36                            | 4,08 | 55—60   | 45—70        | 19—57                    | 99,0                                           |

<sup>1)</sup> Windmenge: 100 cbm/Min. <sup>2)</sup> 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 Herausfliegen 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 Kugelschluß, 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.

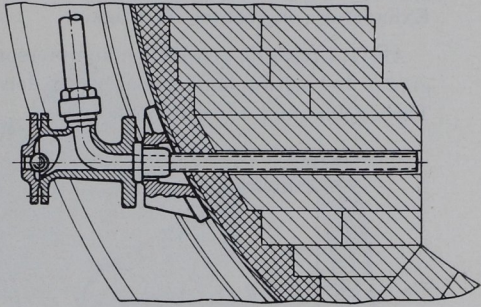


Fig. 107. Kugelschluß einer Konverterdüse (Bauart Krupp). Die beim Durchstoßen der Düse nach unten ausweichende Kugel wird durch den Wind beim Herausziehen der Stange automatisch wieder gegen die Außenöffnung gedrückt.

in  $\frac{1}{2}$  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  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden beendet ist. Gesamtmenge bei Verarbeitung eines 40proz. Steines: 4000 bis 6200 cbm je Tonne Blasenkupfer.

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  $\text{SO}_2$  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 Turbogebälzen vorzuziehen sind.

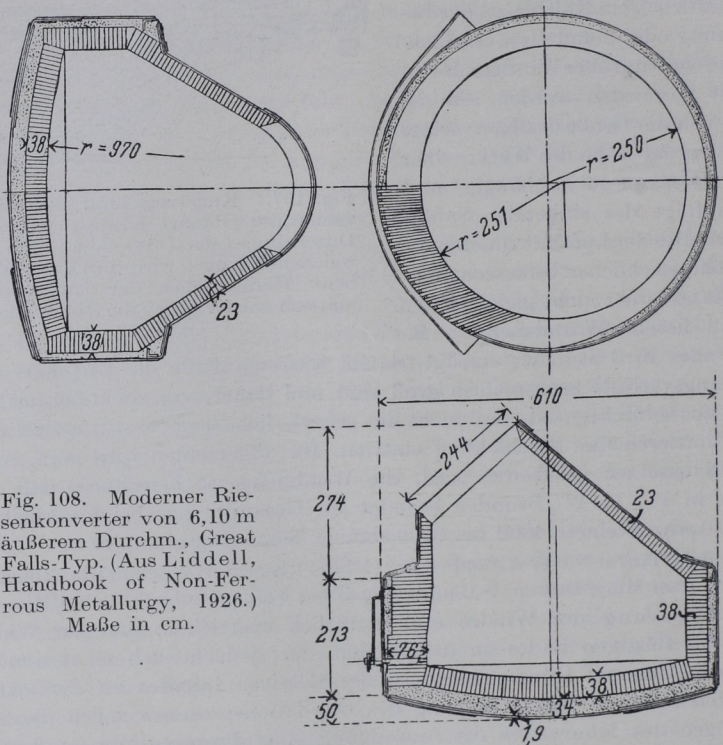


Fig. 108. Moderner Riesenkonverter von 6,10 m äußerem Durchm., Great Falls-Typ. (Aus Liddell, Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, 1926.) Maße in cm.

Der stehende Konverter (engl. upright converter) besteht, wenn sehr groß, aus drei Teilen, dem Bodestück 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 bequemereren 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

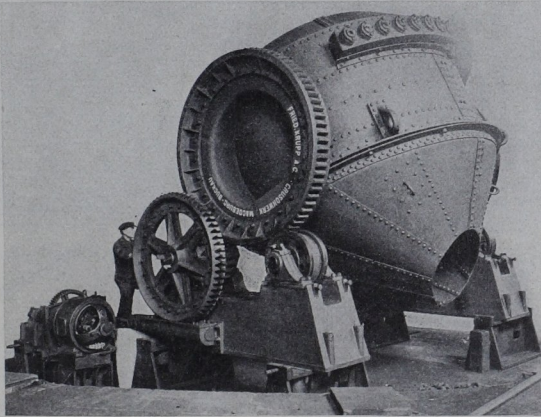
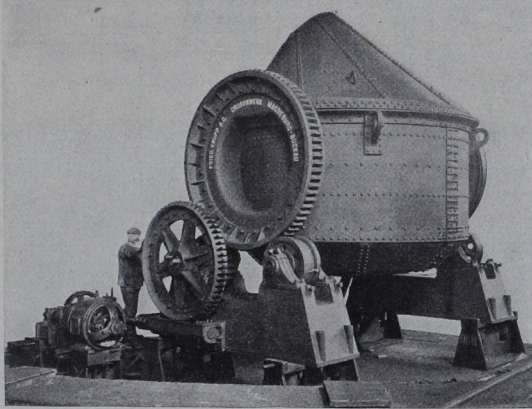


Fig. 109. Stehender Konverter Bauart Krupp. (Aus Borchers, Kupfer.) Durchm. außen 3,60 m, Düsenanzahl 15 von 30 mm Durchm. Antrieb elektrisch.

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

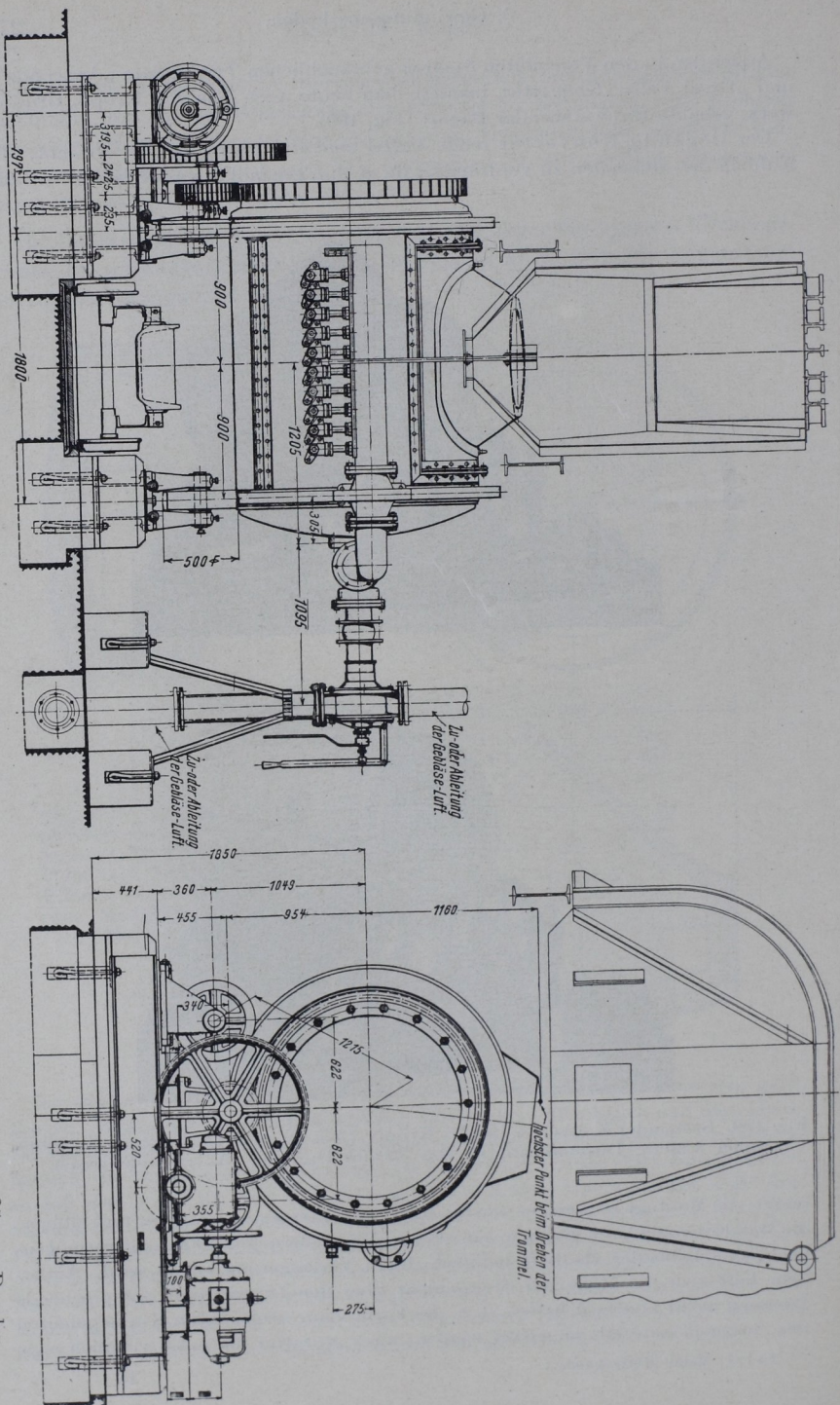


Fig. 110. Liegender Konverter Bauart Humboldt. Manteldurchm. (außen) 1,60 m, Länge 2,20 m, 10 Düsen von 25 mm Durchm.



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; in dessen 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.

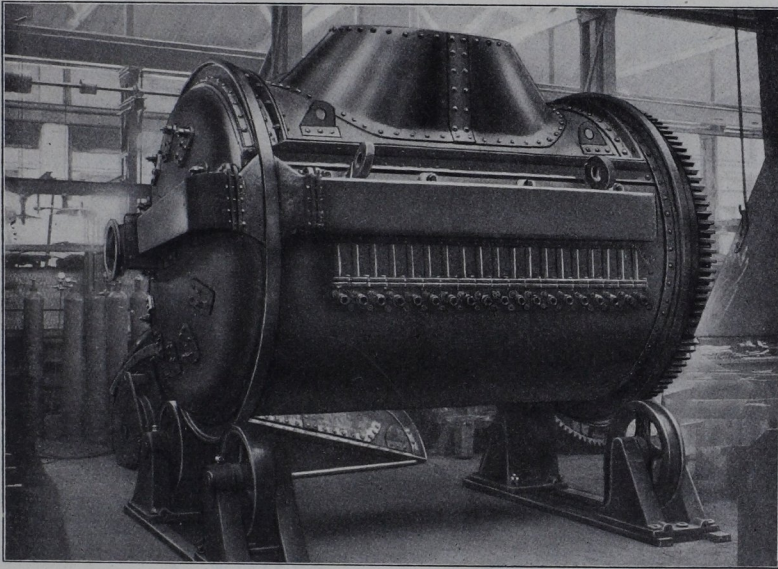


Fig. 111. Liegender Konverter Bauart Humboldt; Außenansicht. Manteldurchm. 2,50 m, Länge 3,50 m, 19 Düsen von 38 mm Durchm.

Von geringerer Bedeutung als die genannten Typen sind: der Stalman konverter 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 Kugelsonverter 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  $\text{SiO}_2$  dem Futter zu entnehmen. Da der Apparat sich seinen Schlackentyp selbst wählt, so hat

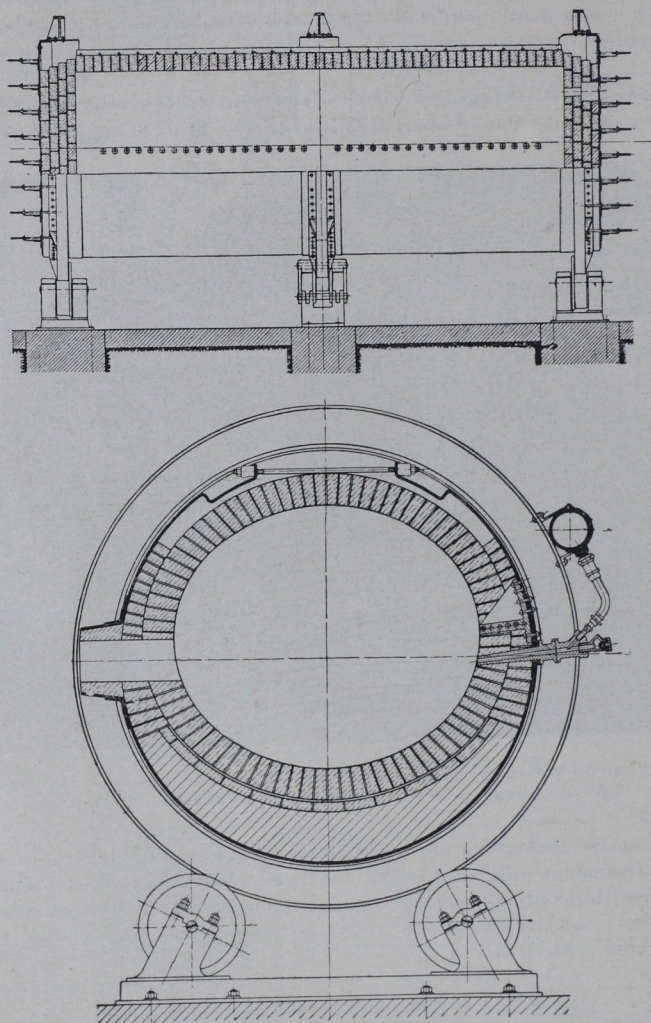


Fig. 112. Peirce-Smith-Konverter. (Aus Borchers, Kupfer.)

diese Methode außerdem den großen Vorteil, daß das Verhältnis  $\text{FeO}:\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 bequemerer 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 & Krejz dadurch erzielt, daß man die fertige Auskleidung noch mit einem Überzug von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  versieht. Dies geschieht in der Weise, daß man nach dem Anheizen

des Konverters mittels Koks flüssigen armen Stein ohne sauren Zuschlag auf  $\text{Cu}_2\text{S}$  verbläst. (Zur Vermeidung übermäßiger Temperatursteigerung muß dabei noch kalter Stein nachgesetzt werden.) Es bildet sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Schmelzp.  $1527^\circ$ ), 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.  $1200^\circ$ ) 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  $\text{MgCl}_2$ -Lösung von  $25^\circ$  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  $\text{SO}_2$  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 I. Periode hängt ihrer Zusammensetzung nach bei genügender  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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 Erzschnmelzen 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.  $1503^{\circ}$ ) und der des Eutektikums mit dem Bisilicat (Schmelzp.  $1115^{\circ}$ ) mit 40%  $\text{SiO}_2$ . Gehalte an Cu: 1 bis 2%,  $\text{SiO}_2$ : 27 bis 42%, Fe: 48 bis 56%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5 bis 7%. Ihre Menge läßt sich annähernd aus dem Fe-Gehalt des Steines berechnen.

Die Schlacken der 2. Periode bilden ein  $\text{Cu}_2\text{O}$ -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  $\text{MgO}$  verunreinigt sind, bilden sie ein sehr refraktäres Produkt, das beim Erzschnelzen 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  $\text{SO}_2$ -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 Erzschnelzofen nicht möglich, so daß der Stein vor der Weiterverarbeitung erstarrt, oder will man fremden Stein verarbeiten, so muß man ihn im Konverter selbst vermittle 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ -haltige Schlacke von der letzten Charge darin, so versäume man nicht, zu deren Reduktion einige Schaufeln voll Koks einzusetzen, da sonst infolge Reaktion mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  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).

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 usw., 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% verarbeitet, 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<sup>1)</sup>. 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-

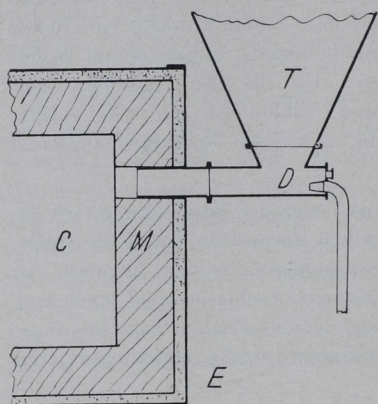


Fig. 113. Skizze einer „Garr gun“. Der in den Trichter *T* eingetragene gemahlene und getrocknete Zuschlag wird durch die Düse *D* in den Konverter *C* eingeblasen; dieser besitzt zwischen dem Magnesitfutter *M* und dem 2½-cm-Eisenmantel *E* ein Tonfutter. Durchm. des Düsenrohres 7 bis 8 cm; neben der Eintrittsstelle befindet sich noch eine verschließbare Öffnung zum Durchstoßen.

<sup>1)</sup> 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 kieselssäurereiche, 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  $\text{SiO}_2$  zugeführt wird; zuviel wirkt unnötig abkühlend, außerdem wird die Schlacke bei zu hohem  $\text{SiO}_2$ -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

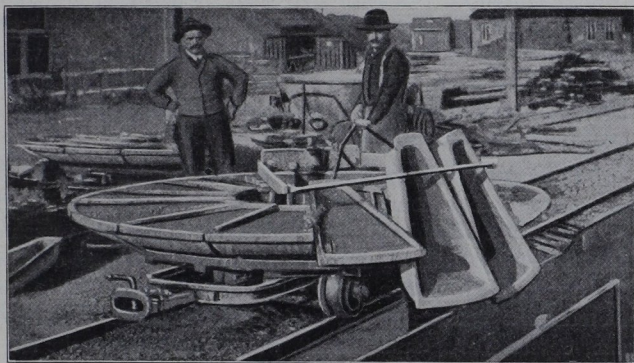


Fig. 114. Gießtisch für Konverterschlacke. (Aus Peters, Practice of Copper Smelting.) Die einzelnen Formen sind zum Ausleeren der Schlacken Kuchen um eine horizontale Achse kippbar.

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  $\text{SO}_2$ -Entwicklung infolge der Einwirkung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  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 Probelloffels 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  $1\frac{1}{2}\%$ ; 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 Verbläseraum 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  $\frac{1}{3}$  der zur vollständigen Bindung von Kupfer erforderlichen Schwefelmenge enthält, so daß die bekannte Reaktion zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  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 Erzschnmelzen 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:  $2,75 \times 4,00$  m; Freiberg:  $3,10 \times 3,70$  m; Mansfeld:  $2,80 \times 3,77$  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<sup>1)</sup>. 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 Überlaufschнауze, 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<sub>2</sub>O 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).

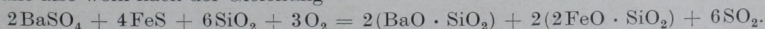
Abrösten und Verschmelzen erfolgen in ein und demselben (kleinen) Flammofen. Der Spurstein wird dabei mit etwas saurem Zuschlag in großen Stücken von ca. 90 bis 135 kg Gewicht durch die seitlichen Arbeitstüren eingesetzt; die Gesamtmenge entspricht 6 bis 20 t Cu.

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<sub>2</sub>O und Cu<sub>2</sub>S unter gleichzeitiger Verschlackung von Fe, Ni, Pb, As (zum Teil) und Verdampfung von Bi, As (zum Teil) usw.

Nachdem die Entwicklung von SO<sub>2</sub> 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 usw., bis nach 18 bis 30 Stunden der Prozeß beendet ist, keine Sulfide mehr vorhanden sind.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich wirkt BaSO<sub>4</sub> ähnlich wie CaSO<sub>4</sub> auf Metallsulfide ein, in diesem Falle also wohl nach der Gleichung



Die erzeugte Ba-Fe-Silicatschlacke ist besonders leichtschmelzig.

Nach Entfernen der letzten Schlacke sticht man das erzeugte, noch stark  $\text{SO}_2$ -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:  $2\text{Cu} + \text{MeS} = \text{Me} + \text{Cu}_2\text{S}$ ; 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 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.  $\frac{900}{1000}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $2,50 \times 4,00$  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  $2\text{Cu} + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$  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 I. Periode fast restlose Verdampfung des Bleies als Metall und Oxyd zugleich mit teilweiser Sulfatisierung des Dampfes durch  $\text{SO}_2$  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 Verzettlung 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<sub>2</sub>.) — 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.

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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>: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.

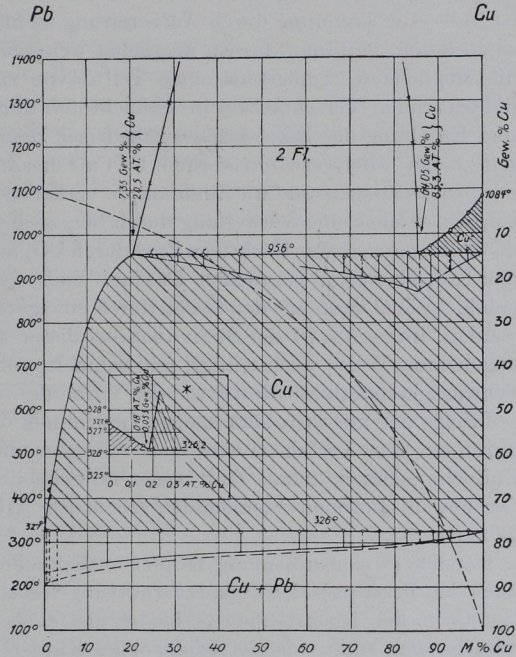


Fig. 115. Zustandsschaubild der Cu-Pb-Legierungen. (Nach Bornemann und Wagenmann.)

## Zink-Kupfer-Erze.

Geringe Zinkgehalte der Kupfererze sucht man nach Möglichkeit dadurch unschädlich zu machen, daß man sie als  $\text{ZnO}$  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  $\text{CaO}$ -reiche Schlacke und Erhöhung des Kokssatzes bei niedriger Beschickungssäule bzw. Arbeiten mit „heller“ Gicht erreicht werden. Da  $\text{CaO}$  das  $\text{ZnO}$  in der Schlacke verdrängt, wird diese Zn-arm und die Zinkdämpfe verlassen den Ofen bei einer Temperatur, bei welcher eine Schwefelung durch  $\text{SO}_2$  noch nicht erfolgt; auch eine Oxydation zu dem schwer flüchtigen  $\text{ZnO}$  durch  $\text{CO}_2$  innerhalb des Ofens wird durch den Koksüberschuß vermieden. Das met. Zink verbrennt an der Gicht, und das gebildete  $\text{ZnO}$  kann aus den Gasen durch eine gute Kondensation abgeschieden werden. Immerhin ist der Stein auch bei dieser Arbeit durch  $\text{ZnS}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reicher Schamottestein für dessen Ausmäuerung.

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 Tiegelnstellung 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  $\text{SiO}_2$ , die durch die Reduktion des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -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 Schachtöfen 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



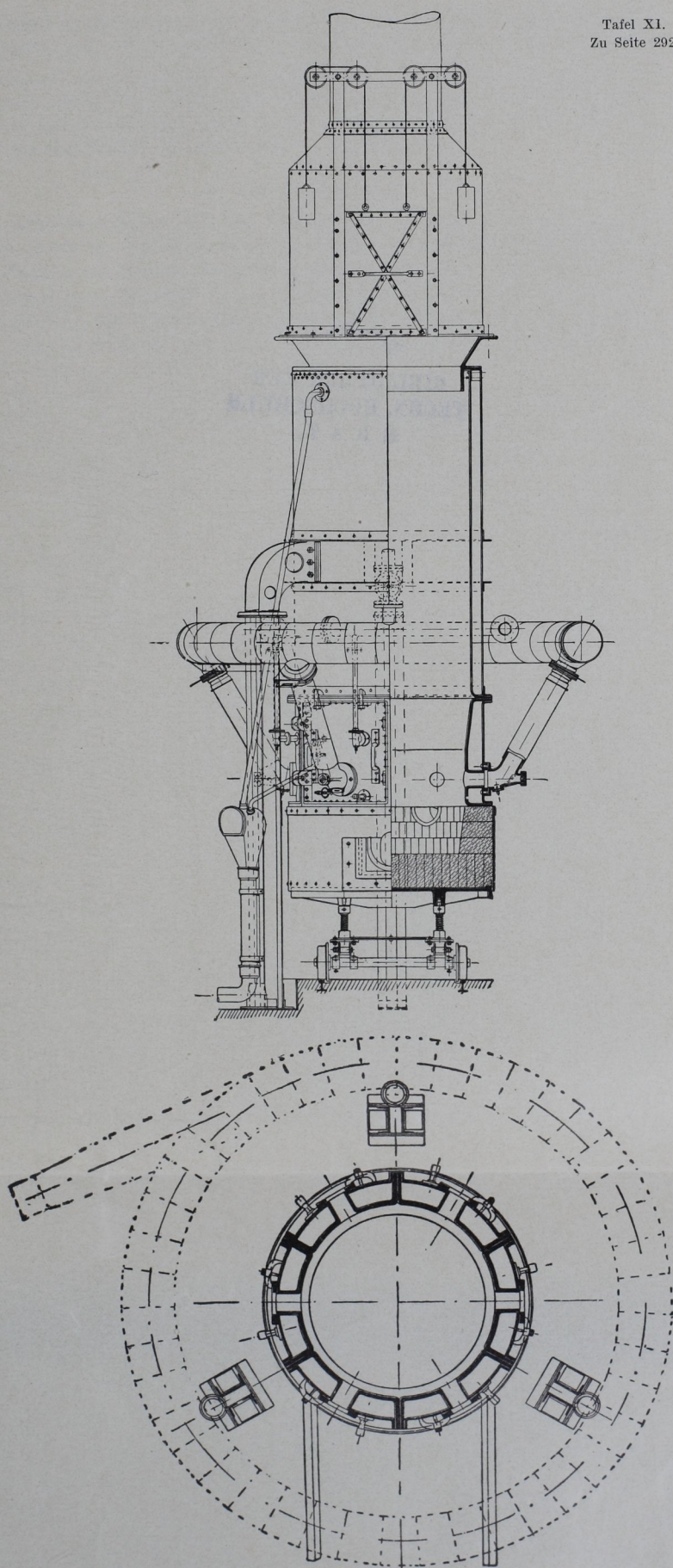


Fig. 116. Kupolofen mit ausfahrbarem Tiegel; Bauart Krupp, Grusonwerk.  
(Aus Borchers, Kupfer.)



BIBLIOTHEK DER  
TECHN. HOCHSCHULE  
G R A Z.



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 größeren 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<sup>1)</sup>. 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<sub>2</sub> 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 Raffinatschlacke 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 Zinnoxid, 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<sub>2</sub>, 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

<sup>1)</sup> 1 g Zn liefert 1,298 cal., 1 g Fe (bei Bildung von FeO) 1,177 cal., 1 g S (bei Bildung von SO<sub>2</sub>) 2,166 cal.

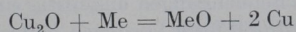


späteren Verwendungszwecke des Kupfers nötig ist. Man ist daher gezwungen, Kupfersorten, die Edelmetalle in einer solchen Menge enthalten, daß ihre Gewinnung sich lohnt, ferner Bi-haltiges Kupfer und solches, für dessen Verwendungszweck die trockene Raffination nicht ausreicht, auf einem anderen Wege 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. Elektrolyschlamm 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<sub>2</sub>O 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



kann man annehmen, daß die Verunreinigungen, soweit auf diese Weise überhaupt möglich, entfernt sind, wenn sich noch unverändertes Cu<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O, 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  $\text{SiO}_2$  usw. flüssige Schlacke bilden, teils als flüchtige Dämpfe entweichen, entsteht bei der Oxydation des fast stets noch im Rohkupfer vorhandenen Schwefels ein Gas,  $\text{SO}_2$ , 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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ -Inhalt abgibt; vielleicht ist die Wirkung des Polens auch mit auf eine Verdrängung von  $\text{SO}_2$  durch Wasserstoff ( $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  werden nicht aufgenommen) zurückzuführen. Das vorher infolge Entweichens der Gase blasig erstarrende Kupfer wird auf diese Weise dicht, ist jedoch wegen des hohen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gehaltes noch sehr brüchig; es muß daher noch reduziert werden, was ebenfalls durch Polen („Zähpolen“) erreicht wird; hierbei wirken die Polgase ( $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , nicht aber  $\text{O}_2$ ) chemisch auf  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter Rückbildung von  $\text{Cu}$ ; auch den Fortgang dieses Prozesses kann man an Hand von Schöpfproben verfolgen. Eine Reduktion kann auch durch andere Reduktionsmittel, z. B. Phosphor (als  $\text{P-Cu}$ -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<sup>1)</sup>. Ganz allgemein kann man wohl sagen, daß diejenigen Elemente, welche mit  $\text{Cu}$  Verbindungen bilden, am schwierigsten zu entfernen sind, wobei noch der Dissoziationsgrad sicher eine große Rolle spielt; es folgen die auch im festen  $\text{Cu}$  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  $\text{Cu}$ , von denen natürlich die  $\text{Cu}$ -Seite am meisten Interesse verdient. Von Wichtigkeit ist ferner der Einfluß der Verunreinigungen auf die Eigenschaften des  $\text{Cu}$ , 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

<sup>1)</sup> 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:  $956^{\circ}$ ). Keine Mischbarkeit in festem Zustande; schon geringe Cu-Zusätze erhöhen den Schmelzpunkt des Pb sehr stark.

Blei bildet, soweit bekannt, außer mit S (PbS) und O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O verhindert.

Eisen (Fig. 117): Im flüssigen Zustand nach den neuesten Feststellungen vollkommene Mischbarkeit<sup>1)</sup>; die Cu-reichen Legierungen bilden feste Lösungen (bis 3% Fe). Chemische Verbindungen des Fe: Fe<sub>2</sub>As, FeAs; FeSb<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>; Fe<sub>3</sub>Sn, FeSn<sub>2</sub>; FeZn<sub>3</sub>, FeZn<sub>4</sub>; größere Affinität zu As (Sb?) als Cu.

Die am leichtesten und vollständigsten durch Oxydation entfernbare Verunreinigung; verschwindet schon beim Einschmelzen fast vollkommen.

Es bilden sich FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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

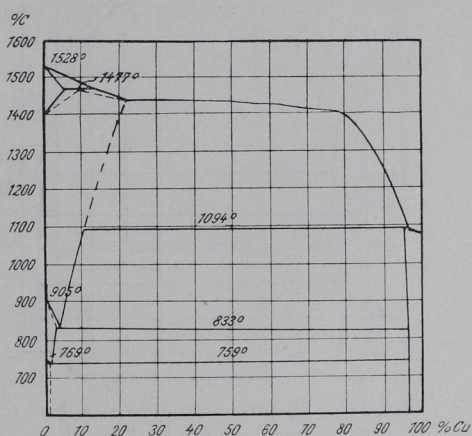


Fig. 117. Zustandsschaubild der Cu-Fe-Legierungen. (Nach Ruer und Goerens; geändert.)

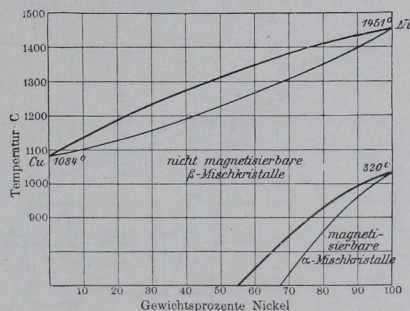


Fig. 118. Zustandsschaubild der Cu-Ni-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

<sup>1)</sup> Oberhalb  $1500^{\circ}$  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  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ . Chemische Verbindungen außerdem:  $\text{NiBi}$ ;  $\text{Ni}_5\text{As}_2$ ,  $\text{NiAs}$ ;  $\text{Ni}_5\text{Sb}_2$ ,  $\text{NiSb}$ ;  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ;  $\text{NiZn}_3$ . Größere Affinität zu As (und Sb, Sn?) als Cu.

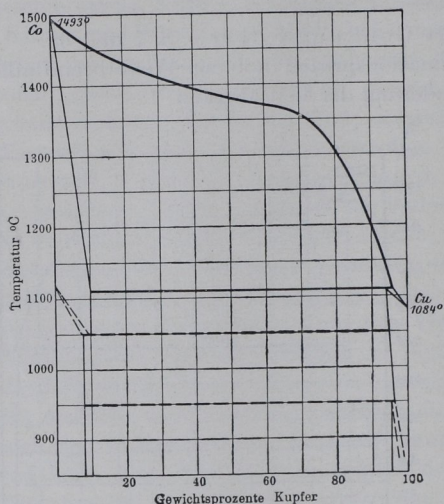


Fig. 119. Zustandsschaubild der Cu-Co-Legierungen. (Nach R. Sahmen.)

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  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$  (oder  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) 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:  $\text{Co}_5\text{As}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{As}$ ,  $\text{CoAs}$ ;  $\text{CoSb}$ ,  $\text{CoSb}_2$ ;  $\text{Co}_2\text{Sn}$ ,  $\text{CoSn}$ ;  $\text{CoZn}_4$ . 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

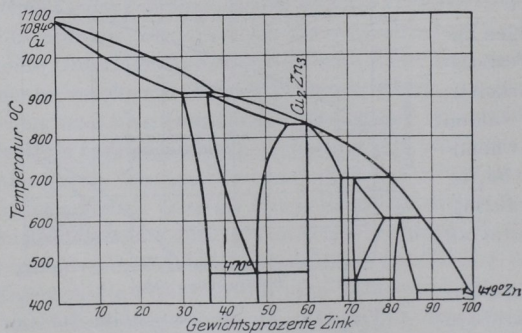


Fig. 120. Zustandsschaubild der Cu-Zn-Legierungen. (Nach V. Tafel und Carpenter.)

wahrscheinlich einzige chemische Verbindung mit Cu,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$ , bildet mit Cu und Zn eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen. Weitere Verbindungen:  $\text{FeZn}_3$ ,  $\text{FeZn}_7$ ;  $\text{NiZn}_3$ ;  $\text{CoZn}_4$ ;  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{ZnSb}$ ;  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{ZnAs}_2$ .

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  $\text{ZnO}$  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  $\text{SiO}_2$ -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,  $\text{NiBi}_3$ ; wahrscheinlich auch ein Cupfo-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<sup>1)</sup>; 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  $\text{O}_2$  Arseniate und Antimoniate, die weniger schädlich sind als reines Bi (s. S. 304.)

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 ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$  und  $\text{Cu}_4\text{Sn}$ ) mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustande. Weitere Verbindungen:  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ;  $\text{Co}_2\text{Sn}$ ,  $\text{CoSn}$ ;  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ ,  $\text{FeSn}_2$ . 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  $\text{SnO}$  Silicate, da  $\text{SnO}_2$  selbst ein Säureanhydrit ist. Weitere Untersuchungen liegen nicht vor.

Antimon (Fig. 123): Flüssig vollständige Löslichkeit; Verbindungen:  $\text{Cu}_5\text{Sb}_2$  ( $\text{Cu}_3\text{Sb}$ ?) und  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ ; bis 8% Sb in fester Lösung. Andere Verbindungen:  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{FeSb}_2$ ;  $\text{NiSb}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Sb}_2$ ;  $\text{CoSb}$ ,  $\text{CoSb}_2$ ;  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{ZnSb}$ .

Nach Johnson hat Antimon auf die Eigenschaften des Kupfers folgenden Einfluß:

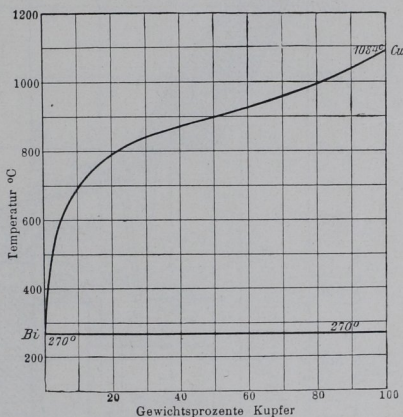


Fig. 121. Zustandsschaubild der Cu-Bi-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

<sup>1)</sup> 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.

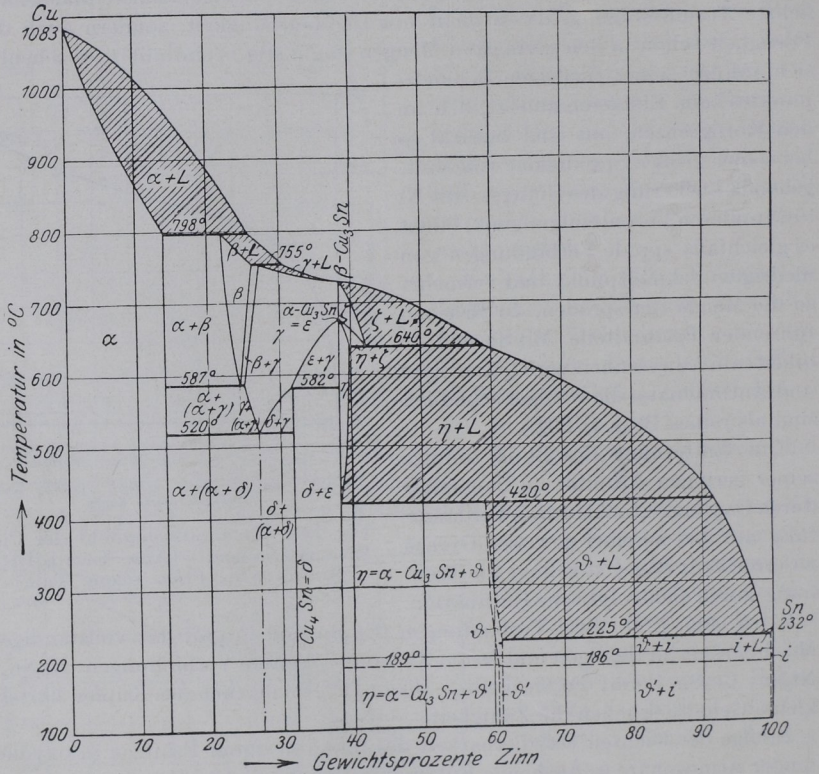


Fig. 122. Zustandsschaubild der Cu-Sn-Legierungen.  
(Nach Bauer und Vollenbruck.)

Antimon bildet zwar das flüchtige Oxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , doch wird dies leicht zu dem nicht flüchtigen  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  weiteroxydiert, das außerdem mit anderen Metalloxyden Verbindungen eingeht, z. B. das bereits beim Ni erwähnte  $6\text{Cu}_2\text{O} \cdot 8\text{NiO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  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:  $\text{Cu}_3\text{As}$ ; festes Cu vermag bis zu ca. 3% As gelöst zu enthalten. Aus den As-reicheren Legierungen verdampft As bis herab zu  $300^\circ$ , also noch in festem Zustande. Andere Verbindungen:  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{FeAs}$ ;  $\text{Ni}_4\text{As}_5$ ,  $\text{NiAs}$ ;  $\text{Co}_5\text{As}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{As}$ ,  $\text{CoAs}$ ;  $\text{Sn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{SnAs}$ . 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.

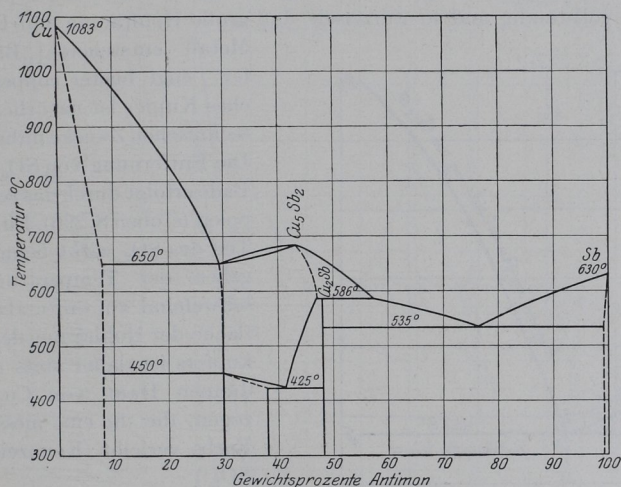


Fig. 123. Zustandsschaubild der Cu-Sb-Legierungen.  
(Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

Bei der Oxydation verhält sich As ähnlich wie Sb, ist jedoch als Element und als  $\text{As}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  kann der As-Gehalt bis 1,9% steigen, ohne Warm- oder Kaltbruch zu bewirken, während  $\text{O}_2$ -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  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) an dieses gebunden vorliegt. Cu löst bei  $1102^\circ$  bis zu 9%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , bei höheren Temperaturen noch mehr, während sich beim Erstarren ein Eutektikum mit 3,8%  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter starker  $\text{SO}_2$ -Entwicklung („Bratperiode“); das Gas entweicht jedoch, da geschmolzenes Cu großes Lösungsvermögen für  $\text{SO}_2$  besitzt, erst beim Erstarren vollständig und so stürmisch, daß große Hohlräume und Blasen im

Metall entstehen [„Blasenkupfer“, engl. blister copper]<sup>1)</sup>; solches Kupfer ist natürlich für alle technischen Zwecke unbrauchbar. Die Entfernung von  $\text{SO}_2$  aus dem Bade erfolgt durch das sog. Dichtpolen (s. oben S. 296). Ein geringer Teil des  $\text{SO}_2$  wirkt beim Zurückgehen der Temperatur wieder schwefelnd auf Cu, und die Oberfläche der Hohlräume des Blasenkupfers ist daher stets mit einer dünnen Haut von  $\text{Cu}_2\text{S}$  überzogen, die ihr eine messinggelbe Farbe verleiht (Kennzeichen für  $\text{SO}_2$ !).

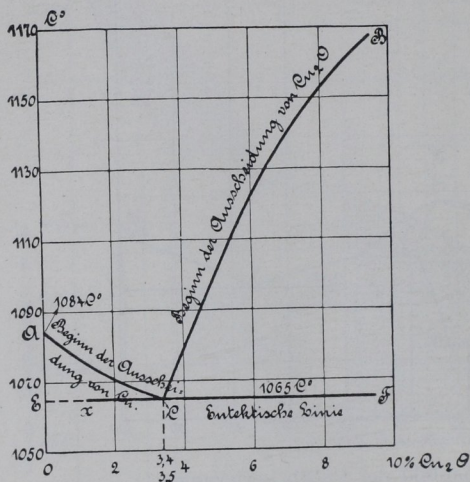


Fig. 124. Zustandsschaubild der Cu-O-Legerungen. (Nach Heyn und Bauer.)

Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln, z. B. Holzkohle, soll eine Rückschwefelung des Cu durch  $\text{SO}_2$  auch bei höheren Temperaturen (über  $900^\circ$ ) erfolgen. Außerdem findet zweifellos eine vom Partialdruck der  $\text{SO}_2$  in den Ofengasen abhängige Wiederaufnahme dieses Gases durch Cu statt, woraus sich die Vorschrift ergibt, das Bad während des Zählpolens 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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 $1330^\circ$ | 0,706 g $\text{SO}_2$ |
|    | „ $1220^\circ$                      | 0,596 „ „             |
|    | „ $1120^\circ$                      | 0,448 „ „             |



Verunreinigungen wirkt (s. oben S. 295). Beim Erstarren scheidet sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  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%  $\text{Cu}_2\text{O}$  (entsprechend 0,38%  $\text{O}_2$ ), Schmelztp. 1065°; die unter- und über-

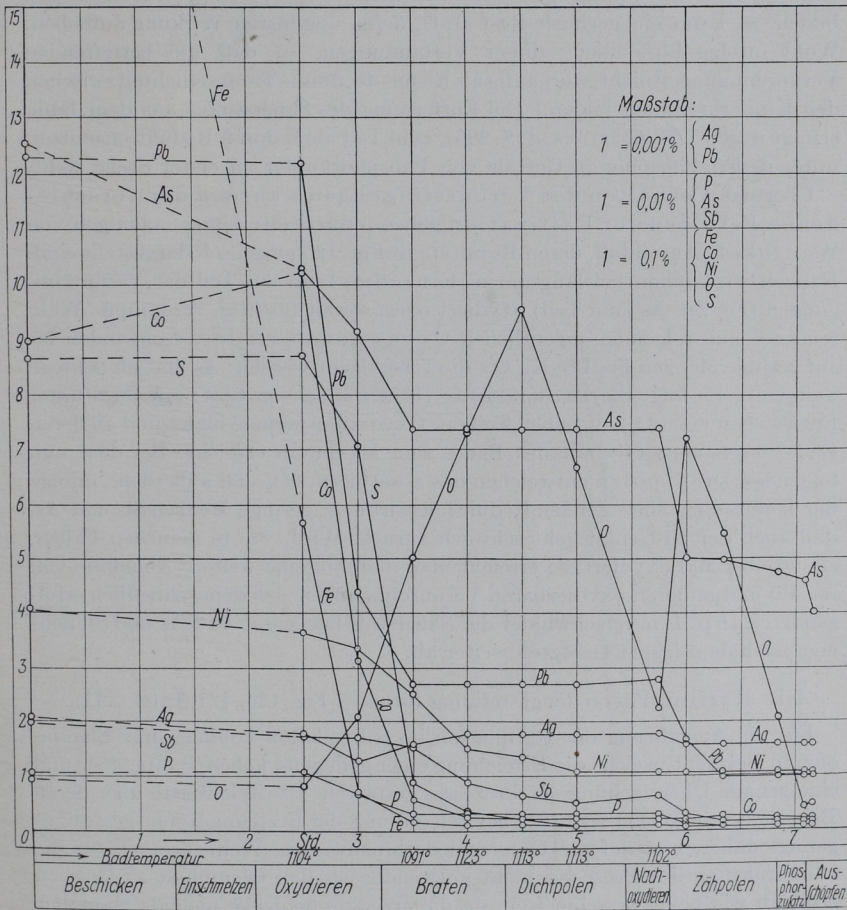


Fig. 125. Schaubild über das Verhalten der Verunreinigungen während der Raffination von Schwarzkupfer. (Nach Wanjukoff.)

eutektischen Legierungen sind unter dem Mikroskop als solche leicht zu unterscheiden. Außer durch die mikroskopische Untersuchung läßt sich die Menge des aufgenommenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  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<sub>2</sub>O 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  Doppelverbindungen bilden, so kann ein geringer Rest an  $\text{O}_2$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf  $\text{Cu}_2\text{S}$  unter Entweichen von  $\text{SO}_2$ ), 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  $\text{SO}_2$  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. 245 ff.) bei Behandlung der Erzschnmelzöfen 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 Erzschnmelzen, 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



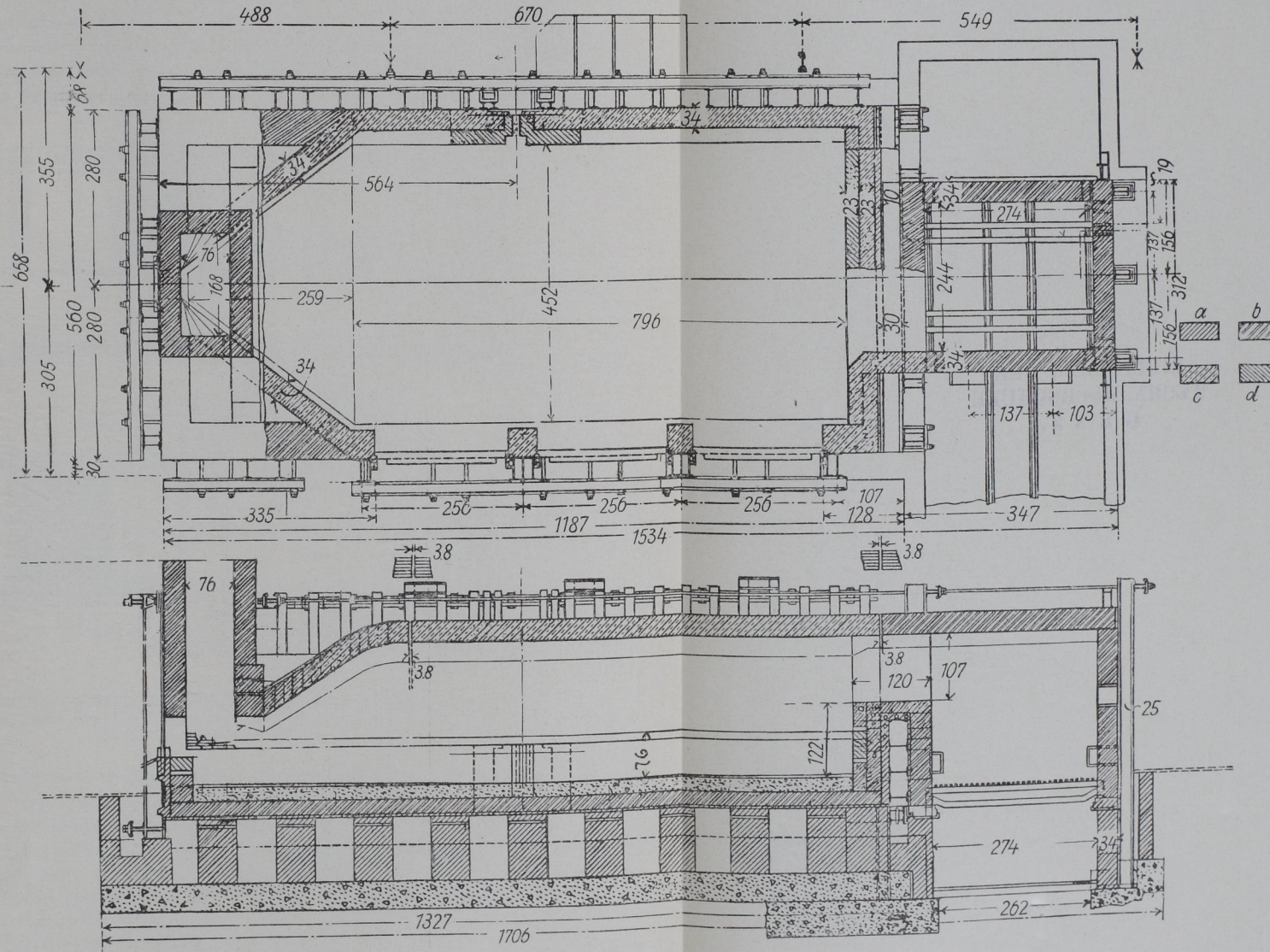


Fig. 127. Raffinierofen für ca. 200 t Durchsatz der United States Metals Refining Co., Carteret, N. J. (Aus Hofman-Hayward, Met. of Copper.)  
Abmessungen des Herdes:  $10,55 \times 4,52$  m,  $42 \text{ qm}$  Herdfläche,  $76 \text{ cm}$  tief; Rostfläche:  $6,69 \text{ qm}$ ; Höhe des Gewölbes über dem Herd an der Feuerbrücke:  $2,29 \text{ m}$ , am Fuchsende:  $1,17 \text{ m}$ . Maße in cm. Bedeutung der Schraffuren: a gew. Ziegelsteine; b Schamottsteine; c Silikasteine; d Magnesitsteine.







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 Erzschnmelzen, 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

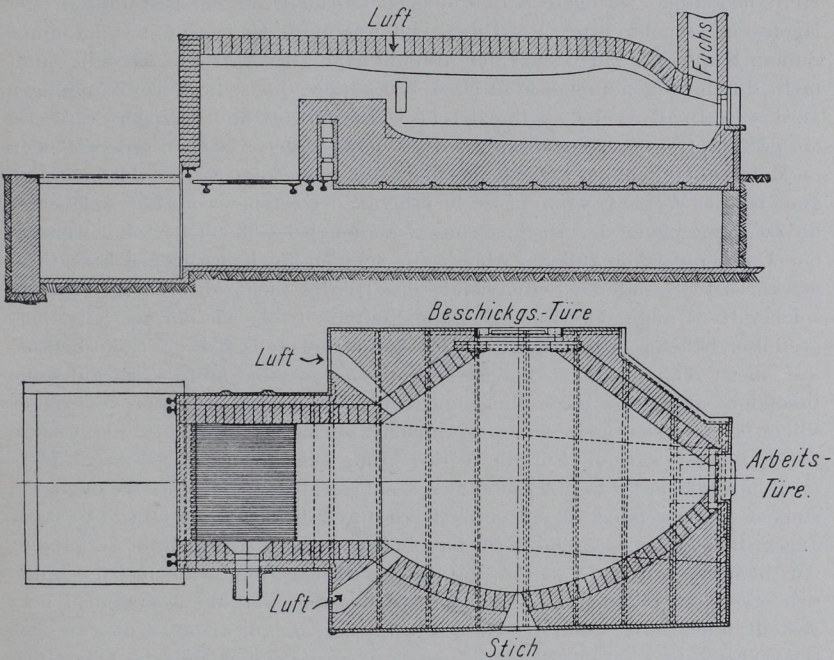


Fig. 126. Raffinierofen für 20 bis 30 t Einsatz. (Nach Austin, Met. of the Common Metals.) Abmessungen des Herdes:  $4,27 \times 4,88$  m, Rostfläche:  $1,68 \times 1,98$  m, Tiefe des Herdes: 0,76 m.

Oxydationswirkung kann trotzdem infolge der Löslichkeit des  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Cu erreicht werden, wenn man die Luft nicht auf, sondern in das Bad einführt. Von den zum Erzschnmelzen 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 Erzschnelzöfen 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 sickendes 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 abgeschragt. 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  $\frac{1}{3}$ , bei der zweiten Charge zu  $\frac{5}{8}$  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  $\text{SiO}_2$ -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)<sup>1)</sup>.

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 Erzschnmelzöfen.

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 Gießrichtungen 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 Zählpolens 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 Luftzuführung durch

<sup>1)</sup> 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 Erzschnelzöfen 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; geringwertige 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  $1\frac{1}{2}$  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 abgelassen 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.

#### 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

**Wichtigste Daten einiger moderner amerikanischer Kupfer-Raffinieröfen.**  
(Aus Hofmann-Hayward, Met. of Copper.)

| Ofen der                                            | Erzeugnis | Herd        |              |             | Kostfläche    |             | Herd: Rostfläche | Gewölbböhe über Herd |            | Fuchsnung | Durchsatz         |                       |
|-----------------------------------------------------|-----------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|------------------|----------------------|------------|-----------|-------------------|-----------------------|
|                                                     |           | -Länge<br>m | -Breite<br>m | -Tiefe<br>m | -Fläche<br>qm | m           | qm               | Feuerbrücke<br>m     | Fuchs<br>m |           | ges.<br>t/24 Std. | je qm Herdfläche<br>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              | 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             |
| United States Metals Refg. Co. zu Chrome            | 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 Car-              | ?         | 12,27       | 4,37         | 0,76        | 46,6          | 2,51 × 2,25 | 5,6              | 2,18                 | 1,45       | 1,20      | 205               | 4,40                  |
| teret . . . . .                                     | ?         | 10,55       | 4,52         | 0,76        | 42,0          | 2,74 × 2,44 | 6,7              | 2,29                 | 1,17       | 1,27      | ?                 | ?                     |

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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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

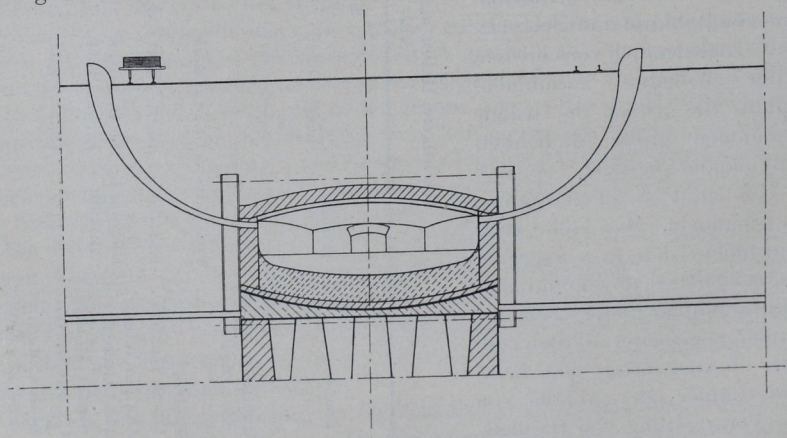


Fig. 128. Beschicken eines Flammofens mit flüssigem Kupfer.  
(Nach Röntgen.) Schematische Skizze.



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

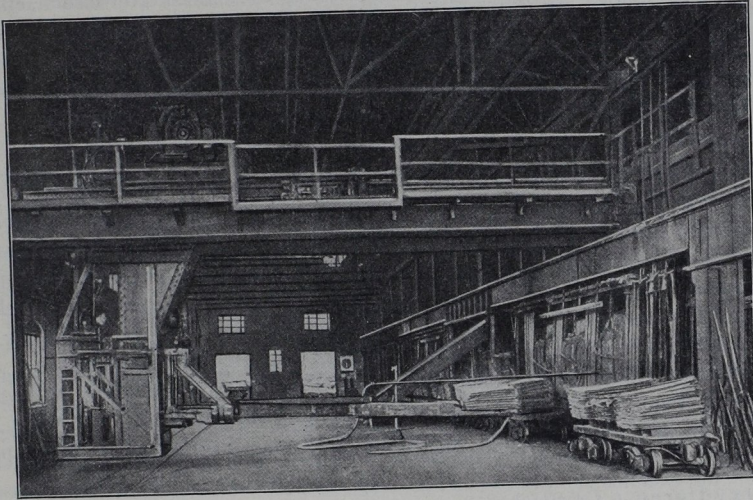


Fig. 129. Beschicken eines Wire bar-Ofens mittels Kranes. (Nach Röntgen.)

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 Chargerschaufel, 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  $\text{SiO}_2$ , 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  $1\frac{1}{2}$  at im allgemeinen durch ca.  $2\frac{1}{2}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{SO}_2$  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: Haageprozeß.

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  $\text{SO}_2$ , 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  $\text{SO}_2$ ; 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  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ -Legierungen; dabei nimmt die Menge der glänzenden ( $\text{SO}_2$ -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 ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sb}_2$ ), 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 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  $180^\circ$  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  $\text{Cu}_3\text{P}$  (Schmelzp.  $1018^\circ$ ), die mit Cu ein Eutektikum mit 8,3% P (Schmelzp.  $707^\circ$ ) 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 teuren 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ -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%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 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 steigen der 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 Mitreißen 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 Dampfbildung 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 Lehrgehd 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

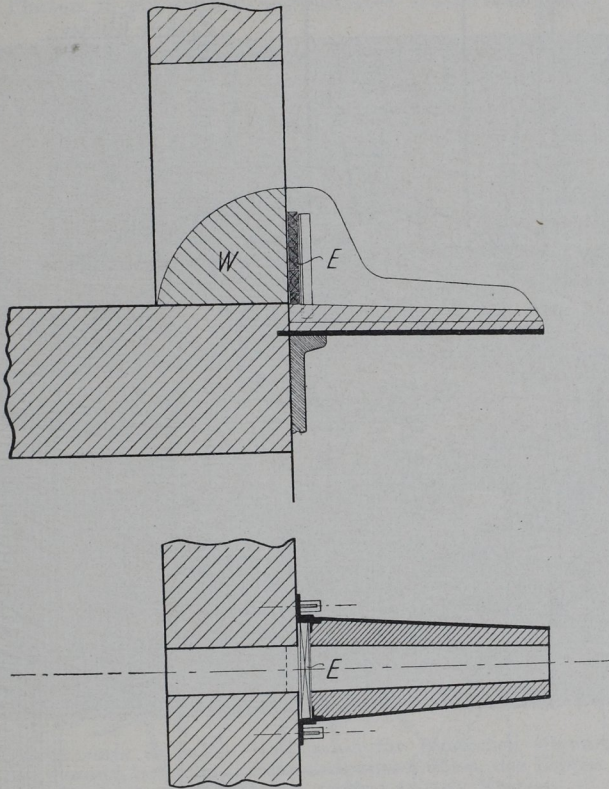


Fig. 130. Skizze eines Raffinierofenstiches mit offener Brust. Der aufgestampfte Wall *W* wird durch die Vierkanteisen *E* vor dem Durchbrechen des flüssigen Bades bewahrt.

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 raschster 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 dagegen gespritzt wird, wobei das Wasser verdampft und gleichzeitig zur Kühlung dient.

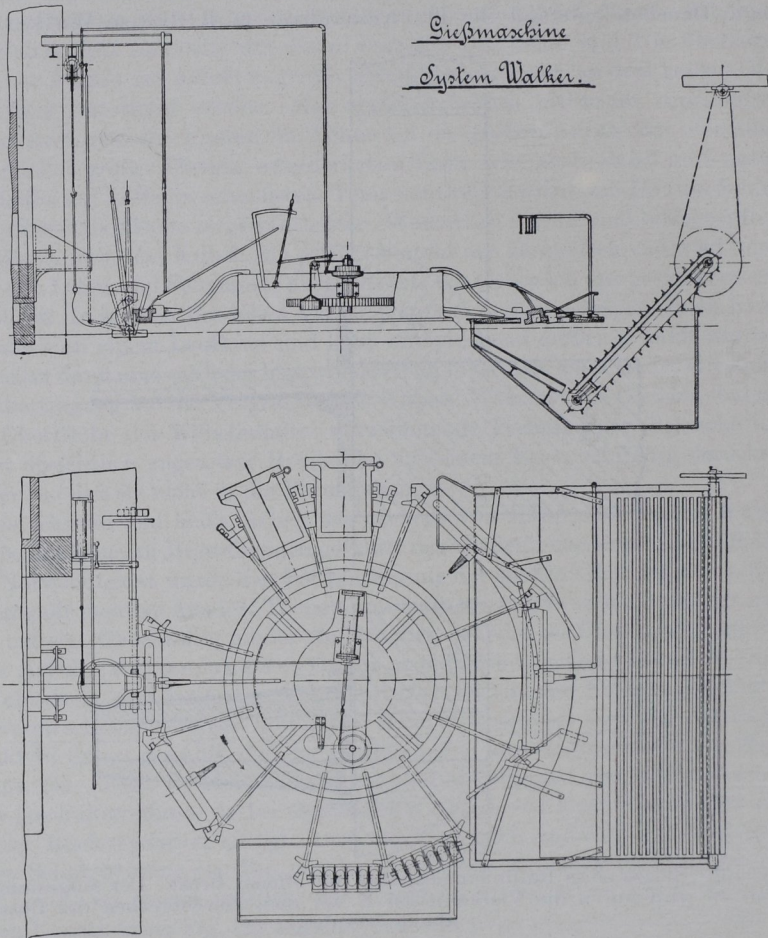


Fig. 131a. Walkersche Gießmaschine. (Aus Borchers, Kupfer.) Das links aus dem Ofen auslaufende Kupfer fließt durch einen Zwischenkübel in die an der Peripherie des Gießtisches befestigten Formen, wird aus diesen automatisch in die rechts befindliche Wassergrube entleert und dem Elevator zugeführt, welcher die fertigen Gußstücke in Transportwagen austrägt.

Beim Gießen mittels Kübeln 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 ( $\text{CuO}$ ) 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

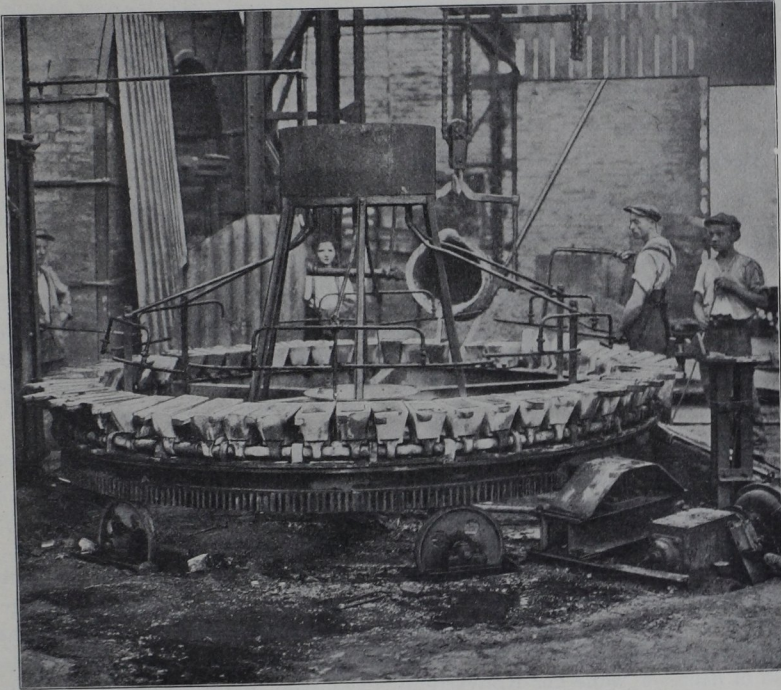


Fig. 131b. Ansicht eines einfachen Gießtisches für Blöckchen (Bauart Humboldt). Über den Formen befinden sich Brausen zum Kühlen, das Kippen (rechts hinten) erfolgt von Hand, das Gießen mittels Krans.

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 angeleitetes 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 15 t. 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<br>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-Martin-Öfen 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 bestriehen 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; der As- und Sb-Gehalt soll 0,3%<sup>1)</sup> bzw. 0,1% nicht übersteigen. Das fertige Produkt wird in flache Platten von 2½ 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.

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),

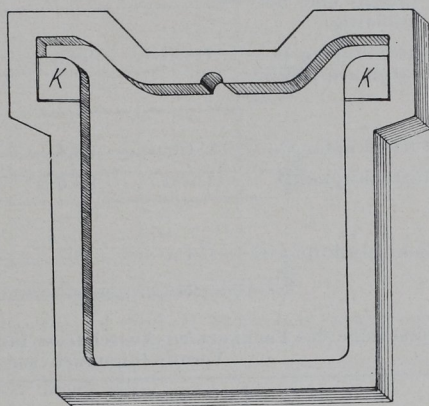


Fig. 132. Anodenform zum Gießen der in Fig. 145 dargestellten Anoden. Nach dem Erstarren der Ohren werden die Knaggen *K* mittels eingegossener Ösen entfernt; die Aussparung am oberen Rande dient zum Herausheben der Platte.

<sup>1)</sup> 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<br>(arsen- und nikkelhaltig) | A-Cu        | 99,0            | Feuerbüchsen und Stehbolzen                                                                                                |
| Hüttenkupfer B<br>(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 | 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 mm<sup>2</sup> Querschnitt bei 20°C keinen höhern Widerstand haben als 17,84 Ohm. Im übrigen gelten die Kupfernomen 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

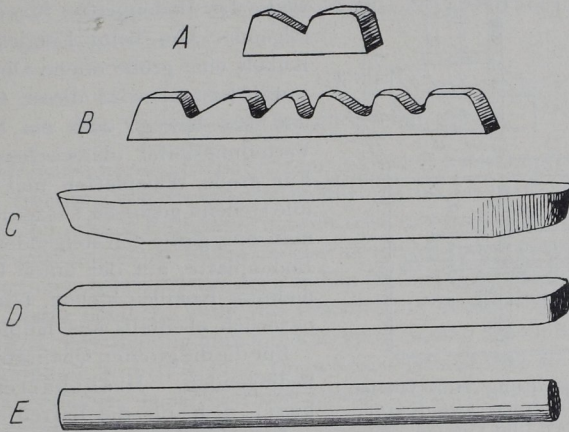


Fig. 133. Handelsübliches Raffinad-Kupfer. *A* und *B* Blöckchen (engl. ingot und ingot bar); *C* Drahtbarren (wire bar); *D* Vierkant-Kupfer (slab); *E* Rundkupfer (billet). Quadratische und runde Walzplatten (square cake und round cake) sind nicht abgebildet.

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 Patrizie in die mit flüssigem Kupfer gefüllte Matrizze (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

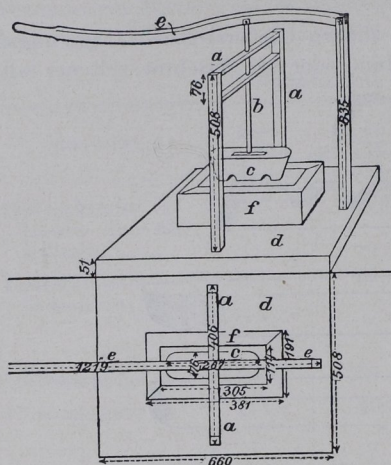


Fig. 135. Vorrichtung zum Gießen von Blöckchenformen aus Kupfer. Ansicht von oben und von der Seite. Die auf der massiven Kupferplatte *d* liegende geteilte Form *f* wird voll Kupfer gegossen und die Patrizie *c* mittels des Hebels *e* eingedrückt. (Aus Schnabel, Hdb. Bd. I.)

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.

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 lohnt, sie direkt auf Schwarzkupfer zu verarbeiten. Näheres hierüber s. S. 292.

## 3. Glühspan, Hammerschlag.

Er wird von Zeit zu Zeit aus den zum Ablätzen 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 Schacht-ofen 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 Schwefelungsmittel 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 Eintränkarbeit 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 Verzettlung, 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 Verzettlung 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

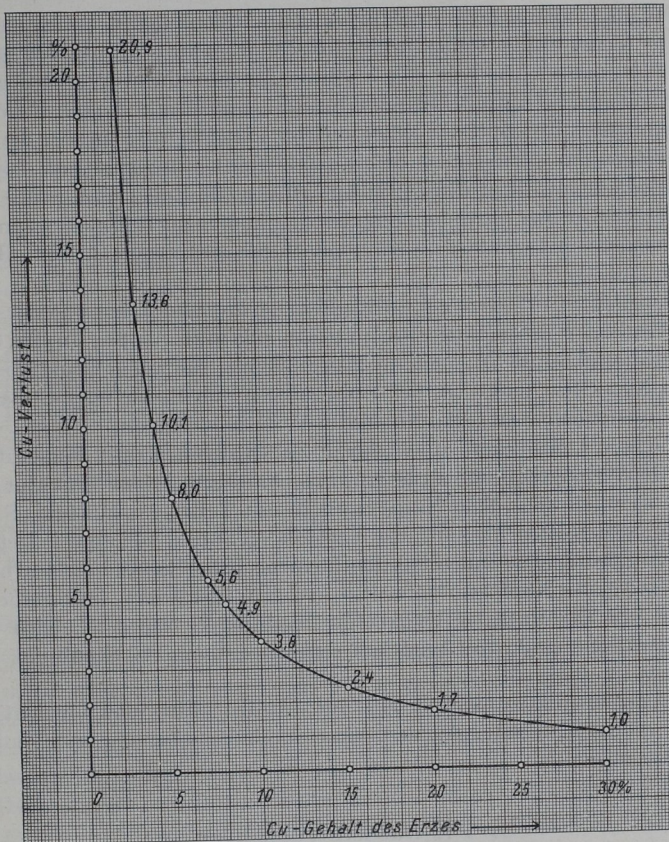


Fig. 136. Die Kurve zeigt die Höhe des Verschlackungsverlustes von Kupfer, bezogen auf das Vorlaufen im Erz bei einem konstanten Kupfergehalt der abgesetzten Schlacke von 0,35% und einer erzeugten Schlackenmenge von 120% der Gangart.

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 Erzflamöfen und der Konverter den Hauptanteil bilden, während der Schachtöfen 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 Kupfervorlaufs), 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 Vervollkommenung der Methoden ständig an Bedeutung zunimmt und die wirtschaftliche Verarbeitung vieler Erzvorkommen