

Bei Verarbeitung wismuthaltiger Erze anderer Metalle, in denen also das Bi, wenigstens der Menge nach, eine untergeordnete Rolle spielt, richtet sich die anzuwendende Methode natürlich nach deren Zusammensetzung. Dasselbe gilt von der Weiterverarbeitung der das Bi in angereichertem Zustande enthaltenden Zwischenprodukte. Häufig bildet allerdings das Bi eine unangenehme Verunreinigung und es handelt sich dann weniger um die Gewinnung als um die Unschädlichmachung bzw. Entfernung dieses Metalles.

Bei den trockenen Prozessen gewinnt man fast immer ein unreines Rohwismut, das je nach Reinheit auf nassem Wege oder unmittelbar anschließend trocken raffiniert werden muß. Die elektrolytische Raffination kommt wohl nur für die Trennung von den Edelmetallen in Betracht.

Aus dem Gesagten ergibt sich für die Gewinnungsmethoden des Wismuts folgende Einteilung:

- A. Die Erzeugung von Rohwismut
 - I. aus eigentlichen Wismuterzen;
 - II. aus wismuthaltigen Erzen und Zwischenprodukten.
- B. Die Erzeugung von Reinwismut

A. DIE ERZEUGUNG VON ROHWISMUT.

I. Die Verarbeitung von Wismuterzen.

a) Der trockene Weg.

Wie bereits erwähnt, spielt dabei die große Flüchtigkeit des Bi_2O_3 und des met. Bi, die ja bereits unterhalb des Siedepunktes einsetzt, eine besonders wichtige Rolle. Es ist daher, vor allem so lange noch Bi_2O_3 vorliegt, nicht angezeigt, bei so hohen Temperaturen zu arbeiten, wie sie für die Gewinnung weniger flüchtiger Metalle angewendet werden können. Außerdem ist es wichtig, sowohl die Beschickung, als auch das erzeugte Metall weitgehend vor allen Einflüssen zu bewahren, welche eine Verdampfung bewirken bzw. begünstigen. Aus diesem Grunde erscheint die Verwendung des Schachtofens, der ja sonst als Reduktionsapparat in erster Linie in Betracht kommt, unzweckmäßig, da in ihm wegen der hohen und nur schwer kontrollierbaren Temperatur und wegen des ständigen Abtransportes der Dämpfe die Bedingungen für eine Verdampfung besonders günstig sind. Ferner ist man gezwungen, mit Schlacken zu arbeiten, die einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die sonst üblichen FeO-CaO-Silikate; dies erreicht man durch Erzeugung von Alkalisilikatschlacken bzw. durch Zuschlag von Soda oder Flußspat. Bei Verwendung eines Flammofens erreicht man dadurch gleichzeitig, daß die an der Oberfläche zuerst schmelzende Beschickung sich rasch mit einer Schicht geschmolzener Schlacke bedeckt, welche sie vor Verstäubung und Verdampfungsverlusten bewahrt. Die hohen Kosten für den Sodazuschlag werden durch die geringeren Verluste mehr als ausgeglichen.

Reine Alkalisilikatschlacken besitzen zwar einen sehr niedrigen Erweichungspunkt, werden aber infolge des bei ihnen in besonders starkem Maße auftretenden

Glascharakters erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen dünnflüssig; es ist daher stets zweckmäßig, auf gemischte Silikate hinarbeiten und, wenn genügende Mengen FeO oder CaO in der Gangart fehlen, noch etwas Kalkstein zuzuschlagen.

Ein besonderer Unterschied zwischen der Verarbeitung von sulfidischen und oxydischen Erzen bzw. solchen, die gediegen Wismut enthalten, wird praktisch kaum gemacht, da die eigentlichen Wismuterze fast stets Bi_2S_3 enthalten und die Verarbeitung reiner Oxyderze sich in nichts von der der abgerösteten Schwefelerze unterscheidet. Es mag daher genügen, wenn im folgenden die Verarbeitung der Sulfiderze allein ausführlich behandelt wird, die ja außerdem gegenüber den anderen eine überragende Bedeutung besitzen.

Die heute gebräuchlichste Verarbeitungsmethode besteht in der Reduktion nach Abröstung, also dem Röst-Reduktionsverfahren, das ja auch für die Bleierze, mit denen die Wismuterze ihrem Verhalten nach die größte Ähnlichkeit besitzen, fast allein in Betracht kommt. Daneben spielt die Zersetzung von Bi_2S_3 durch met. Eisen nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit eine mehr untergeordnete Rolle. Die Röstreaktionsarbeit scheint nirgends ausgeführt zu werden; der Grund ist ohne weiteres ersichtlich, wenn man bedenkt, wie große Verdampfungsverluste schon bei der Gewinnung des Bleies nach dieser Methode entstehen; außerdem sind Wismuterze, die so reich sind, daß sie sich dafür eignen, sehr selten, es sei denn, daß man durch Ausseigern des Wismutglanzes eine Anreicherung vorausschiekt. Auch die Ausnutzung der Dissoziation des Bi_2S_3 , an die man denken könnte, scheint wenig erfolgversprechend, da sie vollständig ja erst bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Wismuts erfolgt und außerdem eine Rückschwefelung beim Abkühlen des Bi-S-Dampfes zu befürchten ist, soweit man nicht in Gegenwart von Luft arbeitet und dann nicht nur den S, sondern auch das erzeugte Bi oxydiert.

Wegen der auch bei vorsichtigstem Betrieb nicht zu vermeidenden Verdampfungsverluste ist bei allen trockenen Verfahren eine gute Kondensationseinrichtung für die Ofengase unbedingtes Erfordernis.

Über Einzelheiten der Verfahren sind leider in der Literatur nur äußerst dürftige Angaben zu finden; so ist z. B. über die heutige Arbeitsmethode der bolivianischen Hütten so gut wie nichts bekannt¹⁾.

1. Die Röstreduktionsarbeit.

Sie kommt ohne weiteres in Betracht für gemischte sulfidisch-oxydische Erze; aber auch bei Verarbeitung reiner Sulfiderze besitzt sie gegenüber der Niederschlagsarbeit gewisse Vorzüge, so vor allem den geringeren Steinfall und die Möglichkeit, mit verhältnismäßig niedriger Temperatur auszukommen. Andererseits ist die Röstung, vor allem eines sehr reichen Erzes, wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Bi_2S_3 nicht leicht und daher auch nicht

¹⁾ Vor kurzem brachte Frick (M. & E. 25, 1928, S. 550) eine Beschreibung der in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts üblichen Arbeitsweise, die jedoch inzwischen überholt sein dürfte.

billig, weshalb anzunehmen ist, daß die Niederschlagsarbeit unter Umständen zur Verarbeitung sehr reicher Erze auch heute noch in Betracht kommt; ferner gestattet diese, Arsen und Antimon, die beim reduzierenden Schmelzen leicht ins Metall gehen, in Gestalt einer Speise abzuscheiden und so aus dem Betrieb zu entfernen, weshalb sie bei Anwesenheit dieser Verunreinigungen bevorzugt werden dürfte.

Über

die Röstung

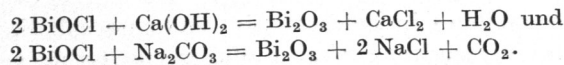
und die dabei verwendeten Öfen ist so gut wie nichts bekannt. Wegen der leichten Schmelzbarkeit des Bi_2S_3 und vor allem der bei dessen Dissoziation entstehenden oder bereits im Erz vorhandenen $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Gemenge sowie wegen der gegen Ende des Prozesses mit steigendem Bi_2O_3 -Gehalt der Beschickung zunehmenden Verflüchtigungsgefahr muß die Röstung, zumal wenn es sich um sehr reiche Erze handelt, außerordentlich langsam und vorsichtig ausgeführt werden; die Temperatur soll möglichst niedrig sein, so daß bei Anwesenheit anderer Sulfide, die eine höhere Rösttemperatur erfordern, von einer Totröstung wohl kaum die Rede sein kann und man daher dann stets mit Steinfall beim Verschmelzen des Röstgutes rechnen muß. Um eine Zerlegung von die Steinmenge unnötig erhöhenden Sulfaten zu bewirken, wird während der Röstung von Zeit zu Zeit etwas Kohle beigemischt. Ein häufiges Durchkrählen zur Vermeidung des Zusammenbackens ist ebenfalls erforderlich.

Aus den angeführten Gründen scheidet die Abröstung nach dem Prinzip der Sinterröstung (s. S. 51 und Bd. I, S. 205ff.) ganz aus und auch die Verwendung mechanischer Drehtrommel- und Telleröfen kommt kaum in Betracht; man ist also auf Handfortschaufler (s. Bd. I, S. 191) angewiesen, die häufig zur besseren Kondensation der Verdampfungsprodukte als Muffelöfen ausgebildet sind; die Arbeit wird dadurch natürlich recht teuer. Als Röstdauer wird z. B. 24 Stunden angegeben.

Die Schmelzarbeit.

Dieser Arbeit kann man natürlich auch etwa vorhandene Oxyderze sowie alle im eigenen Betrieb fallenden oder gekauften oxydischen Zwischenprodukte zusetzen. Hierher gehört vor allem das bei der nassen Verarbeitung von Rückständen usw. fallende Oxychlorid; es muß, da es in der Hitze z. T. in das stark flüchtige BiCl_3 übergeht, vorher von Chlor befreit werden.

Dies geschieht am besten durch Anrühren mit Kalkmilch oder Soda und wenig Wasser zu einem steifen Brei, der anschließend in einer flachen eisernen Pfanne kalziniert wird:



Als Schlackentyp wählt man ein Sesqui- bis Bisilikat, in dem ein Teil der Basen Na_2O ist; es gelingt so, Schlacken zu erzielen, die schon bei 1000° sehr dünnflüssig sind. Sie sollen zur Gewinnung eines reinen Metalles schwach sauer sein und sich dem Bisilikat nähern. Außer Soda, Kalk und Flußspat wird häufig noch etwas met. Eisen zugesetzt, d. h. eine gemischte Reduktions-Niederschlagsarbeit ausgeführt, um noch vorhandenes oder durch Reduktion von Sulfat entstehendes Bi_2S_3 zu zerlegen; man erreicht dadurch

gleichzeitig bei Anwesenheit von As und Sb deren Ausscheidung in Form von Speise.

Wie bereits erwähnt, ist der Schachtofen als Schmelzapparat unzweckmäßig; abgesehen von den großen bei seiner Verwendung unvermeidlichen Verdampfungsverlusten ist er für das feine im Fortschaufler erzeugte Röstgut nicht geeignet und liefert, wie die Erfahrung gelehrt hat, eine reiche Schlacke. Je nach der Menge des zu verarbeitenden Röstgutes wählt man daher den Flamm- oder den Tiegelofen. Jener ist zwar billiger im Betrieb und daher für großen Durchsatz geeigneter, doch sind wegen der großen Oberfläche der Beschickung die Verdampfungsverluste größer, die sich bei richtiger Arbeit im Tiegel weitgehend vermeiden lassen. Immerhin läßt sich die Hauptmenge des verdampften Bi in einer guten Kondensation auffangen. Bei kleinen Betrieben, die nicht so viel Material zur Verfügung haben, um dauernd einen Flammofen in Betrieb zu halten, ist jedoch mit Rücksicht auf den durch die Aufstapelung von Röstgut bedingten Zinsverlust und die gesteigerten Kosten eines nur gelegentlichen Ofenbetriebes das Verschmelzen im Tiegel sicher vorzuziehen.

Das feinkörnige Röstgut wird mit den ebenfalls gemahlene Zuschlägen und 3 bis 6% Reduktionskohle gut gemischt und (bei Verwendung eines Flammofens in schwach angefeuchtetem Zustande) eingetragen. Die Reduktionskohle soll möglichst rein, aschearm und schwefelfrei sein.

Beispiel einer Beschickung.

Röstgut (mit 22,5% Bi)	100,0 Gew.-Tle.
Soda	92,7 „
Eigene Schlacke	38,6 „
Kohle	5,5 „

Bei Verwendung von Flammöfen muß berücksichtigt werden, daß das erzeugte Rohwismut äußerst dünnflüssig ist und infolgedessen ein gestampfter Herd sich rasch mit Metall vollsaugt, das sich so für lange Zeit der Realisierung entzieht und wegen seines Wertes einen erheblichen Zinsverlust bedingt; es empfiehlt sich daher, den Herd auszumauern, da dann die aufgenommene Metallmenge bedeutend geringer ist. Um ein Durchsickern von Metall durch die Feuerbrücke zu verhindern, muß diese noch besonders, am besten durch einen Wasserkasten, gekühlt werden. Wegen der stark korrodierenden Eigenschaft der Alkalischlacke ist die Haltbarkeit des Herdmaterials sehr gering; am besten eignet sich eine hochbasische Auskleidung.

Um die genannten Nachteile auf ein Minimum herabzusetzen hat Borchers einen kleinen Flammofen gebaut, der einen nach Art eines englischen Treibofens leicht auswechselbaren Herd besitzt (s. Fig. 7) und sich gut bewährt haben soll.

Vor Inbetriebnahme eines neuen Herdes empfiehlt es sich, in diesem ein Schlackenbad einzuschmelzen, damit die eingetragene Beschickung sofort von flüssiger Schlacke bedeckt wird; während des Betriebes läßt man dann stets eine gewisse Schlackenmenge im Ofen. Nach Eintragen der Charge wird zunächst ca. 2 Std. bei Rotglut mit reduzierender Flamme geschmolzen

und erst gegen Schluß, wenn alles Bi_2O_3 reduziert ist, die Temperatur zur Erzielung einer dünnflüssigen armen Schlacke weiter gesteigert.

Das Abstechen erfolgt in konische eiserne Töpfe am tiefsten Punkt der Sohle; es findet dann eine Trennung der Schmelzprodukte nach dem spezifischen Gewicht statt. Nach dem Erkalten werden die Töpfe durch Kippen entleert und die Produkte auseinandergeschlagen; oder man sticht vor Entleeren das länger flüssig bleibende Wismut durch ein mit Ton verschlossenes Loch am Boden des Topfes ab.

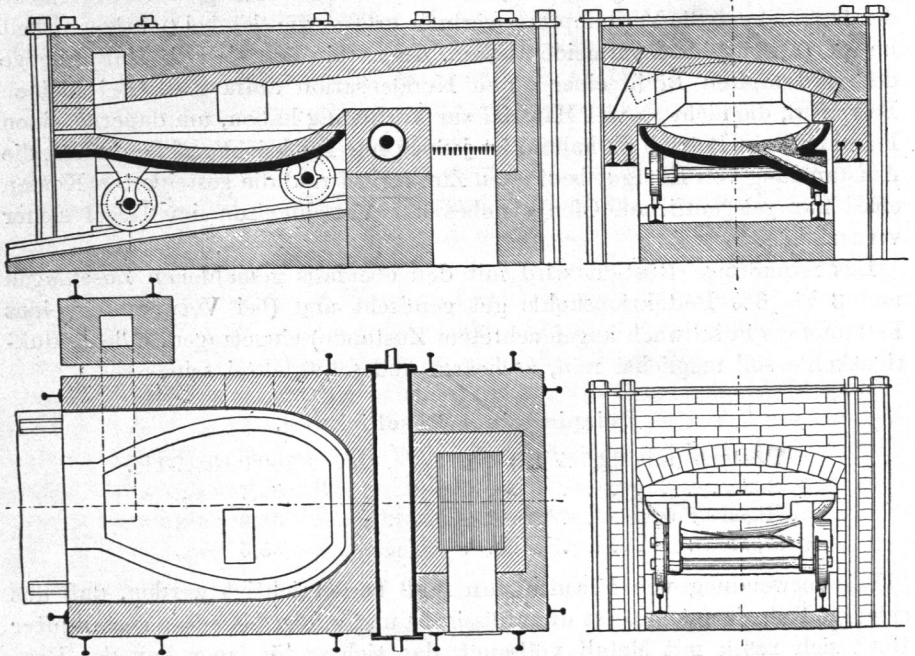


Fig. 7. Flammofen nach Borchers zum reduzierenden Verschmelzen von Wismuterzen. (Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

Die benutzten Tiegel bestehen am besten aus Schamotte mit 60 bis 70% SiO_2 , der noch 20 bis 26% Tonerde und zur Erhöhung der Feuerfestigkeit häufig bis zu 20% Graphit oder Holzkohle beigemischt werden.

Eigentliche Graphittiegel eignen sich weniger, da ihre Haltbarkeit infolge des stark korrodierenden Einflusses der Alkalischlacke auf den als Bindemittel dienenden Ton kaum höher ist und jedenfalls in keinem Verhältnis zu dem hohen Preis steht; außerdem wird der erzeugte Regulus durch Graphit stark verunreinigt. Die ebenfalls sehr teuren Eisentiegel halten zwar der Schlacke stand, werden aber durch den fast stets fallenden Stein rasch zerstört.

Die früher und wohl auch heute noch an manchen Orten beliebte Aufstellung der Tiegel in Windöfen ist unzweckmäßig, weil sie bei nicht sehr sorgfältigem Anheizen und beim Nachsetzen kalten Brennstoffes leicht springen, was große Verluste zur Folge hat. Besser ist daher die Verwendung eines Ring-

ofens mit Gasheizung nach Art der Porzellanbrennöfen, etwa in der von Borchers vorgeschlagenen Ausführung (Fig. 8), die auch in die Praxis Eingang gefunden hat. Außer einer weitgehenden Schonung der mit dem Brennstoff nicht direkt in Berührung kommenden Tiegel besitzt er den Vorteil einer besseren Ausnutzung des Heizmaterials, dessen Verbrauch dadurch herabgesetzt wird; außerdem läßt sich so jeglicher Austritt von Dämpfen in den Arbeitsraum vermeiden.

Der Ofen besitzt 6 Abteilungen, von denen jede 12 bis 16 Tiegel (300 mm hoch, oben 300 mm, unten 150 mm äußerer Durchmesser) aufnimmt. Beschicken und

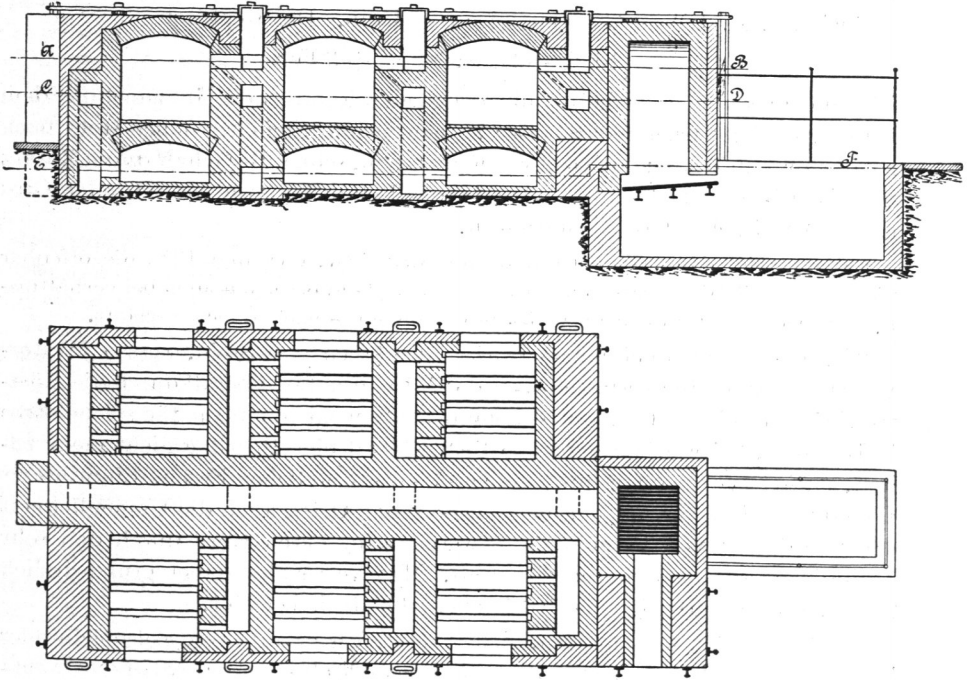


Fig. 8. Ringofen nach Borchers zum reduzierenden Verschmelzen von Wismuterzen in Tiegel. (Aus Borchers, Zinn, Wismut, Antimon.)

Entleeren der Abteilungen in zyklischer Reihenfolge. Heizung durch einen gemeinsamen kleinen Generator; Vorwärmung der Sekundärluft dadurch, daß man sie durch eine zur Abkühlung bestimmte Abteilung führt; Vorwärmung der frisch besetzten Abteilungen durch die Abhitze der in Betrieb stehenden.

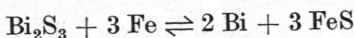
Natürlich lassen sich auch andere Schmelzöfen verwenden, so z. B. die sonst zur Smaltegewinnung dienenden Hafenoöfen.

Die Produkte des Schmelzprozesses sind: Rohwismut, stets unrein, muß noch einen besonderen Raffinationsprozeß durchmachen (s. unten S. 23). Stein mit 5 bis 8% Bi; wird gemahlen, geröstet und für sich (oder mit einer der nächsten Chargen) nochmals verschmolzen, bis sein Bi-Gehalt nur noch 1 bis 2% beträgt; Weiterverarbeitung erfolgt dann auf nassem Wege. Speise;

wegen ihrer Weiterverarbeitung s. unten S. 22. Schlacke wird zum Teil ständig repetiert; über eine etwaige Weiterbehandlung sowie über den Bi-Gehalt der abgesetzten Schlacke ist nichts bekannt. —

2. Die Niederschlagsarbeit.

Sie beruht auf der Umsetzung von Bi_2S_3 mit einem Metall, das eine größere Affinität zum Schwefel besitzt als Wismut. Am geeignetsten, da am billigsten, ist Eisen, das meist in Form von Feil- oder Drehspänen Verwendung findet und dort, wo solche nicht zur Verfügung stehen, auch während des Schmelzprozesses selbst durch Reduktion von zugesetztem oxydischem Material, z. B. Eisenerz, erzeugt werden kann. Die Reaktion



ist umkehrbar und verläuft mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße von links nach rechts. Der so gewonnene Stein ist daher stets noch ziemlich wismutreich; doch soll es möglich sein, seinen Bi-Gehalt durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisulfiden (durch Reduktion von Na_2SO_4 oder Gips erzeugt) weitgehend herabzudrücken.

Es entstehen dann Doppelsulfide von Na_2S bzw. CaS und FeS , die offenbar nicht mehr mit Bi zu reagieren vermögen, so daß die Reaktion auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollständig von links nach rechts verläuft.

Wegen des unvermeidlichen starken Entfalles von Stein, dessen Weiterverarbeitung Kosten verursacht, ist das Verfahren fast überall durch die Röstreduktionsarbeit verdrängt und kommt heute wohl nur noch für solche Erze in Betracht, bei welchen der hohe Bi_2S_3 -Gehalt eine Röstung nicht mehr zuläßt, sowie in Verbindung mit jener bei As- und Sb-reichen Erzen. Ein weiterer Grund für seine Abschaffung mag an manchen Orten auch die Unmöglichkeit der Benutzung von Flammöfen gewesen sein, deren Herd durch den sehr FeS-reichen Stein rasch zerstört wird. Man verwendet daher grundsätzlich Tiegel, was den Betrieb natürlich ebenfalls stark belastet.

Handelt es sich um eine Hütte, der eine Schmelzbasis von gleichbleibender Zusammensetzung nicht zur Verfügung steht, die also gezwungen ist, viele und oft sehr kleine Erzposten von wechselnder Zusammensetzung zu verhütten, so wartet man mit Rücksicht auf die bei längerer Lagerung entstehenden Zinsverluste meist die Fertigstellung einer Gesamtanalyse nicht ab, sondern ermittelt die erforderliche Zuschlagsmenge rein empirisch durch einen Schmelzversuch im Kleinen. Dabei wird die auf Grund des Bi-Gehaltes geschätzte Menge der Gangart als SiO_2 angenommen und durch je eine Probeschmelze von 50 bis 100 kg auf ein Singulo-, ein Sesqui- und ein Bisilikat hingearbeitet. Man kann dann gleichzeitig das voraussichtliche Ausbringen an Metall bzw. die Verschlackungsverluste beurteilen. Auch die beim trockenen Probieren, das ja den praktischen Verhältnissen nachgebildet ist, gemachten Beobachtungen geben häufig wertvolle Fingerzeige für die Ausführung des Prozesses.

Bezüglich der Zuschläge gilt das oben bei der Reduktionsarbeit Gesagte mit dem Unterschied, daß außerdem noch die dem Bi_2S_3 -Gehalt entsprechende Eisenmenge in Gestalt von Metall oder in oxydischer Form (mit der nötigen Menge an Reduktionsmittel) zugesetzt wird. Ferner ist zur Erzeugung eines

Bi-armen Steines ein Zuschlag von Glaubersalz, Gips oder Soda (das mit Schwermetallsulfiden ebenfalls Na_2S bildet) mit der erforderlichen Menge an Reduktionskohle zweckmäßig.

Zur praktischen Ausführung eignet sich der oben (S. 17) beschriebene Ringofen, sowie, in kleineren Betrieben, jeder Tiegelofen.

3. Die Seigerarbeit.

Das älteste, früher im Erzgebirge ausgeführte Verfahren, das in einem Ausseigern des im Erz vorhandenen gediegenen Wismuts bestand und so auf die einfachste und rascheste Weise Metall lieferte; es wird heute kaum mehr angewendet, da die Rückstände stets noch so reich sind, daß sie noch wie ein rohes Erz weiter verarbeitet werden müssen. Natürlich kam das Verfahren nur für sehr reiche, met. Bi enthaltende Erze in Betracht.

Ausführung in schräg liegenden Röhren oder Muffeln, die von außen geheizt werden; auch Tiegel kamen zur Verwendung. Beschreibung und Abbildung der verwendeten Röhrenöfen s. Schnabel, Handbuch Bd. II, S. 461 ff.

b) Der nasse Weg.

Die direkte Behandlung von Wismuterzen mit Lösungsmitteln erfolgt sehr selten und ist im allgemeinen beschränkt auf armes oxydisches (Wismutocker und Wismutspat enthaltendes) Material. Als Lösungsmittel dient meist HCl .

Verfahren von Darling: Verarbeitung chinesischer Erze mit 58 % Bi_2O_3 , 5 % Sb und 0,14 % As; Bi + Sb + As durch Behandeln mit warmer HCl gelöst, Bi + Sb durch met. Fe gefällt, As bleibt in Lösung, die evtl. nochmals zum Behandeln frischen Erzes verwendet werden kann. Der (Bi + Sb)-Niederschlag enthält Bi als $\text{Bi}(\text{OH})_3$, in 15proz. HCl gelöst, wobei Sb nicht angegriffen wird; aus der Lösung Bi durch Verdünnen mit Wasser als BiOCl gefällt. Dieses nach dem Waschen und Trocknen mit Holzkohle, Kalk und Flußspat in Eisentiegeln reduziert.

Ein ähnliches Verfahren diente nach Cornat zur Verarbeitung französischer Erze, die Bi als Wismutspat enthalten, daneben As, Sb, Pb und Fe; die neutrale HCl -Lösung wurde mit met. Fe behandelt, der Niederschlag direkt in Graphittiegeln unter Kohledecke verschmolzen.

Das Verfahren der Hydro-Elektrisk Kvaelstof A. B. bedient sich zur Laugung von armen Erzen mit 0,5 bis 0,75 % Bi verdünnter HNO_3 , wobei ein Gehalt an Bi_2S_3 nicht schadet; Ausfällung durch Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Gewinnung von Kalksalpeter als Nebenprodukt.

II. Die Verarbeitung wismuthaltiger Erze und Zwischenprodukte.

Die Wismut als Nebenbestandteil enthaltenden Erze anderer wertvoller Metalle werden prinzipiell zunächst ohne Rücksicht auf den Bi-Gehalt verarbeitet (eine Ausnahme machen die Zinnerze, bei denen aus den S. 184 auseinander gesetzten Gründen vor der Verhüttung auf trockenem Wege eine möglichst weitgehende Entfernung von Verunreinigungen erfolgt). Es handelt sich also im folgenden hauptsächlich um die Verarbeitungsmöglichkeiten von Zwischenprodukten, in denen sich das Bi so weit angereichert hat, daß es sich lohnt, sie zur Gewinnung dieses Metalles einem besonderen Arbeitsgang zu unterwerfen.