

Kapitel VI.

Blei.

1. Geschichtliches.

Die Geschichte der Kenntnis des Bleies ist innig mit der des Silbers verknüpft, da dieses schon in verhältnismäßig frühen Zeiten aus Bleierzen gewonnen wurde. Bleiglanz, das häufigste Bleimineral, ist als solcher ferner wegen seines manchmal massenhaften Vorkommens und seines bedeutenden Gewichtes schon recht lange der Menschheit aufgefallen; doch hatte man anfangs keine weitgehende Verwendung für das daraus relativ leicht gewinnbare, leichtschmelzige, weiche und schwere Metall. Man stellte aus Blei Amulette und Gewichte her und benutzte es später im Brückenbau zum Vergießen von Eisen- und Bronzeklammern, wie dies ja teilweise noch heute geschieht; auch die gewiß nicht sehr hygienische Verwendung von Mennige als Schminke wird berichtet, ferner werden schon frühzeitig Bleiweiß und Glätte erwähnt. Die Hebräer nannten das Metall „Oseret“, die Griechen „Molybos“ oder „Molybdos“ (μόλυβος, μόλυβδος), die Römer „plumbum“ (später unterschied man plumbum nigrum, das Blei, von plumbum candidum, dem Zinn), woraus sich die von den romanischen Völkern dafür gebrauchten Namen ableiten (spanisch plomo, italienisch piombo, französisch plomb); das englische „lead“ hängt wohl mit dem deutschen Wort „Lot“ zusammen, während der deutsche Name so viel wie „licht, klar“ bedeuten soll.

Die ältesten bekannten Bleibergwerke der Griechen befanden sich auf Cypern, Rhodos und bei Laurium, das heute noch in Betrieb ist und dessen alte Halden wieder verschmolzen werden. Auch in Deutschland wurden an Lahn und Sieg bereits frühzeitig Bleierze gefördert, doch war für die Römer Spanien mit seinem hochentwickelten Bergbau und seinen zum Teil heute noch reichen Vorkommen (Linares, Cartagena, Mazarron, Kantabrien) Hauptproduktionsland, in geringerem Maße Britannien und Gallien. Im Mittelalter bekamen Deutschland, Böhmen und Ungarn Bedeutung: Příbram (seit 753), der Harz (seit 968), Ems und Holzappel (seit 1158), Freiberg (1163) und von da aus Schemnitz und Kremnitz in Ungarn; es folgten im 13. Jahrhundert Mechnich, Stolberg und Bensberg, 1526 Tarnowitz, im 19. Jahrhundert Frankreich, Belgien und schließlich die Vereinigten Staaten, Mexiko und Australien; 1869 wurde das Blei-Silber-Erzlager zu Eureka, Nevada, entdeckt, 1874 das zu Leadville, Colorado, usw., noch später die Vorkommen in New South Wales (Broken Hill).

2. Vorkommen und Produktion.

Die wichtigsten Produktionsländer sind heute (s. Tafel I) die Vereinigten Staaten, Mexiko, Australien, Kanada, Spanien, Burma und Deutschland, dessen Hüttenproduktion infolge Einführung großer Mengen australischer Konzentrate vor dem Kriege sogar an 3. Stelle stand. Seit Einführung der selektiven Flotation ist es gelungen, manche Vorkommen komplexer Blei-Zinkerze (z. B. in Britisch Kolumbien und Burma) aufzuschließen, an deren Verwertung früher nicht zu denken war.

Die bedeutendsten Fundstätten Deutschlands sind die Rheinlande und der Harz, früher noch Oberschlesien; ferner seien erwähnt die außerordentlich reinen Vorkommen in dem jetzigen und früheren Kärnthen (Bleiberg, Raibl, Mies).

Eine Zusammenstellung der Produktionszahlen zeigen die folgenden, der jährlichen Veröffentlichung der Metallgesellschaft AG., Frankfurt a. M., entnommenen Tabellen, in die zum Vergleich auch noch die Zahlen des letzten Friedensjahres (1913) aufgenommen sind (s. auch Fig. 10).

Bergwerksproduktion an Blei.

(Pb-Inhalt in 1000 t.)

	1913		1927	
	1000 t	%	1000 t	%
Deutschland	79,0	6,4	55,0	3,4
Spanien	178,8	14,6	122,0	7,4
Italien	26,8	2,2	26,0	1,6
Deutsch-Österreich	20,6	1,7	9,3	0,6
Großbritannien	18,4	1,5	16,0	1,0
Griechenland	18,4	1,5	5,3	0,3
Frankreich	6,0	0,5	12,0	0,7
Rußland	3,3	0,3	2,1	0,1
Schweden	1,2	0,1	1,5	0,1
Tschechoslowakei und Jugo- slawien	—	—	13,0	0,8
Übriges Europa	0,9	0,1	15,0 ¹⁾	0,9 ¹⁾
Europa	353,4	28,9	277,2	16,9
Türkei (asiatische)	14,0	1,2	8,3	0,5
Britisch-Indien (Burma)	10,0	0,8	70,4	4,3
Japan	3,8	0,3	3,0	0,2
Übriges Asien	1,5	0,1	4,0	0,2
Asien	29,3	2,4	85,7	5,2
Algier	10,3	0,8	18,0	1,1
Tunis	23,0	1,9	18,6	1,1
Rhodesia	0,5	0,1	6,0	0,4
Übriges Afrika	16,0	1,3	19,7	1,2
Afrika	49,8	4,1	62,3	3,8
Vereinigte Staaten	453,8	37,1	620,7	37,8
Mexiko	62,0	5,1	241,3	14,7
Kanada	17,1	1,4	140,7	8,6
Übriges Amerika	3,0	0,2	25,5	1,5
Amerika	535,9	43,8	1028,2	62,6
Australien	254,8	20,8	190,0	11,5
Gesamtproduktion	1223,2	100,0	1643,4	100,0

¹⁾ Davon Polen 11,0 = 0,7 %.

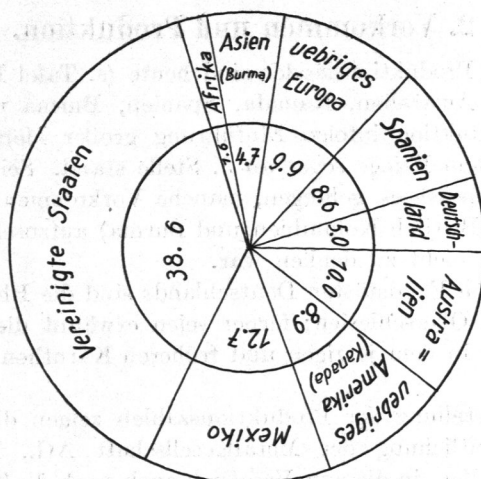


Fig. 10. Hüttenproduktion an Blei im Jahre 1927
in Prozent der Weltproduktion.

Hüttenproduktion an Blei.

	1913		1927	
	1000 t	%	1000 t	%
Deutschland	188,0	15,7	84,0	5,0
Spanien	213,0	17,8	144,0	8,6
Belgien	50,8	4,2	61,0	3,6
Großbritannien	30,4	2,5	6,1	0,4
Frankreich	28,0	2,3	25,0	1,5
Deutsch-Österreich	24,1	2,0	8,1	0,5
Italien	21,7	1,8	22,8	1,3
Griechenland	18,4	1,5	5,3	0,3
Tschechoslowakei und Jugo-				
slawien	—	—	13,1	0,8
Übriges Europa	2,2	0,2	25,3 ¹⁾	1,5 ¹⁾
Europa	576,6	48,0	394,7	23,5
Türkei (asiatische)	13,9	1,2	8,3	0,5
Japan	3,8	0,3	3,0	0,2
Indien (Burma)	6,5	0,5	67,0	4,0
Asien	24,2	2,0	78,3	4,7
Rhodesia	—	—	6,0	0,3
Tunis	—	—	18,6	1,1
Übriges Afrika	0,6	0,1	2,8	0,2
Afrika	0,6	0,1	27,4	1,6
Vereinigte Staaten	407,9	34,0	650,2	38,6
Mexiko	55,5	4,7	213,5	12,7
Kanada	17,2	1,4	134,8	8,0
Übriges Amerika	2,5	0,2	14,8	0,9
Amerika	483,1	40,3	1013,3	60,2
Australien	115,6	9,6	167,9	10,0
Gesamtproduktion	1200,1	100,0	1681,6	100,0
Wert von 1000 kg . . RM.	404,63		625,46	
Produktionswert in Mill. RM.	485,5		1051,7	

¹⁾ Davon Polen 21,2 = 1,3%.

3. Ausgangsmaterialien.

Ganz reine abbauwürdige Bleierze sind verhältnismäßig selten; man kennt solche aus Kärnten, Spanien und den Vereinigten Staaten (Gebiet des Mississippi). Auch in Deutschland gibt es einige kleinere Vorkommen, die jedoch nicht ausreichen, darauf einen Hüttenbetrieb aufzubauen. In den weitaus meisten Fällen ist der in diesem Zusammenhang fast allein in Betracht kommende Bleiglanz mit anderen Schwefelmineralien vergesellschaftet, in erster Linie mit Zinkblende und Kupferkies; mit ihnen bildet er häufig ein inniges Gemisch („komplexes Erz“), dessen Aufspaltung erst durch die neuesten Methoden der selektiven Flotation einigermaßen gelungen ist und dessen hüttenmännische Verarbeitung noch manches ungelöste Problem bildet. Auch Arsenide sind häufig eine recht lästige Beigabe. Daß ferner Bleiglanz der fast ausschließliche Träger des primär (als Ag_2S) vorkommenden Silbers ist, wurde bereits im Kapitel „Silber“ (s. Bd. I, S. 65) erwähnt. Auch Gold kommt in Bleierzen vor.

Der Bleigehalt des Rohhaufwerkes schwankt zwischen 2 und 20%, der der Aufbereitungsprodukte ist im allgemeinen hoch und kann bis zu 84%, also nahe an den von reinem PbS , steigen.

Als Gangart kommen sowohl saure Gesteine, deren Quarzgehalt uns hier in erster Linie interessiert, vor, als auch, wenn auch seltener, basische (Kalkstein, Dolomit); auch Baryt spielt eine, meist nicht sehr angenehme Rolle.

Die Gewinnungsmethoden beziehen sich in erster Linie auf die eigentlichen Bleierze bzw. deren Aufbereitungsprodukte, in denen also Pb (neben Ag) den wertvollsten Bestandteil bildet; daneben auch noch auf bleihaltige Zwischenprodukte von der Verarbeitung anderer Erze (Zinkmuffelrückstände, Flugstäube usw.).

Die wichtigsten Bleimineralien.

1. **Bleiglanz**, Galenit, PbS , mit theoretisch 86,6% Pb . Weitaus wichtigstes Mineral, fast stets silberhaltig. Alle oxydischen Bleimineralien sind daraus hervorgegangen. Kristallisiert regulär mit charakteristischer Spaltbarkeit nach den Würfelkanten. Farbe (rötlich)bleigrau, metallglänzend. Spez. Gewicht 7,4 bis 7,6. Härte 2,5.

2. **Weißbleierz**, Cerussit, PbCO_3 , mit theoretisch 77,5% Pb . Vorkommen beschränkt (in Deutschland Mechernich, Commern, Call; Spanien; Griechenland; Sibirien (Altai); Neu Süd Wales; Colorado; Mexiko) Kristallisiert rhombisch. Farbe weiß, grau und dunkler. Spez. Gewicht 6,46 bis 6,57, Härte 3 bis 3,5.

3. **Bleivitriol**, Anglesit, PbSO_4 , mit theoretisch 68,3% Pb . Wie die folgenden noch seltener. Kristallisiert rhombisch. Farbe weiß. Spez. Gewicht 6,2 bis 6,35. Härte 3.

4. **Gelbbleierz**, Wulfenit, PbMoO_4 , mit 56,4% Pb . Kristallisiert tetragonal. Farbe gelb, weiß, grau. Spez. Gewicht 6,7 bis 7,0. Härte 3.

5. Mimetesit, Grünbleierz zum Teil, $\text{PbCl}_2 \cdot 3 (\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8)$ mit 76,2% Pb. Kristallisiert hexagonal. Farbe gelb bis grüngelb. Spez. Gewicht 7,2. Härte 3,5 bis 4,0.

6. Pyromorphit, Grünbleierz zum Teil (auch Braunbleierz genannt), $\text{PbCl}_2 \cdot 3 (\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8)$ mit 69,5% Pb. Kristallisiert hexagonal. Farbe braun, hellgrün, gelb. Spez. Gewicht 6,9 bis 7,0. Härte 3,5 bis 4,0.

Gediegenes Blei kommt so gut wie gar nicht in der Natur vor.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Bleies und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Blei.

Farbe bläulichgrau, auf frischem Schnitt lebhaft glänzend.

Kristallisiert tesseral, flächenzentriertes kubisches Raumgitter.

Spez. Gewicht: fest 11,34, beim Schmelzp. 10,68.

Siedep.: 1540° (nach anderen Feststellungen 1555°); doch beginnt Verflüchtigung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, vor allem im Luftstrom, weshalb Blei als flüchtiges Metall gilt, bei dessen Gewinnung stets mit gewissen Verflüchtigungsverlusten zu rechnen ist.

Für die Berechnung des Dampfdruckes gilt zwischen 600° und 1200° : $\log. p = 7,908 - 9923/T$; und zwischen 900 und 1600° : $\log. p = 7,822 - 9854/T$. Die Flüchtigkeit wird durch gewisse Verunreinigungen, wie As und Sb, erhöht.

Wärmeleitvermögen λ (200°) = 0,08.

Das weichste aller Schwermetalle, durch geringe Zusätze von As, Sb, Alkali- und Erdalkalimetallen gehärtet (Hartblei, Bleilagermetalle!); die Dehnbarkeit wird außerdem hauptsächlich durch sehr geringe Mengen Zn und wahrscheinlich auch O_2 ¹⁾ stark herabgesetzt. An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur rasch glanzlos unter Bildung eines die Oberfläche dicht bedeckenden und daher weitere Oxydation verhindernden Überzuges, der gewöhnlich als ein Suboxyd, Pb_2O , angesehen, neuerdings auch für ein inniges Gemisch von Bleioxyd, PbO , und met. Pb erklärt wird.

Läßt man geschmolzenes Blei an der Luft stehen, so bilden sich zunächst bunte Anlauffarben (Farben dünner Blättchen), die beim Dickerwerden der Oxydhäutchen allmählich verblassen und schließlich in das Grau der sog. Bleiasche übergehen, von deren Zusammensetzung ebenfalls das oben bezüglich des grauen Überzuges Gesagte gilt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur entsteht PbO (s. d.), bei längerer Erhitzung auf eine Temperatur zwischen 450 und 470° Mennige, Pb_3O_4 .

Eine Oxydation durch CO_2 findet so gut wie gar nicht statt.

Die Legierbarkeit mit anderen Metallen ist auch in flüssigem Zustande zum Teil stark beschränkt; die Legierungen sind durchweg in mehr oder weniger starkem Maße (s. oben) härter als reines Blei, zum Teil spröde; manche

¹⁾ Löslichkeit von PbO besteht im Schmelzfluß zweifellos, ist jedoch bis heute noch nicht näher untersucht.

besitzen einen außerordentlich niedrigen Schmelzpunkt. Von Wichtigkeit sind hier folgende Legierungen:

Gold (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 3, S. 6): Zwei Verbindungen, Au_2Pb und AuPb_2 , Eutektikum AuPb_2 —Pb mit 85% Pb, Schmelzp. 215° .

Silber (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 44, S. 68): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Verbindung, keine Löslichkeit im festen Zustand; Eutektikum bei 2,5% Ag, Schmelzp. 304° .

Platin: Im flüssigen Zustand vollkommen löslich; Eutektikum bei ca. 5% Pt, Schmelzp. 290° ; auf der Pt-Seite verschiedene Umwandlungspunkte, Verhältnisse noch nicht vollkommen geklärt.

Zinn (s. Fig. 11): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand; festes Pb löst bei Zimmertemperatur bis zu 10% Sn, dieses bis zu 0,37% Pb, (bei 183° sind 16,5% Sn bzw. 3% Pb in Lösung). Keine Verbindung; Eutektikum mit 36% Pb, Schmelzp. 181 bis 183° .

Antimon (s. Fig. 12): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; bei 246 bis 247° (Temperatur der eutektischen Erstarrung) löst Pb 2,45% Sb, bei 25° nur 0,27% Sb, festes Sb löst kein Pb. Keine Verbindung. Eutektikum bei 13% Sb, Schmelzp. 246 bis 247° . Sb wirkt härtend auf Pb (Hartblei!), macht dieses spröde.

Arsen (s. Fig. 13): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen, Nichtmischbarkeit im festen Zustand. Keine Verbindung. Eutektikum mit 3,2% As, Schmelzp. 292° . Während der Abkühlung starke Entmischung. Macht Pb in noch höherem Maße hart und spröde, als Sb. As-haltiges Pb neigt zur Bildung von Kügelchen, wenn es in kleinen Mengen mechanisch unbehindert erstarrt (Schrotfabrikation!).

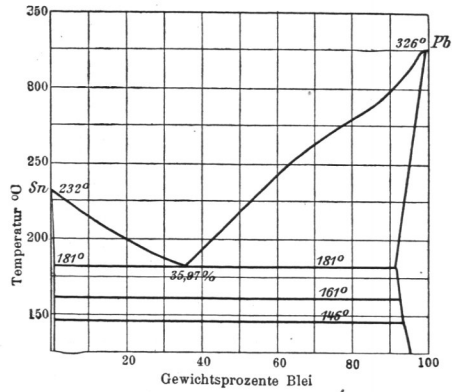


Fig. 11. Erstarrungsschaubild des Systems Blei-Zinn. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

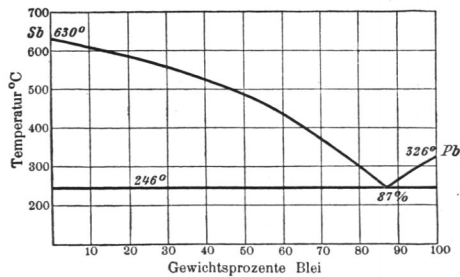


Fig. 12. Zustandsschaubild des Systems Blei-Antimon. (Aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

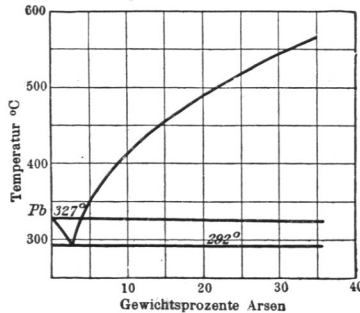


Fig. 13. Zustandsschaubild des Systems Blei-Arsen. — Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Wismut (s. Fig. 14): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand, Mischungslücke bei $124,6^\circ$ (eutektischer Punkt) zwischen 14 und 65% Pb; im festen Zustande vermag jedes der Metalle ca. 10% des anderen zu lösen. Keine Verbindung. Eutektikum bei 56,5% Bi, Schmelztp. $124,6^\circ$. Bi vermag von allen Zusätzen das Pb am wenigsten zu härten. Die Trennung des Bi vom Pb bildet eines der schwierigsten Probleme der Bleihüttenkunde.

Kupfer (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 115, S. 289): Mischungslücke im flüssigen Zustande zwischen 7,3 und 67,0% Cu; Temperatur der primären

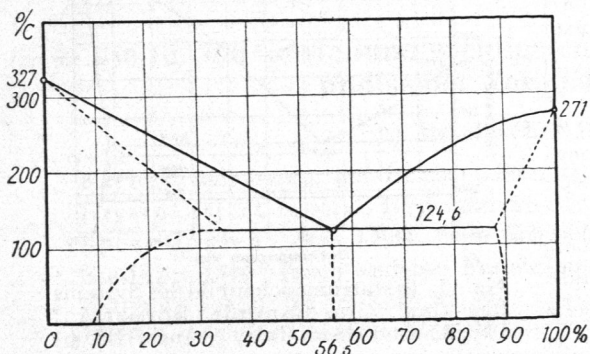


Fig. 14. Zustandsschaubild des Systems Blei-Wismut. — Nach Goebel.

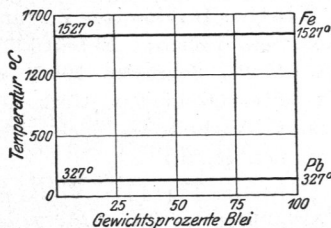


Fig. 15. Zustandsschaubild des Systems Blei-Eisen. — Nach Isaac & Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tab., 5. Aufl. Bd. I.)

Erstarrung innerhalb dieses Intervalles 956° . Keine Löslichkeit im festen Zustande. Starke Erhöhung des Schmelzpunktes schon durch geringe Cu-Zusätze.

Zink (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 45, S. 78): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen min. ca. 1,5 und max. ca. 98,8% Pb; Temperatur der primären Erstarrung innerhalb dieses Intervalles 408° , der Pb-reichen Schicht 315° .

Eisen (s. Fig. 15): Weder im flüssigen noch im festen Zustand mischbar. Temperatur der primären Erstarrung: 1527° (Schmelzpunkt des Fe), der sekundären Erstarrung: 327° (Schmelzpunkt des Pb).

Chemisches Verhalten.

Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur ein ziemlich reaktionsträges Metall, da es mit den meisten Reagenzien nicht oder schwer lösliche Verbindungen bildet, die es mit einer dichten, die weitere Einwirkung verhindernden Schicht überziehen. Reines Wasser wirkt nur bei längerer Einwirkung und in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von lockerem Hydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Blei ist löslich in HNO_3 und Essigsäure sowie in Nitraten (z. B. AgNO_3) der elektropositiveren Metalle, das Nitrat und Acetat ist also wasserlöslich. Die Salze mit CO_2 , HCl , H_2SO_4 , H_2SO_3 sind dagegen, vor allem in der Kälte, in Wasser sehr schwer löslich, woraus die technisch wertvolle Widerstandsfähigkeit des Pb gegen diese verdünnten Säuren und deren Salze resultiert; doch wird die Löslichkeit durch gewisse Beimengungen stark beeinflusst

(z. B. die in HCl durch Chloride), desgleichen durch Verunreinigungen des Pb. Konzentrierte H_2SO_4 löst erst von 200° ab; desgleichen löst kalte konzentrierte HCl und verdünnte HCl oberhalb 60° . Groß ist ferner die Widerstandsfähigkeit gegen Gemische von H_2SO_4 und HNO_3 , sowie gegen nitrose Säuren, Alkali- und Erdalkalihydroxydlösungen, Ammoniak und Ammonsalze, Cl_2 und Cl_2 -haltige Laugen, HF und F-Verbindungen, die meisten organischen Säuren, KCN, P_2O_5 , geschmolzenes Borax und Öle.

Mit Schwefel, Schwefeldampf und SO_2 -Gas (bei niedriger Temperatur) findet Bildung von PbS statt; auch mit Se und Te bilden sich beim Zusammenschmelzen unter lebhafter Reaktion Verbindungen (PbSe, PbTe). Das Vereinigungsbestreben des Pb mit S ist sehr gering, geringer als das seiner meisten Verunreinigungen (Sn, As, Sb), es steht dem des Sb nahe.

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

1. Bleisuboxyd, Pb_2O .

Graues, amorphes Pulver, das beim Erhitzen von met. Blei bei niedriger Temperatur entsteht. Neuerdings wird seine Existenz stark angezweifelt; die bisher für Pb_2O gehaltene Verbindung soll ein inniges Gemisch von met. Pb und (rotem) PbO sein; die Frage ist noch nicht vollkommen geklärt.

2. Bleioxyd, Bleiglätte, PbO.

Wichtigstes Oxydationsprodukt des Pb und seiner Verbindungen! Entsteht aus Pb und PbS durch Oxydation, aus PbSO_4 und PbCO_3 durch Dissoziation. Bildet das Ausgangsmaterial für die Herstellung der meisten Bleipräparate und daher ein wertvolles Handelsprodukt.

Zwei Modifikationen: eine tetragonal oder hexagonal (?) kristallisierende von roter Farbe¹⁾ (engl. massicot), die unterhalb 587° stabil ist, und eine rhombische (?), gelbe (engl. litharge), oberhalb 587° stabile. Indessen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der gelben Modifikation in die rote sehr gering, so daß man bei raschem Abkühlen fast nur gelbe, bei langsamer Abkühlung ein Gemisch von gelber und roter Glätte erhält, das sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum mehr verändert. Die Umwandlung wird durch Drücken oder Reiben beschleunigt.

Schmelzp. 879° , wird schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark herabgedrückt.

Siedep. zu 1470° bestimmt; beginnt bei 800° im Luftstrom unverändert zu verdampfen, Verdampfung bei 952° bereits lebhaft (Verlustquelle!). Dissoziationstemperatur zu 2075° berechnet.

Spez. Wärme $0,0519(23)^\circ$.

Schwache Base, die infolge Silikatbildung auf saures Mauerwerk sehr korrodiert; einigermaßen widerstandsfähig ist daher in der Hitze nur hochbasisches Material oder solches aus fast reiner Tonerde (z. B. die sog.

¹⁾ Farbe sehr schwankend, geht von rot zu braun und hellgelb über, wenn auf nassem Wege, z. B. durch Behandeln von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mit 15 n-KOH erzeugt; von manchen Autoren wird übrigens die Polymorphie des PbO in Abrede gestellt und die verschiedene Färbung lediglich auf verschiedene Teilchengröße zurückgeführt.

Dynamidonsteine); doch bildet PbO infolge seines schwach amphoteren Charakters auch mit dieser bzw. mit CaO, BaO, MgO Verbindungen bzw. vermag sie im geschmolzenen Zustande zu lösen; über die Grenzen der Schmelzbarkeit in Gemischen mit anderen Metalloxyden vgl. folgende Zusammenstellung (nach Berthier):

	Cu ₂ O	CuO	ZnO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	MnO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅
Auf 100 Gew.-Tle. PbO kommen Gew. Tle.	66,7	55,5	12,5	25,0	10,0	10,0	7,7 bis 8,3	1) 20,0		125 bis 250	400 bis 1000
100 Gew.-Tle. der Schmelze enthalten dann Gew.-Tle.	40,0	35,7	11,1	20,0	9,1	9,1	7,1 bis 7,7	1) 16,7		55,6 bis 71,4	80,0 bis 90,6

Wahrscheinlich bilden sich mit Fe₂O₃ Ferrite, von denen das Monoferrit, PbO · Fe₂O₃, bei 1250° schmilzt und mit PbO ein bei 760° schmelzendes Eutektikum mit 10% Fe₂O₃ bildet; außerdem dürfte ein Doppelferrit mit FeO (PbO · FeO · 4 Fe₂O₃), sicher gestellt sein. Auch mit SnO₂ und As₂O₅ entstehen Verbindungen.

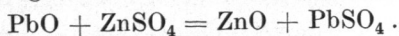
Mit SiO₂ entstehen sehr dünnflüssige Silikate (s. weiter unten).

Mit CuO bildet es keine chemische Verbindung, wohl aber ein bei 689° erstarrendes Eutektikum mit 32% CuO; hierauf ist die größere Leichtflüssigkeit Cu-haltiger Glätte gegenüber Cu-freier zurückzuführen.

Bekannt ist das große Absorptionsvermögen reiner, besonders Cu-freier Glätte in geschmolzenem Zustande für Sauerstoff, der beim Erstarren wieder entweicht; läßt man solche Glätte in der Weise erkalten, daß die Oberfläche zuerst erstarrt und hindert man so den Sauerstoff am Entweichen, so findet eine Zertrümmerung des Gefüges zu feinsten Schuppen statt, in welche die ganze Masse beim Zerschlagen des Klotzes zerfällt: „Schuppen-glätte“.

PbO ist leicht und schon bei niedrigen Temperaturen reduzierbar, ist daher ein gutes Oxydationsmittel für Elemente mit größerer Affinität zum Sauerstoff, z. B. S, Se, Te, Sn, As, Sb, Zn, Fe (Beginn der Einwirkung bei 925°). Reduktion durch CO beginnt bei 160 bis 185°, durch H₂ bei 190 bis 211°; hierbei bleibt die Frage, ob sich zunächst Pb₂O bildet, wie häufig angenommen, nach dem oben über dessen Existenz Gesagten offen. Durch festen Kohlenstoff beginnt Reduktion bei 400 bis 500° und ist bei 600° schon lebhaft.

Mit PbSO₄ zusammengeschmolzen entstehen basische Sulfate (s. weiter unten). Mit ZnSO₄ erfolgt bereits von ca. 500° Umsetzung nach der Gleichung



Löslichkeit besteht infolge der amphoteren Natur des PbO sowohl in Säuren, als auch in Alkalien (Bildung von Plumbiten); sie ist am größten in HNO₃ zu Pb(NO₃)₂; HCl bildet PbCl₂ (desgleichen konzentrierte Chloridlösungen und Chlorgas von 200° ab, Chlorierung bei 600° beendet); H₂SO₄ erzeugt PbSO₄,

¹⁾ In allen Verhältnissen schmelzbar.

HF PbF_2 in geringem Maße, H_2SiF_6 wasserlösliches PbSiF_6 . Mit H_2S entsteht PbS , mit SO_2 beim Erhitzen bei Luftabschluß unter Wärmeentwicklung ein Gemenge von PbS und PbSO_4 , bei Luftzutritt entsteht nur PbSO_4 . Beim Behandeln mit Alkalihydroxydlösung erhält man zunächst ein bei 100° beständiges Plumbit, z. B. mit $\text{NaOH} : \text{NaPb}(\text{OH})_3$, das bei höherer Temperatur wieder in PbO , NaOH und H_2O zerfällt. Über die Reaktionen mit PbS siehe dieses.

Ob PbO analog dem Cu_2O und NiO im Schmelzfluß von Blei gelöst und beim Erstarren in fein verteilter Form wieder ausgeschieden wird, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden; indessen deuten gewisse Erscheinungen, so z. B. anders kaum erklärbare Schwankungen der Härte, auf eine Aufnahme sehr geringer Mengen hin.

3. Mennige, Pb_3O_4 ;

kann als ein Plumbat des PbO , also $2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, aufgefaßt werden. Farbe intensiv ziegelrot, wird daher als Malerfarbe („Minium“) verwendet.

Entsteht durch lang andauerndes Erhitzen von PbO auf 450 bis 470° unter Luftzutritt; Bildung durch geringe Mengen an Verunreinigungen, die als Kontaktsubstanzen wirken, beschleunigt. Zerfällt bei höherer Temperatur (von 470° ab) wieder in PbO und O_2 . Wird durch HNO_3 und Alkalihydroxydlösung zersetzt.

Die übrigen bekannten Oxydationsstufen des Bleies,

4. das Trioxyd, Pb_2O_3 und 5. das Superoxyd, PbO_2 ,

spielen bei der Gewinnung des Bleies keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. PbO_2 verhält sich wie ein Säureanhydrit und vermag mit Basen (s. oben Mennige) „Plumbate“ zu bilden, so z. B. das früher für die Sinteröstung als wichtig angenommene Calciumplumbat, Ca_2PbO_4 (s. unten S. 52).

e) Die einzige

Verbindung mit Schwefel

ist das

Bleisulfid, Schwefelblei, PbS .

In der Natur als Bleiglanz (s. diesen) vorkommend. Andere Pb-S -Verbindungen existieren, wenigstens in dem Intervall Pb-PbS , nicht (s. Fig. 16, S. 41).

Farbe schwarz, im kristallisierten Zustand mit grauem Metallglanz; Kristallisiert regulär.

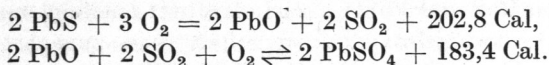
Schmelzp. 1120° bis 1130° (Bleiglanz), sublimiert jedoch bei Luftabschluß bereits von 600° ab (die Angaben schwanken zwischen 600 und 950°). Geschmolzenes PbS ist äußerst dünnflüssig und dringt in alle Ritzen des Mauerwerkes ein.

Spez. Wärme: $0,0520$ zwischen 0 und 300° .

Guter Leiter für den elektrischen Strom.

An der Luft erhitzt beginnt Oxydation bei 360 bis 380° wenn sehr fein verteilt, sonst bei höheren Temperaturen. Als Röstprodukt erhält man je

nach den innegehaltenen Arbeitsbedingungen und dem Charakter des Erzes ein Gemisch von PbO und PbSO₄ in wechselndem Verhältnis:

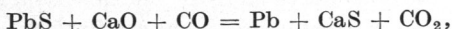


Je nachdem, ob die Bedingungen für oxydierende oder sulfatisierende Röstung innegehalten werden, entsteht mehr PbO oder mehr PbSO₄. Auffallend ist die starke Neigung zur Sulfatbildung, welche die aller übrigen Schwermetalle übertrifft. Kalk verhindert Bleisulfatbildung infolge der Umsetzung $\text{PbSO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{PbO} + \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$, ebenso wie natürlich Steigerung der Rösttemperatur über den Zersetzungspunkt des PbSO₄ (ca. 950°).

Daneben verläuft, wenn auch von untergeordneter Bedeutung, eine zu met. Pb führende Reaktion mit CaO:



In Anwesenheit eines Reduktionsmittels, z. B. von CO, wird CaSO₄ reduziert und die Reaktion verläuft nach



bzw. es bildet sich bei einem Überschusse an PbS ein PbS-CaS-Stein.

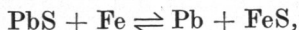
Mit BaO findet in Abwesenheit von Luft und ohne C schon von 200 bis 400° ab vollständige Zersetzung zu met. Pb statt.

Durch trockenen H₂ erfolgt bei 600° ebenfalls Zersetzung nach der (umkehrbaren) Gleichung



Auch mit Kohlenstoff reagiert PbS unter Abscheidung von Pb: $2 \text{PbS} + \text{C} = 2 \text{Pb} + \text{CS}_2$ (Beginn bei ca. 1100°).

In derselben Weise wirken Metalle mit gegenüber Pb größerer Affinität zum Schwefel, so in erster Linie Cu und Fe:



eine Reaktion, die einem lange Zeit hindurch ausgeführten Verfahren zur direkten Gewinnung von met. Pb aus PbS zugrunde liegt („Niederschlagsarbeit“). Auch diese Reaktion ist umkehrbar; sie verläuft um so vollständiger von links nach rechts, je höher die Temperatur ist. Mit met. Sn ist die Umsetzung unvollkommen, bei niedriger Temperatur bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen mehr SnS als bei höheren.

Auch mit dampfförmigem met. Zn (aus der Reduktion von ZnO im Schacht-ofen) findet Umsetzung unter Bildung von ZnS statt, das sich an den Ofenwänden ansetzt und hier (zusammen mit ZnO) zu den oft recht unangenehmen „zinkischen Ansätzen“ führt.

Gegenüber PbO und PbSO₄ kann PbS selbst als Reduktionsmittel dienen:

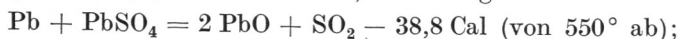


(Beginn der Reaktion bei 650 bis 660°, sie verläuft schon deutlich bei 700°),



(Beginn der Reaktion: 550°, ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, wird jedoch durch den SO_2 -Druck beeinflusst¹⁾; bei O_2 -Überschuß entsteht PbO , das selbst mit PbS reagiert).

Beide Reaktionen sind umkehrbar und bilden die Grundlagen für die bekannte „Reaktionsarbeit“, nach welcher heute noch zum Teil gearbeitet wird. Bei einem Überschuß von PbSO_4 entsteht eine mit der PbSO_4 -Menge steigende Menge an PbO , offenbar infolge Einwirkung gebildeten met. Bleies auf PbSO_4 nach der (nicht reversiblen) Gleichung:



die Bildung von PbO ist daher vollständig bei einem Verhältnis 1 PbS : 3 PbSO_4



Mit met. Pb bildet PbS in flüssigem Zustande eine Mischungslücke zwischen 4 und 10% S (entsprechend 29,9 bis 74,8% PbS), während im festen Zustande überhaupt keine Löslichkeit ineinander existiert (s. Fig. 16).

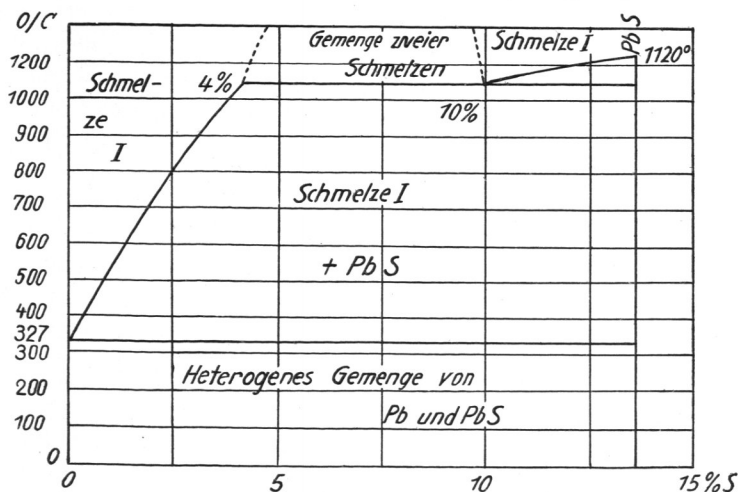
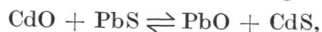


Fig. 16. Zustandsschaubild des Systems Blei-Schwefelblei. — Nach Gürtler.

Mit CdO reagiert festes PbS nach der Gleichung



während diese Reaktion in Gegenwart von H_2O in umgekehrter Richtung verläuft.

Durch HCl - und Cl_2 -Gas wird PbS bei 1000° fast vollständig in PbCl_2 übergeführt. Mit NaCl soll in der Hitze Umsetzung nicht erfolgen.

Die Löslichkeit des PbS ist außerordentlich gering, da die mit Mineralsäuren (ausgenommen HNO_3) erzeugten Salze in Wasser praktisch unlöslich

¹⁾ Nach neueren Untersuchungen sollen bei der Einwirkung von PbS auf PbSO_4 auch basische Sulfate entstehen, die sich ihrerseits mit PbS zu Pb und SO_2 umsetzen; der Endeffekt ist derselbe, Einzelheiten haben lediglich theoretisches Interesse.

sind. Mit 60° — H_2SO_4 findet nur in der Hitze Umwandlung in unlösliches PbSO_4 statt, mit rauchender (SO_3 -haltiger) Schwefelsäure auch in der Kälte. Mit HCl reagiert es unter Bildung von PbCl_2 , das in heißen undissoziierten Chloridlösungen löslich ist; hieraus ergibt sich die Möglichkeit, PbS (im Gegensatz zu den Sulfiden des Zn , Cu und Fe) durch konzentrierte saure Chloridlösungen als PbCl_2 in Lösung überzuführen; auch Ätzalkalilösungen besitzen ein gewisses Lösungsvermögen (Näheres s. später S. 159).

d) Bleisalze.

1. Bleisulfat, PbSO_4 .

In der Natur als Anglesit vorkommend. Entsteht sehr leicht aus PbS durch sulfatisierende Röstung; seine Anwesenheit in der Schmelzofenbeschickung ist im allgemeinen nicht erwünscht, da es Veranlassung zu PbS -Bildung und damit zu erhöhtem Steinfall gibt.

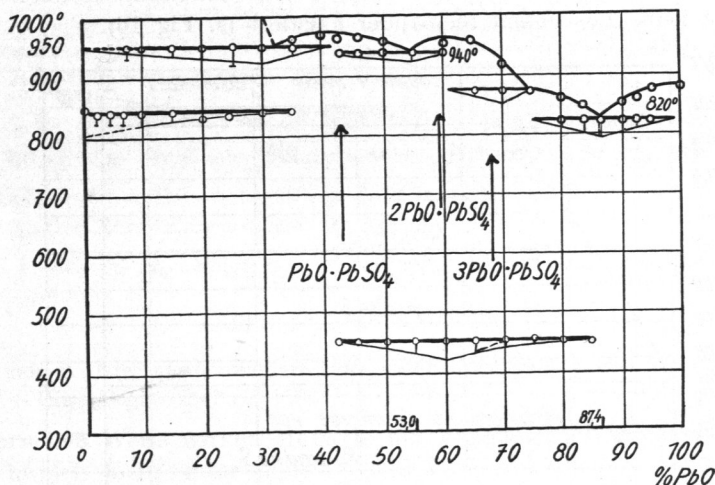


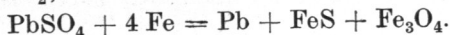
Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

Farbloses bzw. weißes Salz, kristallisiert rhombisch und monoklin (Umwandlungspunkt bei 864°).

Dissoziiert von ca. 700 bis 950° ab zunächst langsam, bei 1135° lebhaft unter anfänglicher Bildung basischer Sulfate (s. später); Schmelzp. daher nicht direkt bestimmbar, durch Extrapolieren zu ca. 1170° ermittelt.

Mit PbO zusammen erhitzt entstehen basische Sulfate verschiedener Zusammensetzung (s. Fig. 17), deren einige deutliche Maxima des Schmelzp. besitzen; den niedrigsten Schmelzp. (835°) zeigt ein Eutektikum mit 14,4% PbSO_4 .

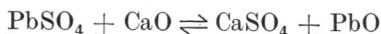
Über das Verhalten beim Erhitzen mit PbS s. oben S. 40, desgleichen mit met. Pb . Ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit met. Fe , zumal in Anwesenheit von SiO_2 ; daneben verläuft die Reaktion:



Durch SiO_2 von 720° ab unter Bildung von Silikat und SO_3 zerlegt, doch hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Menge der vorhandenen SiO_2 bzw. von der entstehenden Silizierungsstufe und deren Dünnschmelzbarkeit ab, da die entstehenden geschmolzenen Silikate PbSO_4 einhüllen und so unter Umständen vor weiterer Einwirkung der SiO_2 bewahren; am vollständigsten soll Zerlegung bei Bildung eines Singulo- bis Bisilikates (mit 10 bis 15% SiO_2) erfolgen bei gleichzeitig geringster Bleiverflüchtigung: entschwefelnde Wirkung der SiO_2 , beim sog. „Schlackenrösten“ und bei der „Sinterröstung“ zunutze gemacht!

Mit Fe_2O_3 erfolgt ebenfalls, wenn auch in schwächerem Maße, Zerlegung unter Ferritbildung; beginnt bei ca. 900 bis 950° , bei 1100° vollständig.

Mit CaO findet die für die Abröstung in Gegenwart von Kalk wichtige Reaktion:

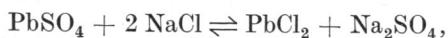


statt.

Bei der Reduktion durch Kohlenstoff und CO erfolgt zwar zunächst Bildung von PbS , doch reagiert dieses mit noch unverändertem PbSO_4 unter Bildung von Pb und SO_2 (s. oben), so daß man meist ein Gemisch von met. Pb und PbS erhält. Beginn der Einwirkung von C bei 550° , sie ist beendet bei 700° ; die von CO beginnt bei 600° , sie ist sehr lebhaft bei 630° .

Löslichkeit in Wasser sehr gering (bei 18° $0,0034$ g, bei 30° $0,0044$ g in 100 g Wasser); sie wird durch Anwesenheit von SO_4 -Ionen herabgesetzt, durch undossizierte Sulfate (mit Ausnahme des K_2SO_4) infolge Bildung löslicher Komplexsalze erhöht¹⁾; etwas besser ist sie in konz. H_2SO_4 , in HNO_3 und Nitratlösungen [Bildung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], in heißer HCl , in Ätznatron-, CaCl_2 -, NaCl -, Ca -azetat- und Ammonsalzlösungen, ferner in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Durch Behandeln mit HCl und Chloriden entsteht PbCl_2 , z. B.:



jedoch angeblich nicht in Abwesenheit von Wasser; die Reaktion wird durch Erhitzen auf 140 bis 150° begünstigt. Die Löslichkeitsverhältnisse richten sich nach denen des PbCl_2 (s. unten).

2. Bleisilikate.

In der Natur vorkommende Silikate sind von sehr untergeordneter Bedeutung. Das Schmelzdiagramm PbO-SiO_2 (s. Fig. 18) zeigt die Verbindungen $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (78,8% PbO , Schmelzp. 766°), $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (84,8% PbO , Schmelzp. 690°) und $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (88,1% PbO , Schmelzp. 740°); die entsprechenden Eutektika schmelzen bei 670° , 670° und 717° . Auch bei höheren SiO_2 -Gehalten entstehen noch leichtschmelzende Gläser, die wahrscheinlich SiO_2 in schwankenden Mengen gelöst enthalten. Silikatbildung beginnt sehr langsam bei 710° und nimmt oberhalb 750° mit steigender Temperatur rasch zu.

¹⁾ Minimum der Löslichkeit (nach Huybrechts u. Ramelot) bei 18° für H_2SO_4 bei $0,01$ bis $0,025$ Mol/Liter, für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei $0,019$ Mol/Liter, für Na_2SO_4 bei $0,018$ Mol/Liter.

Durch C allein sind die Silikate nur unvollkommen reduzierbar, vollständig nur in Anwesenheit von Basen, wie FeO (bei Rotglut) und CaO (bei den höchsten Temperaturen des Schachtofens), welche die Kieselsäure binden und so PbO zu verdrängen vermögen.

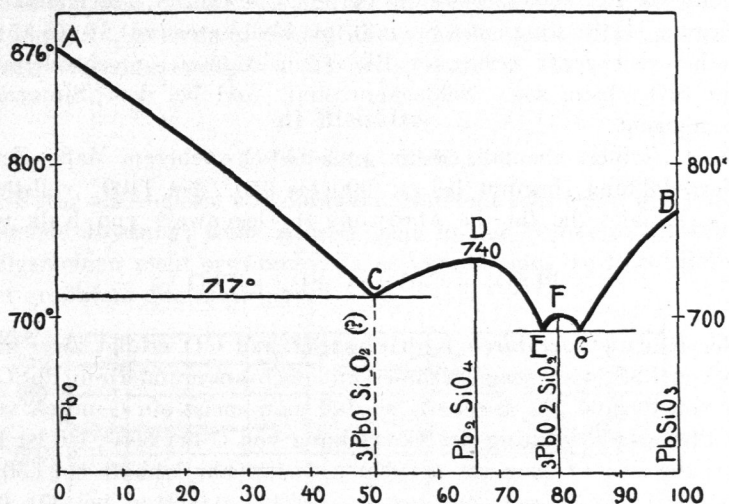


Fig. 18. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisilikat. — Nach Hilpert & Nacken. (Aus Metallurgie, Bd. 8 (1911.)

Schwefel zersetzt das Singulosilikat z. T. und zwar stärker als das Bisilikat. FeS scheidet etwas PbS aus unter Bildung eines Pb-Fe-Silikates. Met. Fe zerlegt alle schmelzbaren Bleisilikate, wenn seine Menge die Bildung des Singulosilikates gestattet, z. B.: $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe} = 2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{Pb}$.

Löslichkeit: Singulo- und Bisilikat sind in HNO_3 leicht löslich, mit steigendem SiO_2 -Gehalt nimmt die Löslichkeit ab; auch in Ätzalkalilösungen soll Löslichkeit bestehen.

3. Bleikarbonat, PbCO_3 .

In der Natur als Weißbleierz oder Cerussit vorkommend; weiß bzw. farblos, rhombisch kristallisierend.

Zerfällt im Luftstrom von ca. 200° ab, bei 320 bis 350° (natürlich vorkommendes) bis zu 50% in $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ und CO_2 ; bei höheren Temperaturen schließlich vollständige Dissoziation.

Löslich (wenig) in CO_2 -haltigem Wasser, in Ätzalkali- und konz. Chloridlösungen. Basisches Bleikarbonat bildet als „Bleiweiß“ eine geschätzte Anstrichfarbe.

4. Bleichlorid, PbCl_2 .

In der Natur kaum vorkommend. Farblose rhombische Kristalle oder amorphes weißes Pulver, je nach Bildungsweise. Schmelzp. 498° ; Siedep. 954° (auch zu 1227° bestimmt). Spielt neuerdings in der Naßmetallurgie des Bleies eine wichtige Rolle.

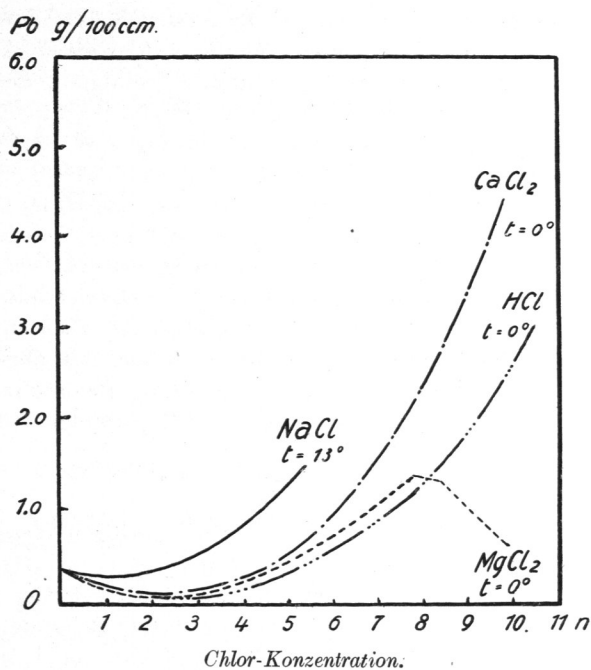


Fig. 19. Einfluß der Konzentration des komplexbildenden Salzes auf die Löslichkeit von Bleichlorid bei konstanter Temperatur. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

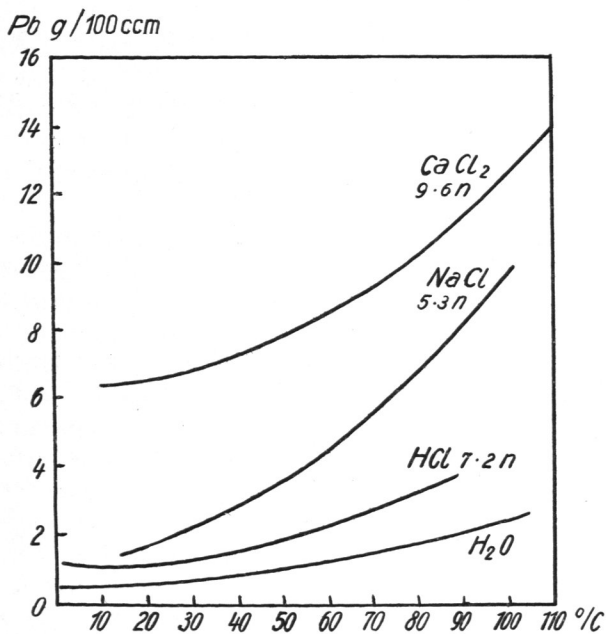


Fig. 20. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser und Chloridlösungen. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

Wird durch H_2 , ein Gemisch von $Ca(OH)_2$ oder K_2CO_3 und Holzkohle, durch C und H_2O -Dampf sowie durch Metalle mit größerer Affinität zum Cl_2 , z. B. Zn oder Fe, in der Hitze reduziert (Reinigung des $ZnCl_2$ von $PbCl_2$ durch Zusatz von Zn im Schmelzfluß: $PbCl_2 + Zn \rightleftharpoons ZnCl_2 + Pb$); im O_2 -Strom erhitzt entweicht Cl_2 bis zur Bildung von $PbO \cdot PbCl_2$ (Oxychlorid).

Bildet mit anderen Chloriden (KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$) wasserlösliche Doppelsalze und Eutektika mit z. T. sehr niedrigem Schmelzpunkt, mit PbS ein Eutektikum mit 78% $PbCl_2$, Schmelzp. 441° . Mit PbO existieren verschiedene Oxychloride.

Löslich in kochendem Wasser (100 g lösen 2,3 g, Löslichkeit durch freie Cl^- - und SO_4^{2-} -Ionen herabgesetzt) und als komplexes Salz in gesättigten Alkali- und Erdalkalilösungen; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu und beträgt z. B. bei 100° in konz. $NaCl$ -Lösung 100 g/l, in 9,6n- $CaCl_2$ -Lösung rd. 125 g/l (s. Fig. 19, 20). Mit $Ca(OH)_2$ erfolgt Umsetzung zu $Pb(OH)_2$, mit $ZnSO_4$ zu $PbSO_4$.

5. Fluoride.

Während das Bleifluorid, PbF_2 , wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit kaum von Bedeutung ist, spielt das kieselfluorwasserstoffsäure Bleioxyd, $PbSiF_6 \cdot 4H_2O$, eine große Rolle als Elektrolyt für die elektrolitische Raffination des Bleies. Es entsteht durch Behandeln von PbO mit H_2SiF_6 neben einer geringen Menge SiO_2 und löst sich bei 15° in 28% seines Gewichtes an Wasser zu einer syrupartigen Masse. Beim Erhitzen einer neutralen Lösung erfolgt teilweise Zersetzung zu unlöslichem basischem Salz und freier H_2SiF_6 .

Über das Verhalten anderer Bestandteile der Erze, insbesondere auch der verschiedenen Komponenten der Gangart, sei auf das im Kap. Kupfer (Bd. I, S. 175 bis 179) Gesagte sowie auf die Bemerkungen zu den einzelnen Arbeitsmethoden hingewiesen.

5. Die Gewinnungsmethoden.

Wie wir gesehen haben, lassen sich die Bleierze, wenigstens soweit sie das Blei als PbS enthalten, auf dem Wege der Aufbereitung weitgehend anreichern; man hat daher meist mit verhältnismäßig reichen Konzentraten zu tun, für welche (nach den auch hier geltenden Ausführungen in Bd. I, S. 165ff) nur die trockenen Methoden der Verarbeitung in Frage stehen. Hinzu kommt der Umstand, daß Pb mit den für die Verarbeitung anderer Erze auf nassem Wege in Betracht kommenden Lösungs- und Laugemitteln (in erster Linie verdünnte Schwefelsäure) nicht oder nur wenig in Wasser lösliche Salze bildet, so daß auch aus diesem Grunde die nassen Verhüttungsverfahren nur ausnahmsweise in Anwendung kommen. Dies kann einmal dann der Fall sein, wenn es sich um die Gewinnung des Bleies aus armen oxydischen Erzen handelt; in der Hauptsache aber treten nasse oder kombinierte nasse und trockene Methoden bei Verarbeitung besonders widerspenstiger Komplexerze in den Vordergrund; dabei handelt es sich entweder darum, die Bleikomponente herauszulösen und den Rückstand wie ein (kupfer- und) edelmetallhaltiges Zinkerz zu ver-

arbeiten; oder man löst den Zn- (und Cu-)haltigen Bestandteil heraus und behandelt den an Blei angereicherten Rückstand wie ein Bleierz; oder schließlich man reichert sowohl den Blei-, als auch den Zinkinhalt in einem oxydischen Flugstaub an, dessen Weiterverarbeitung dann auf nassem oder trockenem Wege erfolgt (s. Kap. „Zink“). Nach dieser zuletzt angedeuteten Arbeitsweise werden neuerdings auch arme oxydische Bleierze verarbeitet (s. Wälzverfahren u. a. S. 154).

Da die trockenen Arbeitsmethoden für Oxyderze sich zwanglos denen für abgeröstete Sulfiderze eingliedern, so können wir uns im wesentlichen auf die Beschreibung des Verarbeitungsganges eines das Blei als PbS enthaltenden Erzes beschränken. Die bei Verhüttung anderer als Bleierze fallenden bleireichen Zwischenprodukte, z. B. Flugstäube und Räumaschen, lassen sich, soweit nicht besonders darauf hingewiesen ist, ebenfalls ohne weiteres in den Arbeitsgang sulfidischer Erze einfügen.

A. DIE TROCKENEN ARBEITSMETHODEN.

Wie oben auseinandergesetzt, besitzen sie gegenüber den nassen Methoden ganz überwiegende Bedeutung. Wir haben gesehen, daß man PbS durch oxydierendes Rösten in der Hauptsache in PbO verwandeln kann, aus welchem metallisches Blei durch Reduktion mittels der gebräuchlichsten Reduktionsmittel, Kohlenstoff bzw. Kohlenoxyd, sowie durch Reaktion mit Schwefelblei oder Bleisulfat entsteht; ferner, daß es auch möglich ist, aus unverändertem PbS das Metall durch Reaktion mit anderen, eine größere Affinität zum Schwefel besitzenden Metallen, wie z. B. Eisen, direkt abzuscheiden. Eine besondere Anreicherung des Bleies, etwa wie die des Kupfers in einem Steine, ist hier wegen der hohen Gehalte der Konzentrate nicht erforderlich und wegen der geringen Affinität des Pb zu S auch nicht gut möglich.

Das so erzeugte Blei ist jedoch in den seltensten Fällen so rein, daß man es ohne Weiterbehandlung als „Weichblei“ verkaufen könnte, vielmehr muß das in diesem unreinen Zustande als „Werkblei“ bezeichnete Produkt noch einem Reinigungs- oder „Raffinations“verfahren unterworfen werden, welches zugleich die Abscheidung der Edelmetalle in sich schließt¹⁾.

Wir unterscheiden demnach bei Verarbeitung von Sulfiderzen:

I. Die Herstellung von Werkblei.

a) Durch Röstung mit anschließender Reduktion des so erzeugten Bleioxydes („Röstreduktionsarbeit“).

b) Durch Röstung mit anschließender oder gleichzeitiger Reaktion der erzeugten oxydischen Produkte mit unverändertem Schwefelblei und Bleisulfat („Röstreaktionsarbeit“).

c) Durch direktes Verschmelzen mit einem Metall mit größerer Affinität zum Schwefel („Niederschlagsarbeit“).

II. Die Raffination des Roh- oder Werkbleies.

¹⁾ Anstatt Werkblei, das in direktem Arbeitsgang auf Weichblei verarbeitet wird, fällt bei Verarbeitung sehr edelmetallreicher Erze bzw. Zwischenprodukte, z. B. beim „verbleienden Schmelzen“ (s. Bd. I, S. 74 ff.), „Reichblei“, welches zur Gewinnung der Edelmetalle auf solche und Glätte abgetrieben wird (s. Kap. Silber Bd. I).

I. Die Herstellung von Werkblei.

Von den 3 in Betracht kommenden Arbeitsmöglichkeiten wird die Niederschlagsarbeit heute wohl kaum mehr, die Röstreaktionsarbeit nur auf ganz besonders reine und reiche Erze angewandt, während die Röstreduktionsarbeit (bzw. die Reduktionsarbeit allein, soweit es sich um oxydisches Material handelt) sich theoretisch auf alle Arten von Bleierzen anwenden läßt. Da in weitaus den meisten Fällen Erze und Zwischenprodukte vorliegen, die so unrein sind, daß sie sich nicht für die Röstreaktionsarbeit eignen, so besitzt die Röstreduktionsarbeit unter sämtlichen Methoden zur Gewinnung von Werkblei ganz überwiegende Bedeutung und sei daher hier an erste Stelle gerückt.

a) Die Röstreduktionsarbeit.

Sie zerfällt in:

1. Die Röstarbeit.
2. Die (reduzierende) Schmelzarbeit.

1. Die Röstarbeit.

Durch sie soll nach Möglichkeit alles Blei in PbO verwandelt werden, während die Bildung von PbSO_4 wegen der Möglichkeit einer Zurückverwandlung in PbS bei der anschließenden Reduktion möglichst zu vermeiden ist; es handelt sich hier also um ein oxydierendes „Totrösten“ unter Erzeugung eines Röstgutes, welches nur noch ein Minimum an Schwefel, gleichgültig in welcher Form, enthält. Diese Bedingung gilt allerdings nur für den Fall, daß das Erz kein oder nur wenig Kupfer enthält; denn da Kupfer im Schachtofen bei Abwesenheit von Schwefel zu Metall reduziert wird, welches in das Werkblei geht und dessen Schmelzpunkt stark erhöht (s. oben S. 36), so können dadurch leicht Störungen des reduzierenden Schmelzbetriebes entstehen; außerdem wird ein unverhältnismäßig großer Teil des Cu verschlackt (s. Bd. I, S. 180). Bei Anwesenheit von Cu empfiehlt es sich daher, noch so viel Schwefel im Röstgut zu lassen, daß der Cu-Inhalt beim Verschmelzen sich in Form eines Steines abscheidet. Dabei wird in diesem eine je nach dessen Menge mehr oder weniger große Bleimenge festgehalten und so dem direkten Ausbringen entzogen, was stets mit Verlusten verbunden ist; hierauf ist bei Kaufabschlüssen Rücksicht zu nehmen.

Bei der viel häufigeren Anwesenheit von Zink in den Erzen ist zu berücksichtigen, daß ZnS allein für sich beim Verschmelzen des Röstgutes keinen Stein bildet und in Abwesenheit eines solchen in die Schlacke geht, die es zäh und schmierig und damit auch reich macht; aber auch im Stein ist ZnS sehr unangenehm, da es dessen Schmelzpunkt wesentlich hinaufsetzt und so einen höheren Kokssatz im Schachtofen bedingt. Ist im Röstgut ZnSO_4 vorhanden, so wird es beim Verschmelzen in der Hauptsache zu ZnS reduziert. Dagegen ist ZnO verhältnismäßig ungefährlich, da es sich leicht verschlacken läßt und höchstens zur Bildung zinkischer Ansätze im Schacht führt. Bei Anwesenheit nennenswerter Zinkmengen im Erz ist daher auf besonders gute Abröstung zu achten; nur bei gleichzeitigem

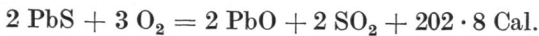
Vorhandensein von Kupfer ist eine zu dessen Bindung gerade ausreichende Schwefelmenge im Röstgut zu belassen, eine unnötig starke Steinbildung aber zu vermeiden. Noch besser ist es, schon vor der Röstung Blende und Kupferminerale weitestgehend durch Aufbereitung abzuscheiden.

Neben Schwefel sollen durch die Röstung auch andere flüchtige Bestandteile möglichst weitgehend verjagt werden, so vor allem Arsen und Antimon; diese bilden nicht nur eine unangenehme Verunreinigung des Werkbleies, sondern auch des Steines; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ni oder Co oder met. Fe bilden sie ferner eine Speise, welche viel Edelmetalle, besonders Pt und Au, aufnimmt und aus der diese nur mit hohen Kosten gewonnen werden können; As spielt dabei eine wesentlich unangenehmere Rolle als Sb, und es ist daher durch sorgfältiges Rösten ebenfalls weitestgehend zu entfernen, was leider infolge Bildung nichtflüchtiger Arsenate im allgemeinen nur teilweise gelingt.

Aus dem Gesagten geht hervor, von welcher grundlegender Bedeutung für eine glatte Durchführung des anschließenden reduzierenden Schmelzprozesses, im Gegensatz zur Kupferarbeit, eine richtig und gut durchgeführte Röstung ist, und man kann verstehen, daß heute bereits mancherorts eine Nachröstung des Röstgutes erfolgt, die sich trotz der erhöhten Kosten durch höheres direktes Ausbringen, reinere Schlacken und ungestörten Verlauf der Schmelzarbeit bezahlt macht.

Bedingungen für gute Abröstung.

Die bei der oxydierenden Röstung von PbS in Betracht kommende Hauptreaktion



findet zwischen einem festen Körper, PbS, und einem gasförmigen, O₂ (bzw. Luft), statt, und zwar lediglich an der Oberfläche der PbS-Teilchen; ein Eindringen der Reaktion in deren Inneres, wie bei der Kernröstung pyritischer Kupfererze (s. Bd. I, S. 185), ist hier durch die dichtere Beschaffenheit des gebildeten PbO und dessen im Vergleich zu Fe₂O₃ geringe Kontaktwirkung sehr erschwert; eine weitgehende Zerkleinerung führt daher zu einer Beschleunigung der Röstung; indessen sind ihr Grenzen gesetzt durch die bei abnehmender Korngröße zunehmenden Verstäubungsverluste, durch die wachsende Schwierigkeit einer gleichmäßigen Durchdringung mit Luft bei der heute fast ausschließlich angewandten Sinterröstung und durch das Auftreten örtlicher Überhitzung, soweit es sich um Röstapparate handelt, bei denen, wie z. B. bei den Mehretagenöfen, freier Fall des Röstgutes im aufsteigenden Luftstrom stattfindet. Eine Korngröße von max 4 mm dürfte daher im allgemeinen dem goldenen Mittelweg entsprechen und sollte nur bei pyritischem bzw. eisenreichem Material überschritten werden.

Um eine weitgehende Berührung der Oberfläche mit Luft zu erzielen, ist es ferner erforderlich, das Gut oder die Luft oder beides während der Röstung in ständiger Bewegung zu halten; dies wird erreicht durch häufiges Durchkrählen („Krählofen“) oder dadurch, daß man die Oxydations-

luft durch die ruhende Erzschiicht hindurch bläst oder saugt („Sinter- oder Verblaseröstung“).

Da ferner um so mehr PbO , um so weniger PbSO_4 entsteht, je höher die Temperatur ist (als am günstigsten wurde eine solche von mindestens 800° festgestellt), so ist diese prinzipiell so hoch wie möglich zu halten. Indessen sind auch hier nach oben Grenzen gesetzt, und zwar durch die Bedingung, daß ein Schmelzen der Beschickung nicht eintreten darf, will man nicht den Vorteil der großen Oberfläche aufgeben. PbS schmilzt bei 1120 bis 1130° ; mit FeS bildet es ein bei 863° , mit Cu_2S ein bei 540° schmelzendes Eutektikum und mit Sb_2S_3 gar ein solches, das bei 426° schmilzt; bei einem hohen Gehalt an solchen Verunreinigungen ist daher schon aus diesem Grunde Vorsicht geboten. Viel gefährlicher sind jedoch PbO und seine Verbindungen, vor allem mit SiO_2 , deren Eutektika bei 670 und 717° schmelzen. Bei nennenswertem SiO_2 -Gehalt darf also nur dann, wenn die Überführung der Beschickung in stückige Form erwünscht ist, eine Steigerung der Temperatur über die genannten Werte erfolgen, und zwar erst nach beendeter Entschwefelung. Auch die zur Ausscheidung von met. Blei führenden Reaktionen können zu unangenehmen Störungen und vor allem zu Verdampfungsverlusten Veranlassung geben.

Da, wie heute wohl angenommen werden kann, Bildung von PbSO_4 und basischen Sulfaten nur auf dem Umwege über bereits gebildetes PbO erfolgt, sei es, daß dieses selbst oder andere vorhandene Metalloxyde als Kontaksubstanz für die Weiteroxydation des SO_2 zu SO_3 dienen, so ist, will man Entstehung von PbSO_4 nach Möglichkeit vermeiden, für raschen Abtransport der Röstgase Sorge zu tragen, sowie dafür, daß deren SO_2 -Konzentration gering bleibt. Da der S-Gehalt der Bleierze meist niedrig ist, so kann man, zumal wenn die Möglichkeit besteht, die Röstgase mit anderen, SO_2 -ärmeren zusammen in eine gemeinsame Esse zu schicken, auf ihre Verarbeitung zu Schwefelsäure im allgemeinen verzichten und durch Vermischen z. B. mit Feuerungsgasen eine Herabsetzung der SO_2 -Konzentration erzielen; ferner ist es günstig, mit einem gewissen Luftüberschuß zu arbeiten, der ebenfalls (soweit er nicht zu stark kühlt) die Sulfatbildung hintanhält und außerdem zur Verdünnung der Röstgase beiträgt. Bei der heute allgemein angewandten Sinterröstung erfolgt der Abtransport der Röstgase so rasch, daß es nicht nötig ist, auf deren Verdünnung besonders zu achten, d. h. man erzielt hier auch bei hoher SO_2 -Konzentration gute Abröstung.

Die Röstapparate.

Da trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Bildung von Sulfat bei der Röstung nie ganz zu vermeiden ist, vor allem dann, wenn man gezwungen ist, sie bei niedriger Temperatur durchzuführen, so versuchte man früher, die Sulfate nachträglich durch Erhitzen mit Kieselsäure zu zersetzen, indem man die Beschickung nach Beendigung der Abröstung in einem Fortschaufler mit anschließendem Schmelzherd unter Zugabe sauren Materials zum Schmelzen brachte: „Schlackenröstung“. Indessen waren die dabei auftretenden Verdampfungsverluste infolge der schlechten Temperaturregelung und der unvermeidlichen

Ausscheidung von Metall¹⁾ derart bedeutend, daß man in vielen Fällen lieber eine ungenügende Abröstung bzw. Erzeugung eines sulfathaltigen, feinen Röstgutes, das für die Verarbeitung im Schachtofen noch brikettiert werden mußte, sowie alle sonst damit verbundenen Nachteile in Kauf nahm. Die dabei benutzten Röstöfen unterscheiden sich in nichts von den in Bd. I, S. 193ff. für die Abröstung von Kupfererzen beschriebenen. Doch kam man wegen der starken Neigung der Bleierze zur Bildung von Ansätzen, der starken Abnutzung der Krähle und der geringen Leistung der mechanischen Öfen beim Totrösten immer wieder auf die von Hand bedienten Fortschaufler zurück.

Eine vollständige Umwälzung, wie sie die neuere Geschichte des Metallhüttenwesens sonst kaum kennt, erfuhr die Röstarbeit und infolge der damit erzielten Besserung in der Qualität des Röstgutes auch die Schachtofenarbeit durch die Einführung der

Sinter- oder Verblaseröstung (engl. blast roasting; s. auch Bd. I, S. 205ff.).

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts gelang es Ferdinand Heberlein und Thomas Huntington nach langen, in der Bleihütte Pertusola bei Spezia ausgeführten Versuchen, ein gut entschwefeltes, dabei gleichzeitig stückiges und daher für das Verschmelzen im Schachtofen geeignetes poröses Röstgut auf folgende Weise zu erzielen: Sie brachten in einem alten Entsilberungskessel einen siebartig durchlöchernten doppelten Boden an, bedeckten diesen mit glühendem, teilweise abgeröstetem Erz und bliesen von unten Luft hindurch. Auf die glühende Schicht wurde dann unter fortgesetztem Blasen abgelöschtes, noch feuchtes halbfertiges Röstgut eines Fortschauflers mit Ätzkalk gemischt gegeben; es trat Entzündung der noch unveränderten Sulfide ein, deren Schwefelinhalt vollständig verbrannte unter so weitgehender Temperatursteigerung, daß die ganze Masse zu einem porösen Kuchen zusammensinterte. Nach dem Durchbrennen der Schicht wurde wieder frisches Material aufgegeben usw., bis der ganze Kessel gefüllt war. Nach dem Kaltblasen wurde er um zwei seitliche Drehzapfen gekippt, das nun fertige „Agglomerat“ fiel heraus und konnte von Hand in Brocken beliebiger Größe zerkleinert werden. — Ähnliche Versuche führte Job ungefähr zu derselben Zeit in der ihm unterstellten Bleihütte zu Laurium mit einem besonders konstruierten Ofen durch, der sich jedoch gegenüber dem Huntington-Heberlein- (kurz HH.-) Sintertopf nicht durchsetzen konnte.

Später wurde durch die Amerikaner Dwight und Lloyd eine wesentliche Änderung der Apparatur vorgenommen, bei welcher die Luft nicht mehr durch die entzündete Erzsicht geblasen, sondern gesaugt und der anfangs diskontinuierliche in einen kontinuierlichen Betrieb verwandelt wurde.

Das Verfahren der Sinter- oder Verblaseröstung besteht also im wesentlichen darin, die Röstluft durch die auf der Eintrittsseite der Luft zur Entzündung gebrachte ruhende Erzsicht zu pressen oder zu saugen, wobei unter Verbrennung des S-Inhaltes die Zünd- und Röstzone allmählich durch die ganze Masse hindurch fortschreitet, falls der S-Gehalt genügt, um ohne Aufwendung weiteren Brennstoffes den Röstprozeß bis zu Ende durchzuführen;

¹⁾ Trotzdem PbO als solches schon bei niedrigeren Temperaturen verdampft als Pb, führte die Ausscheidung von met. Blei deshalb hier zu einer Erhöhung des Pb-Verlustes, weil die Verdampfung des als Silikat vorliegenden PbO erst bei viel höheren Temperaturen einsetzt.

gleichzeitig findet ein Sintern der Masse statt unter Erzeugung eines porösen festen Agglomerates (engl. sinter). Hierbei erfolgt außerdem durch chemische Reaktionen Zersetzung vorhandener oder im Verlaufe des Prozesses etwa gebildeter Sulfate unter Freiwerden von SO_3 , welches die oxydierende Wirkung der Luft wesentlich unterstützt ($\text{PbS} + 3 \text{SO}_3 = \text{PbO} + 4 \text{SO}_2$). Es erfüllt alle Bedingungen, die für die Erzielung einer vollkommenen Abröstung aufgestellt wurden: innige Berührung von Erzteilchen und Luft, rascher Abtransport der gebildeten SO_2 und schließliche Steigerung der Temperatur bis zur Zersetzung der Sulfate durch SiO_2 , jedoch nicht so weit, daß starke Verdampfungsverluste eintreten; hinzu kommt, daß auch die Dauer der Erhitzung auf die kritische Verdampfungstemperatur nur kurz ist. Das Endprodukt ist für das Verschmelzen im Schachtofen infolge seiner porösen und doch festen Beschaffenheit sehr geeignet, Aufwendung fremden Brennstoffes ist bei der Röstung nicht erforderlich, die Gase lassen sich infolgedessen, wenigstens zum Teil, auf Schwefelsäure verarbeiten, die aufzuwendende Handarbeit beträgt nur einen Bruchteil der früher in Handfortschauflern erforderlichen, die Ofenleistung je Quadratmeter Herdfläche ist ein Vielfaches (das 15 bis 20fache). Die Kosten und Verluste sind daher bei besserer Qualität des Röstgutes erheblich geringer als nach den früher angewandten Methoden¹⁾.

Die beiden Erfinder arbeiteten mit vorgeröstetem Material, das nur noch 8 bis 10 % S enthielt; sie setzten außerdem bei der Vorröstung Ätzkalk zu, da es ihnen sonst mit dem zur Verfügung stehenden Erz nicht möglich war, ein gutes Röstgut zu erzielen. Sie erklärten die Notwendigkeit dieser Vorröstung unter Kalkzuschlag mit der unerläßlichen Bildung von Calciumplumbat, $2 \text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$, welches als Sauerstoffüberträger wirken und so den zunächst verblüffenden Erfolg der neuen Methode erklären sollte. Diese in der Patentschrift gegebene, von den Erfindern selbst später aufgegebene Erklärung ist dann in die Lehrbücher übergegangen und wird z. T. noch heute nachgebetet, obgleich schon lange nachgewiesen ist, daß das zweifellos entstehende Plumbat nur eine untergeordnete Rolle spielt²⁾. Es wurde bald festgestellt, daß man unter Umständen auch ohne Vorröstung auskommt, wenn man dem Roherz teilweise entwässerten Gips (Carmichael-Bradford-Prozeß zu Port Pirie, N.-S.-Wales) oder auch rohen Kalkstein (Savelsberg-Verfahren zu Ramsbeck in Westfalen) zumischt; ferner ging man bald mit Erfolg dazu über, den Kalk ganz oder teilweise durch Kiesabbrände, die als Kontaksubstanz wirken sollten, zu ersetzen, um sich so die stark oxydierende Wirkung des SO_3 zunutze zu machen, und entdeckte schließlich, daß es auch genügt, ein vollkommen inertes Material, wie granulierten Schlacke, als Zuschlag zu geben.

Heute stehen die Praktiker auf dem Standpunkt, daß zur Erzielung eines guten Röstgutes folgende Bedingungen innegehalten werden müssen (siehe auch die ausführlichen Darlegungen über diesen Punkt in Bd. I, S. 205ff.):

1. In allererster Linie kommt es darauf an, daß die zugeführte Luft das der Röstung unterworfenen Material vollkommen gleich-

¹⁾ Natürlich kann das Verfahren auch zum Überführen feinen S-freien Materials in Stückform unter Zusatz irgendwelchen festen Brennstoffes benutzt werden.

²⁾ Was auch dadurch bestätigt wird, daß man andere als Bleierze, bei denen ja die Bildung von Ca-Plumbat ausgeschlossen ist, mit demselben Erfolg verblasen kann.

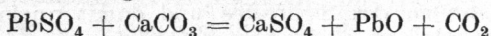
mäßig durchdringt. Es darf daher keine zu dichte Beschaffenheit besitzen, feines und daher dem Siebrost zu dicht aufliegendes Erz muß mit einem Auflockerungsmittel möglichst gleichmäßig vermischt werden, als welches sich (vom rein mechanischen Standpunkt aus) am besten granuliert Schlacke, daneben auch Rückfälle von der eigenen Arbeit, gemahlener Kalkstein, Kiesabbrände oder Muffelrückstände eignen; oder aber, man muß dem Erz selbst vor der eigentlichen Abröstung durch Passieren eines Vorröstofens, in dem die feinsten Teilchen die Möglichkeit haben, zusammen zu fritten, körnige Beschaffenheit verleihen. Als ein weiteres Mittel zur Auflockerung hat sich ein gutes Anfeuchten der Beschickung als unumgänglich notwendig erwiesen (s. auch Bd. I, S. 208). Vor allem aber soll für möglichst lockere Aufschüttung des feinkörnigen Gutes gesorgt werden.

Ferner muß der Brennstoffinhalt der Beschickung deren Zusammensetzung so angepaßt sein, daß ein Schmelzen und Ausseigern leichtschmelziger Bestandteile, also in erster Linie von PbS und met. ausgeschiedenem Blei, wodurch ein Verstopfen des Siebrostes und damit ungleichmäßige Windzufuhr erfolgt, vermieden wird; desgleichen soll die gesamte Masse nicht vollkommen schmelzen, sondern nur ein Zusammenfritten („Agglomerieren“) der einzelnen Teilchen zu einem porösen Kuchen („Agglomerat“) erfolgen, der dem Wind bis zum Schluß ungestörten Durchgang gestattet. Dies läßt sich entweder dadurch erreichen, daß man einen Teil des Sulfidschwefels vorher abröstet („Vorröstung“) und ihn so auf eine unschädliche Höhe (8 bis 10%) herabdrückt; oder dadurch, daß man ihn bzw. den PbS-Inhalt durch Zumischen brennstoff- und bleiarmer oder -freien Materials (Kalkstein, Kiesabbrände, Räumaschen, granuliert Schlacke usw.) vermindert; man erreicht damit gleichzeitig, daß etwa ausseigernde Bestandteile sich nicht zu vereinigen vermögen, unter dem Einfluß des Windes oxydiert und vor Erreichen des Rostsiebes zum Erstarren gebracht werden. Ein drittes Mittel besteht darin, einen Teil der frei werdenden Wärmemenge durch Anfeuchten der Beschickung und Zumischen solcher Zuschläge (wie Karbonate oder Sulfate) wieder zu binden, welche zu ihrer Zerlegung Wärme benötigen. Es ist dann möglich, auch rohes Material mit bis zu 16% (besser 12%) S direkt zu verblasen. Man sieht, daß manche Zuschläge, wie z. B. Kalk, in mehrfacher Weise helfen. Je niedriger der Bleigehalt ist, um so leichter läßt sich das gewünschte Ziel erreichen, und man geht daher nach Möglichkeit nicht über eine obere Grenze von 45% (bis äußerstenfalls 55%) Pb in der Beschickung.

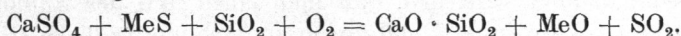
2. Andererseits muß zur Erzielung weitgehender Abröstung ein festes Agglomerat erzeugt werden (s. Bd. I, S. 206); diese Forderung mag bei der Bleierzröstung auch noch deshalb von besonderer Bedeutung sein, als die Zerlegung von PbSO_4 durch SiO_2 unter Bildung von leicht schmelzbarem Bleisilikat eine Rolle spielt. Im Falle eines Kalkzusatzes ist es auch wichtig, daß dieser nicht als CaSO_4 , sondern als Silikat die Röstung verläßt, damit nicht beim Lagern an der Luft Zersprengung des Agglomerates infolge Wasseraufnahme der Anhydritpartikeln eintritt; auch hierbei findet Erzeugung halbgeschmolzener Massen statt. Schließlich verlangt der zum anschließenden Schmelzen benutzte Schachtofen ein stückiges Produkt.

Abgesehen von der physikalischen Beschaffenheit der Beschickung kommt es also auch auf deren chemische Zusammensetzung an; diese muß derart sein, daß bei der erzielten Temperatur Agglomeratbildung eintritt, und man hat es durch Zugabe sauren oder basischen Materials (Kalkstein!) weitgehend in der Hand, die Zusammensetzung dem Brennstoffgehalt anzupassen, falls man nicht in der Lage ist, umgekehrt zu verfahren. Bei dem gewöhnlich innegehaltenen S-Gehalt von 8 bis 10% soll die Silizierungsstufe nahe dem Bisilikat liegen, ohne PbO zu berücksichtigen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß ein Kalkzusatz zwar nicht unbedingtes Erfordernis für das Gelingen ist, daß er aber in vielen Fällen einen sehr zweckmäßigen Zuschlag bildet, zumal wenn die Gangart des Erzes sauer ist und der Schachtofenbetrieb sowieso einen Kalkzuschlag erfordert. Hinzu kommt die nicht zu leugnende Beschleunigung des Prozesses, zwar weniger infolge Bildung von Ca-Plumbat, als durch die Verhinderung der PbSO₄-Bildung nach der Gleichung



sowie durch das Freiwerden von dem die Röstung stark fördernden SO₃ bei der Zerlegung von CaSO₄ durch SiO₂ von 1000° ab bzw. durch dessen oxydierende Wirkung auf Metallsulfide (von Temperaturen unterhalb 800° ab) nach der Gleichung:



Der heute sehr beliebte Zusatz von granulierter Schlacke dient nicht nur als Auflockerungsmittel, sondern infolge ihrer Leichtschmelzbarkeit als Bindemittel und liefert ein sehr festes Agglomerat.

Auch das Vorrösten hat, abgesehen von der guten Mischwirkung der früher meist benutzten mechanischen Krählföfen, in all den Fällen Zweck, wo es sich um ein sehr feinkörniges Erz oder ein solches mit hohem S-Gehalt handelt und man in Verlegenheit um arme Zuschläge ist. Denn man wird es natürlich vermeiden, ohne Zwang inertes Material, das womöglich noch besonders bezahlt und mit hohen Kosten gemahlen werden muß, durch den Betrieb zu schleppen, ganz abgesehen von den unter Umständen im Schachtofen für dessen Verschlackung entstehenden Unkosten. Dabei schadet es nichts, wenn ein Teil des Bleies sulfatisiert wird (neben dem CaO), da das beim Verblasen frei werdende SO₃ nur günstig wirkt¹⁾. Von größter Wichtigkeit ist eine genaue Temperaturregelung, die es ermöglicht, eine Erhitzung auf über 700° zu vermeiden.

Praktische Ausführung.

Für die

Vorröstung

kann man alle mechanischen Röstöfen benutzen, so z. B. solche vom Typ des Ropp-, Herreshoff- oder Wedge-Ofens (s. Bd. I, S. 198ff.); da es sich nur um eine oberflächliche Abröstung handelt, können diese Öfen natürlich wesent-

¹⁾ Hierauf, d. h. auf verstärkte Sulfatbildung, ist wohl auch die günstige Wirkung einer längeren Lagerung feuchten Röstgutes zurückzuführen.

lich stärker belastet, d. h. mit größerer Umdrehungsgeschwindigkeit oder höherer Schütthöhe betrieben werden als beim Tötrösten.

Beispiel: Wedge-Ofen mit 1 Trockenherd und 7 Röstherden, von denen die 3 untersten (5 bis 7) Heizmöglichkeit besitzen, während bei den 4 oberen (1 bis 4) durch Schieber regelbare Gasaustrittsöffnungen in einen gemeinsamen Gaskanal vorgesehen sind, welche im Zusammenhang mit der veränderlichen Luftzufuhr durch Öffnen oder Schließen der Arbeitstüren eine genaue Temperaturregelung gestatten.

Dm. 6,86 m i. L., Höhe 7,57 m, Kraftverbrauch 3,5 PS, Umdrehungszahl: 28/Std. Durchsatz: 68 t eines Erzes mit 30 % Pb, 22 % S; Entschwefelung auf 9 bis 12 % Ges.-S. Das Röstgut enthielt 68 % des Pb als PbS, 22 % als PbSO₄ und 10 % als PbO. Schütthöhe: 2 bis 7½ cm, Röstdauer: 2½ Std. Die Temperatur betrug z. B. auf Herd 1 (oberster): 482°, auf Herd 2: 579°, 3: 676°, 4: 704°, 5: 648°, 6: 704°, 7: 593°. Brennstoffverbrauch je Tonne Erz: 1,888 l Heizöl. Bedienung je Schicht: 1 Mann, 1 Helfer.

Von Einetagenöfen (mit einem drehbaren Herd und feststehenden Krählen, „Rundöfen“) hat in Europa bisher der Huntington-Heberlein-(HH.-) Ofen (s. Bd. I, S. 201, Fig. 90 und 91) die größte Verbreitung gefunden, während in Amerika der ihm ähnliche Godfrey-Ofen bis vor ungefähr 10 Jahren in Anwendung stand. Ihre Bauart ermöglicht einen großen Durchsatz bei niedrigem Brennstoffverbrauch und guter Temperaturregelung.

Ausführungsbeispiele.

	HH.-Öfen ¹⁾		Godfrey-Ofen
	I.	II.	
Herddurchmesser m	6,00	8,00	7,93
Herdfläche qm	28,3	50,2	49,4
Kraftbedarf PS	3 bis 4	4 bis 5	1
Umdrehungen/Min.	2 (bis 4)	2 (bis 4)	9½
Durchsatz/24 Std. t	30 bis 50	50 bis 80	27
Durchsatz je qm Herdfl. t. . .	1,06 bis 1,77	1,0 bis 1,6	0,55
Schichthöhe cm	8 bis 10	6 bis 10	7,6 bis 10
Brennstoff	Steinkohle	Steinkohle	Braunkohle
Brennstoffverbrauch, Prozent des Durchsatzes	3 bis 7	3 bis 7	3
Bedienung je Schicht einschließlich Anfuhr	1 bis 2	2 bis 3	1

Natürlich hängt die Leistung sehr von dem spez. Gewicht bzw. vom Bleigehalt des Erzes ab; die Angaben für den Godfrey-Ofen beziehen sich auf ein Material mit 21 % Pb, die für die HH.-Öfen auf ein solches mit 40 bis 45 % Pb. Abröstung durchweg auf 8 bis 10 % Ges.-S, davon ca. 2 % Sulfat-S.

Dieser Ofentyp hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung verloren, und es ist anzunehmen, daß er auch in Europa mit der Zeit verschwinden wird.

An seiner Stelle verwendet man entweder Wedge-Öfen oder in ständig zunehmendem Maße Dwight-Lloyd-Apparate (s. unten); man spricht dann, da sowohl Vor- als auch Fertigröstung auf Apparaten derselben Bauart er-

¹⁾ Die Angaben sind dem Tb. f. Berg- u. Hüttenleute entnommen.

folgt, von „Doppelröstung“ (engl. double roasting oder double sintering). Dabei läßt man den Apparat 2 bis $2\frac{1}{2}$ mal so rasch und mit geringerem Unterdruck als beim Fertigrösten gehen und zündet nur mit schwacher Flamme, so daß ein nur zum Teil gesintertes, bröckliges Agglomerat mit 6 bis 7% S entsteht, das vor der Weiterverarbeitung auf 5 bis 12 mm zerkleinert werden muß (Brecher, Walzwerk). Dies hat den Vorteil, daß dabei auch im Innern noch unverändert gebliebene Erzknollen (vor allem solche von der Flotation) zerdrückt und der Röstung zugänglich gemacht werden. Das Produkt soll bei der Weiterverarbeitung ein besonders festes und gut entschwefeltes Agglomerat liefern. Das Verfahren ist vor allem dann angezeigt, wenn es sich um zinkhaltige Erze handelt sowie um die Verarbeitung der in ständig zunehmendem Maße gelieferten äußerst feinen, in mechanischen Krählföfen

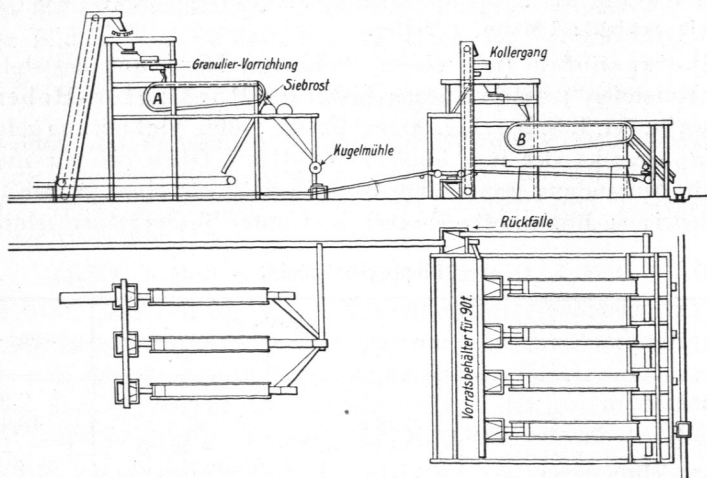


Fig. 21. Schema einer Doppelröstanlage auf Dwight-Lloyd-Apparaten. — Nach Riddell. Es bedeutet A: DL-Apparat zum Vorrösten. B: DL-Apparat zum Fertigrösten.

stark stäubenden und zur Knollenbildung neigenden Flotationskonzentrate (die allgemeine Anordnung einer Doppelröstanlage s. Fig. 21).

Die Beschickung für die Vorröstöfen besteht entweder nur aus dem schwefelreichen und/oder sehr feinkörnigen Material (Erz, Bleistein, sulfidischer Flugstaub), welches in der gewünschten Weise vorbereitet werden soll; oder man kann auch alle für die Fertiggröstung erforderlichen Zuschläge, wie Kalkmehl (auf ca. 4 mm gemahlen) oder die neuerdings mit Vorliebe verwendete granulierten Schlacke, sowie alle für den Schachtofen bestimmten feinen schwefelarmen Zusätze, wie oxydischen Flugstaub, Räumaschen usw., bereits hier zumischen. Natürlich werden diese Materialien dadurch unnötigerweise mit den Vorröstkosten belastet; doch ist das so erzielte Produkt infolge der innigen Durchmischung (bei Doppelröstung in einem besonderen Mischer, sonst durch die Krählwirkung im Ofen selbst) und infolge der teilweisen Verkittung der Teilchen, die es erfährt, sowie der Überführung des Kalkes in

Sulfat für die Fertigröstung viel besser geeignet und liefert durchweg ein besseres Agglomerat, als wenn diese Zumischung erst später erfolgt. Die aufgewendeten Mehrkosten machen sich daher meist infolge höherer Leistung beim Fertigagglomerieren, geringeren Entfalls an Feinem und vor allem ruhigeren Ganges des Schachtofens, ärmerer Schlacke, geringeren Steinfalls und größeren Durchsatzes mehr als bezahlt. Natürlich hängt die Entscheidung dieser Frage weitgehend von der Natur des Erzes und von anderen örtlichen Verhältnissen ab, so daß fast in jedem Betrieb anders gearbeitet wird und sich feste Regeln nicht aufstellen lassen.

Eine Mischung ist auch vor Eintritt in die Krählöfen erwünscht, doch braucht sie, da diese ja selbst als Mischer wirken, nur oberflächlich zu sein. In kleinen Betrieben kann man sich mit der Anfertigung von Betten, die senkrecht in die Transportgefäße abgestochen werden, begnügen; in größeren Anlagen sind heute Transportbänder sehr beliebt, auf welche die einzelnen Bestandteile der Mischung aus den nebeneinander angeordneten Vorratsbehältern in regelbarer Menge nacheinander lagenweise ausgetragen werden; sie entleeren entweder direkt in die Beschickungstrichter der Öfen oder in die diese bedienenden Elevatoren; beim Austrag der letzteren in den Beschickungstrichter findet ebenfalls eine gewisse Mischung statt. Auch ein lagenweises Eintragen in Mischtrichter, unter denen ein Teller rotiert, von dem aus die Beschickung durch ein Messer direkt in die Elevatoren oder Transportbänder abgestrichen wird, hat sich gut bewährt. Für Dwight-Lloyd-Apparate verwendet man prinzipiell nach Art einer Mörtelmischmaschine arbeitende Mischtrommeln, die zugleich eine gute Anfeuchtung gestatten.

Beim Beschicken des Dwight-Lloydapparates mit sehr feinkörnigem Gut darf ein hoher Fülltrichter nicht verwendet werden, da das Erz durch die darauf lastende Beschickungssäule zu stark zusammengepreßt wird und dann nicht mehr locker genug liegt, um der Luft gleichmäßigen Durchgang zu gestatten.

Die Temperatur im Krählofen ist so hoch zu halten, daß nur ein Zusammensintern der feinsten Teilchen, nicht aber Krustenbildung erfolgt, welche zu vorzeitigem Verschleiß der Krähle und einem Anwachsen der Herdsole führt. Der Zug soll gering sein, so daß Sulfatbildung begünstigt wird. Ein Freihalten der Krähle von Ansätzen ist besonders wichtig. Beim Austrag des vorgerösteten Gutes erfolgt gleichmäßige Anfeuchtung, so daß Staubexplosionen beim Entleeren der Transportapparate in die Vorratsbehälter (infolge Berührung übermäßig feuchten Materials mit noch glühendem) vermieden werden. Die dabei auftretenden sehr staubhaltigen Dämpfe dürfen nicht in den Arbeitsraum austreten; das Ablöschen hat daher in einem mit Abzugsrohren versehenen Anbau des Ofens zu erfolgen, entweder in den Transportwagen selbst oder in einer besonderen mechanischen Vorrichtung (Trommel, rotierender Teller od. dgl.).

Für die

Fertigröstung

benutzt man entweder die bereits oben erwähnten Sintertöpfe (auch „Konverter“ genannt) oder die diesen gegenüber viele Vorteile bietenden Dwight-

Lloyd-Apparate, welche daher auch jene fast überall verdrängt haben. Indessen werden die billigen Konverter auch heute noch in manchen, besonders kleineren, Werken benutzt, weshalb im folgenden näher auf sie eingegangen sei.

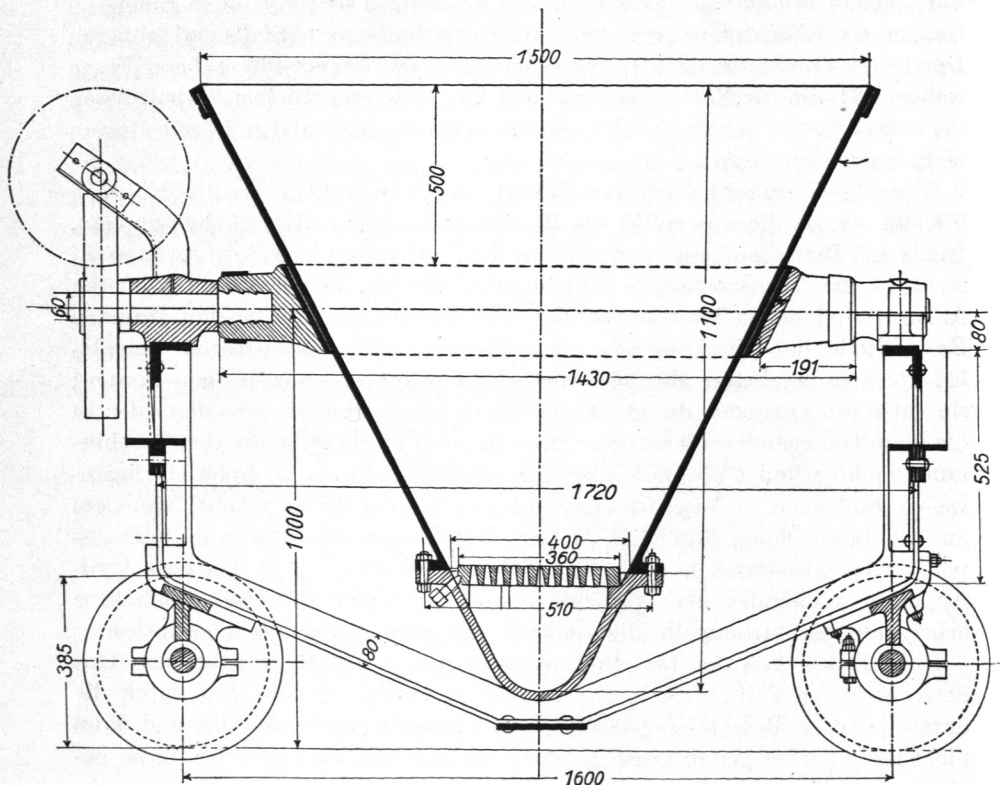


Fig. 22. Fahrbarer HH.-Sintertopf. — Nach Collins, Met. of Lead. — Maße in mm.

Die Sintertöpfe oder Konverter (Fig. 22, 23) besitzen entweder halbkugelige oder mehr oder weniger konische Gestalt (Durchmesser 1,0 bis 3,0 m) oder auch die Form flacher Kasten. Sie werden aus gewöhnlichem Grauguß hergestellt und besitzen zwei seitliche Drehzapfen, welche so angebracht sind, daß der vollständig gefüllte Topf leicht gedreht werden kann;

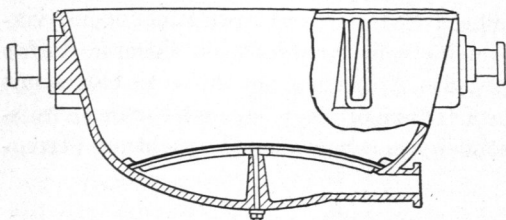


Fig. 23. Stationärer HH.-Sintertopf. — Nach Austin, Met. of common metals.
(Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. II.)

ihre Verbindungslinie liegt also nach dem Füllen nur wenig über dem Schwerpunkt. Fassungsvermögen sehr verschieden; es schwankt zwischen 1,5 und 12 t. Die kleinen sind meist auf einem Fahrgestell montiert, die großen stationär mehrere Meter über Hüttensohle oder (in größeren Anlagen) für den Transport

mittels Laufkranes eingerichtet; dies ist sehr zweckmäßig, da dann Kippen und Zerkleinern des fertigen Kuchens mit seiner unvermeidlichen Staubeentwicklung außerhalb des Arbeitsraumes erfolgen kann. Windzuführung am Boden in Richtung der Achse oder durch einen seitlich angegossenen Stutzen; die Verbindung mit der Windleitung soll möglichst dicht sein und erfolgt entweder (transportable Konverter) leicht lösbar mittels Metallschlauches oder Manschette mit Bajonettverschluß oder (stationäre Lagerung) durch einen der Drehzapfen mittels Stopfbüchse.

Eine originelle Art der Windzuführung wird von dem Federal Smelter der Am. Sm. and Refining Co. bei St. Louis berichtet. Hier passen die unten offenen Sinterköpfe mit guter Abdichtung in runde Öffnungen in der Decke eines Windkastens aus Eisenbeton, von denen sie mittels Kranes abgehoben werden können; die Einrichtung soll sich bei sehr Pb-reicher Beschickung gut bewähren (s. auch unten S. 66).

Die Regulierung der Windmenge muß auf alle Fälle unter gleichzeitiger Beobachtung der Pressung an einem Manometer von der Arbeitsbühne aus erfolgen können.

Der Siebboden ist flach oder etwas nach oben gewölbt, auch konische Siebe kommen bei kleinen Konvertern vor, um eine bessere Verteilung des Windes nach den Seiten zu ermöglichen; er besteht aus einem Stück oder mehreren, mit Nuten ineinandergreifenden Teilen. Der Durchmesser ist, abgesehen von der Größe des Konverters, sehr verschieden, doch bevorzugt man im allgemeinen große Siebe, um darunter einen Ausgleich der Windpressung auch nach den Rändern hin zu erzielen. Dasselbe erreicht man durch viele kleine Öffnungen, die sich jedoch andererseits leicht verstopfen. Lochweite: 9 bis 18 mm.

Die Siebe ruhen auf innen angegossenen Nocken und sind hier entweder mit Laschen befestigt, oder sie liegen lose auf und fallen dann zusammen mit dem Agglomerat heraus; dies ist dann zweckmäßig, wenn es sich um sehr bleireiches Röstgut handelt, das infolge Bleiausscheidung leicht am Sieb haften bleibt.

Man hat früher dem Konverter im Inneren oberhalb des Siebes eine treppenartige Oberfläche gegeben, um dadurch ebenfalls eine bessere Windverteilung zu erzielen; indessen sind derartige Einzelheiten ebenso wie die Form des Siebes von recht geringem Einfluß auf den Arbeitsgang. Hauptsache ist und bleibt eine gut vorbereitete Beschickung.

Oberhalb des Konverters befindet sich (s. Fig. 24) eine Haube zum Abführen der Röstgase, welche mittels Manschette heb- und senkbar an eine gut ziehende Saugleitung angeschlossen ist. Sie besitzt seitliche verschließbare Arbeitstüren zum Beschicken und Bearbeiten der Beschickung; der Zug innerhalb der Haube soll mindestens so stark sein, daß beim Öffnen einer Tür kein Gasaustritt erfolgt, so daß eine Belästigung der Arbeiter normaler Weise ausgeschlossen ist. Aus dem gleichen Grunde dürfen die Arbeitstüren auch nicht, wie dies fast stets der Fall ist, im konischen Teil der Haube, sondern sie müssen in einem unteren zylindrischen Teil angebracht sein.

Die Arbeitsweise ist sehr verschieden, je nachdem, ob es sich um ein gutartiges oder schwer zu verarbeitendes Material handelt, je nachdem, ob die Gase auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen oder nicht. Soll Schwefelsäure erzeugt werden, so ist natürlich jede Verdünnung durch Falschluff nach Möglichkeit zu vermeiden, desgleichen wird man die Beschickung so trocken wie möglich aufgeben. Man wirft dann auf das Sieb zunächst eine Schicht heißen Röst-

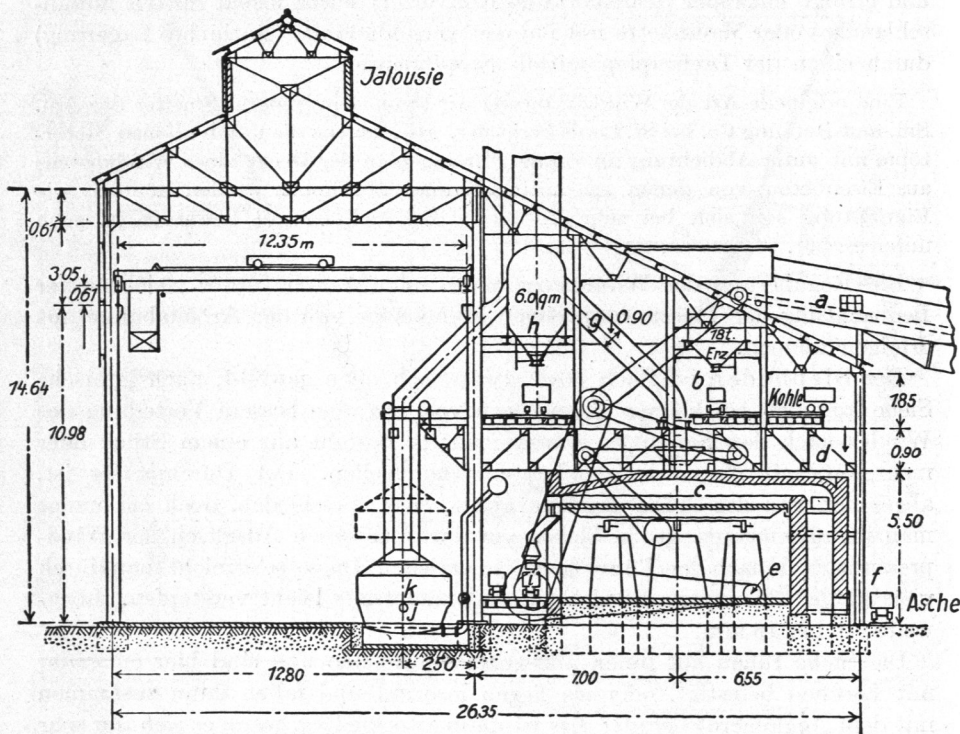


Fig. 24. HH-Sinteranlage mit Godfrey-Vorröstofen und transportablem Sintertopf. — Nach Hofman, Met. of Lead. — Erz und Kohle werden durch das 40 cm breite Transportband *a* angeliefert und in Behälter (*b*: Erzbehälter) entleert; von da gehen sie mittels Transportwagens in den Godfrey-Ofen *c* bzw. in die Kohlenrutsche *d*. *e*: Haupttransmissionswelle; *f*: Aschenwagen. Die Gase des Vorröstofens gelangen durch Kanal *g* in den Hauptkanal (Ballontyp) *h*. Das vorge-röstete Gut wird in Wagen *i* entleert, der es nach dem Sintertopf *j* weiterschafft. Die 13,5-t-Sintertöpfe (Dm. 2,65 m, Tiefe 1,35 m) stehen in einer Reihe in Gruben und werden durch einen 18 t-Laufkran nach Abheben der Haube *k* zu dem außerhalb des Gebäudes liegenden Kippplatz geschafft. — Maße in m.

gutes vom Vorröstofen und füllt darauf sofort den ganzen Konverter auf einmal mit abgelöschtem Material, setzt die Haube auf, verschmiert sie gut und beginnt zu blasen; natürlich kann dann während der Verblaseperiode nicht an der Beschickung gearbeitet werden; da die zuerst entweichenden Röstgase erfahrungsgemäß am SO_2 -reichsten sind (s. Fig. 25), so kann man auch hier in der Weise arbeiten, daß man nach einer bestimmten Zeit das Blasen unterbricht und die Abzugshaube nun mit einer zweiten Gasleitung verbindet, welche die Gase ins Freie entläßt; es besteht dann die Möglichkeit, wenigstens während der zweiten Blasperiode die Beschickung zu bearbeiten. Indessen ist es auch dann sehr schwer,

gutes Agglomerat zu erzielen, weil die mit Rücksicht auf die Schwefelsäurefabrikation verhältnismäßig große Trockenheit der Beschickung dies verhindert; auch läßt sich so ein gleichmäßiger Strom reicher Röstgase nur erzielen, wenn man mit einer ganzen Batterie von Sintertöpfen in zyklischer Folge arbeitet (Frankenscharrnhütte, Clausthal i. H.).

Gewöhnlich wird unter Verzicht auf Schwefelsäuregewinnung lagenweise beschickt, vor allem dann, wenn es sich um schwieriges Material handelt, und zwar entweder mit der Schaufel von Hand oder indem man jeweils nach dem Durchbrennen des Feuers aus einer seitlich an der Abzugshaube angebrachten Tasche eine größere Menge einlaufen läßt und dann glatt streicht. Alle mechanischen Vorrichtungen, welche eine gleichmäßige kontinuierliche Aufgabe bezweckten, haben sich nicht bewährt.



Fig. 25. SO₂-Gehalte der Röstgase während des Verblasens eines 1,5 t-Sintertopfes. — Nach W. Heyer.

Besondere Sorgfalt ist auf eine gute und gleichmäßige Mischung der Beschickungsbestandteile zu verwenden, falls es sich nicht um vorgeröstetes Gut handelt (z. B. Verwendung eines Rapsmischers). Ferner auf die Anfeuchtung, die ein Ballen des Materials in der Hand ohne Wasserabscheidung gestatten soll; sie erfolgt vorteilhaft in einer Schnecke oder Mischtrommel mit Wasserzulauf (ca. 6% H₂O).

Vor dem Anzünden wird das Sieb mit einer Schicht grober Kalksteine oder Schachtofenschlacken bedeckt, teils um seine Zerstörung durch ausgeseigertes PbS zu verhindern, teils um ausgesickerte geschmolzene Massen aufzufangen und zu vermeiden, daß sie vor dem Erstarren im Luftstrom das Sieb erreichen und dessen Löcher verstopfen. Zum Anzünden nimmt man nur noch dort glühendes Röstgut, wo die Töpfe mittels Krans an den Vorröstofen transportiert werden können, da solches leicht zu früh erkalte und die Zündung dann nicht oder ungleichmäßig erfolgt; sonst legt man am besten mit Abfallholz und Kohle oder Koks ein regelrechtes Feuer an, das jedoch vor Aufgabe der ersten Erzlage abgeflammt sein muß und nur noch glimmen darf.

Während des Brennens dürfen sich keine „Pfeifen“ bilden, d. h. der Wind muß überall gleichmäßig durchkommen, was man an der Verteilung der Glut erkennen kann. Entstehen tote Stellen, so ist mittels dünner, spitzer Eisen bis zum Feuer durchzustoßen; Pfeifen müssen mit Holzstangen, an deren Ende sich ein eiserner Stempel befindet, zugestopft oder, besser, mit frischem Material zugedeckt werden. Indessen ist jedes unnötige Arbeiten an dem Konverterinhalt zu vermeiden, da es die Agglomeratbildung stört.

Die Windpressung ist nur ganz allmählich zu steigern, so daß ein Herausblasen von Beschickung vermieden wird. Sie beträgt anfangs ca. 10 cm WS. und wird schließlich je nach der Höhe der Beschickung auf 30 bis 60 cm gesteigert. Die Windmenge richtet sich nach dem Konverterinhalt und der Blasedauer und soll ca. 10 % mehr betragen, als theoretisch zur Oxydation sämtlicher Bestandteile erforderlich ist; sie schwankt zwischen 28 und 55 cbm/Min. je Konverter. Röstdauer bei gut vorgeröstetem Material im allgemeinen kürzer als bei rohem; bei ersterem soll sie je nach der Größe des Konverters 4 bis 8 Stunden betragen, bei Roherz und weniger gut vorbereitetem oder sehr feinem Material kann sie bis zu 12 und 18 Stunden steigen.

Nach dem Füllen des Sintertopfes wird noch so lange geblasen, bis die SO_2 -Entwicklung beinahe aufhört; hierauf setzt man zur Vermeidung übermäßiger Staubentwicklung beim Kippen nach Abschalten der Windzuleitung so lange Wasser zu, bis es unten heraustropft. Wie schon erwähnt, findet das Kippen am besten außerhalb des Röstgebäudes auf einem besonderen Platze statt, dessen Sohle mit dicken Eisenplatten oder -schienen belegt ist; auch läßt man den Kuchen auf konische Gußeisenkegel fallen, damit er in mehrere Stücke zerfällt (besonders bei großen Konvertern üblich). Kleinere Kuchen werden auch wohl mittels Kranes einem großen Brecher zugeführt. In allen anderen Fällen erfolgt Zerkleinerung von Hand mit Brechstangen und Meißeln — eine schwere und wegen der PbO-Staubentwicklung gesundheitsschädliche Arbeit, bei welcher sich die Arbeiter mit Mundschützern vor Einatmen des Staubes bewahren müssen. Die Brocken werden mit Gabeln aufgeladen, der Durchfall geht zurück. Sie wandern am besten direkt in den Schachtofen, Zwischenlagerung ist zu vermeiden, da diese, abgesehen von den erwachsenden Kosten, stets früher oder später zum Zerfall des Agglomerates führt.

Das fertige Agglomerat soll möglichst wenig Feines („Rückfälle“) enthalten; kleine Konverter ergeben im allgemeinen wegen der relativ größeren Oberfläche des Kuchens mehr Rückfälle als große. Ihre normale Menge schwankt zwischen 8 und 12 % des Austrages; sie sind durchweg schlechter entschwefelt und werden daher prinzipiell, häufig mit etwas feinem Roherz (als Brennstoff) vermischt, als vorzügliches Auflockerungsmittel der neuen Beschickung zugesetzt. Gutes Agglomerat ist von matter, je nach dem Bleigehalt schwarzer oder grauer bis gelblicher Farbe, enthält keine glänzenden Partikeln von unverändertem PbS, ist fest und sehr porös. Der zugesetzte Kalkstein soll als solcher nicht mehr im Agglomerat zu erkennen sein, da er sonst noch S als Sulfat zurückhält, was zu CaS-Bildung im Schachtofen und, durch Aufnahme von Hydratwasser, zum raschen Zerfall des Agglomerates beim Lagern führt. Massiv geschmolzene Stellen mit PbS-Gehalt sind auf zu hohen Brennstoffgehalt oder zu niedrigen Schmelzpunkt zurückzuführen, abnorm hoher Entfall an Rückfällen auf dieselben Ursachen, wenn das Sieb verstopft war, oder auf zu geringen Gehalt an Brennstoff bzw. zu hohen Schmelzpunkt. Der

S-Gehalt soll 2 bis 3% insgesamt nicht übersteigen, bestes Agglomerat enthält nur 1 bis 1,2%.

Das Verfahren der Sinterröstung im Konverter besitzt verschiedene Nachteile; Diskontinuierlicher Prozeß, viele und ungesunde Handarbeit, vor allem bei Zerkleinerung des Agglomerates, die Möglichkeit des Austretens von SO_2 und giftiges PbO bzw. PbSO_4 enthaltenden Dämpfen, zumal bei Zugstörungen. Diese Nachteile werden durch den

Dwight-Lloyd-Apparat

(kurz DL.-Apparat genannt) vermieden, bei welchem die Luft durch das Röstgut hindurchgesaugt wird, ein Austreten von Gasen daher ausgeschlossen ist; ferner arbeitet er kontinuierlich und erzeugt flache Agglomeratkuchen, die bequem zerkleinert werden können. Schließlich ist es leichter, zumal bei der neuerdings herausgebrachten Konstruktion des Tischapparates mit absteigender Gasabführung, die SO_2 -reichen Gase der ersten Röstperiode getrennt von den armen abzuführen und auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Dagegen sind seine Anschaffungskosten außerordentlich hoch, so daß er nur für größere Betriebe in Betracht kommt. Außerdem ist zwar das Agglomerat etwas poröser, dafür aber die Entschwefelung (abgesehen von der oben S. 56 erwähnten doppelten Röstung) durchschnittlich etwas schlechter als im Konverter, und es ist, vor allem bei stark wechselnder Beschickung, schwieriger, damit ein gutes Agglomerat zu erzeugen. Hinzu kommt der nicht unerhebliche Verschleiß an Rosten. Für sehr schwer schmelzbares oder sehr brennstoffarmes Material, ferner für kleine Betriebe und solche mit stark schwankender Alimentierung sind daher auch heute noch Sintertöpfe vorzuziehen.

Die Menge des verdampften Bleies wird für beide Röstmethoden von Schiffner mit 2 bis 5% des Vorlaufes¹⁾, die des Flugstaubes mit 3 bis 6% angegeben.

Vergleichende Zusammenstellung über die Leistung einer amerikanischen Anlage mit

	a) Sinter- töpfen	b) Dwight-Lloyd- Apparaten ²⁾
Monatlicher Durchsatz t	5900	9000
Belegschaft in 8-Stunden-Schicht	32	8
Durchsatz je Arbeiter und Tag	2,1	13,4
Kosten je t (Durchschnitt von 1 Jahr vor dem Kriege) Mk.	6,47	2,10
Anlagekosten für 1 t Tagesleistung . . RM.	1260,—	613,—

Über Bau und Betrieb der Dwight-Lloyd-Apparate wurde bereits in Bd. I, S. 209ff. alles Wesentliche gesagt. Fig. 26 zeigt die Ansicht eines Tischapparates³⁾ modernster Ausführung (vgl. auch Fig. 103, S. 319).

¹⁾ Siehe Anmerkung 1 auf S. 55.

²⁾ Nach Liddell, Handbook of non ferrous Metallurgy; die Zahlen scheinen für die Sintertöpfe übertrieben ungünstig zu sein.

³⁾ Nach v. Schlippenbach.

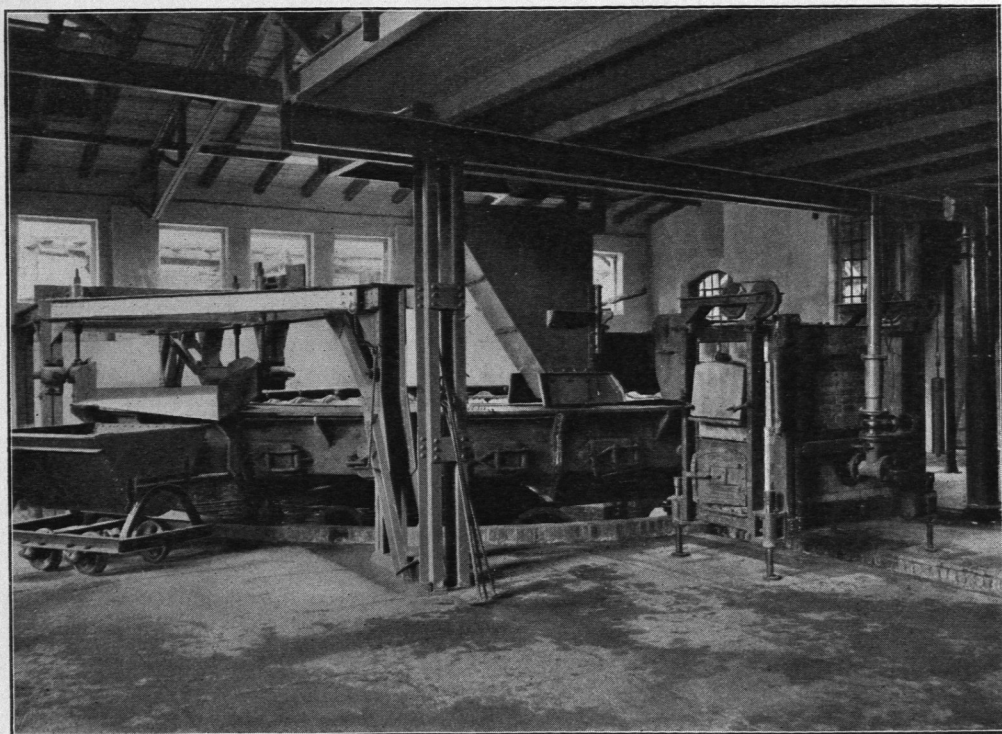


Fig. 26. Dwight-Lloyd-v. Schlippenbach-Apparat (Erb.: Lurgi, Ges. f. Chemie u. Hüttenwesen, Frankfurt a. M.). — Die Abbildung läßt rechts den Zündofen für Koks, in der Mitte den Aufgabetrichter und links den Austragspflug erkennen.

Leistungen von Tischmaschinen¹⁾.

	kleine Bauart	große Bauart
Durchmesser außen m	6,04	9,64
Durchmesser innen m	4,00	7,00
Herdbreite m	0,75	1,00
Anzahl der Kammern	24	30
Davon mit Saugwirkung	16	22
Nutzbare Herdfläche qm	7,5	18,4
Umdrehungszeit Min. ca.	90	110
Exhaustorhöchstleistung cbm/Min.	300	500
Höchster Unterdruck mm WS.	500	600
Kraftbedarf des Apparates PS	2,7	3 bis 4
Kraftbedarf des Exhaustors PS	55	bis 110
Durchsatz an Bleierz t	20 bis 35	60 bis 70
Durchsatz an Räumaschen t	28 „ 30	60 „ 80
Abröstung von 8 bis 10% S auf Prozent	2 „ 2,5	2 „ 2,5
Menge der Rückfälle in Prozent des Agglomerates	bis 5 (?)	bis 5 (?)
Brennstoffverbrauch (Zündofen) Koks, Prozent		
des Vorlaufs ca.	0,8 (?)	0,6 (?)
Bedienung einschl. Abtransport Mann je Schicht	2 bis 3	3

¹⁾ Nach Schiffner in Köglers Tb. f. Berg- u. Hüttenleute.

Beispiele: 1. Bandapparat der Ohio & Colorado Sm. & Rfg. Co. zu Salida, Colorado: Länge der wirksamen Rostfläche 9 m, Breite 0,76 m; Durchsatz bei 100 mm Höhe der (rohen) Erzschiicht 50 t/24 Std.; Abröstung von 17 % auf 4 % S. Unterdruck 26 cm WS.; Geschwindigkeit 203 mm/Min.; Kraftbedarf der Maschine 3 PS; Bedienung je Schicht 2 Mann.

2. Zu Port Pirie, N.-S.-Wales (Broken Hill Prop. Co.), stehen folgende Erzsorzen zur Verfügung:

	1.	2.	3.
Pb	63,0	57,0	20,0 %
Zn	7,0	11,0	4,5 %
S	14,5	18,0	—
FeO + MnO	6,0	5,5	15,0 %
CaO	1,5	1,5	2,0 %
Al ₂ O ₃	1,5	1,0	8,0 %
SiO ₂	5,0	3,5	40,0 %

Die frühere Beschickung bestand aus

Erz 1	49,0 %	} zusammen 79,5 %
Erz 2	18,5 %	
Erz 3	12,0 %	
Kalkstein	6,0 %	} zusammen 20,5 %
Eisenerz	14,5 %	

Bleigehalt der Beschickung: 43,8 %.

Später wurde folgende Mischung mit vorzüglichem Erfolg angewandt:

Erz 1	47,0 %	} zusammen 74,5 %
Erz 2	27,5 %	
Sand	2,0 %	} zusammen 25,5 %
Kalkstein	7,0 %	
Eisenerz	4,0 %	
Granulierte Schlacke . . .	12,5 %	

Bleigehalt der Beschickung: 45,3 %; trotz der Zumischung einer verhältnismäßig großen Menge von Schlacke ist also der Bleigehalt gestiegen; außerdem ist der neue Satz wesentlich billiger (17,4 % des Erzes an bezahlten Zuschlägen gegenüber 25,8 %). Vorröstung erfolgt im Dwight-Lloyd-Apparat, Agglomerieren teils in demselben Apparat, teils im Sintertopf; Entschwefelung auf 2,7 bis 2,8 % S; das Agglomerat wird ohne Zuschläge verschmolzen und liefert eine Schlacke mit 24,2 % SiO₂, 25,6 % FeO, 5,3 % MnO, 11,0 % CaO, 1,0 % Pb, 15 bis 16 g/t Ag.

3. Die Bleihütte der Am. Sm. and Rfg. Co. zu Durango, Colorado, verarbeitet täglich etwa 200 t Konzentrate, deren zinkreichste Sorten zunächst in 10 Godfrey-Öfen von 20 bis 35 % S auf 12 % S abgeröstet werden. Bei der ersten Stufe der Doppeleröstung auf einem Dwight-Lloyd-Apparat von 115 t Durchsatz werden 65 % dieses Röstgutes mit 13 % Rohkonzentrat und 22 % Rückfällen der Fertigröstung gemischt und auf 7 % S abgeröstet. Fertigröstung auf zwei gleichen Apparaten: 30 % gebrochenes Agglomerat der ersten Stufe, 40 % Godfrey-Röstgut, 10 % Flugstaub, 10 % Rohkonzentrat, 10 % granulierte Schachtofenschlacke. Fertiges Agglomerat mit 3,5 bis 4 % S.

4. Die Bleihütte zu Trail, British-Columbia (Cons. Mining and Smelting Co.) verarbeitet zu 90 % Bleikonzentrate, daneben auf 6 mm gemahlene Stück-erze; Erze z. T. in Wedge-Öfen vorbehandelt, Röstgut mit Laugerückständen der Zinkhütte auf drei Dwight-Lloyd-Apparaten von 14 auf 9 % S vorgeröstet; Agglomerat zerkleinert und auf drei weiteren Apparaten auf 1 bis 2 % S fertig geröstet.

5. Federal-Bleihütte der Am. Sm. and Refg. Co. bei St. Louis. Schlammmerze, Flugstaub, Hammerschlag und gemahlener Bleistein gelangen mittels Transportbändern zugleich mit den Rückfällen in eine Misch- und Anfeuchttrommel, darauf zum Vorrösten auf den Dwight-Lloyd-Bandapparat ($1,07 \times 6,70$ m); Ölheizung; Schichtstärke 10 cm; Fortbewegungsgeschwindigkeit 45 bis 75 (im Durchschnitt 56) cm/Min.; Durchsatz 180 t/Tag. Entschwefelung von 14 auf 9 % S. Austrag kein festes Agglomerat, nur oberflächlich geröstete Granalien, wird stark angefeuchtet und in 14 HH.-Sintertöpfen (s. S. 59) ohne weiteren Zuschlag fertig geröstet. Windpressung 26 cm WS., Windmenge insgesamt 450 cbm/Min., Chargendauer 8 Stunden. Das fertige Agglomerat enthält 50 % Pb, 3 % S, 18 % FeO, 5 % CaO, 7 % Unlösliches; es wird auf einem besonderen Platz ausgekippt; die Brocken gelangen in einen Brecher, der sie auf max 15 cm bricht.

2. Die Schmelzarbeit.

Das Verschmelzen des Röstgutes geschieht, da es sich in erster Linie um einen Reduktionsprozeß handelt, in unserem besten Reduktionsapparat, dem Schachtofen¹⁾. Dabei besteht die Kunst des Hüttenmannes darin, mit einem Minimum an Brennstoff, Zuschlägen und mechanischem Energieaufwand ein Maximum an Blei und anderen wertvollen Metallen, in erster Linie also Gold und Silber, in Form von Werkblei zu gewinnen und die Gangart in Gestalt einer Schlacke abzuscheiden, welche so wenig wie möglich wertvolle Metalle enthält.

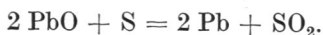
Verhalten der einzelnen Bestandteile des Röstgutes im Schachtofen.

Das Röstgut enthält das Blei als Oxyd, Sulfat, Silikat, evtl. Ferrit und unverändertes Sulfid, ferner Zn, Fe, Cu als Oxyde, Sulfate, Sulfide oder Silikate, As und Sb als Pentoxyde, Arseniate und Antimoniate, Ag und Au als Metalle oder (Ag) als Sulfat bzw. Sulfid; SiO_2 gebunden als Silikat oder frei, Al_2O_3 meist als Silikat und CaO als Silikat oder Sulfat. Als Reduktionsmittel kommt in erster Linie CO, daneben in geringerem Maße fester Kohlenstoff in Betracht; dies ist, solange Schmelzen nicht eintritt, ohne weiteres verständlich, da eine Reaktion zwischen der grobstückigen Beschickung und dem grobstückigen Koks nur an den wenigen Berührungspunkten möglich ist. Soweit es sich um umkehrbare Reaktionen mit Gasentwicklung im Schachtofen handelt, verlaufen solche infolge des raschen Abtransportes der gasförmigen Reaktionsprodukte und der dadurch bedingten ständigen Gleichgewichtsstörung in der Hauptsache in der der Temperatur entsprechenden Richtung vollständig bis zu Ende. Die Temperatur nimmt während des Hinabgehens der Beschickung von nahe an 100° an der Gicht bis zu ca. 1600° vor den Düsen zu; die Atmosphäre enthält bereits nahe über den Düsen keinen freien Sauerstoff mehr und erst oberhalb der Zone, in der CO_2 neben C nicht mehr existenzfähig ist (1000° und darüber), rasch zunehmende Mengen an CO_2 .

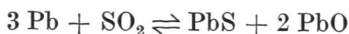
PbO. Wird durch CO bereits von 160 bis 185° ab, also in verhältnismäßig hohen Schichten, zu met. Blei reduziert, und zwar um so stärker, je feiner verteilt es ist bzw. je größer seine Berührungsfläche mit den Ofengasen ist

¹⁾ Die häufig angewendete Bezeichnung „Hochofen“ gilt nur für die Eisenschachtofen; der Begriff „Schachtofen“ ist dem Begriff „Hochofen“ übergeordnet.

(günstiges Verhalten des Agglomerates, und zwar verhält sich das vom Dwight-Lloyd-Apparat infolge seiner poröseren Beschaffenheit noch günstiger als das vom Sintertopf). Eine Reduktion durch festen C kommt wohl nur für geschmolzene Glätte (und für Bleisilikat oder -ferrit bzw. nach deren Zerlegung in tieferen Regionen) in Betracht. Da die Reaktion mit PbS erst bei wesentlich höheren Temperaturen erfolgt als die Reduktion, so spielt sie hier wohl kaum eine Rolle. Bei Anwesenheit von Pyrit wirkt der abdestillierte Schwefel nach der Gleichung:



Soweit Sulfate in tieferen Schichten zerlegt werden, kann mit unreduziertem SO_3 Sulfatbildung erfolgen, indessen ist die Wahrscheinlichkeit gering, da SO_3 vorher wohl quantitativ durch Reduktion und Dissoziation in SO_2 übergegangen sein dürfte; solches kann bei niedriger Temperatur auf fein verteiltes met. Blei nach der Gleichung

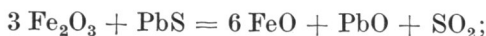


einwirken (Schädlichkeit eines Sulfatgehaltes im Röstgut!).

Bleisilikate. Ihre Reduktion erfolgt vollständig nur in Anwesenheit von Basen, welche PbO zu verdrängen vermögen; indessen ist an solchen meist kein Mangel; wahrscheinlich gelangen die Bleisilikate, wenn sie auch schon bei niedrigeren Temperaturen schmelzen, unzersetzt bis in die Schmelz- oder Schlackenbildungszone des Ofens, wo dann die Reduktion des hier frei werdenden PbO weniger durch CO als durch festen C erfolgt. Auch met. Eisen vermag sie, soweit solches überhaupt vorhanden, zu zerlegen.

PbSO₄. Reagiert von 600° ab sowohl mit CO unter Bildung von PbS, als auch von 550° ab mit met. Pb unter Bildung von PbO und SO_2 ; mit PbS bildet es zwar von derselben Temperatur ab Pb und SO_2 , doch ergeben diese in kälteren Schichten wieder PbS, d. h. auch der als Sulfat in den Ofen gelangende Schwefel (dasselbe gilt bis zu einem gewissen Grade von allen Sulfaten) findet sich zum größten Teil im Stein wieder. Soweit PbSO₄ in heißere Ofenregionen gelangt, findet von 720° ab Zerlegung durch SiO_2 statt unter Freiwerden von SO_3 , das entweder in kälteren Schichten wieder Sulfate bildet oder reduziert bzw. dissoziiert als SO_2 zu Sulfidbildung führt. Ferner besteht die Möglichkeit der Reaktion mit CaO (das jedoch erst bei ca. 910° durch Dissoziation von CaCO_3 entsteht) unter Bildung von CaSO_4 und PbO; und schließlich erfolgt bei ca. 1000° Dissoziation zu PbO und SO_3 .

PbS. Gibt seinen Schwefel an Cu und Fe ab, welche einen Stein bilden; auch mit dampfförmig aufsteigendem met. Zink reagiert es unter Bildung von met. Pb und ZnS, welches sich zusammen mit ZnO als zinkischer Ansatz oder „Ofengalmei“ an den Schachtwänden ansetzt. Fe_2O_3 wird zu FeO reduziert:



weitere in Betracht kommende Reaktionen sind die mit PbSO₄ sowie die S. 40 erwähnte mit CaO in Gegenwart von CO, welche zur Bindung des S als CaS

führt. Ein Teil endlich sublimiert unverändert und setzt sich zusammen mit ZnS (und ZnO) an den Ofenwänden ab, soweit es nicht in den Flugstaub geht. Die Schlacke besitzt ein gewisses Lösungsvermögen für PbS . Auch wenn tatsächlich Stein fällt, so treten doch in ihn nur geringe Mengen von unverändertem PbS ein.

Kupfer wird, soweit es nicht bereits an S gebunden, schon in den oberen Schichten reduziert und entzieht dann allen anderen Schwefelverbindungen den S unter Bildung von Cu_2S , als welches es in den Stein eintritt. Nur bei sehr Fe-reicher Beschickung bindet ein Teil des Fe vor dem Cu den S, so daß dann das Werkblei unter Umständen kupferreich wird. Bei Abwesenheit von S geht es, soweit es nicht verschlackt wird, ebenfalls ins Blei, dessen Schmelzpunkt stark erhöhend und leicht zu Störungen im Tiegel führend, wenn nicht rechtzeitig der Kokssatz erhöht wird.

Edelmetalle gehen in der Hauptsache ins Blei, Ag (wohl als Ag_2S) außerdem zum Teil in den Stein, außerdem, vor allem aber das Pt und Au, in die Speise; auch die Schlacke enthält stets gewisse Mengen Ag (s. Beispiel über Verteilung der Metalle, S. 70).

ZnO. Geht in der Hauptsache in die Schlacke, und zwar kann diese um so mehr davon aufnehmen, je eisenreicher sie ist; in eisenreicher Schlacke ist es daher auch bis zu recht erheblichen Mengen (man kennt brauchbare Schlacken mit bis zu 30 % ZnO !) relativ unschädlich. Indessen erhöht es, wenn in nennenswerter Menge vorhanden, stets den Schmelzpunkt, bewirkt also eine Erhöhung des Eisenzuschlages und des Kokssatzes; außerdem macht ZnO die durch den Fe-Gehalt bereits schwere Schlacke noch schwerer, so daß schließlich eine glatte Trennung vom Stein kaum möglich, eine solche vom Werkblei stark erschwert ist. Beim Verschmelzen zinkreicher Beschickung muß man daher stets mit hohem Pb-Gehalt der Schlacke rechnen. Gefährlich wird ZnO bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen von CaO , MgO und Al_2O_3 (in dieser Reihenfolge in steigendem Maße), da CaO und MgO das ZnO aus seinem Silikat zu verdrängen vermögen, umgekehrt ZnO das Al_2O_3 ; der Erfolg ist, soweit nicht ZnO reduziert wird, eine dickflüssige Schlacke. Auch As wirkt in diesem Zusammenhang schädlich, da es viel Fe als Arsenid bindet, das sonst das Lösungsvermögen der Schlacke für ZnO erhöhen würde.

Ein Teil des ZnO wird reduziert, das Zn verdampft und wird in den kälteren Teilen des Schachtes durch Wasserdampf und CO_2 wieder oxydiert, durch PbS und SO_2 geschwefelt, so daß, will man nicht mit heller Gicht arbeiten, starke zinkische Ansätze („Ofengalmei“) entstehen, die zu vorzeitigem Ausblasen des Ofens zwingen können.

ZnSO_4 . Wird in der Hauptsache zu Zn reduziert, soweit nicht Dissoziation oder Zerlegung durch CaO oder SiO_2 erfolgt.

ZnS. Ist neben As entschieden der unangenehmste Bestandteil des Röstgutes. Infolge seines hohen Schmelzpunktes vermag es allein keinen flüssigen Stein zu bilden, setzt sich daher leicht im Tiegel fest und bildet hier schwer

zu beseitigende Ansätze. Soweit es von der Schlacke aufgenommen wird, macht es diese zähe und reich. Auch erhöht es schon in geringer Menge den Schmelzpunkt des Steines und verhindert dadurch dessen glatte Trennung von Schlacke und Blei, macht eine Steigerung des Kokssatzes erforderlich.

Arseniate. Sie sind ebenfalls sehr schädlich, zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zn (s. oben). Mit Ni, Co, Cu und Fe bildet das reduzierte As zum Teil sehr schwer schmelzbare Arsenide („Speisen“), die vor allem ein Arbeiten mit dem automatischen Stich (s. S. 96) unmöglich machen können, zu Ansätzen im Tiegel führen. Bei sehr hohem As-Gehalt empfiehlt sich ein Zuschlag von Roherz, um Bildung von flüchtigem As_2S_3 zu veranlassen, so daß ein Teil des As durch die Gicht entweichen kann.

Die Hauptmenge des reduzierten As geht in das Blei und erhöht dessen Raffinationskosten; ein Teil verdampft als As bzw. As_2O_3 und findet sich dann im Flugstaub wieder, in dem es sich unter Umständen bei fortgesetzter Repetition schließlich so stark anreichert, daß dieser an Arsenhütten verkauft werden kann.

Antimoniate. Sie verhalten sich ähnlich den As-Verbindungen, sind indessen lange nicht so schädlich. Die Hauptmenge des reduzierten Sb geht ebenfalls in das Werkblei und kann aus diesem gewonnen werden. Daneben wird ein Teil als Sb_2O_3 verflüchtigt, ein verhältnismäßig großer Teil geht in die Schlacke. Bei Anwesenheit von Ni, Co und Fe vermag es ebenfalls Speise zu bilden.

Zinn-Verbindungen. Auch das Sn wandert in weitgehendem Maße in das Blei, ein recht erheblicher Teil wird von Schlacke und Stein aufgenommen, Verdampfung findet nur in untergeordnetem Maße statt. Auch als Speisebildner vermag es infolge seines Vereinigungsbestrebens mit Fe aufzutreten. Wegen seines hohen Wertes spielt seine Gewinnung aus dem Werkblei eine wichtige Rolle.

Auf keinen Fall ist es zweckmäßig, den Antimon- und Zinninhalt der Erze besonders zu bezahlen; höchstens kann nach Abzug eines größeren Prozentsatzes zur Deckung der Verluste Bezahlung zum Bleipreise eintreten.

Molybdän (ursprünglich meist als Wulfenit, PbMoO_4 , daneben auch als Molybdänglanz, MoS_2 , vorliegend) geht fast restlos in die Schlacke. Will man es vorher vom Pb trennen, so kann dies durch dessen chlorierende Verflüchtigung (bei mindestens 850°) oder durch Lösen in einer sauren konz. CaCl_2 -Lösung erfolgen (Diss. Spira, Clausthal 1926).

Über die Verteilung der verschiedenen Metalle auf die Schachtofenprodukte gibt folgende, den Durchschnitt eines Jahres darstellende Aufstellung ein Beispiel, wobei die Verdampfungsverluste bzw. die in den Flugstaub gegangenen Mengen unberücksichtigt geblieben sind; der Bleigehalt der Beschickung betrug im Durchschnitt 25 %.

**Beispiel für die Verteilung der Metalle (einschließlich des As)
auf die Schachtofenprodukte.**

a) Zusammensetzung.

	Ag	Au	Cu	Pb	Sb	As	Sn	Anteil am Austrag
	g/t	g/t	%	%	%	%	%	%
Werkblei	6535	63	0,6	91,2	4,8	1,2	1,1	25,4
Stein	2281	11	18,0	19,4	0,7	0,2	0,3	1,3
Speise	3481	70	15,2	15,8	14,4	9,9	6,4	0,8
Schlacke	20	Sp.	0,2	0,9	0,3	Ø	0,1	72,5

b) Prozentuale Verteilung.

Werkblei.	95,9	95,9	23,5	95,9	78,3	79,4	68,8
Stein	1,7	0,9	34,9	1,1	0,6	0,7	0,9
Speise	1,6	3,2	18,1	0,5	7,1	19,9	12,5
Schlacke	0,8	Sp.	23,5	2,5	14,0	Ø	17,8

Bestandteile der Gangart und der Zuschläge (s. auch das später S. 83 ff. über die Schlacke Gesagte).

Eisen. Seine Reduktion soll nur bis zum FeO , nicht aber bis zum Metall erfolgen; letzteres kann eintreten bei zu geringem SiO_2 -Gehalt der Beschickung, so daß vollständige Verschlackung zu Silikat nicht erfolgt; bei zu hoher Temperatur bzw. zu hohem Kokssatz, d. h. bei zu starker Reduktionswirkung des Ofens; bei gleichzeitig hohem CaO -Gehalt der Beschickung, da dieses FeO aus der Verbindung mit SiO_2 zu verdrängen vermag. Manchmal wirken mehrere dieser Gründe zusammen; so ist man bei hohem CaO -Gehalt der Beschickung auch gezwungen, den Kokssatz und damit die reduzierende Wirkung des Ofens zu erhöhen.

Soweit das ausgeschiedene Eisenmetall nicht geschwefelt wird, geht es in die Speise oder wird vom Stein gelöst, die Menge dieser beiden Produkte erhöhend; reicht deren Menge zu vollständiger Lösung nicht aus, so scheidet es sich über dem Blei als solches aus; da es sich in diesem auch in geschmolzenem Zustande nicht löst, ist die gefürchtete Sauenbildung, d. h. ein Ansetzen in festem Zustande am Grunde des Tiegels, nur noch dort möglich, wo der Tiegel von Zeit zu Zeit abgestochen wird; wo, wie heute fast allgemein, mit automatischem Stich, also mit ständig gefülltem Tiegel, gearbeitet wird, geht es mit den geschmolzenen Produkten ab oder bildet bei ungenügender Temperatur einen festen „Deckel“ über dem Tiegel.

FeO bildet in der Hauptsache $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; es macht die Schlacke dünnflüssig, aber auch schwer und erhöht ihr Lösungsvermögen für Sulfide; bei gleichzeitigem Steinfall ist daher im Interesse einer guten Trennung seine Menge in der Schlacke niedrig zu halten; bei Ausscheidung von viel met. Fe kann ein Teil des Cu aus dem Stein in das Blei gedrängt werden und zu Ansätzen im Tiegel führen; dagegen gestattet ein hoher Fe-Gehalt der Schlacke, mit niedrigem Kokssatz zu arbeiten. Wie bereits erwähnt, ist ein hoher Fe-Gehalt der Schlacke bei gleichzeitig hohem ZnO -Gehalt erstes Erfordernis.

Fe_2O_3 bildet selbst keine Silikate, wird jedoch bis zu einem gewissen Grade von der Schlacke gelöst und macht sie dann dickflüssig. Mit Basen bildet es meist recht schwer schmelzbare Ferrite. Indessen wird es, wie Fe_3O_4 , in

einem normal arbeitenden Ofen zu FeO reduziert und tritt daher nur bei Störungen im Ofengang auf, diese noch vermehrend.

Calcium. Der Kalkinhalt des Röstgutes liegt als Silikat oder Sulfat vor, während man ihn als Zuschlag in Form von Karbonat aufgibt.

CaSO_4 wird von ca. 500° ab zu CaS reduziert, welches zum Teil in den Stein geht, zum Teil aber auch von der Schlacke aufgenommen wird, welche bei höherem Gehalt an dieser Verbindung [infolge der Reaktion mit Wasser zu löslichem $\text{Ca}(\text{SH})_2$] an der Luft zerfällt und die Schlacke als Wegebaumaterial usw. unbrauchbar macht. Die Dissoziationstemperatur des CaSO_4 liegt bei 1375° (Beginn bei 800°); mit SiO_2 findet Verschlackung statt unter Freiwerden von SO_3 bzw. (in reduzierender Atmosphäre) SO_2 .

CaCO_3 dissoziiert bei 905 bis 910° zu CaO und CO_2 , das in Berührung mit glühendem C zu CO reduziert wird. Beide Reaktionen erhöhen den Koksverbrauch.

CaO vereinigt sich schon von 740° ab mit SiO_2 , doch ist die Reaktion erst bei 1100° von praktischer Bedeutung; dabei entsteht wahrscheinlich in der Hauptsache das Bisilikat, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ¹⁾. Dieses ist (wie $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) einer der wichtigsten Bestandteile der Schlacke; es erhöht deren Schmelzpunkt, macht aber die Schlacke leicht und vermindert ihr Lösungsvermögen für Schwermetallsulfide. Als sehr starke Base verdrängt es ferner die meisten anderen Basen (wahrscheinlich bis zur restlosen Bildung von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), so vor allem PbO, Al_2O_3 , FeO und ZnO mit den bereits (FeO und ZnO) geschilderten Folgen. Die Verdrängung des PbO und Herabsetzung der Aufnahmefähigkeit für PbS hat die günstige Wirkung, daß kalkreiche Schlacken sehr bleiarm sind; aus diesem Grunde geht man mit dem Kalkgehalt möglichst an die obere Grenze (16 bis 20%), soweit dies der ZnO- und MgO-Gehalt zuläßt und der Koksverbrauch die wirtschaftliche Grenze nicht übersteigt. Neben Silikaten entstehen bei mangelnder Kieselsäure mit Fe_2O_3 schon von 600° ab Ferrite, die jedoch eine untergeordnete Rolle spielen.

Magnesium. Seine Verbindungen spielen fast dieselbe Rolle wie die des Calciums, mit dem Unterschied, daß MgO die Schlacke weit strengflüssiger macht; man muß sich daher im allgemeinen vor ihm in acht nehmen, wenn es auch etwas besser ist als sein Ruf. Jedenfalls ist darauf zu achten, daß bei hohem MgO-Gehalt in der Beschickung der Gehalt an Al_2O_3 , CaO und ZnO unverhältnismäßig viel niedriger sein muß als in einer normalen Schlacke.

Aluminium. Es tritt nur in der Verbindung Al_2O_3 auf, welche sich starken Säuren gegenüber als schwache Base, starken Basen gegenüber als schwache Säure verhält. Die Folge ist, daß es aus seinen Verbindungen mit Basen, z. B. CaO, durch SiO_2 (und Fe_2O_3) verdrängt und in Freiheit gesetzt werden kann; dasselbe tritt ein, wenn seine Silikate mit stärkeren Basen, z. B. CaO, FeO und ZnO, in Berührung kommen, soweit nicht Al_2O_3 -Doppelsilikate entstehen. Da die Silikate, wie es den Anschein hat, ein gewisses Lösungsvermögen für

¹⁾ Das Singulosilikat, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, zerfällt an der Luft beim Erkalten rasch zu feinem Pulver.

Al_2O_3 besitzen, so ist der Schaden im allgemeinen nicht groß, und es tritt nur dann eine Versteifung der Schlacke ein, wenn Tonerde im Übermaß (über 10 bis 12%) vorhanden ist oder wenn außerdem noch MgO in größerer Menge vorliegt oder ZnO verdrängt wurde¹⁾. Jedenfalls kann man im allgemeinen bei Berechnung der Silizierungsstufe einer Schlacke die Tonerde unberücksichtigt lassen.

Al_2O_3 soll außerdem das Lösungsvermögen der Schlacke für CaS erhöhen, das für MgS herabsetzen.

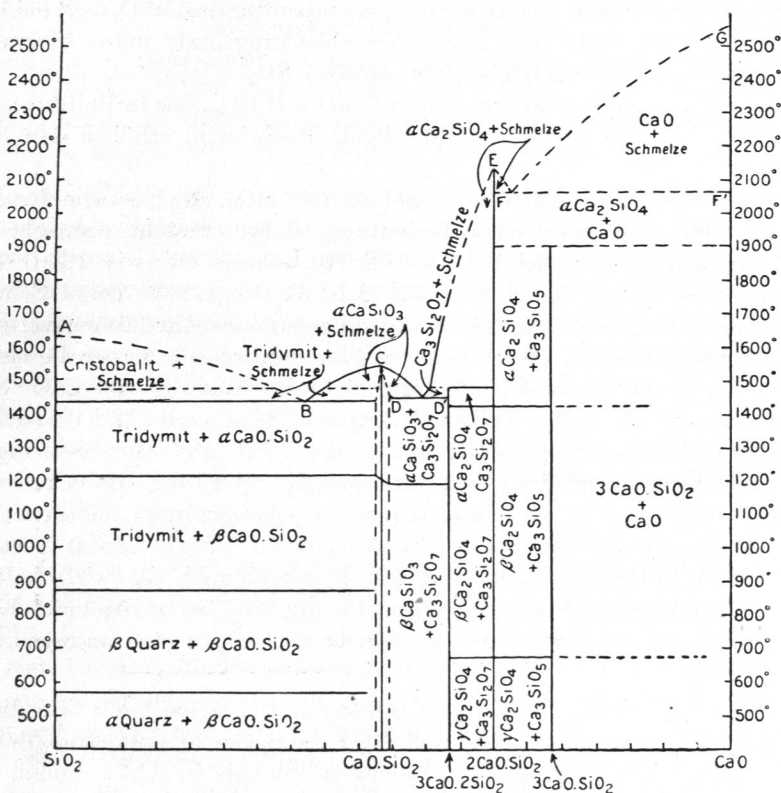


Fig. 27. Zustandsschaubild des Systems CaO-SiO_2 . —
Nach Shepherd & Rankin, Z. anorgan. Chem. Bd. 92 (1915).

Kieselsäure, SiO_2 . Weitaus der wichtigste Bestandteil der Schlacke, da ohne sie eine gute, dünnflüssige und arme Schlacke kaum denkbar ist. Sie hat das Bestreben, schon bei relativ niedriger Temperatur mit Basen Silikate zu bilden, von denen in erster Linie die Kalkeisensilikate in Betracht kommen, deren Eutektika zum Teil recht niedrige Schmelzpunkte besitzen. Näheres über die Konstitution der Schlacken siehe später unter „Schlacke“. Bemerkenswert ist, daß die Bildungstemperaturen der Silikate auch bezüglich

¹⁾ Offenbar beeinträchtigt dieses die Aufnahmefähigkeit der Schlacke für Al_2O_3 (und umgekehrt).

ihrer relativen Höhe oft recht erheblich von den Schmelztemperaturen abweichen; so sind die der schwerer schmelzbaren Verbindungen oft niedriger als die solcher von niedrigerem Schmelzpunkt. Leider liegt über diese interessanten Fragen noch recht wenig einwandfreies Material vor.

SiO_2 ist bei hoher Temperatur die stärkste der uns zur Verfügung stehenden Säuren und zerlegt daher auch andere Säureverbindungen, wie Sulfate und Ferrite, soweit nicht bereits Dissoziation eingetreten ist, unter Bildung der entsprechenden Silikate und Freimachen des Säurerestes. Die Schmelzdiagramme der Systeme $\text{SiO}_2\text{—CaO}$ und $\text{SiO}_2\text{—FeO}$ s. Fig. 27 und 28.

Von den übrigen in Betracht kommenden Beschickungsbestandteilen spielt das MnO meist eine sehr untergeordnete Rolle; für diese Base gilt fast wörtlich das über FeO Gesagte, die MnO -Silikate sind noch dünnflüssiger als die des FeO , doch liefern sie mit CaO—FeO -Silikaten Eutektika mit höherem Schmelzpunkt als diese. **Mangan** besitzt nicht nur eine größere Neigung zur Sulfidbildung als Fe , sondern übertrifft in dieser Beziehung auch Cu und geht daher in erster Linie in den Stein.

Auch der **Baryt**, BaSO_4 , ist von geringerer Bedeutung; doch gibt es einige komplexe Bleierzvorkommen, z. B. im Harz, in denen er reichlich vorkommt. Bei der naßmechanischen Aufbereitung geht er in erster Linie mit dem Zink, bei dessen Metallurgie er deshalb eine wichtigere Rolle spielt. Es genüge hier, zu erwähnen, daß er im Schachtofen in der Hauptsache zu BaS reduziert und durch SiO_2 unter Silikatbildung zerlegt wird. BaS

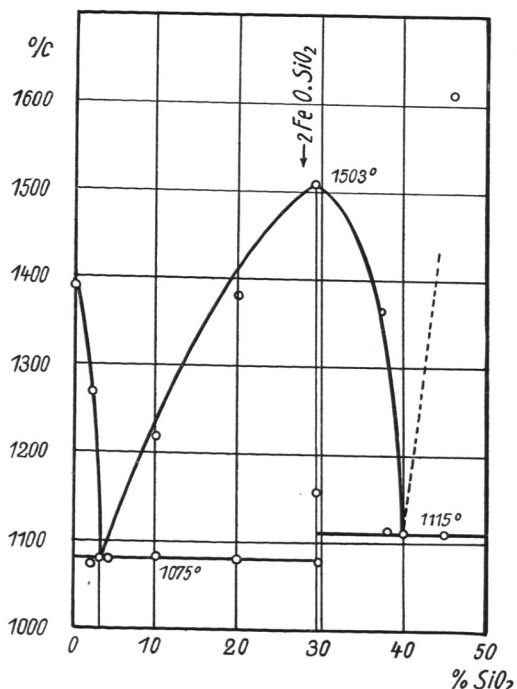


Fig. 28. Zustandsschaubild des Systems FeO—SiO_2 . — Nach v. Keil & Dammann.

geht nicht nur in den Stein, sondern ist, wie die übrigen Leichtmetallsulfide, auch in der Schlacke löslich; von dieser wird anscheinend auch unverändertes BaSO_4 aufgenommen, wie natürlich auch BaO ; alle diese Verbindungen erhöhen zwar das spezifische Gewicht der Schlacken und machen sie zähflüssig, spielen jedoch im Bleihüttenbetriebe in geringer Menge keinesfalls die unangenehme Rolle, welche ihnen gewöhnlich zugeschrieben wird.

Die Vorgänge im Schachtofen.

Sie besitzen große Ähnlichkeit mit denen bei der reduzierenden Steinarbeit (s. Bd. I, S. 216ff.) mit dem Unterschied, daß die Rolle des Steines natur-

gemäß stark in den Hintergrund tritt und dafür die eigentliche Reduktionsarbeit überwiegt. Diese erfolgt in erster Linie durch CO, und zwar, wie wir gesehen haben, zum Teil schon bei recht niedrigen Temperaturen, d. h. die mittlere oder Reduktionszone reicht sehr weit hinauf; eine Wiederoxydation des hier erzeugten met. Bleies durch CO₂ findet, ebenfalls infolge der niedrigen Reduktionstemperatur des PbO, nicht statt, wohl aber eine Schwefelung durch SO₂. Infolge der hohen Flüchtigkeit des Pb und seiner Verbindungen PbO und PbS findet zweifellos vor den Düsen unter dem Einfluß der hohen Temperatur und des Windes starke Verdampfung statt, so daß man sich bei sehr bleiarmer Beschickung oft wundern muß, daß der Ofen überhaupt noch Blei liefert; tatsächlich sind die den Ofen in Form von Dampf verlassenden Bleimengen relativ ganz bedeutend größer bei bleiarmer als bei bleireicher Beschickung.

So ergab z. B. eine genaue Bestimmung der dem Schachtofen vorlaufenden und der ihn verlassenden Bleimengen während der Dauer eines Jahres einen prozentualen Verdampfungsverlust von

12,3 % bei einer Beschickung mit i. D. 10 % Pb,

0,3 % „ „ „ „ i. D. 60 % Pb.

Zum Glück wird aber weitaus die Hauptmenge der Bleidämpfe in dem als Filter wirkenden Ofenschacht durch die Beschickung immer wieder aufgefangen, bis die Bleikonzentration beim Passieren der Schmelzzone so groß geworden ist, daß mehr in den Tiegel gelangt als verdampft. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist in diesem Zusammenhang (abgesehen von einer guten Brennstoffausnutzung) ein Kühlhalten der Gicht, so daß die abziehenden Gase eine Temperatur von knapp 100° besitzen.

Die Produkte des Schachtofens.

1. Werkblei.

Außer Blei und der Hauptmenge der Edelmetalle enthält es alle diejenigen Elemente, die gleichfalls reduziert wurden, soweit sie bei der Austrittstemperatur (dunkle bis helle Rotglut) in ihm löslich sind; zu ihnen gehören in erster Linie Antimon, Zinn und Arsen, ferner Wismut und Kupfer; Zink verdampft im Schachtofen ziemlich restlos, Eisen ist vollkommen unlöslich, Nickel und Kobalt, die selten vorhanden sind, lösen sich nur in sehr geringem Maße (in Anwesenheit von Sb etwas mehr) und vereinigen sich außerdem fast quantitativ mit As, Sn und Sb zu Speise, bzw. es werden, falls solche wegen zu geringer Menge sich nicht absondert, diese Verbindungen vom Stein aufgenommen.

Beim Abkühlen des Werkbleies scheiden sich zunächst die Verunreinigungen mit abnehmender Löslichkeit aus, also vor allem Cu, Ni und Co; da ferner auch eine gewisse Löslichkeit von Stein in der Hitze zu bestehen scheint, so sind die so ausgeschiedenen sehr bleireichen „Kupferschlicker“ stets schwefelhaltig. Ihre Entfernung erfolgt in Deutschland, wo das Werkblei meist in demselben Werke raffiniert wird, zunächst nur oberflächlich durch Abziehen („Schlickern“), worauf das Werkblei in Formen vergossen und in die Raffination transportiert wird. In den meisten amerikanischen Hütten bringt man

das Werkblei noch flüssig in große, meist neben dem Schachtofen stehende Kessel, in denen nach Abkühlenlassen bis fast zum Schmelzpunkt des Bleies das Kupfer als Schlicker bis auf geringe Mengen mittels Lochkellen entfernt und außerdem zur Entfernung aller mechanischen Verunreinigungen häufig noch mittels Preßluft etwas gepölt (s. S. 135) wird; die sauber gegossenen Werkbleibarren werden dann nach den großen Bleiraffinerien an der Ostküste der Vereinigten Staaten versandt. Durch das vorhergehende Entfernen des gesamten Kupfers in Form von Schlickern, die ja wieder in den Schachtofen zurückwandern müssen, wird viel Fracht gespart, auch die Bemusterung erleichtert. In anderen Werken wieder läßt man das Blei ohne Vorbehandlung in große Transportkübel laufen, die es noch flüssig in die Raffinationsanlage schaffen. Die am Schachtofen abgenommenen Schlicker wandern im allgemeinen ohne besondere Verwiegung in die eigene Arbeit zurück.

2. Bleistein.

Die aus Sulfiden bestehenden Schmelzprodukte der Erzverhüttung heißen bekanntlich „Steine“; sie enthalten, ganz allgemein gesprochen, die Metalle in der Reihenfolge ihrer Affinität zum Schwefel, d. h. in erster Linie (außer dem hier kaum in Betracht kommenden Mn) das gesamte Cu, soweit der S zu dessen Bindung als Cu_2S ausreicht; bei einem Überschuß an S ferner (Ni, Co) Fe, Zn usw. Da Pb eine verhältnismäßig geringe Affinität zu S besitzt, so müßte dessen Anteil an der Steinzusammensetzung (als PbS) nur sehr unbedeutend sein. Trotzdem enthalten die bei der Bleigewinnung fallenden Steine stets recht bedeutende Mengen an Blei (daher der Name „Bleistein“), und zwar in um so größerem Maße, je geringer der Cu_2S -, je höher der FeS -Gehalt des Steines ist.

Dies dürfte entweder auf die größere Löslichkeit von met. Pb in FeS in geschmolzenem Zustand gegenüber der in Cu_2S zurückzuführen sein (in festem Zustande ist die Löslichkeit von Pb in FeS sehr gering), oder darauf, daß nach dem Massenwirkungsgesetz eine hohe Bleikonzentration die Bildung von Cu_2S zugunsten der PbS -Bildung stark zurückdrängt; für die Reaktion $2\text{Cu} + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{Pb}$

ist die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{c_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot c_{\text{Pb}}}{c_{\text{Cu}}^2 \cdot c_{\text{PbS}}}$; einem hohen Wert von Pb muß also auch (unter sonst konstanten Verhältnissen) ein hoher Wert von PbS oder Cu entsprechen. Tatsächlich zeigen solche bleireichen Steine oft eine nicht unerhebliche Ausscheidung von Mooskupfer. Schließlich besteht, worauf bereits früher (Bd. I, S. 171) hingewiesen wurde, die Möglichkeit einer Rückbildung von PbS infolge Umkehrung obiger Gleichung bei der Abkühlung der innig gemischten Reaktionsprodukte. Diese Verhältnisse treten naturgemäß bei Anwesenheit des im Vergleich zu Cu eine geringere Affinität zu S besitzenden Fe in verstärktem Maße auf.

Von Interesse dürften in diesem Zusammenhange noch die bisher ermittelten binären und ternären Pb und S bzw. PbS enthaltenden Schmelzdiagramme sein.

FeS-PbS (Fig. 29): Vollständige Löslichkeit im flüssigen, Unlöslichkeit im festen Zustande. Eutektikum mit 74,2% PbS , Schmelzp. 863° .

$\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ (Fig. 30): Dieselben Verhältnisse wie bei vorigem, Eutektikum mit 49% PbS , Schmelzp. 540° .

ZnS-PbS (Fig. 31): Dieselben Verhältnisse wie beim System FeS-PbS, Eutektikum mit 92% PbS, Schmelzp. 1044°.

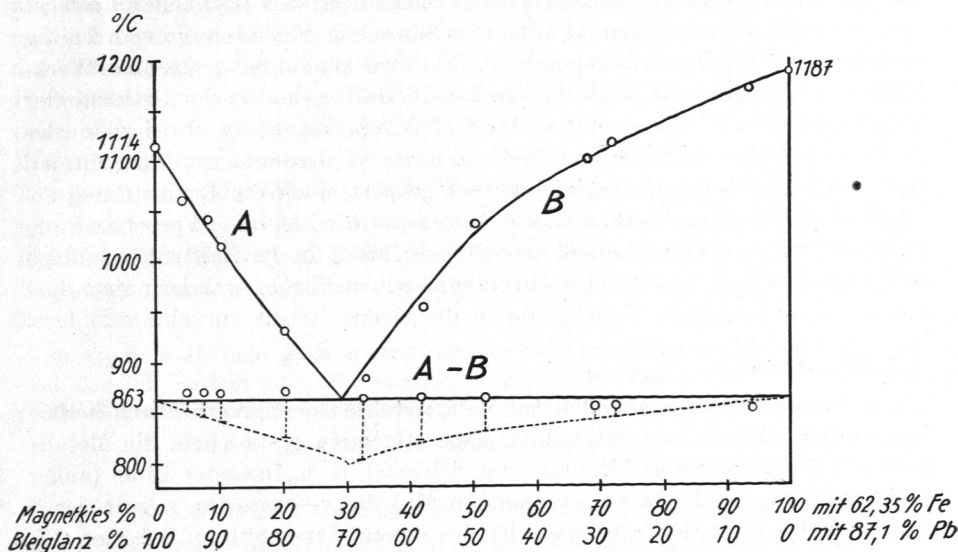


Fig. 29. Zustandsschaubild des Systems PbS-FeS. — Nach Friedrich.
A: primäre PbS-Ausscheidung; B: primäre FeS-Ausscheidung; A—B: Eutektikum.

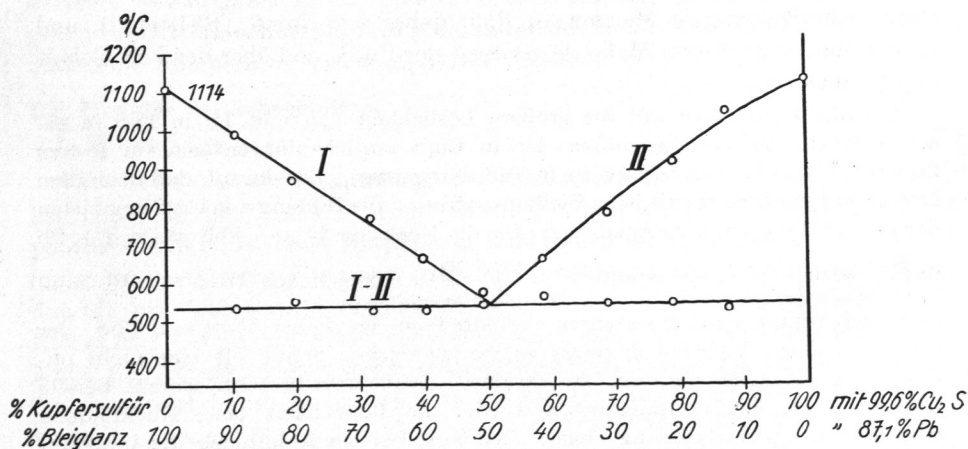


Fig. 30. Zustandsschaubild des Systems PbS-Cu₂S. — Nach Friedrich.
I: primäre Ausscheidung von PbS; II: primäre Ausscheidung von Cu₂S;
I—II: Eutektikum.

Ag₂S-PbS (Fig. 32): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen, Mischungslücke im festen Zustande zwischen 6 und 97% PbS. Eutektikum mit 23% PbS, Schmelzp. 630°.

Sb₂S₃-PbS (Fig. 33): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen, Mischungslücke im festen Zustande zwischen 0 und 44% PbS und zwischen 58,8 und

95,2% PbS. Eine Verbindung: $2 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (Schmelzpt. 577°), Eutektikum mit 17% PbS (Schmelzpt. 426°).

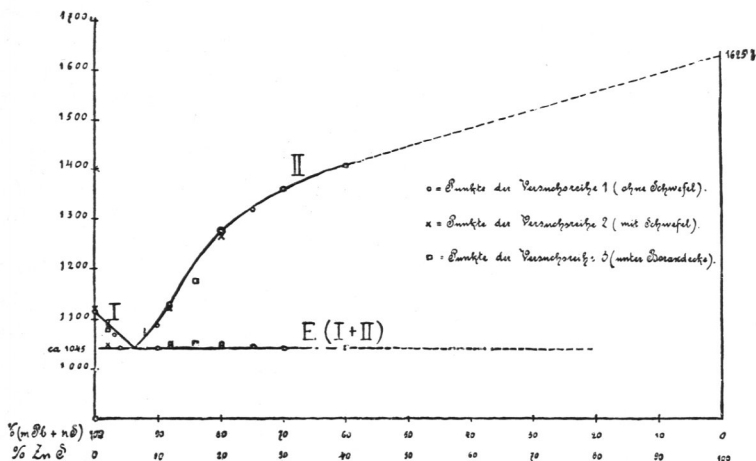


Fig. 31. Zustandsschaubild des Systems PbS-ZnS. — Nach Friedrich.
I: primäre Ausscheidung von PbS; II: primäre Ausscheidung von ZnS;
E (I u. II): Eutektikum. (Aus Metallurgie, Bd. V.)

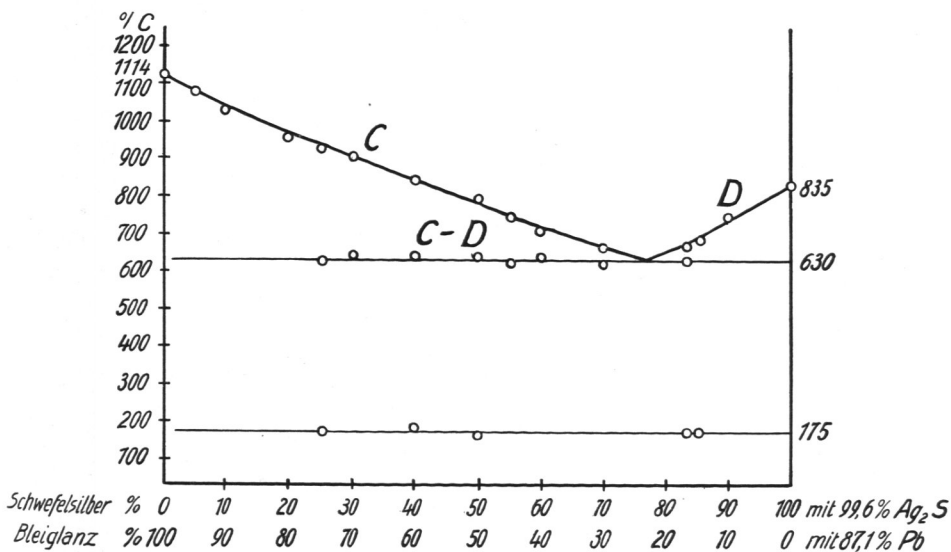


Fig. 32. Zustandsschaubild des Systems PbS-Ag₂S. — Nach Friedrich.
C: primäre Ausscheidung von PbS; D: primäre Ausscheidung von Ag₂S;
C-D: Eutektikum.

Die Resultate sind noch nicht ganz sichergestellt, da von anderer Seite die Existenz einer zweiten Verbindung $5 \text{ PbS} \cdot 4 \text{ Sb}_2\text{S}_3$ oder $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_2$ (Schmelzpt. 568 bis 570°) und eines Eutektikums beider mit 80% PbS (Schmelzpt. 482 bis 495°) festgestellt wurde.

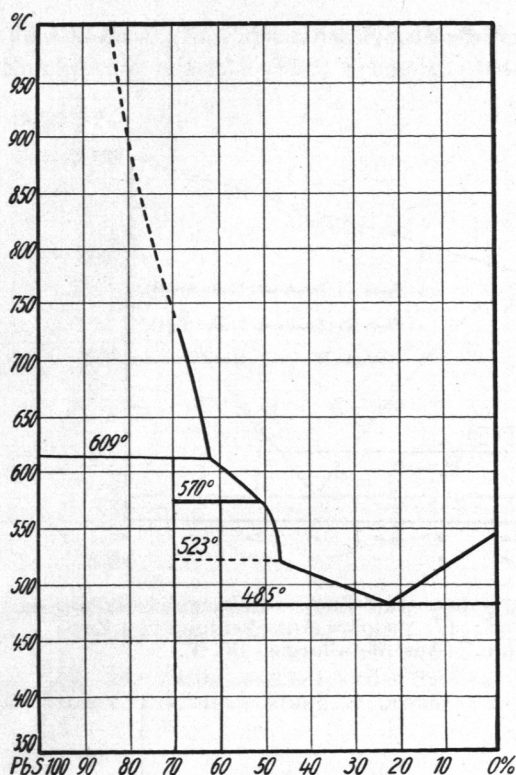


Fig. 33. Zustandsschaubild des Systems S-Sb₂S₃. — Nach Jäger & van Klooster.

der Pb-S-Seite unter fast vollständigem Einschluß der Fe-Pb-Seite erstreckt und auf der Pb-S-Seite ihre Begrenzung zwischen 4 und 10% S besitzt. Für das System PbS-FeS-Cu₂S besteht daher vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustand, die durch geringe Fe-Mengen keine, durch Cu und Pb dagegen eine starke Herabsetzung erfährt; die Löslichkeit von Pb in FeS wird also offenbar durch Zusatz von Cu₂S stark herabgesetzt, desgleichen durch met. Fe, wenn auch in geringerem Maße.

Ag-Pb-S: In dem bisher allein untersuchten Bereich Ag-Pb-PbS-Ag₂S besteht im flüssigen Zustande eine Mischungslücke, und zwar existiert

SnS · PbS (Fig. 34): Verhältnisse noch ungeklärt; angeblich vollkommene Löslichkeit in flüssigem Zustande, in festem Zustande Mischungslücke zwischen 8,0 und 38,7% PbS, eine Verbindung, PbSnS₂ (?) mit demselben Schmelzpunkt wie SnS (880°).

Na₂S - PbS: Bildung eines Doppelsulfides mit Schmelzpt. 650°; zersetzt sich mit Wasser zu einer kolloidalen Lösung.

Cu-Pb-S (Fig. 35): Im flüssigen Zustand Mischungslücke, die sich von der Cu-S-Seite zwischen 2 und 17% S nach der Pb-S-Seite zwischen 5 und 10% S erstreckt und zwischen 35 und 85% Pb auch auf die Pb-Cu-Seite übergreift. Innerhalb dieses Gebietes findet daher weitgehend Schichtenbildung statt; die Zusammensetzung der Schichten ergibt sich aus den eingezeichneten Geraden.

Fe-Pb-S (Fig. 36): Im flüssigen Zustand Mischungslücke, die sich von Fe im Bogen nach

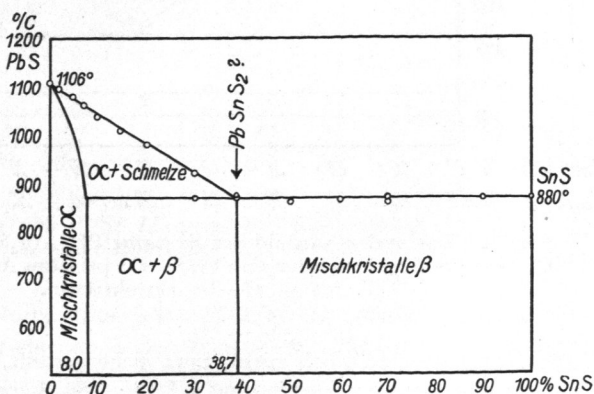


Fig. 34. Zustandsschaubild des Systems PbS-SnS. — Nach Heike.

eine Ag-reiche Metallschmelze neben einer PbS-reichen Sulfidschmelze. Im festen Zustande sind Ag, Ag_2S und PbS bzw. Ag, Pb und PbS nebeneinander beständig.

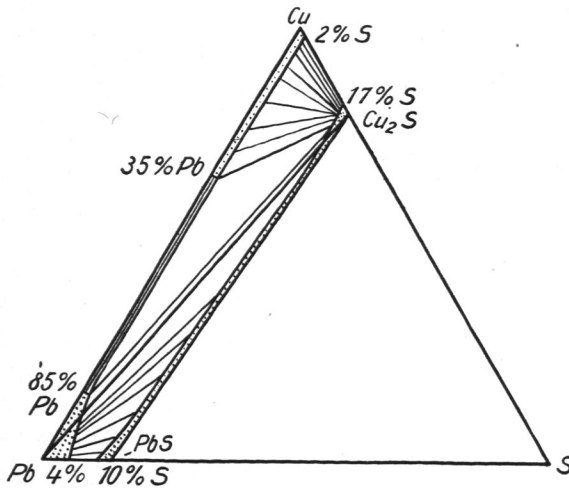


Fig. 35. Zustandsschaubild des Systems Pb-Cu-S. — Nach Meißner. (Die punktierten Flächen sind Gebiete vollständiger Löslichkeit im flüssigen Zustand.)

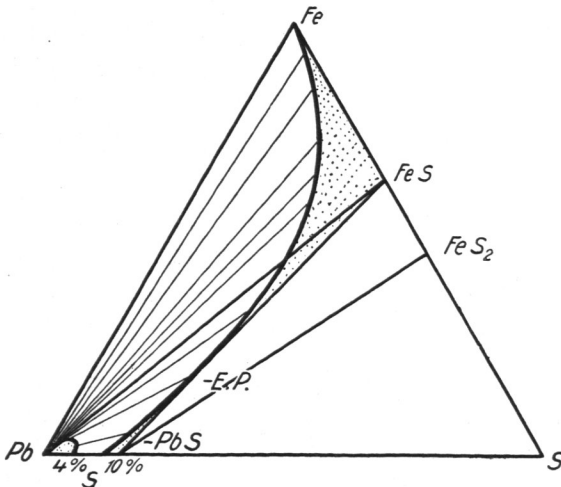


Fig. 36. Zustandsschaubild des Systems Pb-Fe-S. — Nach Guertler & Leitgeb. (Die punktierten Flächen sind Gebiete vollständiger Löslichkeit im flüssigen Zustand.) E. P.: eutektischer Punkt PbS-FeS.

Bildung von Stein verringert das direkte Bleiausbringen und führt zu unnötigen Bleiverlusten. Andererseits hilft er aber, den Tiegel sauber zu erhalten, da er infolge seines hohen Lösungsvermögens für Metalle und Arsenide manche Produkte aufnimmt, die sich sonst wegen ihres hohen Schmelz-

punktes im Tiegel ausscheiden und hier Störungen verursachen würden. Ein geringer Steinfeld wird daher (außer bei nennenswertem Zinkgehalt der Beschickung) im allgemeinen eher begünstigt als vermieden. Da außerdem das Agglomerat nur in den seltensten Fällen so gut entschwefelt ist, daß keine Steinbildung erfolgt, so ist es, will man nicht unangenehme Enttäuschungen erleben, notwendig, alles zu tun, um ihn von der Schlacke zu trennen; ist dies trotz Anwendung eines Vorherdes nicht möglich, so gebe man wenigstens den Teil der Schlacke, der ihn enthalten muß, als „reiche Schlacke“ laufend in den Betrieb zurück.¹⁾

Der Bleistein ist meist Cu-arm (5 bis 20 %), enthält dagegen viel (10 bis 25 %) Blei und außerdem alle möglichen im Schmelzfluß in Lösung gegangenen Verunreinigungen, so vor allem oft außerordentlich große Mengen met. Eisen; von Edelmetallen nimmt er viel Ag auf, dagegen nur wenig, oft gar kein Au.

Verarbeitung des Bleisteines. Gewöhnlich wird er in gemahlenem oder granuliertem Zustande in der Röstung der Erzarbeit als Eisenzuschlag beigesetzt oder auch für sich mit sauren Zuschlägen agglomiert und mit dem Erzagglomerat zusammen verschmolzen, wobei allmählich eine Anreicherung des Cu-Gehaltes erfolgt. Dabei hüte man sich aber, wenigstens bei Arbeit mit automatischem Stich, vor einer übermäßigen Fe-reichen Schlacke bzw. vor dem Versuch, den Cu-Gehalt wesentlich über 12% zu steigern, da in beiden Fällen eine Verdrängung von Cu im Stein durch Fe erfolgt und das Blei zu Cu-reich wird.

Die weitere Anreicherung des Steines an Cu erfolgt daher nach den in Bd. I ausführlich auseinander gesetzten Prinzipien der Steinarbeit am besten in einem Spurofen ohne automatischen Stich, häufig unter Zusatz von geseigerten Kupferschlickern vom Werkbleiraffinieren und von anderem Kupfermaterial bis auf ca. 40% Cu, wobei ein stets noch Blei enthaltender Stein fällt, der dann an eine Kupferhütte verkauft wird; hierbei bleibt meist ein großer Teil des Bleies unbezahlt. Über seine Weiterverarbeitung s. Bd. I, S. 288 bis 289. Es ist auch möglich, einen sehr kupferarmen Stein, natürlich mit Nachsetzen, in einem basisch ausgekleideten Konverter zu bessern. Dabei geht, falls saurer Zuschlag zugesetzt wird, nur ein Teil des Bleies in den Flugstaub, der Rest bildet zusammen mit dem Eisen eine Cu-reiche Schlacke, die wieder in den Schachtofen wandert. Läßt man, was ebenfalls möglich ist, den sauren Zuschlag weg, so gewinnt man das Blei fast vollständig im Flugstaub, während das Eisen zusammen mit einem Teil des Kupfers ein Oxydgemenge ergibt, welches man bei einer normalen Kupferverblasearbeit als Oxydationsmittel zusetzen kann. In beiden Fällen ist natürlich eine vorzügliche Flugstaubkondensation Vorbedingung. Eine Verflüchtigung des Silbers tritt nur in mäßigen Grenzen, und zwar rein mechanisch ein, so daß die deshalb früher gehegten Befürchtungen der Grundlage entbehren. Jedenfalls ermöglicht das Verblasen von Bleistein (ob angereichert oder nicht), den Bleiverlust

¹⁾ Bei der gegenwärtig in zunehmendem Maße in den Ver. Staaten ausgeführten weitgehenden Abröstung fällt kaum mehr Stein, dafür um so mehr Schlicker, was bei nennenswertem Cu-Gehalt leicht zu Störungen des Betriebes führt.

auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Der in die Verblasearbeit gehende Stein soll sauber sein und mechanisch anhaftendes Blei nicht enthalten, da solches im Konverter ausseigert, sich am Boden ansammelt und beim Kippen die Verblaseprodukte verunreinigt, in größerer Menge vor den Düsen kalt geblasen wird und diese verstopft.

Oft ist der Gehalt an met. Fe infolge fehlerhafter Arbeit so hoch, daß es kaum oder nicht gelingt, den Stein zu zerkleinern, außer durch Granulieren; es hat dann nicht viel Zweck, solches Material, wie dies oft geschieht, unzerkleinert mit Röstgut zusammen wieder durch den Schachtofen zu schicken, da es unverändert wieder herauskommt; vielmehr ist es zweckmäßiger, durch eine Art Niederschlagsarbeit mit stückigem Roherz den Eisengehalt in Sulfidform überzuführen, wobei man die Röstkosten für das zugesetzte Erz zwar nicht spart, aber immerhin den oft hohen Goldgehalt¹⁾ solcher Ofensauen gewinnt.

Das Granulieren von Stein, welches zwar sehr billig ist, aber ein weniger leicht abröstendes Produkt liefert und außerdem durch Fortschwemmen feinsten Teilchen zu Verlusten führen kann, muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst leicht schwere Explosionen (wahrscheinlich infolge Zersetzung von H_2O zu Knallgas) erfolgen; von Wichtigkeit ist vor allem, daß der mit dem Wasser in Berührung kommende Strahl sofort verteilt, ein Zusammentreffen größerer Massen geschmolzenen Steines mit Wasser vermieden wird. Man verwendet dazu gußeiserne Rinnen (oft mit Wasserkühlung), in denen der einlaufende Stein durch einen kräftigen, ihn von unten parallel zur Rinne erfassenden Wasserstrahl erfaßt wird unter gleichzeitigem Abtransport der so erzeugten Granalien (s. Fig. 44, S. 89).

3. Speise.

Sie besteht fast stets in der Hauptsache aus Fe-Arseniden und -Antimoniden, doch kann sie, wie das Beispiel S. 70 zeigt, auch recht erhebliche Mengen anderer Metalle und vor allem von Edelmetallen (Gold und Platin) aufnehmen. Ni und Co treten, da überhaupt in Bleierzen selten, stark in den Hintergrund; dabei existieren alle Übergänge von einer echten Speise zu einer Eisensau und unreinem Blei. Arsenreiche Speisen zeichnen sich durch grobstrahliges, an Spiegeleisen erinnerndes Gefüge aus, während ein Sb-Gehalt mehr feinkörniges Gefüge bedingt. Außerdem nimmt Speise stets noch etwas Stein in gelöster Form auf, worauf ihr S-Gehalt hindeutet. Von Wichtigkeit sind die Schmelzdiagramme der As-Legierungen, die hier kurz besprochen seien.

Arsen-Blei s. Fig. 13, S. 35.

Arsen-Eisen (Fig. 37): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; zwei primär ausscheidende Verbindungen, $FeAs$ (Schmelzp. ca. 1027°) und Fe_2As (Schmelzp. ca. 919°); ein Fe_2As -Fe-Eutektikum mit ca. 70% Fe (Schmelzpunkt ca. 830°). Bei ca. 800° Zerfall von $FeAs$ in Fe_3As_2 und arsenreichere Mischkristalle. Fe vermag bis zu 6,7% As in festem Zustand zu lösen.

¹⁾ Eisen ist ein vorzüglicher Sammler für Gold!

Arsen-Nickel (Fig. 164, S. 516).

Arsen-Kupfer s. Bd. I, S. 173, Fig. 77.

Antimon-Eisen (Fig. 38): Vollkommene Löslichkeit im Schmelzfluß; eine primär ausscheidende Verbindung: Fe_3Sb_2 (Schmelzp. 1014°), die mit Fe ein bei 1002° schmelzendes Eutektikum mit 49,5% Fe bildet; die Sb-reicheren Mischkristalle zerfallen bei 732° in FeSb_2 und Eutektikum mit 1,5% Fe, Schmelzp. 628° .

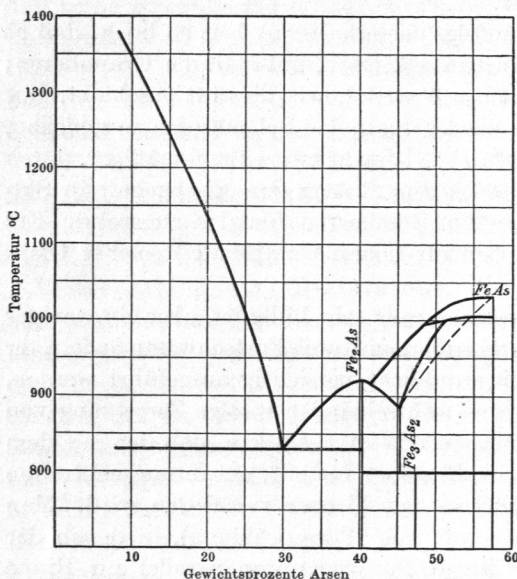


Fig. 37. Zustandsschaubild des Systems Fe-As. Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

sprechenden Menge Roherz oder Bleisulfat (z. B. Bleikammerschlamm) für sich in einem kleinen Schachtofen verschmelzen; das erzeugte Blei nimmt dann die Hauptmenge der Edelmetalle

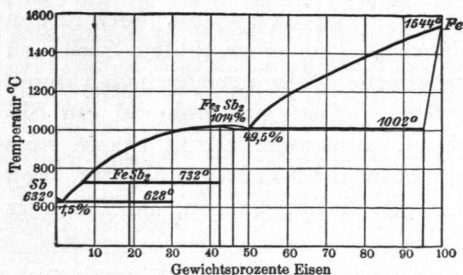


Fig. 38. Zustandsschaubild des Systems Fe-Sb. — Nach Kournakow & Konstantinow. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

und der Stein das Kupfer auf; die an As und evtl. Ni + Co angereicherte hierbei fallende Speise wird an Arsen- oder Nickelhütten verkauft, die allerdings meist keine Bezahlung des Edelmetallinhaltes eintreten lassen; handelt es sich um eine vorwiegend Sb enthaltende Speise, so ist es oft schwer, sie loszuwerden, da auch Antimonhütten für ein solches Material keine Verwendung haben. Sehr Cu- und Pb-reiche Speisen, die dann schon besser als „Legierungen“ anzusprechen sind, können, wie dies in Oker geschieht, in einem kleinen Flammofen oxydierend verschmolzen („gespleißt“) werden; sie liefern ein unreines

Antimon-Nickel (Fig. 161, S. 514).

Antimon-Kupfers. Bd. I, S. 299.

Die Verarbeitung bleireicher Speise ist ein auch heute noch nicht in zufriedenstellender Weise gelöstes Problem; außerdem faßt dieser Sammelbegriff Produkte der verschiedensten Zusammensetzung zusammen. Meist wird man sie zweckmäßig zunächst abrösten und dann zusammen mit oxydischem Bleimaterial (Bleiglätte, -aschen) und einer dem Cu-Gehalt ent-

sprechenden Menge Roherz oder Bleisulfat (z. B. Bleikammerschlamm) für sich in einem kleinen Schachtofen verschmelzen; das erzeugte Blei nimmt dann die Hauptmenge der Edelmetalle und der Stein das Kupfer auf; die an As und evtl. Ni + Co angereicherte hierbei fallende Speise wird an Arsen- oder Nickelhütten verkauft, die allerdings meist keine Bezahlung des Edelmetallinhaltes eintreten lassen; handelt es sich um eine vorwiegend Sb enthaltende Speise, so ist es oft schwer, sie loszuwerden, da auch Antimonhütten für ein solches Material keine Verwendung haben. Sehr Cu- und Pb-reiche Speisen, die dann schon besser als „Legierungen“ anzu-

edelmetallreiches Kupfer, das granuliert und auf Vitriol verarbeitet wird (s. auch Bd. I, S. 327).

Da bei der Abröstung von Speise nur ein Teil des As und Sb als Trioxyd entweicht, während der Rest nichtflüchtiges Pentoxyd bzw. mit Metallbasen Arseniate und Antimoniate bildet, die sich durch Hitze allein nicht zerlegen lassen, so ist ein Totrösten nur bei abwechselnd oxydierendem und reduzierendem Erhitzen möglich, was natürlich Zeit und Geld verschlingt. Beschleunigt wird die Entfernung von As durch Rösten bei niedriger Temperatur unter Zuschlag von Pyrit infolge Bildung von leicht flüchtigem As_2S_3 (Verfahren der Norddeutschen Affinerie); vielleicht erfolgt auch Zerlegung von Arseniden und Arseniaten durch SO_3 unter Sulfatisierung der Metallbase. Verschmelzen der teilweise abgerösteten Speise mit Pyrit im Schachtofen hat sich ferner in manchen Fällen gut bewährt. Schließlich ist es auch gelungen, Speise zusammen mit Stein (als Brennstoff) in der Bessemerbirne zu verblasen (s. S. 555); man erhält eine bleihaltige Schlacke, während eine an Ni und Cu angereicherte Speise zurückbleibt. Über die Verarbeitung von Speiseröstgut und konzentrierter Speise s. S. 554.

4. Schlacke.

Das spez. Gewicht soll 3,6 nicht überschreiten, Raumgewicht ca. 2,5. Spezifische Wärme ca. 0,17 bis 0,20, latente Schmelzwärme ca. 40 bis 50 cal/g.

Die Schlacke besteht, wie bereits oben bei Besprechung des Verhaltens der Kieselsäure im Schachtofen auseinandergesetzt, aus einem zusammengesetzten Schmelzprodukt mehrerer Silikate, in dem sich auch noch Oxyde in gelöstem Zustande befinden können; außerdem enthält sie Sulfide, vor allem der Leichtmetalle, aber auch, wenn auch in bedeutend geringerem Maße, solche des Zn, Fe und Cu gelöst und, je nach ihrer Dünnflüssigkeit, mehr oder weniger suspendiert. Wie alle Silikate zeigt sie eine mit dem SiO_2 -Gehalt zunehmende starke Tendenz zu Unterkühlungserscheinungen, d. h. sie erstarrt ohne wohl definierten Schmelzpunkt, das Temperaturintervall zwischen Beginn und Ende der Erstarrung steigt mit dem SiO_2 -Gehalt („kurze“ und „lange“ Schlacken; kurze, basische Schlacken erstarren mehr oder weniger sofort in Berührung mit der kalten Außenluft, lange ziehen Fäden). Bei rascher Abkühlung entsteht ein sprödes Glas, bei langsamer Abkühlung ein steiniges Gefüge; nur solche Schlacke kann als Schottermaterial oder zu Uferbefestigungen u. dgl. Verwendung finden, vorausgesetzt, daß ihr Gehalt an Leichtmetallsulfiden (und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) nicht zu Zerfall an der Luft führt. Zur Herstellung von Schlackensteinen ist Bleischachtofenschlacke weniger geeignet, da sie beim Tempern nicht so zähe wird wie manche Kupferschlacken.

Die Silizierungsstufe liegt im allgemeinen zwischen der des Singulo- und Bisilikates, die wichtigsten Basen sind CaO und FeO. Da die reinen Silikate, wie alle chemischen Verbindungen, sich durch Schmelzpunktmaxima auszeichnen, zwischen denen Eutektika liegen, soll sich die Zusammensetzung eher der dieser als der jener nähern.

Die übliche Unterscheidung der Schlacken in Singulo-, Sesqui-, Bi- usw. Silikate, je nachdem, ob das Verhältnis des an Si gebundenen O_2 zu dessen in Basen vor-

handener Menge 1:1,3:2,2:1 usw. ist, bietet zwar ein bequemes Mittel, eine Schlacke kurz zu charakterisieren; doch ist damit nichts über die Silizierungsstufe der einzelnen Komponenten ausgesagt, zumal da heute von mancher Seite die Existenz selbständiger Sesquisilikate überhaupt in Abrede gestellt wird. Nach dieser Auffassung entstehen unter den im Bleischachtofen herrschenden Temperaturverhältnissen nur Singulo- und Bisilikate; und zwar haben die Leichtmetallbasen (CaO , MgO , BaO) das Bestreben, mit SiO_2 Bisilikate¹⁾ zu bilden, also $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$; der Rest der vorhandenen SiO_2 verbindet sich dann mit den (schwächeren) Schwermetallbasen FeO und ZnO zu den Singulosilikaten $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. Je nach dem dann noch verbleibenden Rest an Basen oder SiO_2 besteht die Möglichkeit der Entstehung anderer Silikate bzw. Aluminate oder die restlichen Bestandteile der Schlacke liegen in Lösung vor.

Nach dieser Anschauung bestehen also die Schlacken aus Gemischen von Bisilikaten der Leichtmetalle mit Singulosilikaten der Schwermetalle in wechselndem

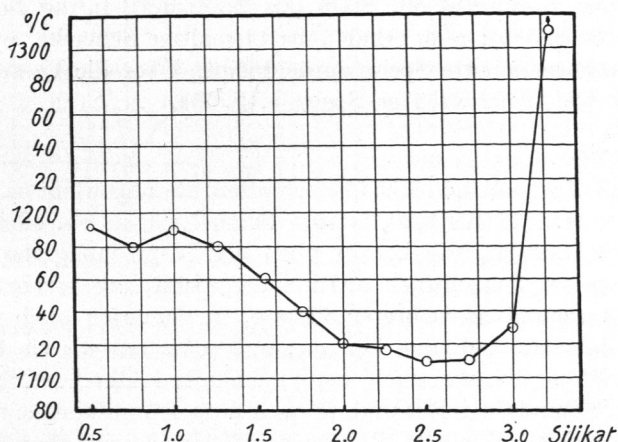


Fig. 39. Einfluß des SiO_2 -Gehaltes auf den Schmelzpunkt eines FeO - CaO -Silikates.— Nach Hofman, Met. of Lead. (Das Mol-Verhältnis $\text{FeO} : \text{CaO}$ ist konstant.)

Verhältnis; ob pseudoternäre Verbindungen, z. B. zwischen Ca - und Fe -Silikaten, existieren, ist noch nicht sicher nachgewiesen. Natürlich bilden die Silikate nicht nur pseudobinäre, sondern auch pseudoternäre usw. Eutektika, deren Schmelzpunkte, ganz allgemein gesprochen, um so niedriger liegen, je mehr Bestandteile daran beteiligt sind; außerdem üben auch noch die in den Schlacken gelösten Bestandteile (z. B. Al_2O_3) einen Einfluß auf den Schmelzpunkt aus.

Ob die vorgetragene Theorie richtig ist, läßt sich natürlich nur schwer beweisen, doch scheint sie etwas Ordnung in die heute noch durchaus verworrenen Ansichten zu bringen, die über die Konstitution der Schlacken herrschen. Für den Betrieb des Schachtofens ist es jedoch ziemlich gleichgültig, welche Konstitution eine Schlacke hat, es interessiert nur die Dünnschmelzbarkeit und der Bleigehalt, und in diesem Zusammenhang sind die von Hofman²⁾

¹⁾ Nach Untersuchungen von Diepschlag und Fliegenschmidt bildet CaO mit SiO_2 primär das Singulosilikat $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, das bei höherer Temperatur mit überschüssigem SiO_2 unter Bildung des leichter schmelzenden Bisilikates reagiert.

²⁾ Metallurgy of Lead; leider verwechselt er Bildungs- und Schmelztemperatur ständig miteinander.

gegebenen Kurven über die Schmelzpunkte verschiedener Silizierungsstufen sowie über den Einfluß verschiedener Zusätze auf den Schmelzpunkt der Schlacken von größtem Interesse. Man sieht (s. Anhang I), daß solche Ca-Fe-Silikatschlacken, deren durchschnittliche Zusammensetzung einem Bisilikat entspricht, die tiefsten Schmelzpunkte aufweisen (1030° bei 46,53% SiO_2 , 45,47% FeO , 8,0% CaO); es folgen die Sesquisilikatschlacken (1060° bei 39,34% SiO_2 , 52,66% FeO , 8,0% CaO und 39,78% SiO_2 , 48,22% FeO und 12,0% CaO); eine Steigerung des CaO-Gehaltes ist hier weniger gefährlich als bei jenen.

Der höchste CaO-Gehalt ist noch möglich bei den Singulosilikatschlacken, deren Schmelzpunktskurve zwei Minima aufweist, eines bei 30,76% SiO_2 , 53,24% FeO , 16,0% CaO (1170°) und eines bei 32,30% SiO_2 , 31,70% FeO , 36,0% CaO (1130°).

Fig. 39 zeigt ferner, daß bei konstantem Verhältnis $\text{CaO}:\text{FeO}$ auch über das Bisilikat hinaus noch tiefere Schmelztemperaturen vorkommen können; auch das 0,5-Silikat kann einen Schmelzpunkt besitzen, der nicht über dem des Singulosilikates liegt; doch ist das Erweichungsintervall solcher basischer Schlacken so gering, daß sie in Berührung mit Luft sofort erstarren; sie sind daher wegen ihrer Neigung, den Stich zu verstopfen, sehr gefährlich. Schlacken mit einem SiO_2 -Gehalt, der den des Bisilikates übersteigt, sind im allgemeinen sehr zähflüssig.

Von Interesse ist ferner Fig. 40, aus welcher der Einfluß verschiedener Basenzusätze auf ein CaO-FeO-Silikat von konstantem Molverhältnis $\text{FeO}:\text{SiO}_2$ zu ersehen ist, wenn CaO in steigendem Maße durch äquivalente Mengen MgO , BaO und ZnO ersetzt wird. Man erkennt deutlich den den Schmelzpunkt erhöhenden Einfluß von MgO , den ermäßigenden von BaO , während der von ZnO um den Mittelwert schwankt.

Fig. 41 zeigt schließlich den Einfluß von Al_2O_3 , wenn in einer CaO-FeO- SiO_2 -Schlacke von der ursprünglichen Zusammensetzung 32,1% SiO_2 , 35,9% FeO ,

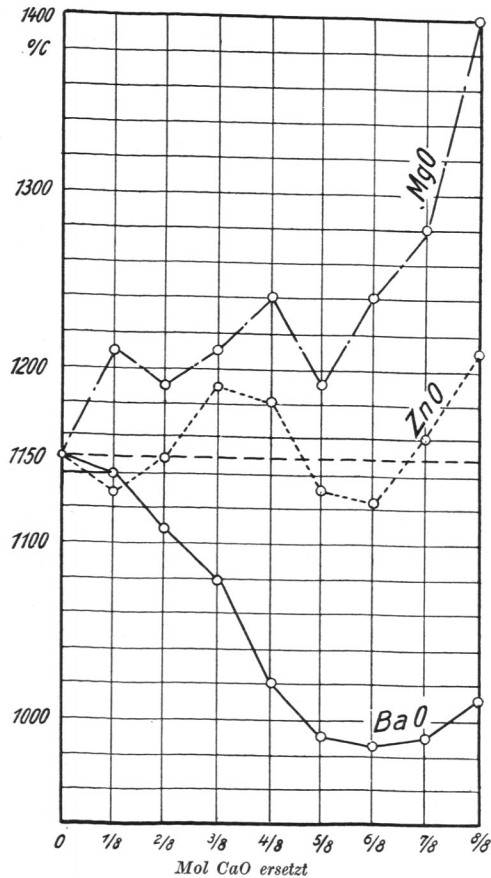


Fig. 40. Einfluß des Ersatzes von CaO durch äquivalente Mengen MgO , BaO und ZnO in einem FeO-CaO-Silikat. — Nach Hofman, Met. of Lead. (Das Mol-Verhältnis $\text{FeO}:\text{SiO}_2$ ist konstant. Zusammensetzung der Ausgangsschlacke: 32,1% SiO_2 , 35,9% FeO , 32,0% CaO .)

32,0% CaO (Schmelzp. 1150°) allmählich SiO₂ (I), FeO (II), CaO (III) und FeO + CaO (IV) durch äquivalente Al₂O₃-Mengen ersetzt werden.

Man sieht, daß die gefundenen Werte eine große Zahl von Schlackenzusammensetzungen zuzulassen scheinen, die praktisch gar nicht in Betracht kommen. Dies mag einmal damit zusammenhängen, daß die Bildungstemperaturen sich nicht nach den Schmelztemperaturen richten und beim Übergang einer bei niedriger Temperatur gebildeten Schlacke zu einer solchen anderer Zusammensetzung, die sich erst bei höherer Temperatur bildet, oft Gebiete sehr viel höheren Schmelzpunktes liegen; ferner auch damit, daß zwischen der Temperatur beginnenden Schmelzens und der vollständiger Dünnflüssigkeit infolge des wenig definierten Schmelzpunktes der Silikate oft ein weites Intervall liegt. Wirklich brauchbar sind aber nur solche Schlacken, die bei 1100 bis 1200° dünnflüssig

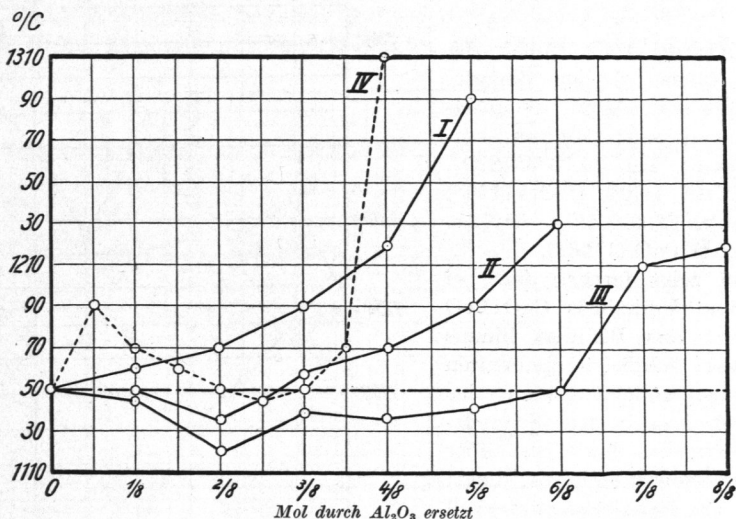


Fig. 41. Einfluß des Ersatzes von SiO₂ (I), FeO (II), CaO (III) und FeO + CaO (IV) durch äquivalente Mengen Al₂O₃ auf den Schmelzpunkt einer Schlacke mit ursprünglich 32,1% SiO₂, 35,9% FeO, 32,0% CaO. — Nach Hofman, Met. of Lead.

sind. Schließlich spielt neben der Dünnflüssigkeit einer Schlacke deren Lösungsvermögen für Metallsulfide und ihr spez. Gewicht eine große Rolle, da diese Eigenschaften ihren Bleigehalt mit bestimmen.

Die Bedingungen für die Erzeugung einer brauchbaren Schlacke sind nicht immer leicht zu erfüllen, da sie nicht nur blei- und edelmetallarm sein, sondern auch einen glatten und billigen Betrieb des Ofens ermöglichen soll. Hierzu gehört in erster Linie ein niedriger Schmelzpunkt; indessen darf dieser nicht so niedrig sein, daß die Zeit, innerhalb welcher die Beschickung den Ofen durchläuft, für die Durchführung der Reaktionen nicht ausreicht; ferner muß diese Zeit auch ausreichen zur vollkommenen Verbrennung derjenigen Koks menge, welche wir zur Erzeugung der für die Durchführung der Reaktionen notwendigen Temperatur benötigen. Eine Herabsetzung des Schmelzpunktes durch gewisse Zuschläge, wie Flußspat oder Alkaliverbindungen, hat daher oft reiche Schlacken bzw. Anhäufung von Koks und damit wieder Verlangsamung des Ofenganges zur Folge. Da ferner nicht jede dünn-

flüssige Schlacke arm ist infolge hohen Lösungsvermögens für Sulfide, so sieht man, wie schwierig und manchmal unmöglich es ist, unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Erzsorten und Zuschläge, aller sonstigen örtlichen Verhältnisse und der besprochenen Eigenschaften der verschiedenen Beschickungskomponenten eine in jeder Beziehung zufriedenstellende Schlacke zu erzeugen. Oft ist man gezwungen, nur um überhaupt einen Betrieb aufrechtzuerhalten, auf arme Schlacke zu verzichten und den so entstehenden Bleiverlust als geringeres Übel in Kauf zu nehmen. Wenn man andererseits berücksichtigt, welche Summen bei der meist recht großen Schlackenmenge durch eine Steigerung des Bleigehaltes auch nur um 0,1% verlorengehen, so wird man zu diesem Ausweg nur dann greifen, wenn alle anderen Mittel versagen.

Beispiel einer normal zusammengesetzten Schlacke (deutsche Verhältnisse): 28% SiO_2 , 36% FeO (= 28% Fe), 16 bis 18% CaO , Rest ZnO , Al_2O_3 usw.; der SiO_2 -Gehalt soll möglichst 28% nicht unterschreiten, da sonst die Schlacke leicht reich wird. Doch kommen auch ganz abnorme Zusammensetzungen vor, so z. B. in Nanttu (Birma): 16,8% SiO_2 , 36,5% FeO , 5% CaO , 27% ZnO , 3% Pb , 47 g/t Ag .

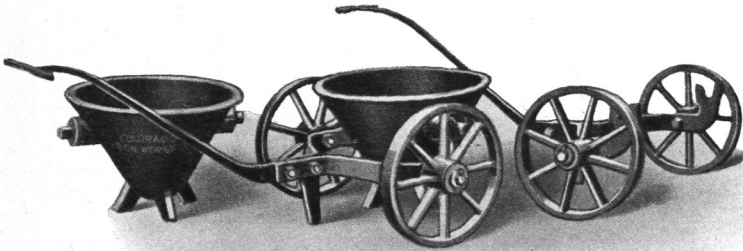


Fig. 42. Konische Schlackentöpfe mit Transportwagen für Handbetrieb. — Katalog d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.

Der Bleigehalt der Schlacke soll zwischen 0,8 und 1,2% (trocken bestimmt) liegen, doch setzt man meist noch eine solche mit bis zu 1,5% Pb ab, da es sich nicht lohnt, sie zu repetieren. Der Silbergehalt hängt, da eine Verschlackung von Ag nicht erfolgt, von dem Ag -Gehalt des Steines und des (mechanisch festgehaltenen bzw. gelösten) Bleies ab; steigt dieser auf 1%, so ist die Schlacke nicht mehr absetzbar; als Faustregel gilt: Ag -Gehalt der Schlacke = $\frac{1}{100}$ von dem des Steines. Bei guter reduzierender Wirkung des Ofens ist die Menge des verschlackten Bleies sehr gering, und auch die Separation von Blei und Schlacke bietet infolge des meist großen Unterschiedes im spezifischen Gewicht bei dünnflüssiger Schlacke keine Schwierigkeit. Die Hauptmenge des in der Schlacke verbleibenden Bleies dürfte in Gestalt von gelöstem oder suspendiertem Stein vorliegen. Auf dessen Abscheidung ist daher große Sorgfalt zu verwenden; da er zusammen mit der Schlacke den Ofen verläßt, ist die Verwendung eines Vorherdes vorteilhaft, der allerdings bei geringem Steinfall häufig zufriert und dann öfter umgewechselt werden muß.

Bei Verwendung kleiner Schlackentöpfe (s. Fig. 42), wie für kleine Öfen allgemein gebräuchlich, müssen diese spitz konische Form haben, und der

unterste Teil der Schlackenkegel, der sog. Kopf, muß stets und auch dann repetiert werden, wenn sich kein scharf abgesetzter Stein zeigt. Beim Ablassen der Schlacke in große Kübel bzw. Schlackenwagen soll die Möglichkeit geboten sein, sie nach einigem Stehen am Boden nochmals abzustechen, um noch nachträglich abgesetzten Stein bzw. steinhaltige reiche Schlacke zu gewinnen. Ferner hat man die Beobachtung gemacht, daß die zuerst erstarrte Schlacke am bleireichsten ist (der Grund für diese Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt); die an den Wandungen der Schlackenkübel sich bildenden Krusten sind daher stets um 0,1 bis 0,2% Pb reicher als der noch flüssige Inhalt und müssen ebenfalls in den Ofen zurückgehen.

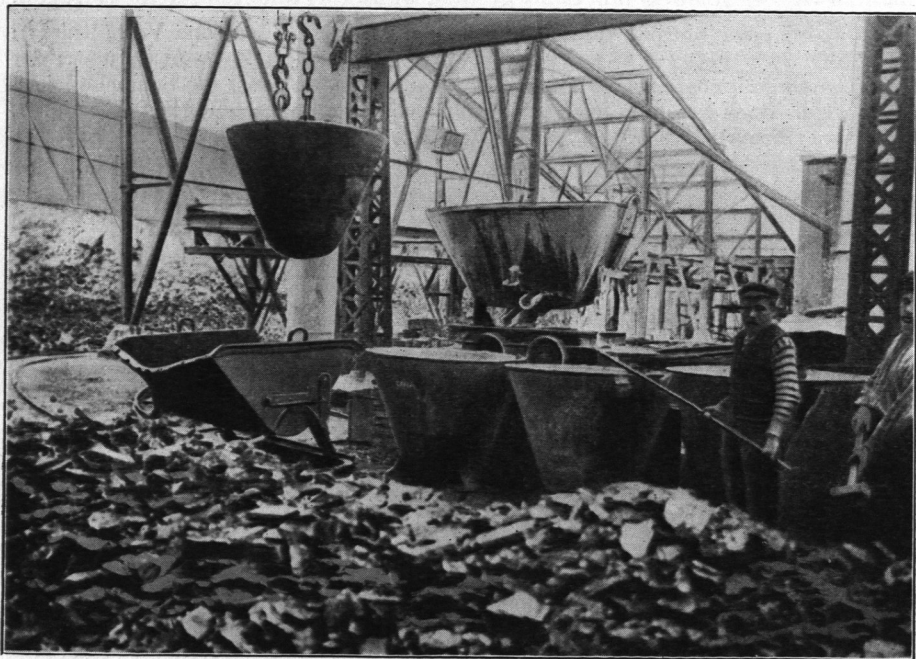


Fig. 43. Abstechen armer Schachtofenschlacke aus dem Wagen.

Eine sehr zweckmäßige Einrichtung, welche sich diese Erscheinung zunutze macht, wurde m. W. zuerst bei der (früher deutschen) Usine de Désargentation zu Hoboken bei Antwerpen und danach auch in einigen anderen europäischen Werken eingeführt. Die den Vorherd verlassende Schlacke gelangt in einen Schlackenwagen mit gußeiserner Mulde, welche am Boden zwei nahe übereinanderliegende Stiche besitzt. Er wird mittels Kranes auf ein hochliegendes Gleis gestellt, wo er zunächst ca. 10 Minuten in Ruhe bleibt; es erfolgt dann Abstechen des inzwischen am Grunde abgesetzten Steines bzw. steinhaltiger Schlacke durch die unterste Stichöffnung in einen darunter stehenden Topf, dessen Inhalt in den Ofen zurückgeht. Nach Verschließen dieses Stiches fährt der Wagen weiter zu dem nächsten, für die Aufnahme armer, absetzbarer Schlacke bestimmten Topf, in welchen nun durch den höher gelegenen Stich der Rest der noch flüssigen Schlacke abgestochen wird. Zum Schluß ergreift der Laufkran den Wagen wieder und kippt ihn um, so daß die reichen Krusten und Schalen herausfallen, die in den Ofen zurückwandern (s. Fig. 43).

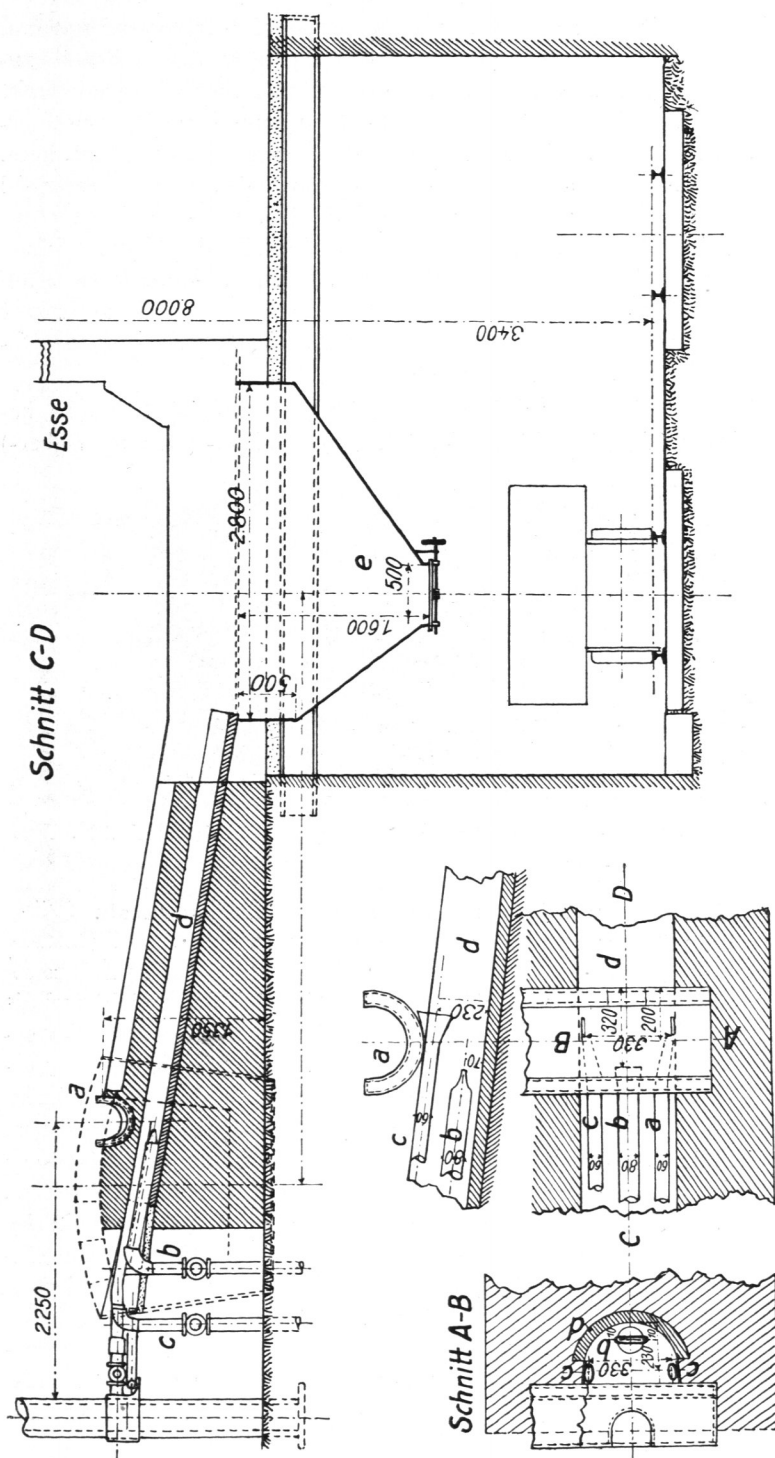


Fig. 44. Granulationsanlage für Schachtofenschlacke. — Aus Collins, Met. of Lead.

Die aus der Überlaufschneuze *a* des Vorherdes austretende Schlacke wird durch die aus der Mitteldüse *b* und den beiden Seitendüsen *c, c* unter Druck austretenden Wasserstrahlen erfasst und durch die Rinne *d* in den Trichter *e* gespült.

Maße in m und mm.

Wo regelmäßig mit derselben Beschickung geschmolzen werden kann und daher unangenehme Überraschungen und Störungen in der Schlackenzusammensetzung nicht zu erwarten sind, werden häufig die Schlacken direkt beim Austritt aus dem Vorherd granuliert unter Benutzung einer Granulationsrinne (s. Fig. 44 und 50, S. 104). Da Schlacke das Wasser nicht zersetzt, kann dessen Menge geringer sein als zum Granulieren von Stein. Der Wasserstrahl spült die Schlacken in einen Behälter oder Trichter, wo sie sich absetzen und aus dem sie durch Greifer, Elevator oder dgl. herausgeholt bzw. in einen Wagen entleert und abgesetzt werden können (s. Fig. 44). An anderen Orten erfolgt Transport der noch flüssigen Schlacke zur Halde, wo sie ausgeleert wird. Die verwendeten Transportgefäße sind aus zähem Gußeisen und manchmal sehr groß (Fig. 45).

Wo jedoch die Gefahr eines plötzlichen Reichwerdens der Schlacke besteht, muß mit dem Absetzen bis zur Feststellung des Blei- (oft auch Silber-)

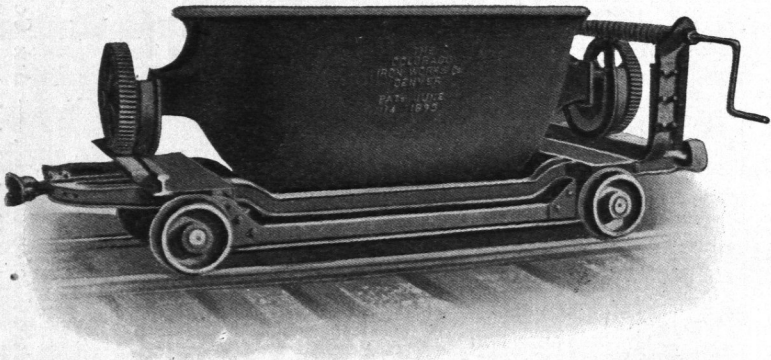


Fig. 45. Großer kipper Schlackenwagen von 1,25 cbm Inhalt.
Katalog d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.

Gehaltes gewartet werden. Auch ist es zweckmäßig, sich dann nicht auf die gewöhnlich durch Eintauchen eines Eisenstabes in die flüssige Schlacke genommene Schöpfprobe zu verlassen, sondern nach dem Zerschlagen der erkalteten Blöcke eine zweite, vor allem deren unterste und oberste Partien (die beide meist reicher sind als die mittleren) berücksichtigende Probe zu nehmen. Der Abtransport erfolgt dann naturgemäß in festem grobstückigem Zustand, das Verladen von Hand (in kleinen Betrieben) oder mittels Greifers. Wird auf dem Schlackenhof nochmals abgestochen, so kann man in der Weise vorgehen, daß man in die noch flüssige Schlacke einen kräftigen Haken einhängt, an dem dann der erstarrte Block mittels Kranes aus dem konischen Topf herausgeholt und entweder direkt auf die Transportwagen verladen oder über diesen zerklopft wird, so daß die Bruchstücke in sie hineinfallen; dabei hat man Gelegenheit, das Kontrollmuster zu ziehen, nach dessen Befund dann der Abtransport zur Halde oder auf die Gicht erfolgt.

Wo es angängig ist, werden die Schlacken als Schottermaterial oder für Uferbefestigungen u. dgl. verkauft, um das stets lästige und viel Platz in Anspruch nehmende Aufstapeln zu vermeiden.

5. Flugstaub.

Infolge der Flüchtigkeit des met. Bleies, des PbO , PbS und anderer Beschickungsbestandteile entweicht, auch bei hohem Schacht, nicht zu lockerer Beschickung und kalter Gicht noch eine Menge dampfförmigen Materials; außerdem wird, auch bei mäßiger Gasgeschwindigkeit, stets ein gewisses Quantum der Beschickung in feinverteiltem Zustande durch die Gicht mitgerissen. Beides zusammen bildet den Flugstaub, welcher naturgemäß um so ärmer ist, je mehr (leichte und daher arme) mitgerissene Beschickungsbestandteile er enthält; diese setzen sich infolge ihrer bedeutenderen Korngröße in größerer Nähe des Ofens ab als die kondensierten Metalldämpfe von häufig kolloidaler Größenordnung (der Amerikaner unterscheidet diese als „fume“ von dem eigentlichen Flugstaub, „dust“). Der Metallgehalt steigt daher im allgemeinen mit zunehmender Entfernung vom Ofen und erreicht durchweg so hohe Werte, das Produkt fällt in so großer Menge an, daß eine gute Flugstaubkondensation hier von ganz besonderer Wichtigkeit ist, viel mehr als in der Röstanlage, wo es sich nur um mitgerissene Beschickungsbestandteile handelt. Praktisch sollten daher überhaupt keine Verdampfungsverluste entstehen. Aber auch wenn es gelingt, alles verdampfte und mitgerissene Metall aufzufangen, ist es wegen der damit verbundenen Verarbeitungskosten durchaus nicht gleichgültig, ob viel oder wenig Flugstaub fällt.

Naturgemäß besteht der Flugstaub, abgesehen von Röstgut-, Zuschlags- und Koksteilchen, aus einem edelmetallhaltigen Gemisch von Oxyden, Sulfaten und Sulfiden, unter welchen, je nach der Zusammensetzung der Beschickung, neben denen des Pb die des Zn , Sb oder As überwiegen. Pb ist darin in der Hauptsache als Sulfat und Sulfid vorhanden. Manche Stäube sind so arsenreich bzw. durch das ständige Repetieren so As -reich geworden, daß man sie direkt an Arsenhütten verkaufen kann (von 15% As ab).

In früheren Jahren, als man noch Flugstaubkammern zur Raumnieder-schlagung benutzte, ließ man häufig den Staub in den Kammern abbrennen; meist entzündete er sich von selbst infolge seiner pyrophoren Eigenschaften bei Zutritt von Luft; geschah dies nicht, so wurde er angezündet. Das dabei gewonnene Produkt enthielt kaum mehr Sulfid-, dagegen noch recht viel Sulfat-Schwefel, besaß derbfaserige Struktur und blumenkohlartige Oberfläche und war so hart, daß man es ohne weiteres in den Schachtofen geben konnte. Die heute in elektrischen und Sackfiltern laufend gewonnenen Stäube müssen agglomeriert werden, man gibt sie daher ständig beim Rösten des Erzes mit zu; eine angenehme Beigabe sind sie gerade nicht, wegen ihres außerordentlich feinen Kornes und der unangenehmen Eigenschaft, Wasser in frischem Zustande nicht anzunehmen¹⁾; auch der auf nassem Wege gewonnene

¹⁾ Diese Eigenschaft ist vielleicht auf eine auf der Oberfläche der kleinsten Teilchen festgehaltene Gashülle zurückzuführen.

Schlamm verdirbt leicht das Agglomerat, weil er stark ballt und sich der gleichmäßigen Verteilung widersetzt. Ein Agglomerieren für sich (der Brennstoffinhalt reicht meist aus), wie es mit dem trockenen Staub der elektrischen Gasreinigungsanlagen, manchmal in direkt unter den Sammelaschen aufgestellten Sintertöpfen, häufig ausgeführt wird, ist nicht empfehlenswert wegen des schlechten so erzeugten Agglomerates bzw. der vielen Rückfälle, die entweder repetiert werden müssen oder bei direkter Aufgabe im Schachtofen die Menge des neu entstehenden Flugstaubes nur vermehren. Die so gemachten Ersparnisse sind daher meist nur scheinbar.

6. Gichtgase.

Diese enthalten, soweit sie nicht mit Nebenluft vermischt sind, keinen freien Sauerstoff (dasselbe ergab eine 1 m über den Düsen entnommene Probe) und bestehen (abgesehen von Wasserdampf) in der Hauptsache aus N_2 , CO_2 und verhältnismäßig wenig CO .

Beispiel: 70,8 bis 77,0% N_2 , 14,8 bis 17,8% CO_2 , 5,2 bis 10,2% CO , 0,8 bis 3,9% (Kohlenwasserstoffe + H_2). Eine Verwertung, wie bei den Eisenhochofen- und Mansfelder Kupferschachtofgasen, kommt hier nicht in Betracht.

7. Ofenbruch.

Ein beim Ausbrechen jedes Schachtofens fallendes Produkt. Er besteht aus den Ansätzen, welche sich im Laufe der Kampagne an den Ofenwänden und im Tiegel gebildet haben, ist also kein Material von wohl definierter Zusammensetzung, sondern kann sehr wechselnde Beschaffenheit haben. In den meisten Fällen besteht er jedoch, wenigstens soweit es sich um Ansätze im Schacht handelt, aus einem Gemisch von sublimiertem PbS und aus Zinkdämpfen entstandenem ZnS und ZnO , dem sog. Ofengalmei, welcher außerordentlich feste Krusten von oft großer Dicke bildet, durch die das Lumen des Schachtes so klein werden kann, daß man gezwungen ist, den Ofen auszublasen.

Oft ist der Zinkgehalt so hoch, daß man das Material an Zinkhütten verkaufen kann; meist schlägt man es jedoch in kleinen Portionen der Beschickung laufend zu unter gleichzeitiger Erhöhung des FeO -Gehaltes der Schlacke mit Rücksicht auf den Zn -Gehalt.

8. Ofensauen.

Unter „Sauen“ versteht man Ausscheidungen von met. kohlenstoffhaltigem Eisen auf der Tiegelsonhle, d. h. also unterhalb des Bleibades; sie können daher wegen ihres hohen Schmelzpunktes, der ungefähr dem des Gußeisens entspricht, innerhalb des Ofens nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden und führen deshalb zu einer Verminderung des Fassungsraumes des Tiegels, bei weiterem Entfall schließlich zu dessen vollständigem Zuwachsen und damit zum Unbrauchbarwerden des Ofens. Die Entfernung eines solchen massiven Eisenklotzes aus dem Tiegel ist auch nach Ausblasen des Ofens nicht leicht und erfordert oft ein Abbrechen des ganzen Sockels, will man nicht zum Sprengen mit Dynamit greifen, was dem Sockelmauerwerk ebenfalls nicht gerade zuträglich ist. Die großen Brocken liegen dann meist auf dem Hüttenhof herum, ein Ärgernis für jeden Hüttenmann, der weiß, daß sie nicht unbedeu-

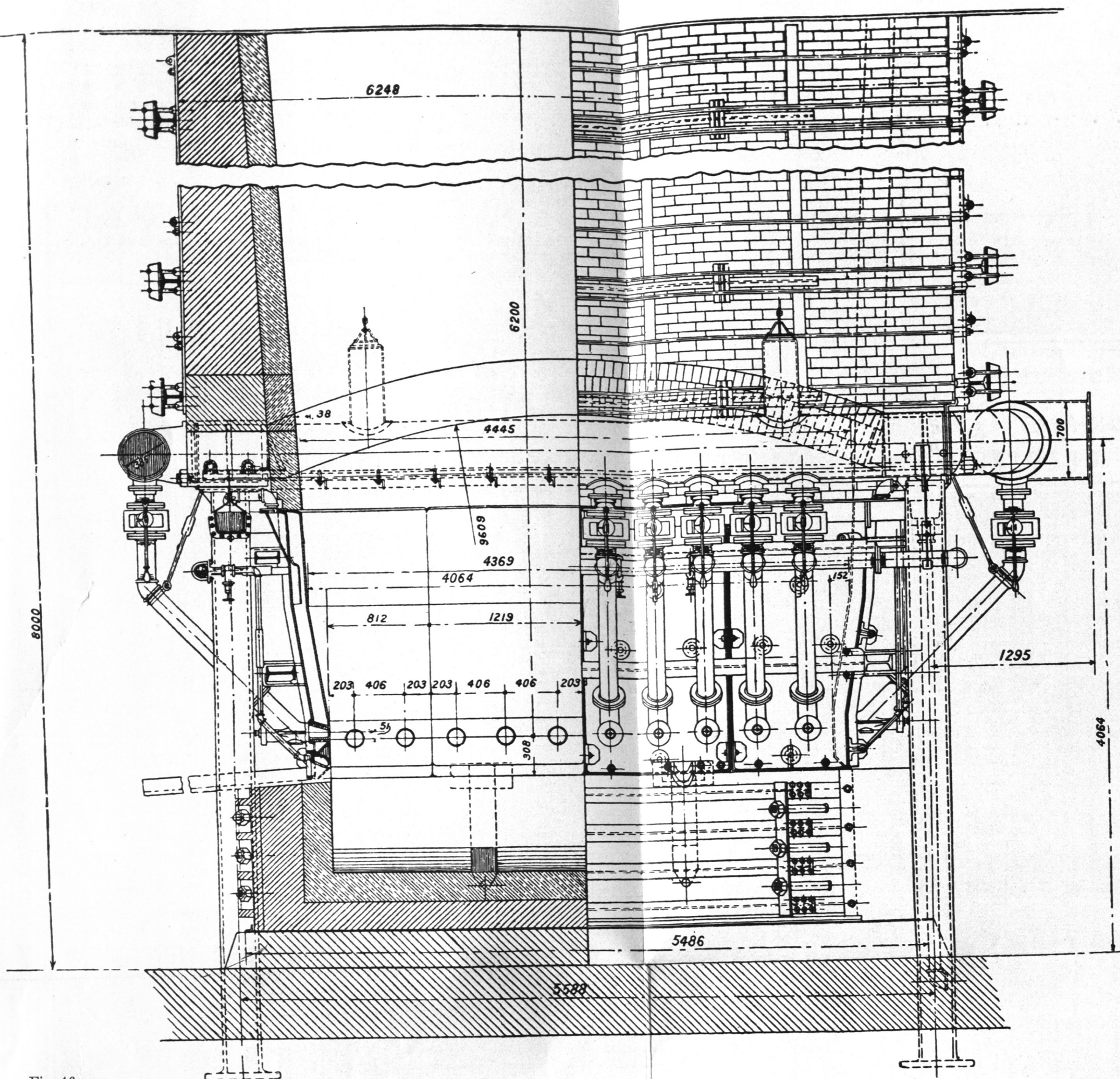


Fig. 46.

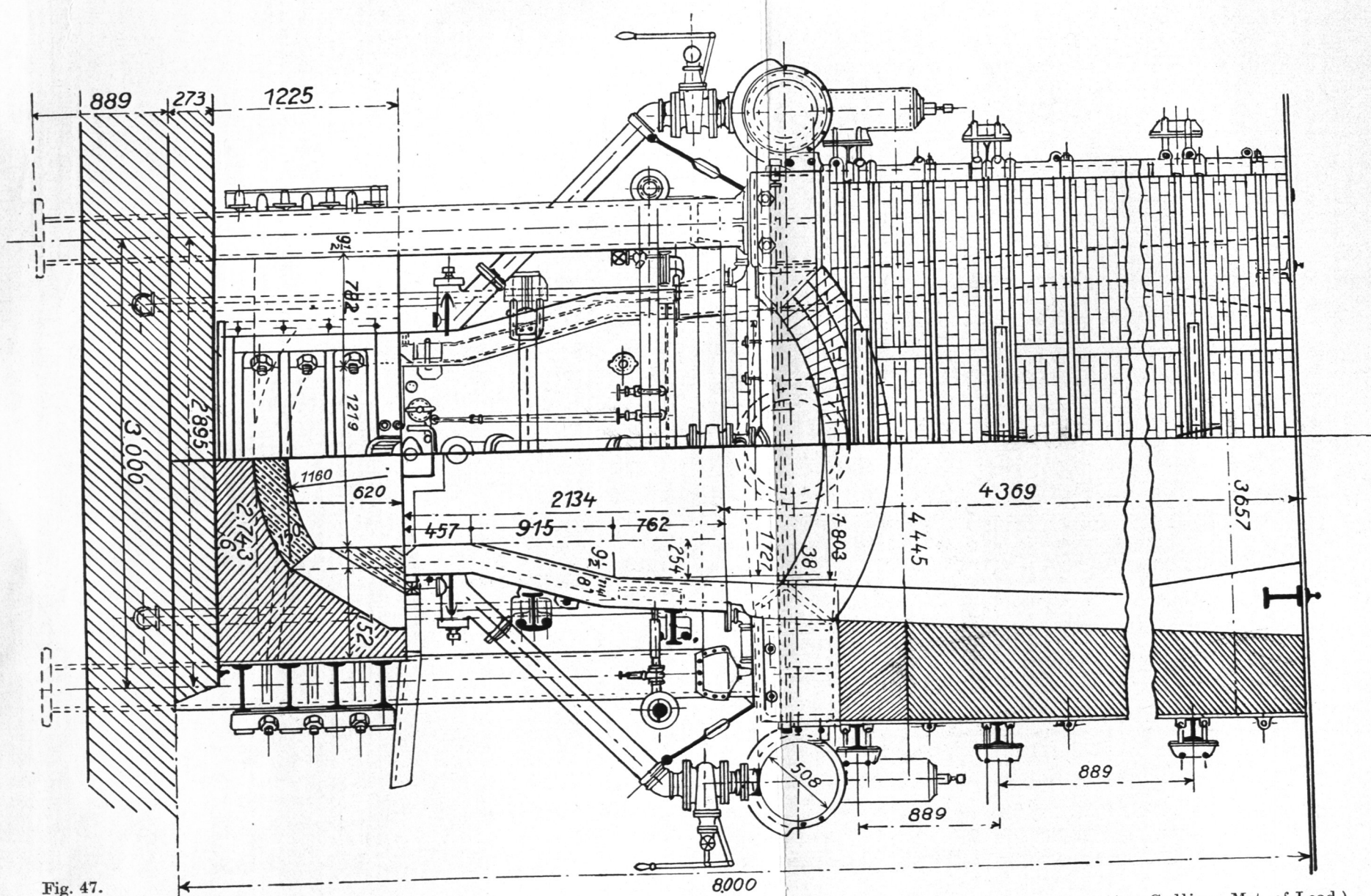


Fig. 47.

Fig. 46 und 47. Bleischachtofen (Laurium) mit automatischem Stich in 2 aufeinander senkrechten Schnitten und in Aufsicht. (Aus Collins, Met. of Lead.)
Maße in mm.

tende Mengen an Gold und Platin enthalten können. Oft gelingt es, sie mittels des Fallbärs in kleinere Stücke zu zerbrechen, die dann zusammen mit Roherz wieder aufgegeben werden können, oft sprechen sie aber jeder Anstrengung Hohn.

Über die Gründe ihrer Entstehung wurde bereits oben S. 70 das Erforderliche gesagt. Desgleichen, daß sie seit Einführung des automatischen Stiches selten geworden sind und wohl nur noch dann auftreten, wenn dessen Überlauf bei bleiarmer Beschickung nicht hoch genug liegt, so daß es vorkommt, daß der gesamte Bleiinhalt durch das Gewicht der Beschickung aus dem Tiegel herausgedrückt wird. Doch kann man mit Recht auch die entsprechenden Abscheidungen im Vorherd und in den Schlackentöpfen, die sich wegen ihres geringeren Umfanges weit besser zerkleinern lassen, so benennen.

Die Schachtöfen.

Bezüglich der Einzelheiten ihres Baues sei auf das im Kap. Kupfer, Bd. I, S. 224ff., Gesagte verwiesen und es sollen hier nur die Unterschiede gegenüber

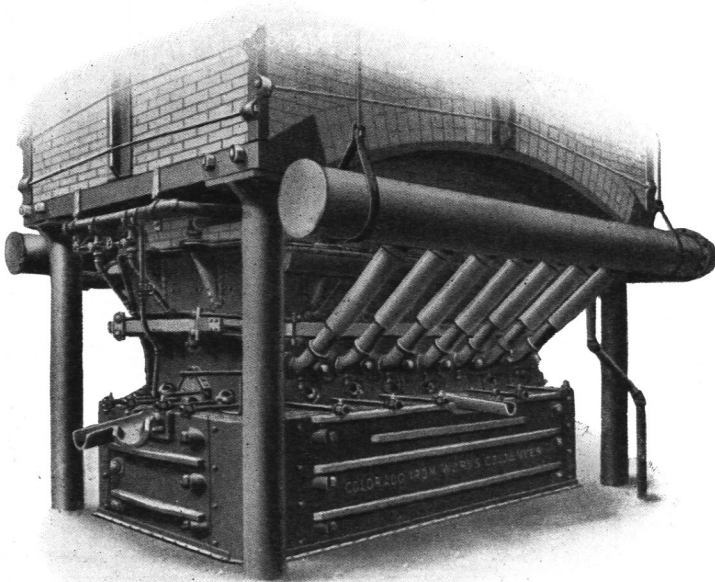


Fig. 48. Gestelle eines 3,05 × 0,91 m-Bleischachtofens, Ansicht.
Katalog d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.

den Kupferschachtöfen hervorgehoben werden. Sie unterscheiden sich in erster Linie durch die Tiegelofenzustellung und die Art der Abführung des Bleies durch den sog. Ahrentschen automatischen Bleistich oder Bleibrunnen (engl. syphon tap), meist kurz „Automat“ genannt. Ferner dadurch, daß — vor allem im Gegensatz zu den Öfen für halbpyritisches Schmelzen — der Wassermantel nicht höher als bis zum Beginn des Schachtes reicht, also nur das Gestelle kühlt¹⁾ (s. Fig. 46, 47, Tafel II, und Fig. 48). Zur Ergänzung der

¹⁾ Die durch Kühlwasser verlorengehende Wärmemenge wird beim Bleischachtöfen zu 6 bis 8 % angenommen.

Wichtigste Daten von ausgeführten Bleischachtöfen

	Formebene		Düsen		Höhe über Formebene		Entfernung Schlackenstich-Formebene	Entfernung Auslauf des automat. Stiches-Formebene	Wind		Kühlwasserverbrauch je Std. cbm	Tages-Durchsatz ohne Koks		Bleigehalt der Beschickung		Koksverbrauch % des Durchs.	Belegchaft je Spätk Mann
	Maße m	Querschnitt qm	Anzahl	Durchmesser cm	Schacht m	Beschickgs- säule m			Pressung cm WS.	Menge je t Drehs. cbm		gesamt t	je qm Formebene t	ohne Zus- schläge %	mit Zu- schl. %		
Stolberg (Binsfeldhammer ¹⁾ . .	1,00×4,50	4,50	19	8	6,00	6,00	?	?	35	?	?	190	42,2	45—55	?	8,0	?
Clausthal (Harz) ¹⁾ . . .	1,00 Dm.	0,79	5	6	4,50	4,50	?	?	22—25	?	?	35	44,3	40—50	?	10,0	?
Freiberg ¹⁾ i. S. . .	2,00 Dm.	3,14	20	3	7,00	7,00	?	?	12—15	?	?	106	33,7	20—22	?	8,5	?
Braubach a. Rh. ²⁾	2,25 Dm.	3,98	16	5,5	7,00	7,00	?	?	70	?	?	170	42,7	40—45	?	8—8,5	?
Mapimi (Mexiko)	1,12×4,12	4,61	16	8,9	5,80	5,80	33	23	175—200	1340	?	177,5	38,5	14	10	11,2	?
Selby (S. Francisco)	1,00×3,78	3,78	16	6,3—7,6	4,50	4,50	23	7,5	?	?	?	167	44,2	15—23	?	14,0	?
Tooele (Salt Lake) ²⁾	1,37×4,57	6,26	24	10,2	7,52	4,00 bis 4,25	33	18	140—150	680	45,4	240	38,3	21	16,5	12—13	?
Midvale (Utah) ²⁾	1,22×4,06	4,96	20	10,2	7,52	4,88	33	10—20	158—184	972	?	218	44,0	?	11—18	11—13	5
Salida (Colo.) ²⁾ .	1,02×3,66	4,73	16	11,0	5,41	5,41	29	?	123—167	1500	18,2	152	32,1	17,5	10,0	14	6
Herculeum Mo. ²⁾	1,22×4,47	5,45	24	10,2	6,10	4,12	48	12	97—140	863—935	15,1	218—236	40,0—43,3	44	38,0	12,5	15
Am. Smg. & Refg. Co. ²⁾	1,12×3,66	4,10	18	10,2	6,40	6,40	42,7	27,4	176	2145	10,2	152	37,1	12,8	7,0	14,3	3
Trall. B. C. ²⁾ . . .	1,27×4,57	5,80	25	10,2	5,87	4,00	30,5	20,0	123	?	?	182	31,3	21—31	15—22	14,0	6
Cockle Creek (N. S. W.) ²⁾ . .	1,52×3,50	5,32	14	7,6	9,05	7,38	40,6	15,2	307	1000	45,4	305	57,3	44,0	33,0	12,0	22
Northport Wash ²⁾	1,07×4,88	5,22	24	11,4	5,41	5,41	25,4	2,6	132—176	1370	164	208	40,0	35,5	25,0	14,0	8
Kellogg ²⁾ Idaho	1,22×4,57	5,57	20	10,2	6,30	4,88	35,6	20,3	167—184	1440—1580	?	227—258	40,8—46,4	60,0—66,7	36,0—40,0	13,0	?
Mies (Mezica) ²⁾ . .	1,75 Dm.	2,40	16	6,0	8,50	7,00	?	?	65—85	?	?	83—92	35,0—38,0	?	?	9,0	?
Malaga ⁴⁾	1,00×2,00	2,00	10	10,0	?	5,0	?	?	50	825—1280	?	90—140	45,0—70,0	42,6	31,6	9,6	?

¹⁾ Nach Schiffner, Tb. f. Bg. u. Hl.

²⁾ Nach Hofman, Met. of Lead.

³⁾ Nach persönl. Mitteilung: Agglomerat (ca. 70% Pb) + Rückstde. v. Herdarbeit.

⁴⁾ Nach v. Schlippenbach i. M. u. E. 24 (27) 273.

in Bd. I, S. 230, gebrachten Figur einer Winddüse sei hier noch ein Schnitt durch eine solche gebracht (Fig. 49).

Auch hier verwendet man runde („Pilz“-) Öfen oder solche mit rechteckigem Querschnitt („Rachette“-Öfen). Jene (mit naturgemäß nach oben hin beschränkten Abmessungen) stehen meist in kleinen Betrieben oder werden für Spezialarbeiten (Verarbeitung edelmetall- und wismutreicher Materialien, Erzeugung von Antimon-, Zinn- usw. Legierungen aus Zwischenprodukten der Bleiraffination usw.) verwendet; diese bilden in großen Betrieben die Norm. Doch zeigen sie wegen der im allgemeinen bedeutend höherhaltigen Beschickung nie so bedeutende Abmessungen, wie sie in Kupferhütten vorkommen (vgl. beifolgende Zusammenstellung).

Durchmesser in der Düsenebene bei runden Öfen: 0,75 bis höchstens 2,25 m; Querschnitt rechteckiger Öfen: bis zu $1,50 \times 9,0$ m, meist geringer; normale amerikanische Öfen messen $45 \text{ bis } 55'' \times 180'' = 1,14 \text{ bis } 1,37 \times 4,57$ m.

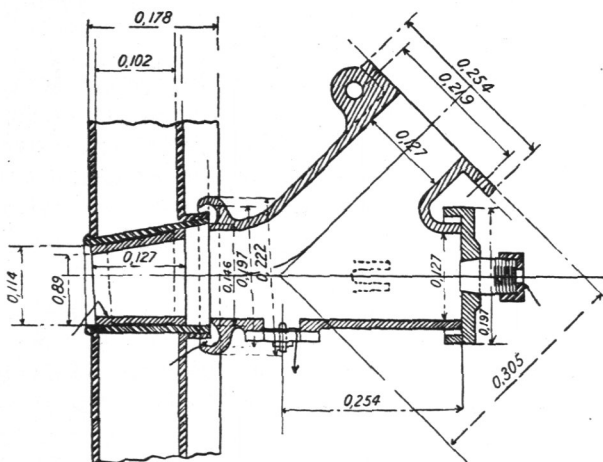


Fig. 49. Düsenstock im Schnitt. (Aus Collins, Met. of Lead.) Maße in m.

Durchsatz je Quadratmeter Düsenebene bis über 50 t/24 Std.

Die Höhe darf nicht zu gering sein, um eine gute Reduktion und Filtration der Abgase sowie niedrige Gichttemperatur zu gewährleisten; liegt Gefahr der Sauenbildung bzw. der Abscheidung von met. Eisen vor, so muß andererseits hierauf Rücksicht genommen werden, da mit steigender Höhe (bis zu einer gewissen Grenze) die reduzierende Wirkung zunimmt. Man kann sich dann, ohne die Schachthöhe zu ändern, durch Verminderung der Beschickungssäule mit gleichzeitiger entsprechender Änderung des Abzuges helfen.

Höhe über Düsenebene: 4,50 bis 8,50 m, normal ca. 5,00 m.

Zustellung als Tiegelofen, d. h. die geschmolzenen Produkte trennen sich nach ihrem spezifischen Gewicht innerhalb des zu diesem Zweck tiefen Tiegels, und es erfolgt getrennte Abführung von Blei einerseits und Stein, Speise und Schlacke andererseits, deren weitere Trennung dann in einem

Vorherde erfolgt (wo noch das Blei diskontinuierlich durch einen gesonderten Stich abgestochen wird, läßt man die Speise auch wohl zusammen mit dem Blei ausfließen und hebt sie nach dem Erstarren an einem vorher eingehängten S-Haken von dem noch flüssigen Blei ab). Diese Art der Zustellung, welche eine bessere Trennung des Bleies von den anderen Produkten gestattet, ist hier möglich, weil das sich im Tiegel ansammelnde Metall ein wesentlich höheres Wärmeleitungsvermögen besitzt als z. B. Kupferstein, so daß die Gefahr eines Einfrierens im Tiegel nur bei sehr kupferreichem Blei vorliegt. Würde man das Blei zusammen mit der Schlacke ausfließen lassen, so wäre bei der hohen Temperatur der ausfließenden Massen dessen teilweise Oxydation nicht zu vermeiden und eine saubere Trennung von der Schlacke nicht möglich. Andererseits hat die Tiegelofenzustellung den großen Nachteil, daß der Tiegel bei Bildung von Ansätzen nur sehr schwer zugänglich ist.

Bei Verarbeitung sehr zinkreicher Erze in kleinen Öfen findet man wohl da und dort noch Sumpfofen-Zustellung (z. B. Oker).

Die Tiefe des Tiegels hängt von dem Bleigehalt der Beschickung bzw. von der Bleiproduktion ab und soll so bemessen sein, daß eine rasche Erneuerung des Tiegelinhaltes durch frisches, heißes Blei stattfindet; trotz des wesentlich geringeren Wärmeleitvermögens des Bleies gegenüber dem des met. Kupfers ($\lambda = 0,08$ gegen $0,94$ bei 200°) kann sie infolge des niedrigeren Schmelzpunktes hier bedeutender sein als bei Schwarzkupferöfen. Sie schwankt zwischen $0,5$ und $1,0$ m, vom Schlackenstich ab gerechnet.

Der Ahrentsche automatische Bleistich, eine der bedeutendsten Verbesserungen im Blei-Schachtofenbau, besteht in einem nahe dem tiefsten Punkte des Tiegels entspringenden Kanal, welcher schräg nach oben und auswärts führt und es ermöglicht, daß das sich am Boden des Tiegels ansammelnde Blei durch den hydrostatischen Druck der darauf lastenden Beschickungssäule hochgedrückt wird und so in dem Maße, in dem frisches Blei in den Tiegel gelangt, von selbst ausfließt. Der Kanal soll so weit wie möglich (mindestens 12×12 cm) sein, damit sich etwa bildende Ansätze nicht sogleich zu einer Verstopfung führen; andererseits darf die Oberkante der inneren Öffnung nicht tiefer liegen als der Bleispiegel im Tiegel, damit nicht Speise, Stein oder gar Schlacke in den Kanal gelangt; durch Änderung der Höhe des Auslaufes hat man es in der Hand, die Höhe des Bleispiegels im Tiegel zu ändern, und es kommt häufig vor, daß der Auslauf höher liegt als der Schlackenstich; er mündet zweckmäßig in einen kleinen gestampften oder gußeisernen Kessel („Vortiegel“), der auf einem gemauerten Vorbau aufrucht, welcher zugleich zum Warmhalten des Auslaufkanals dient, damit nicht das Blei in ihm einfriert; zu demselben Zwecke darf er nicht zu lang sein, also keine zu geringe Neigung besitzen. In dem Vortiegel findet meist das Entfernen der ersten Schlicker statt. Er besitzt eine Schnauze, durch die das Blei mittels einer schwenkbaren Rinne oder eines drehbaren Gießtisches in die Formen gelangt, während man es bei geringerer Produktion in einen tiefer gelegenen Kessel laufen läßt, aus dem es dann ausgekellt wird.

Leider ist die Anwendung des automatischen Stiches an eine gewisse Mindestproduktion und ein Blei bzw. eine Legierung mit niedrigem Schmelzp. gebunden, ist also nicht immer möglich. Sinkt die Tagesproduktion an Werkblei unter 12 t, so erfolgt die Erneuerung des Bleies im Auslaufkanal zu langsam, es friert ein, und zwar um so leichter, je höher sein Schmelzp. liegt, d. h. je kupferreicher¹⁾ es ist; schon bei Produktionen, die nahe über dieser Grenze liegen, ist man gezwungen, durch Verstopfen und gelegentliches Öffnen der Auslaufschnauze des Vortiegels den Lauf diskontinuierlich zu gestalten, da die geringe überlaufende Menge sonst in der Rinne erstarren würde. Ist dagegen die Beschickung reich, die laufende Produktion groß, so daß der Brunnen flott laufen kann, so besteht auch für schwerer schmelzende Legierungen keine besondere Gefahr und selbst etwas Speise und Stein kann, ohne daß deshalb der Kanal sofort einfriert, gelegentlich mit austreten.

Wo der automatische Stich nicht angewendet werden kann, ist man gezwungen, durch eine wenig über dem tiefsten Punkt der Tiegelsohle angebrachte Stichöffnung (die als „Notstich“ für die vollständige Entleerung des Ofens beim Ausblasen oder bei Verstopfung des Automaten stets vorhanden sein muß) diskontinuierlich abzustechen. Eine besondere Kühlung dieses Stiches, wie bei dem mit stark fressendem Stein in Berührung kommenden Schlackenstich, ist nicht erforderlich. Notstich wie automatischer Stich sollen nicht am tiefsten Punkte des Tiegels einmünden, sondern einige Finger hoch darüber, damit die nie ganz zu vermeidenden geringen Ansätze in der Sohle ihr Lumen nicht verengern.

Entfernung Schlackenstich-Düsenebene: 22 bis 38, meist nicht unter 30 cm. Dieses Maß, welches für das Fassungsvermögen des Ofens an Schlacke maßgebend ist, kann um so größer gewählt werden, je niedriger deren Schmelzpunkt ist.

Ein Schutz der Arbeiter vor austretenden Dämpfen ist bei deren Giftigkeit von besonderer Bedeutung; sämtliche Stichöffnungen müssen gut ziehende Hauben besitzen, und zwar sollen außer den großen, für die Entlüftung des Arbeitsplatzes dienenden, auch noch kleinere, am besten mit einem Exhaustor verbundene, direkt über den Stichöffnungen vorgesehen sein. Desgleichen muß an der Gicht, gleichgültig wie der Gasabzug eingerichtet ist, stets für guten Zug und frische Luft (CO-Gase!) gesorgt werden.

Der Schachtofenbetrieb.

Die Berechnung der Beschickung eines Bleischachtofens ist bedeutend einfacher als die für einen Kupferofen, da der Steinfall im allgemeinen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt und infolgedessen die im Stein (und evtl. in der Speise) festgelegte Eisenmenge — von Ausnahmefällen natürlich abgesehen — vernachlässigt werden kann; außerdem wandert der Stein im allgemeinen ständig in die Röstung bzw. in den Betrieb zurück. Einige Beispiele zeigt Anhang II. Bevor man an eine solche Berechnung herangeht, ist es natürlich notwendig, sich über die laufend zur Verfügung stehenden Kaufprodukte ihrer Menge und Zusammensetzung nach, also über die Schmelz-

¹⁾ Bei einem Kupfergehalt der Beschickung von 3 % und mehr ist es erfahrungsgemäß trotz Steinfalls nicht mehr möglich, mit automatischem Stich zu arbeiten.

basis des Werkes, im klaren zu sein, da sie die Unterlage bildet, mit der gerechnet werden muß; kleinere, dann und wann hereingenommene Posten spielen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle, da man sie, auch wenn einmal von extrem ungünstiger Zusammensetzung, leicht so weit verschneiden kann, daß diese keine Rolle mehr spielt. Nur achte man genau auf den Wismutgehalt, da von diesem Metall schon geringe Mengen genügen, um ein ganzes Werk zu verseuchen und die Weichbleiproduktion unverkäuflich zu machen. Wismut enthaltende Kaufprodukte verarbeitet man daher am besten für sich zusammen mit Bi-haltigen Zwischenprodukten und edelmetallreichen Materialien in einem besonderen kleinen Ofen auf Reichblei (s. Bd. I, S. 74, „Verbleiendes Schmelzen“), wenn man nicht vorzieht, sie prinzipiell abzulehnen. In manchen Fällen ist es auch angebracht, einen Unterschied zwischen edelmetallhaltigen und edelmetallfreien Kaufprodukten (z. B. Bleiaschen) zu machen, da man auf letztere die Entsilberungs- und manchmal sogar die Raffinierkosten sparen kann, z. B. wenn man sie zusammen mit Antimonabstrich vom Raffinieren und mit Armoxyden auf Hartblei verarbeitet. Ferner kann es auch notwendig sein, sehr edelmetallreiche Produkte getrennt von der gewöhnlichen Erzarbeit auf ein treibewürdiges Reichblei zu verarbeiten, schon um deren Edelmetallinhalt möglichst rasch zu realisieren und vor unnötiger Verdünnung und Verzettelung zu bewahren. Und schließlich achte man darauf, daß es nicht zweckmäßig ist, kupferhaltiges Material ohne Not in die Bleiarbeit zu geben; wenn auch beinahe stets eine kleine Menge Bleistein fallen wird, so bedenke man, daß dessen Aufnahmefähigkeit für Cu recht beschränkt ist, und daß darüber hinaus in den Ofen gelangendes Cu zu vermehrter Schlickerbildung oder, was noch unangenehmer ist, zu einer Erhöhung des Speisefalles Veranlassung gibt (noch unzweckmäßiger ist es allerdings, bleihaltiges Material in die reine Kupferarbeit zu geben). Findet eine besondere Anreicherungsarbeit für den Stein statt, so ist dies die gegebene Gelegenheit, kupferreiches Material zu verarbeiten.

Außer den Kaufprodukten müssen auch die fallenden Zwischenprodukte auf die verschiedenen Arbeiten verteilt werden, so daß man über deren Menge und Zusammensetzung, soweit sie für die laufende Erzarbeit in Betracht kommen, ebenfalls ungefähr orientiert sein muß, um sie bei Berechnung der Beschickung berücksichtigen zu können. Zum Prinzip mache man sich auch hierbei, daß jede unnötige Anhäufung von Zwischenprodukten unter allen Umständen zu vermeiden ist, da sie nur Kosten für Aufstapeln, Transporte und Zinsen für die darin festgelegten Metallwerte verursacht. Ferner, daß, soweit eine Lagerung von Zwischenprodukten nicht zu umgehen ist, die Lager nach den verschiedenen Arbeiten (Erzarbeit, reiche und Wismutarbeit, Hartbleiarbeit usw.) auch räumlich zu trennen sind, um Verwechslungen zu vermeiden.

Ist der Betriebsleiter sich über sein Arbeitsprogramm im klaren, so kann er auch jederzeit beurteilen, ob ihm angebotene Posten hineinpassen oder nicht, welche Kosten und Verluste darauf ruhen können und innerhalb welcher Zeit mit einer Realisierung des Metallinhaltes zu rechnen ist. Er kann sich dann auch ferner ein Bild davon machen, welche Schlackenzusammensetzung

er, zunächst ohne Zuschläge, beim Verarbeiten seiner Schmelzbasis erhalten wird und danach unter Berücksichtigung aller Eigenschaften der schlackenbildenden Bestandteile und der zur Verfügung stehenden Zuschläge, der Kosten für Koks usw., denjenigen Schlackentyp wählen, der unter den gegebenen Verhältnissen in jeder Beziehung, und zwar sowohl vom betriebstechnischen als auch vom kaufmännischen Standpunkt aus¹⁾, am günstigsten ist. Daneben soll als Leitsatz, wenigstens für die Erzarbeit, gelten, daß der Bleigehalt der Beschickung möglichst hoch sein soll, um sowohl den relativen als auch den absoluten Bleiverlust in der Schlacke sowie den durch Verdampfung herabzudrücken, Schwierigkeiten mit dem Bleistich zu vermeiden.

Über die Rolle des Koks und der Zuschläge s. Bd. I, S. 233ff. Der Kokssatz beträgt normalerweise 8 bis 9% der gesamten Beschickung, steigt natürlich bei abnormer Zusammensetzung der Schlacke unter Umständen stark an. Schlackenzuschlag ca. 10 bis 30%, bezogen auf Röstgut und Zwischenprodukte. Soweit noch Eisenzuschlag erforderlich ist (trotz ständiger Repetition des fallenden Bleisteines), wählt man dort, wo sie billig zu haben ist, eine gute (d. h. eisenreiche) Schweißschlacke; doch ist sie meist unverhältnismäßig teuer, und man kann an ihrer Stelle schließlich jedes das Fe in oxydischer Form enthaltende Material verwenden, wenn man berücksichtigt, daß zur Reduktion von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu FeO Koks erforderlich ist, daß ein Schwefelgehalt zur Bildung von Bleistein führt und damit zu Extrakosten, und daß der konzentrierteste Zuschlag grundsätzlich der billigste ist. Auch Blechabfälle, Blechschrott u. dgl. kann in geringer Menge (2 bis 3% der Beschickung) Verwendung finden; massive Eisenstücke und größere Mengen met. Eisens erhöhen nur den Stein- und Speisefall. Auch der Kalkstein soll möglichst rein sein; auf seine gleichmäßige Stückgröße ist besonders zu achten, da sie wesentlich zur Gleichmäßigkeit des Ofenganges beiträgt.

1 Einheit SiO_2 im Kalkstein bindet bei Bildung von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ rd. 1 Einheit CaO bzw. 1,67 Einheiten CaCO_3 ; ein Kalkstein mit $a\%$ SiO_2 enthält daher nicht nur die entsprechende CaO-Menge (a Einheiten) weniger, sondern es werden außerdem noch zur Verschlackung $1,67a$ Einheiten CaCO_3 verbraucht; die gesamte Einbuße beträgt also $a + 1,67a = 2,67a$ Einheiten, um die das Gewicht des angelieferten Kalksteines vermindert werden muß. Ein weiterer Nachteil ist die Erhöhung der Schlackenmenge und damit des Kokssatzes; da a kg SiO_2 $2a$ kg Schlacke ergeben, so ist bei einem Kokssatz von $x\%$ der Verbrauch an Extrakoks für jede Tonne Kalkzuschlag $\frac{a x}{100}$ t, und die dadurch bedingten Extraausgaben betragen bei einem Kokspreis von y RM. je Tonne $\frac{a x y}{100}$ RM. Die gesamte Verminderung des Wertes V_1 einer Tonne unreinen Kalksteines gegenüber dem Wert V reinen Kalksteines ist dann $V - V_1 = 0,027aV + \frac{a x y}{50}$ RM.

¹⁾ Natürlich bilden beide keinen Gegensatz, da ja letzten Endes der Gewinn des Werkes für die Beurteilung der Arbeit ausschlaggebend ist, indessen spielen auch manche, in Zahlen nicht erfaßbare Momente, wie z. B. Arbeiterfragen, eine Rolle, die berücksichtigt werden müssen.

Die Windpressung ist von der Stückgröße der Beschickung, d. h. von deren Durchlässigkeit für die Ofengase, abhängig; sie beträgt bei grobstückigem Gut 40 bis 60 cm WS.; in solchen Bleihütten, wo die Röstung der Erze durch doppelte Sinterung auf Dwight-Lloyd-Apparaten erfolgt und wo der Möller sehr bleireich ist (36 bis 45% Pb), ist das Agglomerat ziemlich bröckelig und kleinstückig, und man ist dann gezwungen, mit höherer Windpressung (180 bis 220 cm WS.) zu arbeiten. Um die Menge der mitgerissenen Beschickung und damit die des Flugstaubes möglichst niedrig zu halten, darf die für den Durchsatz des Ofens letzten Endes maßgebende Windmenge nicht übermäßig gesteigert werden. Aus demselben Grunde und um Verdampfung von Pb weitgehend einzuschränken, wird prinzipiell mit kalter Gicht gearbeitet.

Während des Betriebes ist in erster Linie darauf zu achten, daß die Düsen stets klar und nicht durch hineingelaufene Schlacke verstopft sind, d. h. das Abstechen der Schlacke hat zu erfolgen, bevor sie in die Düsen steigt. Ferner ist das Hauptaugenmerk auf einen sauberen Tiegel zu richten, dessen Fassungsvermögen bei Betrieb mit automatischem Stich durch Hineinfahren mit einem langen dünnen Eisen, bei Abstechbetrieb noch besser an der Menge des herausgelaufenen Bleies festgestellt werden kann. Sobald Bildung von Ansätzen erfolgt, ist Gefahr im Verzuge und muß sofort eingegriffen werden, da der Tiegel sonst meist rasch zuwächst. Die Folge ist ein Austreten von Blei mit der Schlacke, die dadurch reich wird, eine Verunreinigung des Schlackenplatzes mit Metall, was naturgemäß ebenfalls zu Verlusten führt; ferner merkwürdigerweise eine wesentliche Verlangsamung des Ofenganges, für die eine Erklärung noch nicht gefunden wurde (vielleicht ist sie darin zu suchen, daß die vor den Düsen zum Teil auf dem Blei schwimmenden noch unverbrannten Koksstückchen sich mit Blei vollsaugen und so an der rechtzeitigen Verbrennung gehindert werden).

Bildung von Tiegelansätzen ist meist darauf zurückzuführen, daß bei bleiarmer Beschickung der gesamte Tiegelinhalt herausgedrückt wird, d. h. der Auslauf des Automaten zu tief liegt, was bei plötzlichem Nachlassen der Bleiproduktion infolge einer Störung im Ofengang leicht vorkommt (bei Fehlen eines Automaten dann, wenn versäumt wurde, den Bleistich vor dem Auftreten von Schlacke wieder zu schließen). Hand in Hand damit geht leicht eine Verstopfung des Bleiaustrittskanals, sei es durch Speise, Stein oder Schlacke. Aber auch eine Erhöhung des Kupfer- oder (Ni + Co)-Gehaltes des Bleies, an verstärkter Schlickerbildung zu erkennen, kann die Ursache sein. In beiden Fällen ist das beste Gegenmittel eine sofortige Erhöhung der erzeugten Bleimenge unter gleichzeitiger Erhöhung des Koksatzes durch Aufgabe einer Beschickung, welche aus kupferarmer Glätte und normal zusammengesetzter Schlacke mit ca. 10 bis 12% Koks besteht („Reinigungssatz“); man erreicht damit eine starke Erhöhung der Temperatur des Tiegels, da eine größere Menge heißen Bleies in der Zeiteinheit zu- und abläuft; gleichzeitig erfolgt eine Verdünnung des Cu-Gehaltes des Bleies und damit eine Wiederauflösung gebildeter kupferreicher Krusten, auch von Speise, nicht allerdings von met. Eisen. (Anstatt Glätte, von der man sich zu diesem Zwecke stets einen Vorrat bereithalten soll, kann man im Notfall auch Antimonabstrich verwenden, was natürlich ein teures Mittel ist.) Infolge der schon frühzeitig ein-

setzenden Reduktion der Glätte macht sich deren Wirkung bereits nach ca. 2 Stunden bemerkbar, d. h. nicht erst nach ca. 8 Stunden, wie bei Änderung der Schlacken-zusammensetzung. Gleichzeitig ist für Behebung der ursprünglichen Ursachen für die Ansatzbildung Sorge zu tragen: Beseitigung der Störung in der Bleiproduktion, Erhöhung des Bleigehaltes oder des Schwefelgehaltes, wenn Cu die Ursache war, oder Änderung des Kokssatzes bzw. des Kalkgehaltes der Beschickung bei Sauenbildung.

Fast noch unangenehmer als die Bildung von Tiegelansätzen, gegen die man, wenn rechtzeitig erkannt, meist noch erfolgreich einschreiten kann, ist die Entstehung eines sogenannten Deckels über dem Tiegel, die man an einem plötzlichen Versiegen und Kaltwerden des Bleies sowie daran erkennt, daß bei freiem Tiegel sich Blei mit der Schlacke zeigt. Sie hat ihre Ursache meist in einem zu hohen ZnS-Gehalt der Beschickung bzw. ungenügender Abröstung. Hier hilft Erhöhung des Fe-Gehaltes der Schlacke sowie des Kokssatzes. Als „Reinigung“ verwendet man in diesem Falle eine reine Schweißschlacke mit einem Kokssatz von 12—15 %. Besteht dagegen der Deckel aus ausgeschiedenem met. Eisen, so ist ein Zuschlag von schwefelreichem Material erforderlich. Ein „Reinigungssatz“ ist auch dann angebracht, wenn es sich um Störungen im Ofengang handelt, welche auf falsch zusammengesetzte Schlacke zurückzuführen sind; ihre Ursache liegt in weitaus den meisten Fällen in zu hohem Gehalt der Beschickung an CaO, MgO, ZnO oder Al_2O_3 oder an fehlerhaftem Kokssatz. Natürlich muß dann sofort eine Schlackenprobe genommen werden, um an Hand einer Analyse eine entsprechende Änderung der Beschickung eintreten lassen zu können.

Über die Behandlung des automatischen Stiches wurde bereits oben S. 96 das Erforderliche gesagt.

Bei plötzlichem Dunkelwerden einzelner Düsen kann der Grund in dem Leck eines Kühlkastens liegen, was bald zum Auftreten von Wasser im Ofen an dieser Stelle führt; der Kühlkasten muß dann sogleich ausgewechselt werden. Dies kann nach Abstellen des Gebläses und Verstopfen der übrigen Düsen mit Lehm oder bei dicht sitzenden Düsenstöcken auch nur durch Schließen der Schieber, um ein Weiterarbeiten des Ofens während des Stillstandes zu vermeiden, leicht geschehen. Zu dem Zwecke ist es immer vorteilhaft, es mit einer größeren Anzahl übereinander angebrachter kleiner Kühlkasten als mit wenigen großen zu tun zu haben. Zunächst wird man aber versuchen, die betreffende Düse dadurch wieder in Ordnung zu bringen, daß man den Wind an dieser Stelle absperrt, sie also nicht noch kälter bläst, und den Wasserzulauf zu der betreffenden Kastenreihe drosselt; beobachtet man, daß das Feuer sich nach einiger Zeit wieder zeigt, und bleibt die Düse dann hell, so handelte es sich nur um eine vorübergehende Störung; wird sie nach Wiederaufgeben von Wind rasch wieder dunkel, so handelt es sich um ein, wenn auch kleines Leck; auf ein solches deutet auch ein Kochen des aus den Kühlkästen ablaufenden Wassers hin, bzw. ein Wiederdunkelwerden der Düse bei gesteigertem Wasserzulauf. Dagegen läßt ein starkes Erkalten des ablaufenden Wassers und ein Wandern des Feuers nach dem Inneren des Ofens, das meist bei einer Reihe von Düsen zugleich beobachtet wird, auf Ansätze über diesen schließen, die meist zinkischer Natur sind. Verminderung des Wasserzulaufes und der Windmenge sowie Erhöhung des Eisengehaltes der Beschickung, evtl. auch Aufgabe eines Reinigungssatzes aus Schweißschlacke und Koks auf die betreffende Ofenseite können hier Abhilfe schaffen. Wird der ganze Ofen allmählich unten kalt, so ist anzunehmen, daß die Koksmenge ungenügend oder die Windmenge zu groß ist; zeigen sich dabei aber noch unverbrannte Koks vor

den Düsen, so ist die Windmenge zu gering bzw. die Schlacke falsch zusammengesetzt und zu schwer schmelzbar.

Oft passiert es aber, daß man bezüglich der Ursache für auftretende Störungen vollkommen im Dunkeln bleibt, daß alle aufgewendeten Mittel nichts helfen und man schließlich gezwungen ist, den Ofen auszublase. Es ist dann Pflicht des Betriebsleiters durch Befahren des erkalteten Ofens vor dem Ausbrechen der Ansätze die Gründe festzustellen.

Zinkische Ansätze im Schacht bedingen ungleichmäßiges Nachrutschen der Beschickung und gleichzeitig Oberfeuer; sie lassen sich oft, nachdem man die Beschickung unter allmählicher Verminderung des Windes hat ein Stück absinken lassen, durch lange starke meißelförmig zugespitzte Eisenstangen abstoßen; doch vergesse man nicht, auf die abgestoßenen Brocken einige Schaufeln Schweißschlacke und Extrakoks zu werfen, damit sie keine Störungen verursachen; hierauf ist der Ofen so rasch wie möglich wieder zu füllen, um ein vorzeitiges Entzünden der Koks und damit ein Hochgehen des Feuers zu vermeiden. Natürlich müssen die Arbeiter bei dieser Arbeit mit Mundschützern, besser noch mit Gasmasken zum Schutz gegen Blei- und CO-Vergiftung versehen sein und oft abgewechselt und an die frische Luft geschickt werden.

Die laufende Kontrolle des Betriebes erstreckt sich auf die Ermittlung der vorgelaufenen und ausgebrachten Mengen, tägliche Bestimmung der wichtigsten Bestandteile der Schlacke (SiO_2 , CaO , FeO , Ag , evtl. auch Cu , ZnO , MgO , Al_2O_3), jedoch nicht in einer Tagesdurchschnittsprobe, sondern in einem, am besten zu Beginn der Morgenschicht genommenen Muster; der Pb-Gehalt dagegen wird im Durchschnittsmuster einer Schicht ermittelt, bei Störungen natürlich öfter, um die Möglichkeit zu haben, reiche und arme Schlacke zu trennen. Ferner beobachtet man ständig die Düsen, die Temperatur des abfließenden Kühlwassers, der Gichtgase, Windpressung und -menge und vor allem die Beschaffenheit der Schlacke, ob sie beim Fließen kurz abreißt (basisch!) oder lange Fäden zieht (sauer!).

Der Betrieb ist natürlich möglichst so zu leiten, daß jede unnötige Muskelarbeit vermieden wird, was mit einem störungslosen Ofengang identisch ist; indessen läßt es sich nicht immer verhindern, daß sich Stichöffnungen oder Düsen verstopfen und aufgemeißelt werden müssen. Ein Aufschmelzen mit Knallgas¹⁾ ist nur dann möglich, wenn für ungehinderten Abtransport der geschmolzenen Produkte gesorgt wird, muß aber z. B. beim Öffnen zugelaufener Düsen aus naheliegenden Gründen unterbleiben; sehr gute Dienste leistet Sauerstoff beim Öffnen des Schlackenstiches, in dem eine Eisenstange abgebrochen ist; es genügt, mit Hilfe glühender Holzkohle das Eisen auf Entzündungstemperatur zu bringen, das dann lediglich durch Aufblasen von Sauerstoff weiter (als Fe_3O_4) zum Schmelzen gebracht wird. Jedenfalls sollen stets einige Sauerstoffbomben mit Ventil für Feinregulierung und dünne $\frac{1}{4}$ ''-Eisenrohre mit am einen Ende eingesenntem Gewinde zum raschen Ersatz der verbrannten Röhren durch Anschrauben an die Sauerstoffleitung in erreichbarer Nähe sein, doch ist der flüssige Sauerstoff vor Hitze zu bewahren.

Das Anhängen eines Schachtofens.

Auch hierbei ist besonderes Augenmerk darauf zu richten, daß der Tiegel von Anfang an keine Ansätze bekommt, was natürlich viel leichter passiert, so lange er noch nicht auf voller Hitze ist. Eine Methode, die sich gut be-

¹⁾ Bzw. einem Azetylen-Sauerstoff-Gemisch.

währt hat, ist folgende: Nach dem Anwärmen des Sockelmauerwerkes durch Holz- und Koksfeuer auf Handwärme während mehrerer Tage wird der durch Herausnehmen einiger Kühlkästen zugänglich gemachte Tiegel sauber von Asche und unverbranntem Brennstoff gesäubert und nun bis zum oberen Rande mit Werkbleibaren gefüllt, darauf nach Wiedereinsetzen der Kühlkästen ein kräftiges Koksfeuer bis über die offenen Düsen angefacht und erst mit Beschicken begonnen, wenn dieses überall gleichmäßig durchgebrannt ist. Sobald sich im bis dahin noch offenen Notstich einzelne Bleitropfchen zeigen, wird er geschlossen, während der Schlackenstich bis nach Aufgeben von Wind offen bleibt. Der Kanal des automatischen Stiches ist von Anfang an durch einen kräftigen Holzpflöck zu verschließen, der nach innen zu sorgfältig durch Lehm vor dem vorzeitigen Verbrennen geschützt wird, da sonst das im Kanal aufsteigende noch kalte Blei erstarrt. Die Beschickung besteht anfangs aus normaler Retourschlacke, Schweißschlacke, Glätte, evtl. auch Werkblei, und viel Koks (15 bis 20%); dann fügt man zunächst geringe, dann allmählich steigende Mengen an Agglomerat mit den erforderlichen Zuschlägen unter gleichzeitiger entsprechender Verminderung der Glätte-, Schweißschlacken- und Koks menge zu, so daß man nach mindestens 24 Stunden auf den normalen Erzsatz, jedoch ohne andere Beigaben, wie Ofenbruch u. dgl., kommt. Das Füllen des Ofens soll so rasch wie möglich erfolgen, um die Hitze nicht hoch kommen zu lassen. Sobald der Ofen ganz gefüllt ist, schließt man die bis dahin geöffneten Düsendeckel, setzt das Gebläse in Betrieb und beginnt mit einer sehr geringen Windmenge, die nur allmählich gesteigert wird, so daß der Ofen gleichzeitig mit dem normalen Erzsatz auch normale Windmenge erhält. Den Wind läßt man anfangs noch einige Zeit durch den Schlackenstich austreten, bis dessen Umgebung gut angewärmt ist, und verschließt diesen dann. Er wird das erstemal wieder geöffnet, wenn sich vor den Düsen Schlacke zeigt. Das Öffnen des Bleistiches erfolgt erst, wenn sich die ersten Bleitropfchen mit der Schlacke zeigen: der Holzklotz wird durch eine kräftige Stange durchstoßen; seine Reste steigen dann zugleich mit dem Blei hoch. Bei Innehaltung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt fast stets eine glatte Inbetriebsetzung, doch gehe man lieber zu langsam als zu rasch vor, da anfangs gebildete Tiegelsätze nie wieder zum Ausschmelzen zu bringen sind und ein zu rasches Anhängen sich stets bitter rächt. Stellen sich von Anfang an Schwierigkeiten ein, so ist es oft besser, den Ofen wieder ausgehen zu lassen, anstatt sich und die Arbeiter erst wochenlang damit herum zu quälen.

Für das Ausblasen eines Ofens gilt wörtlich das in Bd. I, S. 237, Gesagte mit dem Unterschied, daß man darauf zu achten hat, daß der Tiegel, falls er noch offen ist, zum Schluß möglichst frei von erstarrten Massen bleibt, die sonst mit großer Mühe herausgemeißelt werden müssen. Bevor man daher den Notstich öffnet, um das Blei herauslaufen zu lassen, läßt man den Ofen einige Zeit abkühlen, um so künstlich einen Deckel zu erzeugen; doch darf man natürlich nicht so lange warten, bis auch der Bleiinhalt des Tiegels erstarrt ist.

Der Vorherd (s. auch Bd. I, S. 238ff.), mit dem, wenigstens bei größeren Öfen und einigermaßen nennenswertem Steinfall, gearbeitet werden muß,

darf bei reiner Bleiarbeit nicht sehr groß sein, da es wegen der geringen Steinmenge nicht möglich ist, seinen Inhalt auf die Dauer flüssig zu halten; er muß daher leicht durch einen frischen ersetzt, sein erstarrter Inhalt ohne große Mühe herausgenommen werden können. Am bequemsten sind solche Vorherde (s. Fig. 50), die auf einem Fahrgestell montiert sind und aus einem ausgemauerten Kasten bestehen, welchen vier dicke, durch Laschen und Keile miteinander verbundene Gußplatten bilden. Seitlich besitzen sie eine Stichöffnung, durch welche der Stein in einen kleinen Eisenkessel abgestochen wird, und einen Überlauf für die Schlacke. In manchen Betrieben trifft man allerdings auch große überwölbte Vorherde mit Heizung (meist durch Öl), die eher als kleine Flammöfen anzusprechen sind. So viel bekannt ist, er-

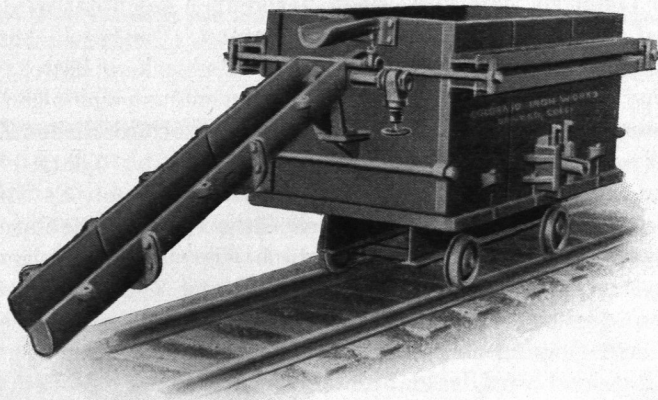


Fig. 50. Kleiner fahrbarer Vorherd ($2,74 \times 1,22 \times 1,22$ m) mit Granuliertrinne für die Schlacke; Ansicht. (Aus Kat. d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.)

füllen sie zwar ihren Zweck, eine nachträgliche Entbleiung der Schlacke (vor allem solcher mit hohem Zinkgehalt) zu erzielen, bis zu einem gewissen Grade, doch ist ihre Wirtschaftlichkeit sehr zweifelhaft.

Beispiele.

Die in Deutschland noch in Betrieb stehenden wenigen Bleihütten weisen infolge des Fehlens einer breiten Schmelzbasis meist sehr schwankende Betriebsverhältnisse auf, so daß sie sich in diesem Zusammenhange als Beispiele weniger eignen; es erscheint daher angebracht, sich auf Schilderung einiger typischer ausländischer Beispiele zu beschränken, von denen allerdings nicht bekannt ist, ob sich die Verhältnisse dort nicht inzwischen wieder geändert haben.

1. Tooele, Salt Lake City (International Smelting & Refining Co.). Erze auf Dwight-Lloyd-Apparaten geröstet und in 2 Schachtöfen (s. Zusammenstellung S. 94) verschmolzen; diese meist nur 4 bis 4,25 m hoch beschickt. Entfernung Düsenebene—Schlackenauge: 33 cm; Bleiauslauf 15 cm über Schlackenstich.

Ein Satz der Beschickung besteht aus 1770 kg Agglomerat, 250 kg Kalkstein, 270 kg Eisenzuschlag (ein oxydisches Eisenerz) und Konverterschlacke, außerdem 8 % Retourschlacke. Das Werkblei gelangt noch flüssig in einen 30 t-Kessel, in dem nach dem Umrühren geschlickert wird; Schlicker mittels Schaumpresse von anhaftendem überschüssigem Blei befreit. Tagesproduktion je Ofen 30 bis 35 t.

Stein und Schlacke fließen in einen ausgemauerten Vorherd, der nach je 3 bis 4 Wochen umgewechselt werden muß. Stein mit 10 bis 12 % Cu, 14 bis 15 % Pb, 2400 g/t Ag geht direkt in die Bessemerie. Schlacke mit 32 % SiO_2 , 35 % ($\text{FeO} + \text{MnO}$), 15 % CaO , 6 % ZnO , 4 % Al_2O_3 , 1,2 % Pb fließt aus Vorherd in 10 t fassende Wagen, die sie noch flüssig auf die Halde gießen.

2. Selby bei San Francisco (Selby Smelting Co.). Die auf Dwight-Lloyd-Apparaten gerösteten Erze werden in 3 Schächtföfen (s. Zusammenstellung S. 94) mit 8 Formen auf jeder Seite verschmolzen. Düsen 23 cm über Schlackenstich, $7\frac{1}{2}$ cm über Bleiauslauf (dieser also $15\frac{1}{2}$ cm über Schlackenstich). Entfernung Düsenebene-Hüttensohle: 1 m. Schlackenrinne mit Wasser gekühlt.

Bleigehalt der Beschickung: 15 bis 23 % Pb; das Werkblei enthält 1 bis 2 % Ag; es fließt intermittierend in ein kippbare Kesselchen von 500 kg Fassung, von da in die Formen.

Vorherd $2 \times 2,25$ m, ca. 3 t Fassungsvermögen, wird nach 4 bis 6 Wochen umgewechselt, besitzt gesonderten Abstich für Stein und Speise. Stein in eine horizontale, rasch rotierende Gießmaschine abgestochen, so daß dünne Plattenschichten entstehen, welche die Zerkleinerung sehr erleichtern. Produktion: 15 t/24 Std. mit 5 bis 10 % Cu, 10 bis 12 % Pb, 3400 g/t Ag; Stein mit unter 10 % Cu wird so lange repetiert, bis er 10 bis 12 % enthält, dann auf 50 bis 60 % Cu konzentriert, totgeröstet und gelaugt.

Schlacke enthält 30 % SiO_2 , 37 % ($\text{FeO} + \text{MnO}$), 18 % CaO , 4 % ZnO , 6 bis 8 % Al_2O_3 , 1,2 % Pb, 27 g/t Ag; wird flüssig auf Halde gefahren, Schalen gehen in den Ofen zurück.

3. Mapimi, Peñoles, Mexico. Erz mit ca. 14 % Pb, 350 bis 400 g/t Ag, 4 bis 5 g/t Au, 7 % As, 1 % S, 8 % SiO_2 , 22 bis 24 % $\text{Fe} + \text{Mn}$, 10 % CaO , 4 % Zn direkt ohne Abröstung zusammen mit alten reichen Haldenschlacken ($3\frac{1}{2}$ % Pb, 60 bis 80 g/t Ag) verschmolzen; 6 Schächtföfen, davon je 4 gleichzeitig in Betrieb (s. Zusammenstellung S. 94). Die Öfen besitzen auf jeder Seite 8 Düsen in je 4 Kühlkästen. Durchsatz je 145 t/24 Std. (ohne Retourschlacke). Entfernung Düsenebene-Schlackenaugen: 33 cm, Bleiauslauf 10 cm über Schlackenstich. Die Beschickung besteht aus 67,5 % Erz, 9 % Kalkstein, 19 % alte Schlacken, 4,5 % eigene Retourschlacke, zu $\frac{1}{3}$ aus Stücken über 10 cm Dm., $\frac{2}{3}$ aus Material von 4 cm Dm. und weniger. Kokssatz: 11,2 % des ganzen Satzes (abnorm hoch wegen des hohen As-Gehaltes). Pb-Gehalt der Beschickung: 10 %. Das Werkblei wird intermittierend in kleine Kesselchen abgestochen, diese mittels Aufzuges in einen von zwei höher stehenden 30 t-Kesseln entleert, gepolt und nach Abziehen der Kupferschlicker in Formen gehiebert. Es enthält dann 96,3 % Pb, 4000 g/t Ag, 50 g/t Au, 1,3 % As, 2,0 % Sb, 0,1 % Cu und wird verkauft.

Schlacke, Stein und Speise fließen zusammen in einen am Laufkran hängenden, mit doppeltem Deckel verschließbaren Schlackenkübel von 5 t Fassung, der sie in einen allen Öfen gemeinsamen heizbaren Vorherd entleert, welcher $2\frac{1}{2}$ t Kohle in 24 Std. verbraucht und erst von einem Durchsatz von 500 t/Tag ab wirtschaftlich arbeiten soll. Die hier abfließende Schlacke enthält im Durchschnitt 27 % SiO_2 , 35 % FeO , 3 % MnO , 19 % CaO , 1 % MgO , 7 % ZnO , 4,8 % Al_2O_3 , 1,3 % Pb, 8 bis 10 g/t Ag.

Stein und Speise werden nicht weiter getrennt, werden granuliert, oder, da festgestellt wurde, daß sie sich dann schlechter abrösten lassen, flüssig auf feuchte Roherzbetten von 30 cm Dicke gegossen; unter teilweiser Abröstung entsteht so infolge Entweichens von Wasserdampf eine zum Mahlen und Rösten sehr geeignete mürbe Masse. Der Flugstaub mit 35 % As, 2 % S, 8 % Pb, 150 g/t Ag wird auf As_2O_3 verarbeitet.

4. Malaga (Comp. minero metalurgica „Los Guindos“). Verarbeitung von Agglomerat aus den für die Herdofenarbeit (s. S. 109) nicht geeigneten ärmeren Erzen, sog. Segundas, mit 60 bis 65 % Pb, ferner von Rückständen („Horruras“) der Herdofenarbeit und von gebranntem Flugstaub.

Auf 100 kg Beschickung kamen i. J. 1927¹⁾ im Durchschnitt:

	kg	mit	% Pb
Herdrückstände. . .	5,0		40,5
Agglomerat.	44,2		41,6
Flugstaub (gebr.) . .	6,5		73,5
Bleikrätzen.	4,6		100,0
Verschiedenes. . . .	2,2		77,0
Saure Zuschläge . .	1,5		5,0
Eisenzuschlag. . . .	3,9		—
Kalkstein	1,6		—
Eigene Schlacke . .	30,5		—

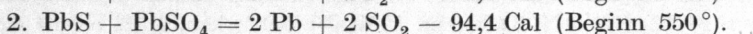
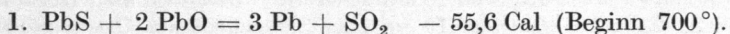
Durchschnittlicher Bleigehalt der Beschickung 31,6 %, Kokssatz 9,6 %.

Schachtofen-Abmessungen usw. s. Zusammenstellung S. 94. Die Schlacke mit im Durchschnitt 33 % SiO₂, 28 bis 30 % FeO, 18 bis 20 % CaO, 5 bis 6 % ZnO, 6 % Al₂O₃ passiert zwei Vorherde und wird nach 15 Minuten Stehen in den 900 kg fassenden Schlackenkübeln 10 cm über dem Boden abgestochen; Schalen mit 2 bis 3 % Pb gehen zurück, arme Schlacke mit 0,6 bis 0,9 % Pb granuliert und im Meere abgesetzt oder auf Pflastersteine verarbeitet.

Steinfall: 5,5 bis 6,5 %. Werkblei mit 98,5 bis 99 % Pb, 600 bis 700 g/t Ag ohne Raffination direkt in 35 t-Kesseln auf 6 g/t entsilbert.

b) Die Röstreaktionsarbeit.

Sie beruht auf der Reaktion zwischen unverändertem PbS und dessen bei der Röstung entstehenden Sauerstoffverbindungen PbO und PbSO₄:



Außer diesen zu metallischem Blei führenden Reaktionen verläuft bei einem Überschuß an PbSO₄ noch die folgende:



Trotzdem diese Reaktionen endotherm sind, also unter Wärmebindung verlaufen, ist doch die bei der vorhergehenden Bildung von PbO und PbSO₄ frei werdende Wärmemenge so groß, daß sie theoretisch ausreichen müßte, den Wärmeausfall zu decken. Indessen verlaufen sie bei wesentlich höheren Temperaturen als diese, so daß man bei der praktischen Ausführung, vor allem dann, wenn sie (wie im Flammofen) zeitlich getrennt stattfinden, von einem besonderen Brennstoffaufwand nicht absehen kann.

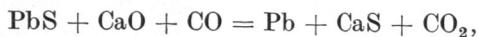
Wie die Röstreaktionsarbeit der Kupfererze kann dieses Verfahren nicht im Schachtofen ausgeführt werden, da in einem solchen vorzeitige Reduktion von PbO und PbSO₄ erfolgen würde; man ist daher auf den Flamm- oder Herdofen angewiesen. Bei diesem Typ erfolgt wegen des Fehlens einer als kühlen- des Filter dienenden Beschickungssäule, d. h. infolge der großen Oberfläche der Beschickung im Verhältnis zu deren Schichtstärke und infolge der hohen,

¹⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung des Herrn Dir. v. Schlippenbach.

an ihrer Oberfläche herrschenden Temperatur, eine intensive Verdampfung von Blei; diese wird um so bedeutender, je höher die angewandte Temperatur ist und je mehr Bestandteile, wie z. B. As und Sb, vorhanden sind, welche die Verdampfungsverluste erhöhen. Es ist daher zweckmäßig, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten, d. h. gerade so hoch, daß die Reaktionen mit einer Geschwindigkeit verlaufen, bei welcher das Verfahren noch wirtschaftlich ist. Dabei findet aber eine eigentliche Schlackenbildung noch nicht statt, und man erhält daher die Gangart in ungeschmolzenem und infolgedessen noch sehr bleireichem Zustande. Ein Schmelzen sucht man sogar nach Möglichkeit zu vermeiden, da die Reaktionen erfahrungsgemäß im Schmelzfluß eine starke Verzögerung erfahren. Man ist daher gezwungen, die Rückstände einer nachträglichen Behandlung durch reduzierendes Verschmelzen in einem Schachtofen zu unterwerfen. Je geringer ihre Menge und je vollkommener das primäre Bleiausbringen ist, um so wirtschaftlicher wird das Verfahren sein. Man versteht, daß schon aus diesem Grunde nur solche Erze nach dieser Methode gewinnbringend verarbeitet werden können, welche nur wenig Gangart besitzen, also sehr reich sind. Die untere Grenze des Bleigehaltes liegt bei 60%, meist enthalten die so verarbeiteten Erze 70% und mehr. Ferner spielt auch die Natur der Gangart eine Rolle: Besteht sie aus Kalkstein oder Dolomit, so verhindern diese einmal die Bildung von PbSO_4 , welches, falls in größerer Menge vorhanden, nicht zur Ausscheidung von Blei, sondern zur Bildung von PbO führt; vor allem aber gibt ein in den Rückständen verbleibender Sulfatrest beim Verschmelzen zur Rückbildung von PbS Veranlassung; daneben wirkt CaO , wenn auch in untergeordnetem Maße, selbst zerlegend auf PbS nach den Gleichungen:



bzw. in reduzierender Atmosphäre:



wobei allerdings der S gebunden wird, wenn auch in der Hauptsache in Form des relativ harmlosen CaS . Ein Kalkgehalt verhindert ferner das Schmelzen und wird daher, falls er fehlt, der Beschickung zugesetzt (4 bis 5%). Enthält die Gangart dagegen freie SiO_2 , so ist Bildung von Bleisilikat nicht zu vermeiden, welches mit PbS nicht mehr reagiert und so einen Teil des PbO der Reaktion entzieht¹⁾. Schon sehr geringe Mengen wirken durch Überziehen der Erzteilchen mit einer reaktionsunfähigen Haut stark verzögernd. Zulässige Höchstmenge an SiO_2 : 4 (bis 5)%. Ähnlich wirkt ein Gehalt an As oder Sb infolge Bildung von leicht schmelzigem und Pb der Reaktion entziehendem Arseniat bzw. Antimoniat. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß die angeführten, zur Bleiausscheidung führenden Reaktionen nur dann in großem Maßstabe erfolgen können, wenn die miteinander reagierenden Komponenten in inniger Berührung stehen und nicht durch inerte Bestandteile, wie Gangart, voneinander getrennt werden; aus diesem Grunde soll auch der Kalkgehalt 12% nicht überschreiten.

¹⁾ Seine Zersetzung durch CaO erfolgt erst bei Temperaturen, die hier nicht in Betracht kommen.

Andererseits haben wir gesehen, daß für die Verarbeitung nach dem Verfahren der Verblaseröstung sehr reiche Erze wenig geeignet sind und dabei recht erhebliche Schwierigkeiten verursachen. Das vorliegende Verfahren bildet daher eine glückliche Ergänzung des Röstreduktionsverfahrens, soweit es sich um sehr reine Erze handelt, da es gestattet, die Hauptmenge ihres Bleiinhautes sofort abzuscheiden; und zwar, was ein weiterer Vorteil ist, in sehr reiner Form, da ja die wichtigsten Verunreinigungen, wie Arsen, Antimon und Zinn, nicht reduziert werden, Kupfer nur dann sich abscheidet, wenn kein Schwefel mehr zu seiner Bindung vorhanden ist.

Allerdings besitzt das Verfahren auch große Nachteile, die seine vor Einführung des Verblaseröstens wesentlich ausgedehntere Anwendung heute nur noch dann angezeigt erscheinen lassen, wenn der Bleigehalt so hoch ist, daß eine andere, wirtschaftlichere Verarbeitungsmöglichkeit nicht besteht. Diese Nachteile bestehen in der Unmöglichkeit, mit großen Ofeneinheiten zu arbeiten, in der trotz aller Vorsichtsmaßregeln außerordentlich starken Verdampfung von Blei und in der äußerst schweren und ungesunden Arbeit, die allerdings durch Einführung einer mechanischen Rührereinrichtung (Newnam-Ofen) neuerdings eine wesentliche Erleichterung erfahren hat.

Die praktische Ausführung besteht in einer teilweisen Röstung mit anschließender oder gleichzeitiger Reaktion in demselben Ofen, wobei eine Vereinigung der ausgeschiedenen Metallkörnchen durch Rühren der nicht bis zum Schmelzen erhitzten feinkörnigen Beschickung begünstigt wird. Das gewonnene Blei ist häufig so rein, daß es, falls silberfrei, direkt verkauft werden kann. Die Rückstände müssen in einem Schachtofen weiter verarbeitet werden und geben ein unreineres Werkblei. Der Flugstaubentfall ist sehr bedeutend und macht daher eine besonders gute Gasreinigung zu einem Haupterfordernis.

Das Verfahren ist uralt und wurde früher fast allgemein in kleinen und kleinsten Betrieben ausgeführt, wobei Einzelheiten des Ofenbaues und der Arbeitsweise distriktweise Verschiedenheiten aufwiesen. Heute beschränkt es sich — vielleicht von einigen veralteten englischen Werken abgesehen — auf wenige Erzvorkommen (Kärnthen, Malaga, Mississippidistrikt in den Vereinigten Staaten, vielleicht auch Friedrichshütte bei Tarnowitz).

Früher unterschied man die sog. Flammofen- und die Herdarbeit voneinander, von denen die erstere heute nur noch historische Bedeutung besitzt und daher hier nur kurz charakterisiert sei.

1. Die Flammofenarbeit

ähnelte noch am meisten der Röstreaktionsarbeit im engeren Sinne auf Kupfererze (s. Bd. I, S. 284ff.) und unterscheidet sich von der heute noch angewendeten Herdarbeit durch Benutzung eines überwölbten Flammofens mit gesonderter Feuerung und geneigtem Herd und dadurch, daß Röstung und Reaktionsarbeit zeitlich getrennt nacheinander erfolgten. Hauptnachteil: höherer Brennstoffaufwand, vor allem auch deshalb, weil die durch die Röstung freiwerdende Wärmemenge der Reaktionsarbeit nicht zugute kommt; dagegen war der Prozeß bei guten Zugverhältnissen weniger gesundheitsschädlich als der Herdprozeß in seiner früheren Ausbildung und das Bleiausbringen wesentlich höher, was indessen bei

Berücksichtigung der Tatsache, daß die Rückstände unter allen Umständen noch den Schachtofen passieren müssen, weniger ins Gewicht fällt. Jedenfalls bedingt die Nachbehandlung der im ersten Arbeitsgang gefallenen Rückstände im gleichen Ofen sowie der diskontinuierliche Verlauf des Prozesses eine wesentliche Verteuerung.

Die auf ca. 5 mm zerkleinerte Beschickung wurde auf der Sohle des Flammofens ausgebreitet und mit oxydierender Flamme so weit erhitzt, daß ein Zusammenbacken nicht erfolgte. Darauf steigerte man bei reduzierender Flamme die Temperatur und führte nun unter beständigem Rühren, falls erforderlich nach Zusatz von (Kalkstein oder) Ätzkalk, die Reaktion herbei. Das ausgeschiedene Blei lief in einen Sumpf, aus dem es ausgeschöpft wurde. Zum Schlusse wurden die Rückstände zur Reduktion noch vorhandenen Bleioxydes mit Holz oder Kohle gemischt in der Nähe der Feuerung aufgeschichtet („gepreßt“), wobei noch ein unreines Blei fiel, die gepreßten Rückstände schließlich herausgeholt und verschmolzen.

Man unterschied: a) Das „Kärnthner Verfahren“ mit kleinen Öfen (400 bis 900 kg in 24 Std.), kleinen Chargen und niedriger Schicht der Beschickung; die Röstung verlief bei niedriger Temperatur sehr langsam und weitgehend, so daß die Verdampfungsverluste gering (5 %) waren; die Abröstung genügte, um in einem Arbeitsgang mit nachfolgendem Pressen ca. 93 % des Bleies herauszuholen. Bleigehalt der Rückstände 5 bis 9 %. Brennstoffaufwand (Holz) außerordentlich hoch (75 %).

b) Bei dem „Englischen Verfahren“ fand in großen Öfen (3200 bis 4000 kg/24 Std.) mit größeren Chargen eine übereilte Röstung bei hoher Temperatur statt. Die Folge war die Unmöglichkeit, mit einem Arbeitsgang auszukommen, der Prozeß mußte mehrere Male hintereinander mit steigender Temperatur wiederholt werden. Die Rückstände waren trotzdem bedeutend reicher (40–55 % Pb), das Ausbringen, zum Teil auch infolge der wesentlich stärkeren Verdampfung (10 %), geringer (80 bis 85 %). Brennstoffverbrauch ebenfalls hoch (50 bis 80 %).

c) Das „Schlesische Verfahren“ oder der „Tarnowitzer Prozeß“ suchte durch Verwendung großer Öfen (5 bis 6000 kg/24 Std.) und langsames Arbeiten bei niedriger Temperatur die Vorteile beider Verfahren zu vereinigen, so daß man mit nur einer Röstperiode auskam. Trotzdem war der Bleigehalt der Rückstände noch hoch (40 bis 55 %), das direkte Bleiausbringen trotz geringerer Verdampfungsverluste (5 bis 6 %) niedrig (75 bis 80 %). Brennstoffverbrauch 50 %.

2. Die Herdarbeit.

Bei ihr finden beide Prozesse, die Röstung und die Reaktion, nebeneinander statt, ein anschließendes Reduzieren erfolgt nicht in demselben Apparat. Dabei schwimmt die ungeschmolzene Beschickung, mit dem nötigen Brennstoff gemischt, auf dem ausgeschiedenen Bleibad, und entstandenes PbO und PbSO_4 , deren Bildung durch Einblasen von Luft beschleunigt wird, reagieren in statu nascendi mit noch unverändertem PbS .

Die Vorteile gegenüber dem vorigen bestehen in der Anwendung bedeutend einfacherer Öfen, die schnell in und außer Betrieb gesetzt werden können¹⁾, sowie in einem infolge besserer Ausnutzung der freiwerdenden Wärmemengen bedeutend geringeren Brennstoffaufwand; die Nachteile in der auf die Un-

¹⁾ Ausblasedauer: 1 Stunde, Anblasedauer bis zu flottem Betrieb: 2 Stunden.

möglichkeit einer guten Temperaturregelung und vor allem auf das Einblasen von Wind zurückzuführenden wesentlich stärkeren Verdampfung von Blei und in der damit zusammenhängenden ungesunden und heißen Arbeit an den vorne offenen Herden, die jedoch neuerdings, wie erwähnt, durch Einführung einer mechanischen Vorrichtung zum Durcharbeiten der Beschickung bedeutend besser und vor allem auch weniger anstrengend und damit billiger geworden ist¹⁾.

Von den verschiedenen Herdkonstruktionen („Schottischer“, „Amerikanischer“ Herd usw.) interessiert uns hier nur diejenige Bauart, welche heute wohl allgemein eingeführt ist, der aus dem „St. Louis“-Herd hervorgegangene **Newnam-Herd** (s. Fig. 51a und b, Tafel III).

Er besteht im wesentlichen aus einem gußeisernen, mit Verstärkungsrippen versehenen Trog *A*, dessen Bodenfläche 2,40 bis 2,50 × 0,35 bis 0,50 m mißt, Tiefe 0,25 m. i. L. Die vordere Längswand ist meist schräg, so daß der Trog sich nach oben auf ca. 0,55 m und darüber erweitert. Oben besitzt er einen angegossenen ca. 15 cm breiten Rand, auf welchem hinten und an den Seiten die wasser- oder luftgekühlten Kühlkästen *B* (ca. 45 cm hoch) aufsitzen, während sich nach vorne eine starke, schräg nach außen abfallende Gußeisenplatte *C* für das Abziehen der Rückstände anschließt. Das Ganze ruht auf einem gemauerten Sockel und ist von einer zu einem Exhaustor führenden Abzugshaube *D* überdeckt, die nur an der vorderen Längsseite einen ca. 50 cm breiten Schlitz für das Beschicken und Durcharbeiten der Beschickung frei läßt. An einer Schmalseite des Troges befindet sich eine Stichöffnung mit angegossener oder angeschraubter Ablaufrinne *E* für das Blei. Windzuführung nur an der Rückseite durch 20 bis 36 Düsen von je 25 bis 45 mm Durchm. mit gemeinsamem Windkasten *F*; die Düsen ruhen direkt der Hinterkante des Troges auf. Windpressung 15 bis 18 cm. Windmenge: 20 bis 25 cbm/Min.

Die mechanische, elektrisch betriebene Rühreinrichtung *G* (s. Fig. 52) ruht entweder (Bauart Humboldt) auf einer vor dem Ofen angebrachten Hängbahn oder sie bewegt sich mittels Fahrgestells auf Schienen (Gailitz, Mežica). Sie besitzt einen Rührarm, welcher durch eine ovale, exzentrisch bewegte Antriebsscheibe eine vor- und rückwärts gehende Bewegung und gleichzeitig eine solche in vertikaler Richtung erhält, derart, daß sie sich beim Vorstoßen nach oben bewegt, während der Abwärtsgang außerhalb des Herdes erfolgt. Indem die ganze Maschine gleichzeitig ruckweise von einem Ende des Herdes zum anderen wandert, findet ein intensives Durcharbeiten der Beschickung statt. Darauf kehrt der Apparat bei ausgeschalteter Rührvorrichtung in die Ausgangsstellung zurück. Rührdauer: 20 bis 30 Sek., Rücklauf: 5 Sek., Pause: 60 bis 90 Sek., Antriebsmotor: 6 PS.

Der Arbeitsgang.

Für die Verarbeitung auf dem Herd werden nur die reichsten Erze und Zwischenprodukte ausgesucht, die zugleich eine geeignete Korngröße (2 bis 20 mm) besitzen. Feineres Material wird, falls reich, in manchen Be-

¹⁾ Zur Erleichterung der Arbeit wird in Malaga außerdem Frischluft im Rücken der Arbeiter in den Arbeitsraum geblasen.

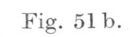
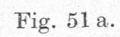


Fig. 51a und b. Newnam-Herd in Schnitt und Aufsicht von vorne. — *A*: Trog; *B, B, B, B*: Kühlkästen; *C*: Abzugsplatte für die Rückstände; *D*: Abzugshaube für die Rauchgase in die Gasreinigung; *D'*: Hilfshaube, führt direkt ins Freie; *E*: Ablaufrinne für Blei; *F*: Windkasten; *G*: maschinelle Röhreinrichtung. — Maße in mm.

trieben oberflächlich agglomeriert und nach Zerkleinerung auf entsprechende Stückgröße ebenfalls aufgegeben. Daneben spielt auch der Gehalt an Verunreinigungen und Silber eine Rolle, vor allem dann, wenn das gewonnene Herdblei ohne Entsilberung oder Raffination verkauft werden soll (z. B. Gailitz). Die feinen, dabei aber oft noch viel met. Blei enthaltenden Armoxyde vom Polen des entsilberten Bleies werden unter Umständen in einem Ofen für

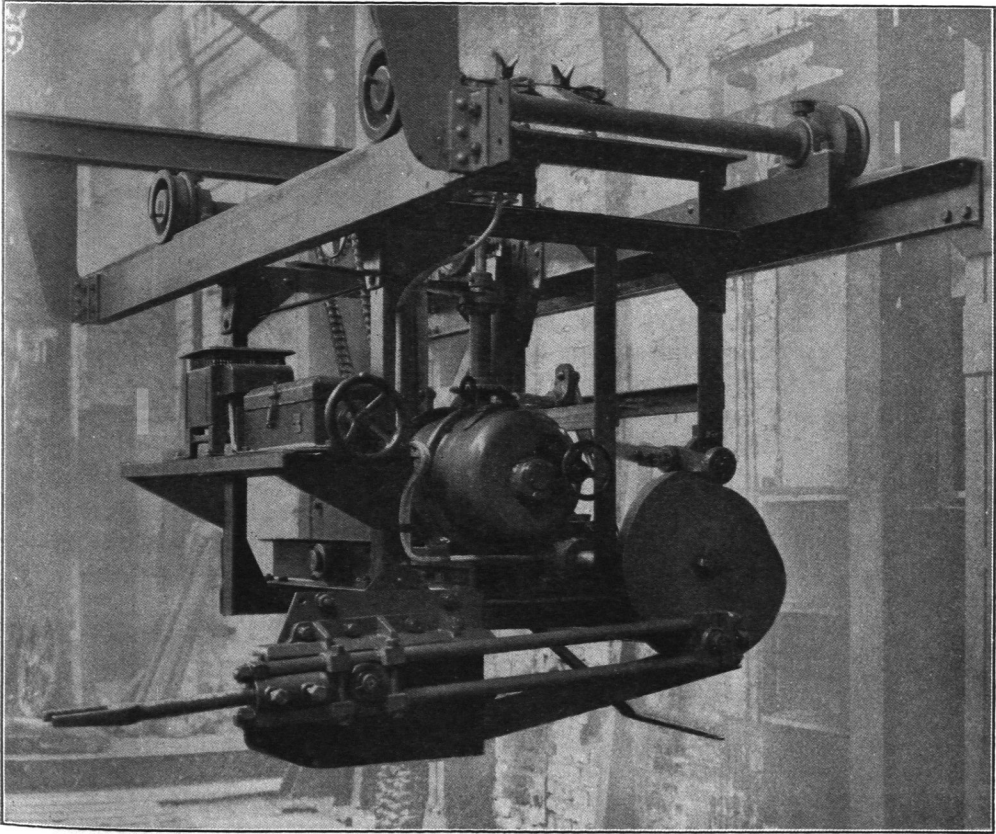


Fig. 52. Rührereinrichtung eines Newnam-Herdes (Erb.: Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk); Ansicht, Werkstattaufnahme.

sich verarbeitet. Alles, was nicht für die Herde geeignet ist, wandert zusammen mit den Herdrückständen in den Schachtofen. Ob ein besonderer Kalkzusatz erforderlich ist, richtet sich nach der Gangart bzw. deren Schmelzbarkeit; diese soll so eingestellt werden, daß zwar ein Agglomerieren der Rückstände, aber kein Schmelzen erfolgt. Eine Regelung der Herdtemperatur findet bis zu einem gewissen Grade durch die Menge des aufgegebenen Brennstoffes und der eingeblasenen Luft statt.

Zur Inbetriebsetzung macht man im Trog ein Holzfeuer an, legt darauf Koks oder Holzkohle und gibt Wind auf. Sobald das Feuer gut brennt, werden

Bleibarren aufgelegt, die rasch niederschmelzen und den Trog füllen. Darauf gibt man etwas Feinkohle auf das Bad, bläst sie langsam heiß und trägt nun schaufelweise die vor dem Ofen angefahrne Erzmischung auf, so daß sie an der Rückseite eine Böschung bildet.

Nun wird die Rührmaschine in Tätigkeit gesetzt. Während des Rührens wird langsam Mischung von Erz und Feinkohle eingetragen, zum Schluß, falls erforderlich, eine Schaufel gemahlten Kalksteines über die ganze Charge gestreut. Sobald nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Min. die Beschickung durchgebrannt ist, wird die Rührmaschine aus der Endstellung in die Anfangsstellung gebracht und wiederum gerührt. Während des Rührens nach vorne fallendes Material schiebt ein Arbeiter mit einer langen Schaufel zurück, solange es noch nicht totgebrannt ist. Nach 6 bis 8 Std. hört man mit Beschicken auf, rührt aber unter gelegentlichem Kohle- (und Kalkstein-) Zusatz weiter, bis die Rückstände so weit ausgebrannt sind, daß man sie entfernen kann, was nach Abstellen des Windes über die (vordere) schräge Abzugsplatte erfolgt. Bei gut geschultem Personal sind derartige Arbeitspausen unnötig, es werden dann nach jedem Rühren („Aufbrechen“) die ausgeschmolzenen, glühenden Rückständeknollen laufend entfernt.

Für einen guten Erfolg der Arbeit ist das regelmäßige und häufige Rühren von größter Wichtigkeit. Die Temperatur der Beschickung soll auf der ganzen Länge des Ofens einer dunklen Rotglut bei kurzer Flamme entsprechen. Prinzipiell soll das Bleibad immer so hoch wie möglich stehen, damit das neu aufgegebene Material stets über den Düsen liegt. Das Blei wird daher öfters in kleinen Portionen abgestochen.

Ansätze, welche sich infolge abgebrannter, zu kurzer Rührstangen oder bei Stromunterbrechungen an den Wänden des Troges oder der Kühlkästen bilden, müssen möglichst während des Betriebes noch heiß losgestoßen werden, da sie sonst erhärten und sich dann nur mit Brecheisen und Hammer entfernen lassen. Bei normalem Betrieb und wenn die Kühlkästen nicht zu kalt gehen bilden sie sich im allgemeinen nicht.

Bei vorübergehenden Stillständen hält man das Blei im Tiegel durch ein schwaches Feuer flüssig, was während längerer Zeit möglich ist. Bei Außerbetriebsetzung des Herdes wird der Trog leergeschöpft, so weit er nicht abgestochen werden kann; dies geschieht auch (zur Vermeidung unnötiger Bleioxydation) bei der am Ende jeder Woche stattfindenden Stilllegung, während welcher die Abzüge gereinigt werden.

Da bei der komplizierten Maschine öfters mit Reparaturen zu rechnen ist, auch wenn sie regelmäßig jede Woche nachgesehen wird, so ist eine Reserve von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der ständig in Betrieb stehenden Ofenzahl zweckmäßig.

Durchsatz in 24 Std. sehr verschieden, schwankt zwischen 12 und 25 t, je nach der Beschaffenheit und dem S-Gehalt des Erzes und der eingeblasenen Windmenge. Diese darf keinesfalls so groß sein, daß die Dämpfe nicht mehr ohne jede Störung abtransportiert werden können; außerdem steigt die Flugstaubproduktion natürlich mit der Gasgeschwindigkeit.

Brennstoffverbrauch schwankend, je nach Qualität der Kohle und der Erze zwischen 10 (4?) und 14%.

Die Belegschaft eines Ofens richtet sich nach den gewerbepolizeilichen Vorschriften. Wo, wie in Österreich und Jugoslawien, für die am Herd selbst beschäftigten Leute 4stündige Schicht mit Ablösung nach je 2 Std. vor-

geschrieben ist, benötigt man 5 Mann je Schicht, wo diese Vorschrift nicht besteht, wie in Spanien, kommt man mit 3 Mann aus.

Die Produkte sind: sog. Herdofenblei, Rückstände (auch „graue Schlacke“ genannt) und Flugstaub. Die Verteilung des vorgelaufenen Bleies auf diese Produkte ist auf 100 kg Ausbringen (ohne Berücksichtigung der Verluste):

	Mežica		Gallitz		Malaga ¹⁾	
	kg	Geh. %	kg	Geh. %	kg	Geh. %
Herdofenblei	ca. 65	99,9	ca. 70	99,9	62,9	100
Rückstände	ca. 20	40—50	ca. 20	40—50	8,4	36,4
Flugstaub	ca. 15	60—70	ca. 10	70—72	28,7	57—73

Das Herdofenblei nimmt die Hauptmenge des Silbers aus dem Erz auf, sonst ist es sehr rein und erfordert deshalb keine weitgehende Raffination. Eine solche erfolgt daher im allgemeinen erst nach der Entsilberung zugleich mit der Entzinkung. In manchen Fällen kann, wie bereits erwähnt, eine Raffination ganz unterbleiben.

Die Rückstände bilden halbgesinterte, agglomeratartige Brocken (das Feine geht sogleich wieder in den Betrieb zurück), die außer 30 bis 50% Pb noch 2 bis 5% Sulfid-S enthalten. Sie werden im Schachtofen verschmolzen und liefern ein wesentlich unreineres Werkblei, da ja hier Sb, As usw. reduziert werden.

Die Flugstäube bilden natürlich infolge ihrer großen Menge eine sehr unangenehme Beigabe des Prozesses. Sie erfordern eine gut arbeitende und reichlich dimensionierte Kondensationsanlage (heute allgemein elektrische Gasreinigung). Der Bleigehalt des gewonnenen Staubes ist direkt hinter den Herden infolge mitgerissener Beschickungsteilchen ärmer (50 bis 60%), während die weiter nach der Esse zu aufgefangenen Mengen bis zu 75% Pb enthalten. Er wird gebrannt oder meist agglomeriert und je nach seinem Gehalt an Verunreinigungen in zerkleinertem und abgesiebttem Zustand der Herd- oder (unzerkleinert) der Schachtofenarbeit zugesetzt. Gehalt an Sulfid-S: 0,8 bis 3,0%. In manchen Betrieben findet man die Sintertöpfe unter den Austragstaschen der Gasreinigung aufgestellt und mit diesen verbindbar, so daß die beim Verblasen auftretenden Dämpfe direkt wieder in die Kondensation gelangen; diese Methode bedeutet eine erhebliche Transportersparnis, doch ist das so erzeugte Agglomerat i. a. recht minderwertig. An manchen Orten wird der Flugstaub (wie früher die Armoxyde im Harz) als Anstrichfarbe verkauft.

Bleiausbringen bis 98,5%.

Beispiele:

1. Bleihütte der Central European Mines Ltd. zu Miess-Scheriau (Mežica-Zerjav) in Jugoslawien. Täglicher Durchsatz 48 t Konzentrat eigener Produktion mit ca. 70% Pb; Gangart: dolomitischer Kalk; alles über 2 $\frac{1}{2}$ (bis 20) mm Korngröße geht auf die Herde, der Rest zusammen mit Flugstaub, der zum Teil auch

¹⁾ Durchschnitt 1927; nach einer persönlichen Mitteilung des Herrn Dir. v. Schlippenbach.

gesondert agglomeriert wird (2 Sintertöpfe), auf einen kleinen Dwight-Lloyd-Apparat.

3 Herde mit je 20 Düsen, Windpressung 15 bis 18 cm WS. Durchsatz ca. 20 t/Tag, Brennstoffverbrauch ca. 12 % (Braunkohle). Das Herdofenblei ist silberarm und enthält als fast einzige Verunreinigung 0,006 bis 0,01 % Cu, das durch Zink nach Vereinigung mit dem vorraffinierten Schachtofenblei in Kesseln von 23 t Inhalt entfernt wird. Zinkverbrauch 0,3 % des Einsatzes. Die beim anschließenden Polen fallenden Armoxyde gehen je nach dem Gehalt an Verunreinigungen wieder in die Herde oder zusammen mit den erzeugten geseigerten „Zinkschlickern“ in den Schachtofen, wobei ein das gesamte Kupfer enthaltendes, zur Schrotfabrikation dienendes „Schrotblei“ mit 2 % Verunreinigungen fällt. Das von der Verarbeitung der Herdrückstände und des Agglomerates fallende Werkblei wird in denselben Kesseln durch Polen mit Wasser raffiniert und dann zusammen mit dem Herdofenblei entkupfert. Die Abstriche vom Raffinieren wandern in einen besonderen Herdofen, die hiervon fallenden Rückstände gehen in die Schachtofenarbeit auf Schrotblei.

Beim Agglomerieren der feinen, ebenfalls sehr reichen Erze wird ein Teil des Flugstaubes und außerdem 25 bis 30 % granulierter Schachtofenschlacke zugesetzt.

Die Flugstaubkondensation (System Lurgi) schlägt mindestens 95 % des Staubgehaltes der Gase nieder. Gesamtes Bleiausbringen ca. 95 %.

2. Gailitz bei Arnoldstein (Bleiberger Bergwerks-Union). Verarbeitet werden zu 78 % eigene Erze von Bleiberg, zu 22 % Erze von Raibl mit einem Durchschnittsgehalt von 68 bis 70 % Pb. Gangart ebenfalls Kalkstein.

In die Herde wandert alles Erz von 2 bis 8 mm Korngröße, ferner Agglomerat vom DL-Apparat, auf dem Feinerze und Flugstäube gesintert werden. Herde mit auf Fahrgestell montiertem Rührapparat (wie in Mežica). Durchsatz: 20 bis 25 t Erz, 20 t Agglomerat in 24 Std. Brennstoffverbrauch: 4 bis 10 % bei Erz, 12 bis 14 % bei Röstgut.

Herdofenblei mit max. 0,004 % Cu, 0,004 % Sb, silberarm, kann ohne Raffination verarbeitet werden (Bleiweiß-, Mennigefabrikation). Rückstände mit 40 bis 50 % Pb, 5 % Sulfid-S gehen zusammen mit Flugstaubagglomerat von den Sintertöpfen in den Schachtofen (auf 1000 kg Röstgut + Rückstände 200 kg Schweißschlacke mit 50 % Fe, 600 kg Retourschlacke¹⁾; es fällt Werkblei mit 0,03 % Cu, 0,02 % Sb, dessen Menge ca. 50 % der gesamten Bleiproduktion bildet; wird in 45 t-Raffinierofen raffiniert, Abstrich auf Schrotblei verarbeitet, Kupferschlicker wandern in den Schachtofen zurück.

3. Malaga (Comp. minero metalúrgica „Los Guindos“²⁾). Zur Verarbeitung kommen sog. Primeras mit 79 bis 83 % Pb, 1,5 % SiO₂ und etwas Ag, während die geringeren Erzsorten („Segundas“ mit 60 bis 65 % Pb) in Sintertöpfen agglomeriert werden und dann in den Schachtofen wandern.

6 Newnam-Herde (2,40 × 0,55 × 0,25 m). Eine Beschickung besteht im Jahresdurchschnitt aus:

Erz	83,15 %	mit 81,2 %	Pb, 352 g/t Ag,
Flugstaub (gebrannt). .	10,97 %	„ 73,5 %	Pb, 50 g/t Ag
Sandiger Flugstaub ³⁾ . .	5,69 %	„ 57,33 %	Pb, 285 g/t Ag
Glätte, Rückstände usw.	0,18 %	„ 72,47 %	Pb, 1042 g/t Ag

¹⁾ Die Schlacke enthält 18 bis 19 (bis 24) % SiO₂, 38 bis 40 % FeO, 18 bis 20 % CaO + MgO, ca. 2 % ZnO, 0,5 bis 1,0 % Pb.

²⁾ Zum Teil nach persönlichen Mitteilungen von Herrn Dir. v. Schlippenbach.

³⁾ Direkt hinter den Öfen niedergeschlagen, durch Erz und Zuschläge verunreinigt.

Durchsatz in 24 Std. je 12 t Erz; Zuschlag: 3,6 % gemahlener Kalkstein, 12,5 % Anthrazitstaub mit 12 % Asche. Belegschaft: 3 Mann je Schicht und Herd einschließlich Transporte.

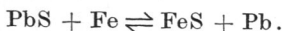
Produkte: Blei mit 99,5 bis 100 % Pb, 300 bis 400 g/t Ag; es wird wegen seiner großen Reinheit direkt entsilbert (35 t-Kessel). Die hierbei fallenden Armoxyde liefern in einem besonderen Newnam-Ofen silberfreies Blei.

Rückstände (span. Horruras) mit 35 bis 40 % Pb, ca. 20 % SiO_2 , 9 % CaO, 2 bis 3 % Sulfid-Schwefel und Flugstaub, der nach dem Brennen im Durchschnitt 73,3 % Pb, 51 g/t Ag, 2,6 bis 2,9 % Sulfat-S, 2 bis 3 % Sulfid-S, 4 bis 6 % C und etwas CaO und ZnO enthält.

Rückstände, Agglomerat und gebrannter Flugstaub (zum Teil) werden mit sauren Zuschlägen, Kalkstein und Eisenerz oder Eisenschlacke im Schachtofen verschmolzen (s. S. 106).

c) Die Niederschlagsarbeit.

Wird heute wohl nirgends ausgeführt. Sie beruht im Prinzip auf der direkten Ausscheidung von Blei (und Silber) aus ihren Sulfiden durch ein anderes Metall, das ein höheres Vereinigungsbestreben mit Schwefel besitzt; als solches kommt praktisch nur Eisen in Betracht:



Da die Reaktion umkehrbar ist, so bleibt stets ein Teil des PbS unzersetzt und geht als solches in den Stein, der ja auch ein gewisses Lösungsvermögen für Pb im flüssigen Zustand besitzt. Da die Reaktion ferner um so vollständiger von links nach rechts verläuft, je höher die Temperatur ist, so ist Anwendung möglichst hoher Hitzegrade erforderlich; d. h. eine weitgehende Durchführung der Reaktion bedingt hohen Brennstoffaufwand.

Hauptnachteile also: Unvollständiges Bleiausbringen; Erzeugung einer großen Menge von Stein, der nicht unerhebliche Blei- und Silbermengen enthält und deshalb und zwecks Wiederverwertung seines Eiseninhaltes verarbeitet werden muß; hoher Brennstoffverbrauch. Erze, die andere, ebenfalls durch Fe reduzierbare Sulfide enthalten, wie z. B. As_2S_3 oder Sb_2S_3 , erhöhen den Eisenverbrauch erheblich, sind daher für dieses Verfahren unzweckmäßig. Diesen Nachteilen gegenüber macht der Vorteil der Ersparnis an Röstkosten wenig aus, da ja der erzeugte Stein in den meisten Fällen geröstet werden mußte.

Ein Haupteinfordernis der Ausführbarkeit war das Vorhandensein relativ reiner Bleierze. Da ferner nicht met. Eisen als solches, da zu teuer, zugesetzt wurde, sondern seine Erzeugung erst während des Schmelzens aus oxydischem Eisenmaterial erfolgte, so war das Verfahren auch an das Vorhandensein billigen geeigneten Eisenzuschlags gebunden.

Die Ausführung erfolgte, schon mit Rücksicht auf die Reduktion von Fe, im Schachtofen. Ein Kalkzuschlag war dabei günstig, da CaO FeO aus der Schlacke verdrängt, somit Eisen spart, und außerdem PbS zerlegt.

II. Die Raffination des Werkbleies.

Außer Edelmetallen kann das Werkblei die folgenden Verunreinigungen enthalten¹⁾: Bi; Cu, Ni, Co; Sn, As, Sb; S. Fe und Zn sind stets in so geringen Mengen vorhanden und oxydieren sich außerdem so leicht, daß sie keine

¹⁾ Beispiel einer Werkbleianalyse: 98,16 % Pb, 0,36 % Cu, 0,0085 % Bi, 0,98 % Sb, 0,32 % As, Rest S, Ni, Co, Fe, Zn. S ist wohl ausschließlich als Cu_3S , As, wenigstens z. T., als Speise gelöst.

Rolle spielen. Alle diese Bestandteile können, vielleicht mit Ausnahme der Edelmetalle, die Verwendbarkeit des Bleies ungünstig beeinflussen, sei es, daß sie die Härte erhöhen oder die Dehnbarkeit vermindern, daß sie bei der Gewinnung von Bleiweiß oder von Mennige schaden und das Blei zur Herstellung von Glätte (die z. B. zur Erzeugung stark lichtbrechender Gläser benutzt wird) unbrauchbar machen oder daß sie die Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen chemische Einflüsse (z. B. von Schwefelsäure) herabsetzen usw.; je größer der Reinheitsgrad, um so widerstandsfähiger ist es gegen korrodisierende Einflüsse, vor allem H_2SO_4 ¹⁾. Da ferner Anwesenheit von As und Sb in größeren Mengen (z. B. Sb über 0,7%) die Entsilberung stark erschwert, ist auch aus diesem Grunde ihre vorherige Entfernung geboten. Meist ist es also notwendig, das erschmolzene Werkblei noch einer weitgehenden Raffination zu unterwerfen. Auch die Gewinnung der Edelmetalle ist in weitaus den meisten Fällen geboten, nämlich stets dann, wenn ihr Wert die zu ihrer Entfernung aufzuwendenden Kosten übertrifft. Fertiges, handelsübliches Weichblei soll mindestens 99,98% Pb enthalten.

Vor allem wird behauptet, daß der Wismutgehalt schädlich sei; obgleich nachgewiesen ist, daß ein Blei mit über 0,1% Bi sich noch ausgezeichnet walzen läßt und trotzdem solche Bleiweißfabrikanten, die ein eigenes Urteil besitzen und sich nicht nur auf das ihres Meisters verlassen, diesen Gehalt ebenfalls noch für zulässig erklären, gilt ein Blei mit über 0,01% Bi als nicht mehr handelsüblich.

Kupfer, Nickel und Kobalt sind auch in flüssigem Zustande nur beschränkt mit Blei legierbar (s. Bd. I, Fig. 115, S. 289 und Bd. II, Fig. 160). Ein Cu-Gehalt von 0,05% soll die Widerstandsfähigkeit gegen H_2SO_4 erhöhen, doch gilt dies nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sb. Da der eutektische Punkt sehr nahe an 100% Pb liegt (z. B. im System Cu-Pb bei 99,945% Pb) und dahinter die Erstarrungskurve sehr plötzlich ansteigt, so kann man durch vorsichtiges Abkühlenlassen bis nahe über den Schmelzpunkt des Eutektikums (der in diesen Fällen mit dem des Bleies praktisch übereinstimmt) oder durch Erhitzen bis knapp über diese Temperatur, d. h. durch Seigern, eine weitgehende Trennung in flüssiges Blei mit nur noch geringen Mengen dieser Verunreinigungen und ein sie in angereichertem Zustande enthaltendes, durch anhaftendes Pb stark verunreinigtes festes Produkt herbeiführen. Gleichzeitig scheiden sich im Blei gelöstes Cu_2S sowie Speise aus; das so gewonnene, auf dem Bleibade schwimmende und leicht zu entfernende Produkt nennt man wegen des Überwiegens von Cu gegenüber anderen Verunreinigungen „Kupferschlicker“. Dieser ist bei Anwesenheit von Zinn stets durch dieses Metall verunreinigt, welches mit S ein Sulfid, mit Cu chemische Verbindungen bildet und sich an der Luft sehr leicht oxydiert; außerdem enthält er Arsen und Antimon, und zwar um so mehr, je höher die angewandte Temperatur war (s. Analysenbeispiele S. 122).

Der noch verbleibende Rest an Cu geht bei der anschließenden Zinkentsilberung in den ersten („Gold“- oder „Kupfer“-) Schaum (s. Bd. I, S. 80), und

¹⁾ Vgl. jedoch das weiter unten über den Einfluß des Cu Gesagte.

zwar vor Erreichung der Sättigungsgrenze von Blei für Zink. Auf dieser Erscheinung beruht auch ein manchmal angewendetes Verfahren zur Entkupferung, z. B. des sehr reinen Bleies vom Röstreaktionsverfahren (s. S. 113) oder zur Nachbehandlung vorraffinierten goldfreien Bleies, das die Gewinnung eines Cu-freien Reichschaumes bezweckt, durch Zink; die dazu erforderliche Zinkmenge ist bedeutend geringer als bei der Zinkentsilberung (z. B. in Mexica 0,3% der gesamten Bleimenge).

Ein anderes Verfahren der Entkupferung beruht auf der hohen Affinität von Cu zu S und besteht im Einführen von elementarem Schwefel (in den Ver. Staaten Colcord-Verfahren genannt); dieser wird in einem gelochten, an einer Eisenstange befestigten Blechkasten in das Bad gesenkt oder mittels Howard-Rührers (s. Bd. I, S. 86) im Kessel eingerührt; beste Badtemperatur: 320 bis 350°; erforderliche Schwefelmenge ca. 100% des Cu-Inhaltes. Das gebildete CuS steigt an die Oberfläche und wird nach Erhöhung der Temperatur auf 370° (zur besseren Entfernung anhaftenden Bleies) abgezogen. Indessen wird das Verfahren wegen des hohen Preises für den Schwefel hauptsächlich in der Legierungsindustrie zum Entkupfern von Sb-reichen Bleilegierungen, ferner zum Entkupfern des sehr reinen Werkbleies von der Herdarbeit (neben der Behandlung mit Zink) angewandt. Zinn geht wegen seiner großen Affinität zu Schwefel zusammen mit Cu in den Stein.

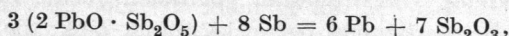
Zinn, Arsen und Antimon werden auf Grund ihres im Vergleich zu Blei größeren Vereinigungsbestrebens mit Sauerstoff entfernt, indem man dem Bade bei höherer Temperatur Luft oder ein anderes Oxydationsmittel (Glätte, Salpeter) zuführt. Dabei entstehendes PbO gibt seinen Sauerstoff wieder an die Verunreinigungen ab unter Rückbildung von met. Pb, soweit es nicht selbst (als Base) mit entstandenen höheren Oxydationsprodukten des Sn, As und Sb (als Säuren) Verbindungen eingeht; es bildet sich dann, und zwar in der genannten Reihenfolge, festes Bleistannat ($m\text{PbO} \cdot n\text{SnO}_2$), flüssiges Bleiarseniat ($m\text{PbO} \cdot n\text{As}_2\text{O}_5$) und flüssiges Bleiantimoniat ($m\text{PbO} \cdot n\text{Sb}_2\text{O}_5$), die als „Zinn-, Arsen- und Antimonabstrich“ leicht vom flüssigen Bleibad abgezogen werden können. Die Beendigung des Prozesses ist am Auftreten von reiner Bleiglätte zu erkennen. Bei Anwesenheit einer gegenüber PbO stärkeren Base, z. B. Na_2O in Gestalt von Ätznatron, entstehen die entsprechenden flüssigen Verbindungen mit dieser, also z. B. Natriumarseniat, Natriumstannat und Natriumantimoniat. Im Bade noch verbleibende Reste an diesen Verunreinigungen werden bei der sich an die Zinkentsilberung anschließenden Entzinkung (s. S. 135) entfernt.

Nach einer interessanten Untersuchung von Leroux über die Bildung des Antimonabstriches entsteht zunächst unter dem Einfluß des Sauerstoffes an der Oberfläche des Bades flüchtiges Sb_2O_3 (an der Dampfentwicklung zu erkennen), wodurch eine gewisse Verarmung der Badoberfläche an Sb eintritt, die nun dazu führt, daß auch Pb beginnt sich zu oxydieren. PbO und Sb_2O_3 bilden eine homogene Blei-Antimon-Glätte, deren PbO-Anteil aus tieferen Schichten nachdiffundierendes Sb unter Wiederausscheidung von met. Pb oxydiert:



(Das so in sehr fein verteilter Form ausgeschiedene met. Pb soll dem Antimonabstrich seine schwarze Farbe verleihen.) Sb_2O_3 wird an der Luft rasch zu nicht

flüchtigem Sb_2O_5 weiter oxydiert, und dieses vereinigt sich mit PbO zu Antimoniat, welches zusammen mit das Pb z. T. als Metall enthaltender Blei-Antimon-Glätte den Antimonabstrich bildet. Auch das Antimoniat wirkt oxydierend auf weitere Antimonmengen ein:



so daß auch auf diese Weise met. Pb . ausgeschieden wird.

Es ist anzunehmen, daß die Verhältnisse bei der Bildung von Arsen- und Zinnabstrich ähnlich liegen. Die Prozesse werden durch Entfernung der Reaktionsprodukte und Schaffung einer metallischen Badoberfläche beschleunigt.

Bezüglich des Zinnes ist außerdem folgendes zu beachten: Hier handelt es sich einmal um ein sehr wertvolles Metall, dessen Legierungen um so besser bezahlt werden, je höher der Zinngehalt ist; dann ist aber auch zu berücksichtigen, daß der Zinnabstrich ein unschmelzbares Produkt bildet, dessen saubere Trennung von anhaftendem Blei nur dann einigermaßen gelingt, wenn es in dicker Schicht vorliegt. (Diese Trennung von Blei ist aber deshalb besonders wichtig, weil dessen Edelmetallinhalt bei allen den Produkten verloren ist, die auf Legierungen verarbeitet und deshalb nicht mehr entsilbert werden.) Tatsächlich findet nun durch die sich abscheidenden Krusten von Zinnabstrich hindurch eine solch intensive Sauerstoffwanderung statt (vielleicht auf den Sauerstoffhunger von intermediär gebildetem SnO zurückzuführen), daß man ohne Entfernung des Abstriches ein ständiges Anwachsen dieser Krusten beobachtet, sofern nur bei ungehindertem Luftzutritt in den Ofen die für die Oxydation des Sn erforderliche niedrige Mindesttemperatur innegehalten wird. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß einerseits eine ständige Diffusion von Zinnmolekeln in die daran verarmte Oberflächenschicht des Bades erfolgt, andererseits eine Sauerstoffdiffusion durch die Stannatkruste hindurch zu der untersten SnO -haltigen Schicht, während das so gebildete SnO_2 als Sauerstoffüberträger für Sn wirkt. Entfernt man die Krusten ständig, so kann die Diffusionsgeschwindigkeit des Zinnes im Bad nicht mit dessen Oxydationsgeschwindigkeit gleichen Schritt halten; die Folge ist eine oberflächliche Verarmung des Bades an Zinn und damit zunächst eine Oxydation anderer Verunreinigungen (As , Sb), daran anschließend eine solche von Blei in einem den Durchschnittsgehalten nicht entsprechenden Ausmaße und damit eine Verunreinigung des Produktes (nicht nur, wie leicht einzusehen, durch mechanisch anhaftendes Blei und damit durch Edelmetalle, sondern auch) durch Oxydationsprodukte des As , Sb und Pb , also eine Verdünnung des Zinninhaltes.

Dieselbe Beobachtung macht man übrigens auch bei Erzeugung des Arsen- und Antimonabstriches durch (Ein- oder) Aufblasen von Wind auf das Bad: infolge der dadurch beschleunigten oberflächlichen Verarmung des Bades an As und Sb , mit welcher die Diffusion aus tieferen Schichten nicht Schritt halten kann, wird der Abstrich bedeutend bleireicher, als wenn die Luft lediglich durch die Arbeitstüren angesaugt wird. Eine Wanderung des O_2 durch diese (flüssigen) Abstriche wie beim (festen) Zinnabstrich konnte nicht festgestellt werden.

Die in Gegenwart von Alkalibasen entstehenden Alkaliverbindungen, von denen auch das Stannat schmelzbar ist, lassen sich infolge ihres relativ niedrigen spez. Gewichtes leicht vom flüssigen Blei trennen; sie enthalten kein Pb oder nur geringe Mengen davon, wenn mittels genügender Durchmischung dafür gesorgt wird, daß PbO in statu nascendi sich mit noch nicht oxydierten Verunreinigungen wieder umsetzt, und wenn durch Anwesenheit einer ausreichenden Menge an Alkalisalz die Bildung der entsprechenden PbO -Verbindungen

verhindert wird. Die Reihenfolge, in welcher die Alkaliverbindungen entstehen, ist anders als die der entsprechenden Bleiverbindungen; denn das Na-Arseniat entsteht vor dem Na-Stannat, vielleicht infolge größerer Affinität von Na_2O zu As_2O_5 gegenüber SnO_2 . Vgl. „Harris-Verfahren“ weiter unten.

Wismut (und die Edelmetalle) lassen sich nach dem Prinzip der selektiven Oxydation aus dem Blei nicht entfernen. Dagegen gelingt es bei niedrigen Gehalten an diesen Metallen, durch einen Seigerprozeß eine weitgehende Trennung in reines Blei und eine an ihnen angereicherte Legierung zu erzielen (s. Pattinson-Verfahren der Werkbleientsilberung, Bd. I, S. 96ff.); indessen wird dieser umständliche und kostspielige Prozeß wohl nur noch bei den Staatlich Sächsischen Hüttenwerken in Halsbrücke ausgeführt. In den meisten Fällen beschränkt man sich darauf, Werkbleisorten mit gefährlich hohem Bi-Gehalt mit anderen, Bi-armen, zu verschneiden und so den Bi-Gehalt auf eine ungefährliche Höhe herabzudrücken. Oder man konzentriert das Bi durch gesonderte Verarbeitung der Bi-haltigen Materialien (meist zusammen mit sehr edelmetallreichen) in einer verhältnismäßig geringen Bleimenge, die dann entweder elektrolytisch raffiniert oder abgetrieben wird, unter weiterer Anreicherung des Bi im Schlamm oder in der zuletzt fallenden Glätte (s. S. 20 und Bd. I, S. 99).

Eine Trennung von den Edelmetallen kann man durch Abtreiben des Bleies erzielen, wobei jene sich zum Schluß in metallischer Form vorfinden (s. Bd. I, das Abtreiben des Reichbleies, S. 98 ff.). Im allgemeinen erfolgt aber ihre Gewinnung durch die sog. Zinkentsilberung, über die bereits Bd. I, S. 77ff. eingehend berichtet wurde. Die infolge des Einrührens von Zink bei der Zinkentsilberung wieder erfolgte Verunreinigung des Bleies durch dieses Metall erfordert eine nachträgliche Raffination, die nach demselben Prinzip wie die Entfernung von Sn, As und Sb, also durch selektive Oxydation, erreicht wird. (Wegen dieser nachträglich notwendigen Raffination nennt man die vor der Entsilberung ausgeführte auch „Vorraffination“.)

Der Raffinationsprozeß des Werkbleies setzt sich also aus vier verschiedenen und meist aufeinanderfolgenden Arbeiten zusammen:

- a) Die Entkupferung.
- b) Die Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon durch selektive Oxydation; dabei bilden die erzeugten Oxyde entweder:
 1. Bleiverbindungen: altes, auch heute noch ausgeführtes Verfahren; oder
 2. Alkaliverbindungen: Harris-Prozeß (und andere).
- c) Die Entfernung der Edelmetalle.
- d) Die Entzinkung; auch hier unterscheidet man:
 1. Das alte Raffinationsverfahren.
 2. Den Harris-Prozeß.

Enthält das Werkblei nur so wenig Verunreinigungen, daß sie den Zinkentsilberungsprozeß nicht stören, so kann eine Verschiebung der Reihenfolge eintreten, da dann die Arbeit b) erst nach c) und zugleich mit d) erfolgen kann unter Erzeugung eines einzigen Zwischenproduktes, das dann neben PbO die Oxyde des Zn, Sn, As und Sb enthält.

a) Das Entkupfern des Werkbleies.

Die Ausführung der Seigerarbeit unter Erzeugung von Kupferschlickern, die sog. Schlickerarbeit (engl. drossing), kann entweder in der Weise stattfinden, daß man das vollkommen eingeschmolzene Metall allmählich bis nahe an den Schmelzpunkt reinen Bleies abkühlen läßt („Seigern bei sinkender Temperatur“), oder daß man das feste Werkblei langsam auf diese Temperatur erhitzt („Seigern bei steigender Temperatur“). Naturgemäß wird die erste Methode dort angewendet, wo das Schlickern des noch flüssig vom Schachtofen kommenden Werkbleies in einer Hitze erfolgt, während die andere Methode sich dort von selbst versteht, wo das den Schachtofen verlassende Blei zunächst in Formen gegossen und vor der Entkupferung in festen Zustand übergeführt wird. Während man im ersten Falle Eisenkessel von derselben Bauart, wie sie für die Entsilberung benutzt werden, vorzieht, kann man im zweiten Falle sowohl den Kessel als auch einen besonderen Seigerofen verwenden oder auch den Prozeß, wie dies in Deutschland meistens geschieht, im Raffinierofen selbst ausführen. Erfahrungsgemäß liefert die Arbeit mit sinkender Temperatur ein bleireicheres Produkt mit geringerem Kupfergehalt.

1. Die Schlickerarbeit im Kessel.

Das Seigern bei sinkender Temperatur wird meist in den Vereinigten Staaten angewendet; hier erfolgt die Erzeugung und die Raffination von Werkblei häufig nicht in einem und demselben Werke, sondern ein großer Teil der in den Schmelzhütten erschmolzenen Bleimengen wird in große, für den Versand des Weichbleies an den Verbraucher günstig gelegene Raffinierhütten (z. B. Perth Amboy in New Jersey, Chicago, Omaha) geschafft, wo die Entfernung von Sn, As und Sb und die Entsilberung stattfindet. Die Kupferschlicker werden dann vor dem Transport sorgfältig entfernt, teils um sie an Ort und Stelle weiter zu verarbeiten und so an Transportkosten zu sparen, teils um ein gleichmäßig zusammengesetztes Blei zu erhalten, das genau bemustert werden kann (Silbergehalt!), was nicht möglich ist, solange die Oberfläche der Blöcke durch Schlicker verunreinigt ist.

Die verwendeten Kessel (engl. kettle) bestehen aus einem hitzebeständigen Grauguß und besitzen halbkugelige Gestalt. Näheres darüber s. Zinkentsilberung, Bd. I, S. 80ff.). Fassungsvermögen 30 bis 100 t und mehr. Jeder Kessel besitzt seine eigene Feuerung (Kohle, Öl oder Gas), so daß die Temperatur genau reguliert werden kann. Die Kessel stehen entweder in der Nähe des Schachtofens, so daß das Werkblei mittels eines kleinen transportablen Zwischenkessels ohne Abkühlung eingefüllt werden kann; oder sie stehen, falls anschließend weiter raffiniert werden soll, in der, am besten in nächster Nähe des Schachtofengebäudes liegenden Raffinationsanlage, und zwar höher als die Raffinieröfen, so daß das entschlickerte Blei noch flüssig in diese abgezapft oder abgehebert werden kann. Auch dann erfolgt der Transport vom Schachtofen in flüssigem Zustande.

Um die Abscheidung der festen Verunreinigungen des Bleies zu beschleunigen, wird häufig noch „gepolt“; man versteht darunter ein mechanisches

Rühren durch Einleiten von Druckluft, Wasserdampf oder Wasser (das in Berührung mit dem in das heiße Metallbad eingesenkten Zuleitungsrohr in Dampfform übergeführt wird). Um nicht dadurch gleichzeitig eine Oxydation anderer Verunreinigungen zu bewirken, wie bei der Entzinkung entsilberten Bleies, ist dabei die Temperatur möglichst niedrig zu halten und etwas Feinkohle auf das Bad zu geben. Früher benutzte man zum Polen Stangen oder Stücke grünen Holzes, die oft an besonderen Einrichtungen bis zum Grunde des Kessels eingesenkt wurden (auch alte, in gelochten Blechkästen eingeführte Kartoffeln waren mancherorts üblich). Die sich entwickelnden oder eingeführten Wasserdämpfe bzw. die Preßluft bewirken eine lebhaftere Bewegung des Bades, wodurch eine Zusammenballung und ein Hochreißen der Verunreinigungen erfolgt. (Weiteres über Polen mit Wasser oder Wasserdampf s. weiter unten, S. 135, bei Entzinkung.) Zum Schluß läßt man einige Zeit bei 370 bis 380° ruhig stehen, um den Schlickern die Möglichkeit zu geben, sich an der Badeoberfläche anzusammeln.

Findet das Seigern von festem Werkblei, also bei steigender Temperatur, statt, so verfährt man ganz analog der Arbeit im Raffinierofen (siehe unten). Ein besonderes Polen ist dann im allgemeinen nicht erforderlich.

Die sich an der Oberfläche ansammelnden Kupferschlicker werden mittels gelochter Kellen vorsichtig abgehoben, so daß sie möglichst wenig mechanisch anhaftendes Blei enthalten, und auf der Arbeitssohle ausgebreitet, wo sie erkalten und dann aufgeladen werden können. Auch benutzt man in Amerika dazu eine Howardsche Schaumpresse (s. Bd. I, S. 89). Ein Vergießen der noch teigigen Schlicker in Formen kommt ebenfalls vor. Das entkupferte Blei gelangt flüssig oder fest (in Formen gegossen) in den Raffinierofen.

2. Die Schlickerarbeit im Seigerofen.

Sie wird heute, wohl hauptsächlich wegen der Verzögerung, welche die Gewinnung des Weichbleies und vor allem der Edelmetalle dadurch erfährt, höchstens noch auf sehr unreines Werkblei angewandt, war aber früher in deutschen Hütten allgemein üblich.

Besteht in einem sehr langsamen Einschmelzen der in einen kleinen Flammofen (s. z. B. Bd. I, S. 91, Fig. 56) mit geneigter Sohle (1:10) eingesetzten Werkbleibarren mit rußender Flamme. Das aussickernde entkupferte Blei sammelt sich in einem Sumpf innerhalb oder außerhalb des Ofens an, aus dem es abgestochen oder ausgeschöpft wird. Zurück bleiben sehr „trockene“, bleiarmer Schlicker, die sog. „Seigerdörner“, die nun nicht mehr, wie dies sonst manchmal mit den Kupferschlickern geschieht, besonders geseigert zu werden brauchen. Sie enthalten von dem ursprünglichen Vorlauf an Ni + Co bis zu 96 %, Cu bis zu 93 %, S (als Cu₂S) bis zu 100 %, As (in der Hauptsache als Speise) bis zu 25 %.

Durchsatz in 24 Std.: z. B. 3 Chargen zu je 4 t; Kohleverbrauch: 2,7 % des Einsatzes; Menge der Seigerdörner: 3 bis 5 % des Einsatzes; sie enthalten 45 bis 60 % Pb, 20 bis 30 % Cu.

3. Die Schlickerarbeit im Raffinierofen.

Das bisher in Deutschland allgemein übliche Verfahren. Das am Schachtofen bereits oberflächlich entschlickerte und in Blockform gegossene Werkblei wird in den noch heißen oder angeheizten Raffinierofen

(s. unten S. 123) eingesetzt. Diese Arbeit erfolgt von Hand mittels flacher Chargierschaufeln so rasch wie möglich, oft durch 3 Arbeitstüren zugleich (Leistung: 100 bis 120 t/6 Std., wenn an jeder Tür 3 Mann arbeiten); oder, in sehr großen Betrieben, vermittelt einer mechanischen Beschickungseinrichtung, in der Hauptsache aus einem eisernen Transportband bestehend, welches die einzelnen Blöcke einer schiefen Ebene zuführt, auf der sie in den Ofen gleiten (Leistung 2500 Barren in $2\frac{1}{2}$ bis 3 Std.). Auch gibt es Werke, in denen die auf einer Art Tablett aufgestapelten Blöcke mittels Kranes auf die erwähnte schiefe Ebene gehoben werden (Leistung: 36 t/Std.) usw. Dabei ist vor allem darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Blöcke nicht in den Ofen herabfallen, sondern -gleiten, um eine Beschädigung der Herdsohle zu vermeiden. Wird, wie dies häufig vorkommt, mit einem flüssigen Sumpf im Ofen gearbeitet, so besteht beim Herabfallen zwar keine große Gefahr für die Sohle, wohl aber für die Seitenwände und das Gewölbe, da dagegen spritzendes Blei sich später oxydiert und so korrodierend wirkt. Aus denselben Gründen ist ein Beschicken durch das Gewölbe nicht empfehlenswert. Um ein bequemes Abziehen der Schlicker zu ermöglichen, soll der Ofen stets randvoll gemacht werden, evtl. ist mit Nachsetzen zu arbeiten.

Nach dem vollständigen Einschmelzen bei ca. 370 bis 380° (bei niedrigerer Temperatur enthalten die Schlicker zu viel anhaftendes Blei), welches z. B. bei einem 120-t-Ofen 4 bis 5 Std. dauert, kann mit dem Abziehen begonnen werden; es erfolgt durch eine der der Feuerbrücke zunächst liegenden Arbeitstüren mittels Lochkelle, während ein anderer Arbeiter die gebildeten Krusten mit einer eisernen Raffel zuschiebt. Vor dem Herausziehen der Kelle muß dem anhaftenden Blei die Möglichkeit gegeben werden, weitgehend abzutropfen. Je sorgfältiger die Arbeit ausgeführt wird, je „trockener“, um so besser sind die Schlicker. Sie werden manchmal mittels Bleischurre in einen vor der Arbeitstür stehenden Muldenwagen geschafft, wobei allerdings die Gefahr des Zusammenbackens durch ausseigerndes Blei zu einem schwer zu zerkleinernden Klumpen entsteht. Besser ist es daher auch hier, sie in Formen zu gießen oder sie auf dem Boden auszubreiten, bis sie ganz erstarrt sind.

Arbeitsdauer: 7 Std. bei 120 t Einsatz.

Die erzeugten Kupferschlicker bilden ein durch Cu_2S und CuO schwarz gefärbtes Produkt von krümeliger bis teigiger Beschaffenheit, das immer noch recht viel anhaftendes Blei enthält und dessen einwandfreie Bemusterung daher fast unmöglich ist.

Analysenbeispiele.

	Pb %	Ag g/t	Au g/t	Cu %	Sb %	As %	Ni %	Sn %	S %	mech. Verunr. %
Hamburg	56,5	2700	27	11,3	6,3	2,7	2,0	3,5	2,9	nb.
Denver, Colo.	53,0	nb.	nb.	18,2	nb.	nb.	nb.	nb.	2,0	1,8
Port Pirie (N. S. Wales) . .	77,5	nb.	nb.	8,0	0,7	0,7	nb.	nb.	nb.	2,1
Monterey, Mexico	91,9	8122	38	2,8	1,3	2,2	Sp.	nb.	0,8	nb.
Hoboken-lez-Anvers, Belgien	67—70	2000—4000	nb.	14—16	2—4	5—8	nb.	0,004	nb.	5—7

Über die Verarbeitung der Kupferschlicker s. später S. 143. Über die Entkupferung mit Schwefel s. oben S. 117.

b) Die Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon (eigentliche Vorraffination).**1. Die alte Methode (engl. softening).**

Wird auch heute noch fast allgemein angewandt, doch scheint sie allmählich durch den Harris-Prozeß verdrängt zu werden; trotzdem steht es durchaus noch nicht fest, daß das Harris-Verfahren unter allen Umständen eine Verbesserung bedeutet.

Da PbO auf met. Fe noch stärker oxydierend wirkt als z. B. auf Sb, so muß das Verfahren in gemauerten Öfen ausgeführt werden, soweit flüssiger Antimon- und Arsenabstrich gewonnen wird; die Anwendung des sonst mindestens ebenso geeigneten Kessels ist daher so gut wie ausgeschlossen, will man nicht sehr unangenehme Erfahrungen machen. Läßt es sich einmal ausnahmsweise nicht vermeiden, im Kessel Abstrich zu erzeugen, so ist er innen durch eine Lehm- oder Tonaufschlammung wenigstens einigermaßen zu schützen.

Die Raffinieröfen (engl softening furnace; s. Fig. 53).

Da es sich um einen Oxydationsprozeß handelt, wählt man den Typ des Flammofens; und zwar unterscheidet man hier Öfen mit flachem und solche mit tiefem Herd. Letztere gestatten, mit flüssigem Sumpf zu arbeiten, d. h. stets einen Rest Blei im Ofen zu halten, der das Einschmelzen einer neuen Beschickung beschleunigt, die Herdsohle gegen Abkühlung und mechanische Verletzungen schützt und dessen obenauf schwimmende Glätte außerdem die Oxydation der Verunreinigungen unterstützt, falls vor Einsatz entkupfert wurde; andernfalls geht diese Glätte in die Schlicker. Trotz der genannten, die Arbeit begünstigenden Momente dauert sie in solchen Öfen relativ länger, da die Größe der Badoberfläche im Verhältnis zum Inhalt gering ist; als einziger Vorteil verbleibt also der einer weitgehenden Schonung der Herdsohle infolge geringerer Temperaturschwankungen. Soll die Arbeit beschleunigt werden, so muß man die Temperatur steigern, was wieder höheren Brennstoffverbrauch und eine raschere Zerstörung der Seitenwände zur Folge hat; diese müssen dann durch Wasserkühlung geschützt werden, will man nicht häufige und kostspielige Reparaturen in Kauf nehmen. Auch erfordert der flüssige Sumpf ein sehr vorsichtiges Beschicken, um eine vorzeitige Zerstörung von Gewölbe und Seitenwänden durch dagegen gespritztes und oxydiertes Blei zu vermeiden. Dieselbe Gefahr tritt ein, wenn man eine Beschleunigung der Arbeit dadurch erreichen will, daß man Luft oder gar Wasserdampf in das Bad einbläst, was außerdem, wie wir bereits oben (S. 118) gehört haben, zur Folge hat, daß die Abstriche sehr bleireich werden, wodurch eine unnötig große Menge Blei im Betriebe festgelegt, das direkte Bleiausbringen vermindert wird. Wenn trotzdem in Deutschland große Öfen mit tiefem Herd häufiger angewendet werden als solche mit flachem, so mag dies in erster Linie daran liegen, daß hier fast allgemein die Entkupferung durch Seigern im Raffinierofen selbst stattfindet und es wesentlich leichter ist, eine große Charge auf konstanter Temperatur zu halten und vor Überhitzung zu bewahren als eine kleine.

Da ferner das Beschicken hier allgemein noch in fester Form erfolgt und die zu bewältigenden Mengen nicht so groß sind, um kostspielige mechanische Beschickungseinrichtungen rentabel erscheinen zu lassen, so spielt auch die Beschaffungsfrage der zum Beschicken erforderlichen großen Arbeiterzahl eine Rolle: Man

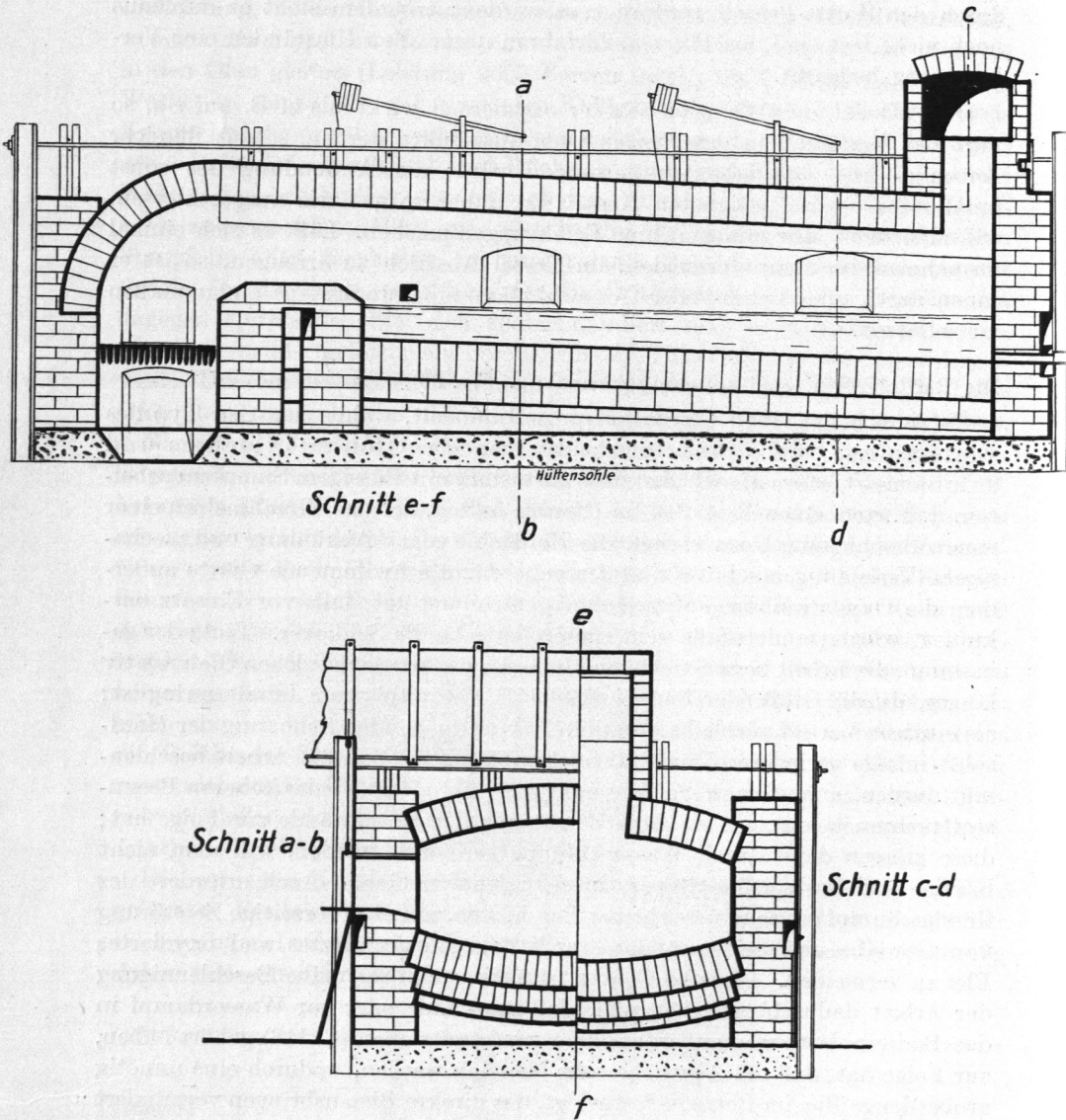


Fig. 53. Bleiraffinierofen, schematische Skizze. (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

sucht dann den Betrieb der gesamten Raffinations- und Entsilberungsanlage so einzurichten, daß eine einzige Arbeiterkolonne stets dort beschäftigt ist, wo ein stoßweises Auftreten einer großen Arbeiterzahl benötigt wird, das ist beim Beschicken der Raffinieröfen und beim Vergießen und Abtransportieren des fertigen Weichbleies. Abgesehen davon, daß eine solche Disponierung nur dort möglich

ist, wo es sich um die Verarbeitung eines sehr gleichförmigen Produktes handelt, läßt sie sich dann eher durchführen, wenn die Kolonne an einer Stelle in größeren Abständen längere Zeit benötigt wird, als wenn dies öfters und für kürzere Zeit der Fall ist. Dort, wo, wie vor allem in den Vereinigten Staaten, das bereits entkupferte Blei flüssig eingefüllt wird, werden dagegen Öfen mit flachem Herd bevorzugt.

Eine besonders wichtige Frage spielt das Ofenbaumaterial, das mit den flüssigen Raffinationsprodukten in Berührung kommt. Da SiO_2 in der Hitze eine wesentlich stärkere Säure ist als die höheren Oxydationsstufen des Sn, As und Sb, so werden deren PbO -Salze durch sie ohne weiteres zerlegt unter Bildung von Bleisilikaten, die bei der Raffinationstemperatur bereits dünnflüssig sind. Für die Seitenwände, wenigstens in Höhe des Badspiegels, kommt daher nur ein SiO_2 -freies oder -armes Material in Betracht, also Magnesit- oder sehr tonerdereiche Schamottsteine¹⁾. Je länger die Einwirkung des PbO erfolgt, d. h. je länger die Raffination dauert, um so stärker ist natürlich die Materialbeanspruchung, weshalb gerade bei Öfen mit tiefem Herd häufig noch eine Wasserkühlung in der Weise erfolgt, daß man die entsprechend schwächer gehaltenen Seitenwände mit einem doppelwandigen Blechmantel umgibt, in dessen Zwischenraum Wasser zirkuliert. An der Feuerbrücke, die ja außerdem von 2 Seiten thermisch stark beansprucht wird, ist eine solche Wasserkühlung, auch bei Öfen mit flacher Sohle, die Regel; daneben besitzt sie ganz allgemein noch die bei Flammöfen sonst übliche Luftkühlung. Wo Wasserkühlung der Seitenwände fehlt, wird das Futtermauerwerk mit Schamottsteinen mäßigen Tonerdegehaltes hintermauert. Für die chemisch und thermisch bedeutend weniger beanspruchte Sohle genügt ein guter Schamottstein und Luftkühlung durch Unterkellerung bzw. hohle Lagerung des ganzen Ofens; wegen der Dünnflüssigkeit hocherhitzten Bleies ist ein Hochgehen der Sohle dadurch zu verhindern, daß man sie als umgedrehtes Gewölbe ausbildet; ein gestampfter Herd ist nicht zu gebrauchen. Das Gewölbe des Ofens besteht am besten aus sehr tonereicher Schamotte; die sonst für solche Gewölbe, die nur thermisch beansprucht werden, bevorzugten Silika- oder Dinassteine sind hier deshalb nicht zu gebrauchen, weil auch die Bleidämpfe in oxydierender Atmosphäre naturgemäß stark korrodierende Wirkung ausüben.

Zwischen dem Fassungsvermögen der Raffinieröfen und dem der Entsilberungskessel, welche das vorraffinierte Blei aufzunehmen haben, muß ein bestimmtes Verhältnis bestehen derart, daß ein Ofen auf einen oder mehrere (meist 2) Kessel arbeitet. Unter Berücksichtigung der begrenzten Größe der Kessel einer Abnahme des Inhaltes um 8 bis 10% durch Entfernung der Raffinationsprodukte geht man selten über ein Fassungsvermögen von 120 t (allerdings gibt es auch solche von mehreren hundert Tonnen Inhalt). In kleinen Hüttenwerken Deutschlands ist 40 bis 50 t die Norm, doch kommen auch noch kleinere Einheiten vor.

¹⁾ Nach Erfahrungen des Verfassers haben sich die sog. „Dynamidon“-Steine, die aus einem außerordentlich tonereichen Material bestehen, gut bewährt. Bei Arbeit mit flüssigem Sumpf erreicht man auch mit guten Schamottsteinen, die ja wesentlich billiger sind als Magnesitsteine, Haltbarkeit bis zu 2 Jahren und länger.

Herdfläche stets rechteckig; Verhältnis Länge : Breite 1,25 bis 2,0 zu 1,0. Zum Beispiel 120-t-Ofen in Binsfeldhammer: $5,0 \times 4,0$ m, Tiefe am Stichloch 0,60 m. Die Öfen in Muldenhütten messen $3,00$ bis $3,50 \times 2,50$ bis $2,80$ m, Tiefe 0,48 bis 0,58 m; Fassungsvermögen 20 bis 40 t. Herdsohle gegen das meist der Feuerung gegenüberliegende Stichloch schwach geneigt. Herdtiefe hier sehr verschieden, bei kleineren Öfen 30 bis 60 cm, bei sehr großen 60 bis 80 cm.

Wichtig ist eine gute Sicherung des Stichloches gegen vorzeitiges Aufgehen unter dem oft gewaltigen Druck des flüssigen Bleies. Auch eine Wasserkühlung ist recht zweckmäßig.

Eine Ummantelung des Herdes mit Gußeisenplatten hat sich nicht bewährt, da sich das Mauerwerk infolge starker Bleiaufnahme und, wenn es aus Magnesitsteinen besteht, auch in der Hitze ausdehnt und den Mantel dann sprengt; man ist daher allgemein zu einer Umkleidung mit starkem Flußeisenblech übergegangen. Aus demselben Grund muß die Verankerung, vor allem großer Öfen, so stark wie nur irgend möglich gewählt werden, zumal ja der Flächendruck bedeutend höher ist als z. B. bei Kupferraffinieröfen.

Als Feuerung genügt eine solche mit einfachem Planrost, da ja eine besonders hohe Temperatur nicht erforderlich ist; auf Anwendung von Unterwind kann daher, will man nicht sehr minderwertige Brennstoffe verfeuern, verzichtet werden. Ölfeuerung ist wegen der geringen Regulierbarkeit nach unten weniger empfehlenswert, dagegen ist Gasfeuerung unter Verwendung kalter Sekundärluft geeignet. Auch Kohlenstaubfeuerung findet in Amerika in neuerer Zeit Verwendung, z. B. in der Bunker Hill-Hütte in Kellog, Idaho. Von Wichtigkeit ist auch hier ein genügend großer Ofenraum über der Beschickung hinter der Feuerbrücke zur ungehinderten Entfaltung der Flamme; dagegen ist häufig, und vor allem bei kleineren Öfen, das Gewölbe nach dem Fuchsende zu herabgedrückt, um trotz des kurzen Weges eine gute Berührung mit der Beschickung zu gewährleisten. Kohlenverbrauch (geringe Steinkohle): je Tonne Einsatz und Stunde ca. 2,0 kg.

Außer den 2 verschließbaren Luftzuführungsöffnungen zu beiden Seiten der Feuerung besitzt der Ofen eine größere Anzahl von Arbeitstüren, teils um eine gute Zugänglichkeit des Ofeninnern zu ermöglichen, teils auch, um durch teilweises oder vollständiges Öffnen einzelner Türen die Temperatur im Ofen und die Luftzufuhr zum Bade regeln zu können. Ihre Größe richtet sich nach der Beschickungsart, je nachdem, ob die Blöcke von Hand der Länge nach oder mechanisch der Breite nach eingetragen werden. Eine oder zwei der in nächster Nähe der Feuerung gelegenen Türen soll mit ihrer Unterkante bis unter das tiefste Niveau des fertig vorraffinierten Bleies reichen, um die Möglichkeit zu haben, beim Abziehen des flüssigen Abstriches mit „offener Brust“ zu arbeiten; zu diesem Zweck wird in die Tür ein Damm aus Schamotte und Ton gestampft, dessen Oberkante bis zum Metallspiegel reicht, so daß die sich abscheidende Schlacke gerade noch durch eine eingesnchnittene flache Rinne ablaufen kann; der Damm wird entsprechend der Abnahme der Badtiefe ständig nachgearbeitet. Man erreicht so bei sorgfältiger Arbeit, daß wohl Abstrich, nicht aber metallisches Blei abläuft.

Der Betrieb.

Nach dem Abziehen der Schlicker (auch wenn im Kessel entkupfert wurde, wird meist nochmals geschlickert) wird die Temperatur mit oxydierender Flamme auf helle Rotglut gesteigert und nun der Luft reichlich Zutritt gewährt; dies geschieht entweder durch Öffnen der Lufteintrittsöffnungen zu beiden Seiten der Feuerung und der dieser zunächstliegenden Arbeitstüren allein, oder durch Einblasen von Wind auf das Bad. Dabei beginnen sofort die zur Bildung der Abzüge führenden Reaktionen. Und zwar verläuft der Prozeß rascher, unter stärkerem Angriff des Mauerwerkes und Erzeugung eines bleireicheren Produktes, wenn Luft eingeblasen und die Temperatur hochgehalten wird, während bei Zutritt der Luft lediglich unter dem Einfluß des im Ofen herrschenden Zuges und bei niedrigerer Temperatur bleiärmere Abstriche fallen (s. oben S. 118). Ein Spritzen von Metall gegen das Gewölbe ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Reihenfolge, in der die Verunreinigungen oxydieren, wurde bereits erwähnt: zunächst entsteht „Zinnabstrich“, unschmelzbar, Pulver und Krusten, bei hohem Zinngehalt von hell gelblichgrauer Farbe, um so dunkler gelb bis braun, je mehr andere Verunreinigungen und Blei darin enthalten sind. In manchen Betrieben, die ein sehr zinnreiches Werkblei verarbeiten, unterscheidet man wohl auch einen pulverigen, besonders Sn-haltigen „Zinnpuder“ von Sn-ärmerem, bereits As- und Sb-reichem, halb geschmolzenem „braunem“ Zinnabstrich. Bei sehr vorsichtiger Arbeit und niedriger Temperatur sowie bei einem Zinngehalt des Bades von 10% und mehr gelingt es, die sich bildenden porzellanartigen Krusten, die dann über 40% Sn enthalten können, sauber und ohne anhaftendes Blei abzuziehen; doch enthalten sie merkwürdigerweise immer noch unverhältnismäßig große Mengen an Edelmetallen, besonders an Gold¹⁾. Gewöhnlich ist allerdings der Zinngehalt viel zu niedrig, um eine so starke Konzentration zu erzielen; häufig lohnt es sich überhaupt nicht, den Zinnabstrich für sich und gesondert von den übrigen Abstrichen abzuziehen, d. h. es beginnt dann sofort mit dem Zinn auch das Arsen und Antimon zu oxydieren.

Nach Entfernung des Zinnabstriches, welche ebenso wie die der Kupferschlicker mittels Lochkellen geschieht, beginnt der Abstrich flüssig und rein lehm- bis eidottergelb zu werden: Arsenabstrich. Dieser ist, wie der nachfolgende grünschwärze Antimonabstrich, bei einer Temperatur von 700 bis 800° dünnflüssig und läßt sich bequem mittels eines an einem eisernen Haken befestigten Rundholzes („Streichholz“) über die offene Brust abziehen. Dabei ist vor allem wieder darauf zu achten, daß met. Blei nicht mit abläuft. Denn da die Abstriche bei ihrer Verarbeitung ein Blei ergeben, das nicht mehr entsilbert wird, so bedeutet alles mitgelaufene edelmetallhaltige Blei einen entsprechenden Edelmetallverlust. Allerdings besteht die Möglichkeit, die flüssig fallenden

¹⁾ Beispiele von Zinnabstrichanalysen:

	Pb %	Ag g/t	Au g/t	Sn %	As %	Sb %
Gewöhnlicher Zinnabstrich	61,5	1696	24	7,5	1,3	13,7
Zinnpuder	66,7	n. b.	n. b.	11,6	0,6	9,4
Reicher Zinnabstrich . .	29,2	1325	25	45,9	0,6	7,5

Abstriche durch Seigern von met. Blei zu befreien, indessen wird man durch sehr sorgfältige Arbeit versuchen, sich diese mit Kosten verbundene Arbeit zu ersparen. Um noch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, ein Absitzen von met. Blei zu erreichen, läßt man die flüssigen Abstriche in große konische Gußeisentöpfe laufen; diese besitzen oft noch einen Überlauf, über den der Abstrich in einen zweiten Topf fließt, auch sind sie manchmal von einem Mantel umgeben, in dessen Zwischenraum ein Koksfeuer angefacht wird. Vor dem Erstarren des Abstriches hängt man einen Haken hinein, an dem die Masse später herausgezogen wird.

Das im Abstrich enthaltene Blei ist übrigens nicht immer silberhaltig, d. h. es kann auch durch eine der S. 117/18 erwähnten Reaktionen nachträglich ausgeschieden sein bzw. aus einer Vereinigung der feinsten Kügelchen, welche die Schwarzfärbung verursachen, stammen; bevor man daher seine Arbeiter wegen nachlässiger Arbeit zur Rede stellt, überzeuge man sich, ob es tatsächlich edelmetallhaltig ist.

Auch der Arsenabstrich, der normalerweise allmählich dunkler wird und in den schwarzen Antimonabstrich übergeht, kann fortfallen oder in so geringer Menge entstehen, daß seine gesonderte Lagerung sich nicht lohnt; dagegen fällt wohl stets, abnorm reine Bleisorten ausgenommen, Antimonabstrich. In vielen Fällen erhält man also nur eine Sorte, die in der Hauptsache aus Antimonabstrich besteht, der evtl. durch etwas Zinn und Arsen verunreinigt ist¹⁾.

Sobald nach dem Abziehen des Antimonabstriches, der gegen Ende seines Auftretens infolge Zunahme des PbO-Gehaltes wieder gelb wird, sich reine, schuppenförmig erstarrende Glätte zeigt, ist der Prozeß beendet. Man reißt das Feuer heraus bzw. schließt die Gas- (oder Öl-) Zufuhr ab, öffnet sämtliche Arbeitstüren und läßt möglichst rasch auf dunkle Rotglut abkühlen. Nun wird das Stichloch geöffnet, so daß der Ofeninhalt in einen oder mehrere der bereits angeheizten Entsilberungskessel abfließt. Ein längeres Stehenlassen bei hoher Temperatur ist nach Beginn der Glättebildung wegen der dadurch bedingten Verminderung des direkten Weichbleiausbringens unzweckmäßig. Indessen ist der Schaden nicht allzu groß, da die hierbei fallende Cu-freie Glätte ohne weiteres wieder vor Beginn der Abstrichbildung in den Ofen zurückwandern kann, wo sie infolge Umsetzung mit Sn, As und Sb zu einer Beschleunigung des Raffinationsprozesses führt. Dagegen ist es nicht ratsam, andere, kupferhaltige Glätte zu diesem Zwecke zu verwenden, da ja sonst eine Verunreinigung der Abstriche durch Cu mit allen unangenehmen Folgen eintritt.

Die gesamte Raffinationsdauer beträgt je nach dem Gehalt des Werkbleies an Verunreinigungen, der Größe des Ofens und der Art, in der oxydiert wird, 14 bis 72 Std. je Charge und länger.

¹⁾ Analysenbeispiele von

	Pb %	Sn %	As %	Sb %
Arsenabstrich . .	69,3	0,5	10,6	6,4
Antimonabstrich .	73,4	0,2	2,6	12,6

Ausbringen an vorraffiniertem Blei ebenfalls sehr verschieden (z. B. Muldenhütten 75 bis 85%); sein Gehalt an Cu ist noch z. B. 0,1 bis 0,3%, der an Sb + Sn (Muldenhütten) 0,012%, an As 0,001%.

Beispiele von Lautenthaler Bleisorten (nach George):

	Erzwerkblei		Rückfallblei	
	unraffin. %	vorraffiniert %	unraffin. %	vorraffiniert %
Pb	98,500	99,590	96,200	99,390
Cu	0,550	0,170	1,500	0,275
Ag	0,220	0,230	0,600	0,320
Sb	0,600	0,0068	1,500	0,010
As	0,035	0,0001	0,020	0,0005
Sn	0,003	0,0008	0,120	0,0010
Zn	0,005	0,0005	0,006	0,0007
Fe	0,002	0,0007	0,002	0,0009
Bi	0,001	0,0009	0,002	0,0011
Cd	0,001	0,0001	0,001	0,0003
Ni	Sp.	0,0001	0,001	0,0005

Über das Mengenverhältnis der ausgebrachten Produkte bei den Freiburger Hütten gibt folgende Zusammenstellung (s. Schiffner in Tb. f. Bg. u. Hl.) Aufschluß:

100 Gew.-Tle. eingesetztes Blei lieferten Gew.-Tle.:

Bleisorte	vorraffin. Blei	Kupfer- schlicker	Abstriche			Raff. Dauer Tage
			Sn + As	Sb	Übergang	
Reines Erzblei . . .	94	2		4		1
Wenigerreines Erzblei	91	3,3	1,4	1,6	1,9	2
Unreinstes Erzblei .	82	6	5	4,5	2,5	5
Schlackenblei . . .	84	6	4	3,7	2,3	5 ¹ / ₂
Glättfrischblei . . .	84	6	3,6	4,3	2,1	4 ¹ / ₂
Arsenabstrichblei . .	57,7	10	9,5	20,2	2,6	20
Flugstaubblei . . .	73,3	8	9,6	6,9	2,2	16

Der Verdampfungsverlust an Blei ist gering und beträgt höchstensfalls 1,5% des Vorlaufens.

2. Der Harris-Prozeß.

(Vertreter: Lurgi, Ges. f. Chemie u. Hüttenwesen, Frankfurt a. M.).

Er beruht, wie bereits erwähnt, auf der Tatsache, daß es möglich ist, die höheren Oxydationsstufen des As, Sn und Sb in Berührung mit einem Alkalisalz (Ätznatron) in der Hitze in die entsprechenden Alkaliverbindungen (Na-Arseniat, -Stannat und -Antimoniat) überzuführen; diese sind bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzbar und können praktisch fast frei von Pb gehalten werden; das Verfahren gestattet daher, die betreffenden Verunreinigungen in eine bleifreie verkäufliche Form zu bringen. Ferner besteht so z. B. auch die Möglichkeit, aus unreinem Hartblei As und Sn zu entfernen.

Die angeführten Reaktionen sind schon längst bekannt; so wurde z. B. bei der Nordd. Affinerie in Hamburg lange vor Erscheinen der ersten Harris-Patente (1919) As-haltiges Hartblei mit Hilfe von Soda in oxydierender Atmosphäre

desarseniziert, woraus auch ohne weiteres hervorgeht, daß As vor dem Sb in die erzeugte Salzschlacke geht. Ferner wurden bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bei der (deutschen) Usine de Désargentation zu Hoboken bei Antwerpen umfassende Versuche unternommen, entsilbertes Werkblei mittels Ätznatron zu entzinken, die, soweit Verfasser bekannt, zwar zum Ziele führten, aber wegen

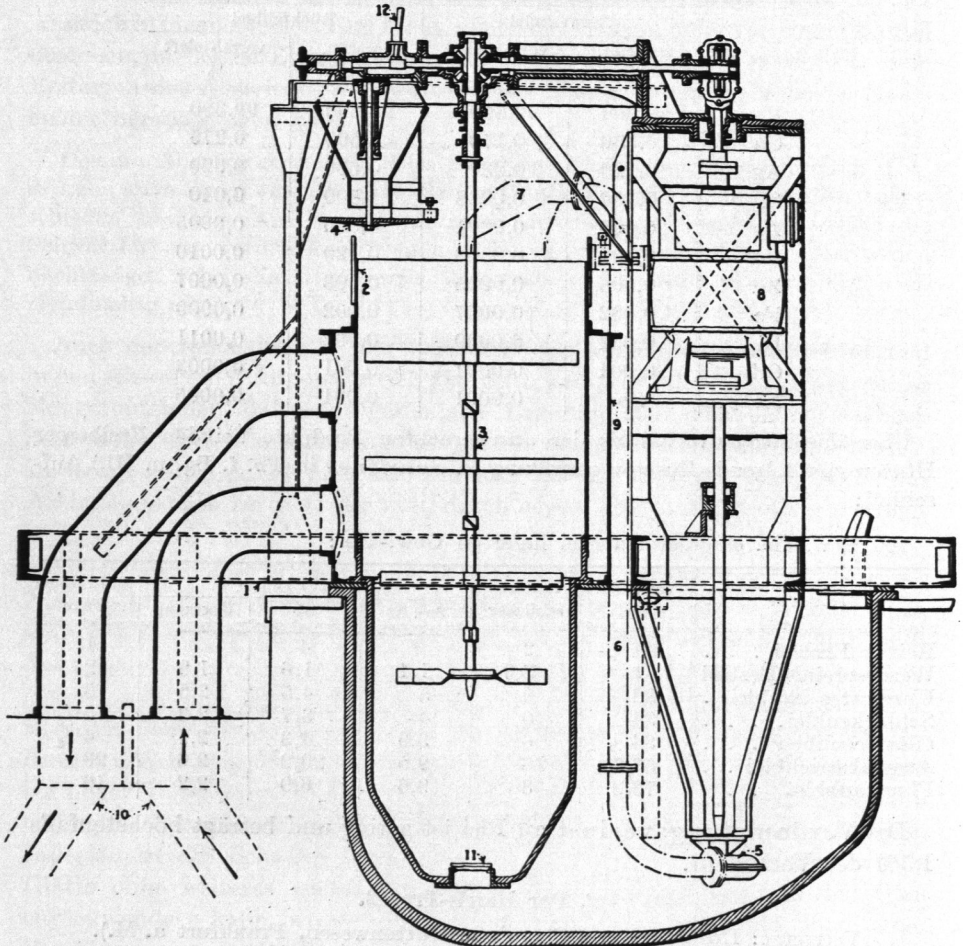


Fig. 54. Harris-Apparatur im Schnitt. — Nach Winter, Eng. and Mining Journal, Bd. 125. — Das Eisengerüst 1 trägt den Salzbehälter 2 mit der Rühr-einrichtung 3. 4: Verteilungsapparat für Salpeter; das Blei wird mittels Pumpe 5 durch Steigrohr 6 und Auslauf 7 dem Salzbehälter zugeführt. 8: Antriebsmotor für 3, 4 (wird mittels 12 eingeschaltet) und 5; dem Heizmantel 9 werden die Abgase des Kessels durch die Rohre 10 nach Bedarf zugeführt. 11: Auslaßventil für das Blei, kann von oben betätigt werden (s. Fig. 55).

zu starker Belästigung der Arbeiterschaft durch das verwendete trockene Salz wieder aufgegeben werden mußten. Später ließ sich v. Schlippenbach in Binsfeldhammer ein auf demselben Prinzip beruhendes Verfahren patentieren, bei welchem diese Schwierigkeit vermieden wurde. Die so erzielten Produkte waren indessen nicht bleifrei. Verdienst von Harris ist es, einen Apparat kon-

struiert zu haben, durch den die gebildeten höheren Oxydationsstufen sofort nach dem Entstehen in die betreffende Alkaliverbindung übergeführt werden, und zwar ohne Bildung von PbO , so daß die gewonnenen Metallsalze praktisch bleifrei sind. Außerdem führte er verschiedene weitere Verbesserungen ein und wies einen Weg, die gewonnenen Salzgemische zu verarbeiten.

Der von Harris verwendete Apparat (s. Fig. 54 bis 56) besteht aus einem durch die Kesselabgase heizbaren eisernen, nach unten trichterförmig verengten zylindrischen Behälter, der mit einem Gemisch von geschmolzenem

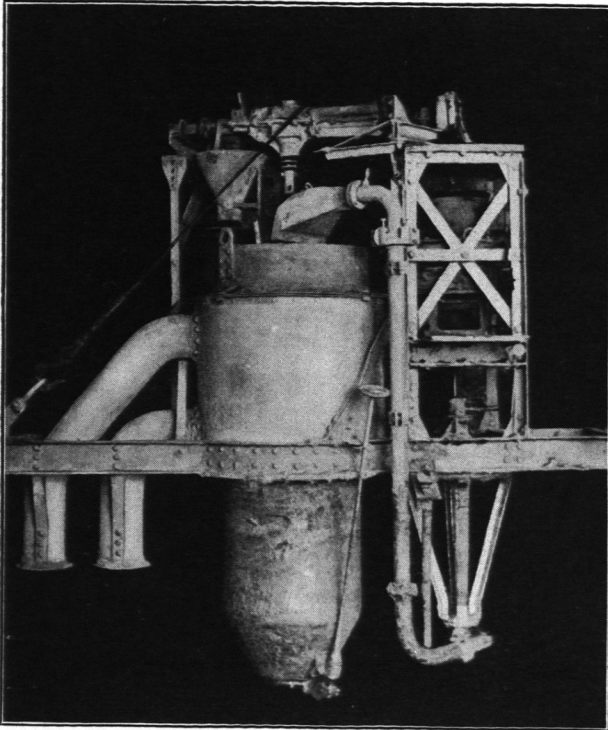


Fig. 55. Harris-Apparatur, Ansicht.
Nach Winter, Eng. and Mining Journal, Bd. 125.

$NaOH$ und $NaCl$ gefüllt wird; $NaCl$ wird zur Herabsetzung des Schmelzpunktes und zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der Salzschnmelze für die Verunreinigungen sowie deshalb zugesetzt, damit bei Verarbeitung der Salzschnmelze Lösung von Na -Antimoniat vermieden wird.

In diese Schmelze wird das gut entkupferte, auf 400° erhitzte Werkblei mittels einer kleinen Zentrifugalpumpe¹⁾ in ständigem Strome eingeführt; ein durch die Bewegung des durchlaufenden Bleies oder durch den mit der Pumpe direkt gekuppelten Motor angetriebenes Rührwerk sorgt für gleichmäßige Verteilung in der Salzschnmelze. Der Apparat wird in das geschmolzene

¹⁾ Leistung: 10 bis 12 t/Min. Energieverbrauch: 16 kW.

Bleibad eingesenkt, das sich in einem heizbaren Kessel befindet, der wesentlich tiefer ist als die üblichen halbkugeligen Entsilberungskessel¹⁾. Das aus der Salzschnelze unten in den Kessel zurückfließende teilweise raffinierte Blei wird wieder hochgepumpt und das Spiel wiederholt sich so lange, bis die Raffination beendet ist. Dabei soll auch die Möglichkeit bestehen, das erzeugte Arseniat, Stannat und Antimoniat getrennt zu halten, indessen scheint bis jetzt eine reinliche Scheidung, wenigstens der beiden letzten Produkte, im Schmelzfluß noch nicht gelungen zu sein.

Verbrauch an NaOH: 200% des As, 192% des Sn, 150% des Sb. Nimmt die Schlacke mehr als 18% As oder 26% Sn oder 30% Sb auf, so wird sie dickflüssig.

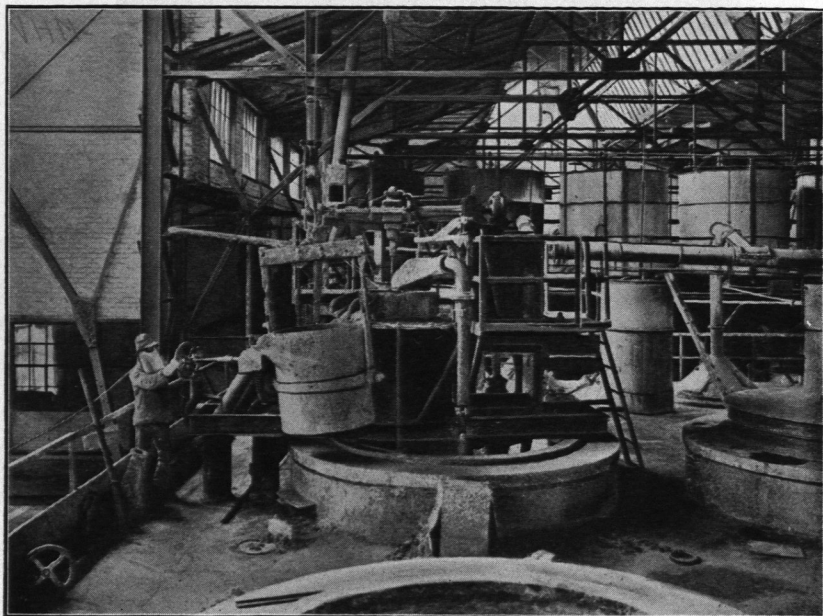


Fig. 56. Harris-Anlage im Betrieb. — Nach Schott, Metall und Erz, Bd. 23. Nach Beendigung der Raffination wird die Salzschnelze in den Küssel gedrückt.

Verbrauch an NaCl: Die Menge schwankt zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ der NaOH-Menge; sie soll ausreichen, die bei der späteren Behandlung der Salzschnelze mit Wasser erzeugte Lösung zu sättigen.

Zur Oxydation der Verunreinigungen wird eine genau abgemessene Menge Salpeter durch einen kleinen Trichter mit Verteilungsscheibe und Abstreifer der Salzschnelze zugesetzt; seine Menge ist naturgemäß verschieden und richtet sich nach der Art und Menge der Verunreinigungen. Sie beträgt 100% des As, 52% des Sn, 62% des Sb, liegt also wesentlich unter der theoretisch

¹⁾ In den Vereinigten Staaten werden auch wohl in die großen bis über 200 t fassenden Kessel drei gleichzeitig und unabhängig voneinander arbeitende Apparate eingehängt.

zur Oxydation erforderlichen, d. h. ein Teil des O_2 entstammt der Luft¹⁾. Von dem Na-Gehalt des zugesetzten Salpeters findet man 47% und mehr als NaOH in der Schmelze wieder.

Die durch die auftretenden Reaktionen entstehende Wärmemenge genügt, um die Schmelz- und Reaktionstemperatur aufrechtzuerhalten; Heizung ist daher nur zu Beginn und gegen Ende des Prozesses erforderlich.

Die Reihenfolge, in welcher die Verunreinigungen in die Schmelze gehen, ist: Arsen-Zinn-Antimon; sie ist also, soweit Sn und As in Betracht kommen, gegenüber der Reihenfolge, in welcher sie beim alten Raffinierverfahren oxydiert werden, umgekehrt.

Es ist wohl anzunehmen, daß die zur Bildung der Alkaliverbindungen führende Oxydation der genannten Verunreinigungen ungefähr gleichzeitig erfolgt; infolge der innigen durch die Apparatur bewirkten Durchmischung der gebildeten Salze mit unreinem Blei in flüssigem Zustande finden anschließend die den Affinitätsverhältnissen zu O_2 bzw. Na_2O entsprechenden Umsetzungen statt, die zur Bildung verhältnismäßig reiner Salze führen, z. B.:



Behandlung von frischem Werk- oder Hartblei mit an Sb gesättigtem Salz führt so zur Entfernung von As und Sn unter Anreicherung des Bleies an Sb.

Bildung eines Alkaliplumbates, wie teilweise in der Literatur angenommen, erscheint unwahrscheinlich; denn selbst wenn unter dem Einflusse von Salpeter PbO_2 entstehen sollte, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, durch Zusammenschmelzen von PbO_2 mit NaOH ein Na-Plumbat zu erzeugen; dagegen ist Auftreten von Alkaliplumbit nicht ausgeschlossen.

Sind die Reaktionen beendet, was man an dem Auftreten von Metallkugeln an einem in die Salzschnmelze gehaltenen Eisenstab erkennt, wird das Austrittsventil für Blei am Trichterboden geschlossen und weiter gepumpt: das sich am Grunde des Trichterboden gesammelte Blei verdrängt die Salzschnmelze, welche nun in einen an einem Laufkran hängenden Kübel überfließt (s. Fig. 56). Darauf wird der ganze Apparat mittels desselben Laufkrans herausgehoben (nachdem das Blei aus dem Trichter wieder abgelassen wurde) und ist nun für die Bearbeitung eines frischen Kessels betriebsfertig. Das vorraffinierte Blei wird in einen daneben oder tiefer stehenden Entsilberungskessel gepumpt oder gehebert.

Das Ausbringen an vorraffiniertem Blei ist infolge des Fehlens von Pb in den erzeugten Zwischenprodukten höher als bei der alten Methode.

Die Raffinationsdauer ist recht bedeutend; bei Verarbeitung von Werkblei rechnet man auf 1 t Sb 10 Std., auf 1 t Sn und As je 17 Std. Da die Raffinationsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Verunreinigungen im Blei abnimmt, so ist die Raffinationsdauer für unreinere Legierungen relativ bedeutend geringer (z. B. rechnet man bei reichem Hartblei mit 2 Std. je Tonne Sb, bei einer reichen Sn-Pb-Legierung mit 5 Std. je Tonne Sn).

¹⁾ Vielleicht dient der Salpeter in der Hauptsache zur Überführung der niederen in die höheren Oxydationsstufen.

Bedarf an Arbeitskräften: 1 Mann je Kessel und Schicht zur Bedienung des Apparates und der Feuerung. Wegen der durch herausstritzende Salzschnelze auftretenden schmerzhaften und schwer heilenden Wunden müssen Gesicht und Hände gut geschützt sein.

Über die Verarbeitung der Salzschnelze s. unten S. 148.

Die Vorteile des Harris-Verfahrens bestehen vor allem darin, daß es damit möglich ist, die Verunreinigungen in bleifreie und im allgemeinen verkaufsfähige Produkte überzuführen unter gleichzeitiger Rückgewinnung des verwendeten Salzes bis zu 95%, während man nach der alten Raffinationsmethode letzten Endes stets Bleilegierungen erhält; von diesen besitzen die mit Sb, besonders bei hohem As-Gehalt, heutzutage in Deutschland bei dem infolge der Abrüstung stark verminderten Hartbleibedarf recht zweifelhaften Wert und werden bei uns, im Gegensatz zu früher, niedriger gewertet als Weichblei. Ferner ist der Verlust an Edelmetallen geringer, da von ihnen so gut wie nichts in die Schnelze geht. Auch der Brennstoffverbrauch ist geringer, da es genügt, das Bleibad auf 400 bis 500° aufzuheizen und gegen Schluß auf dieser Temperatur zu halten. Andererseits ist die Verarbeitung der Salzschnelze nicht billig und erfordert eine sehr sorgfältige Beaufsichtigung, will man brauchbare Endprodukte gewinnen; auch die Einrichtung ist kostspielig und zum Teil starkem Verschleiß unterworfen, so daß das Verfahren in erster Linie für große Unternehmungen in Betracht kommt, für kleinere wohl nur dort, wo es sich um zinnhaltiges Blei handelt, so daß der Erlös aus dem wertvollen Zinn einen Teil der Unkosten deckt; ferner z. B. in Legierungshütten zur Ausführung von Spezialarbeiten, wie Entarsenizieren von Zinn- oder Antimonlegierungen. Schließlich wird die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens noch abhängen von der örtlichen Lage der Hütte, von Bezugsmöglichkeit und Preis der erforderlichen Reagenzien und von der Absatzmöglichkeit der erzeugten Endprodukte. Jedenfalls dürfte es sich vor Einführung des Verfahrens bzw. vor Ersatz des alten empfehlen, sich an Hand einer genauen Berechnung darüber klar zu werden, ob die Investierung des erforderlichen Kapitals sich bezahlt machen wird.

3. Andere Raffinationsverfahren.

vermeiden die Apparatur von Harris und zum Teil auch den Salpeterzusatz durch Einrühren des Alkalihydroxyd-Kochsalz-Gemisches mittels eines Howard-schen Rührers (Verfahren von Colcord) oder mittels Druckluft (American Metal Co., Schleicher und Burkey), wobei durch einen geringen Zusatz von met. Natrium (als Bleilegierung) der Vorgang wesentlich beschleunigt werden soll. Die günstigste Temperatur ist dabei nach Colcord zur Entfernung von As allein 480 bis 540° und muß zur Entfernung von Sb noch weiter gesteigert werden.

Ferner soll es nach Harris auch möglich sein, die Salze in wässriger Lösung in das Bleibad einzuführen, wobei die innige Durchmischung durch den entwickelten Wasserdampf bewirkt wird.

Die an und für sich naheliegende Trennung von Zinn durch Einführen von Schwefel führt nach Lidle nicht zum Ziel, da die Entzinnung ungenügend ist und bei Schwefelüberschuß stets noch Pb und Sb mit in den Stein gehen.

c) Die Entsilberung des vorraffinierten Bleies.

Sie wurde bereits ausführlich im Kapitel „Silber“ in Bd. I, S. 77ff., behandelt.

d) Die Entzinkung des entsilberten Bleies.

(Fertigraffination, engl. refining oder dezincking.)

Das nach dem gebräuchlichen Parkes-Verfahren durch Zinkzusatz entsilberte Blei ist mit Zn gesättigt und enthält davon in festem Zustande ca. 0,6%, außerdem stets noch gewisse Mengen Sb. Es muß daher nochmals einen Raffinationsprozeß durchmachen, dem, wie bei der Entfernung von Sn, As und Sb, die Tatsache zugrunde liegt, daß Zn eine größere Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzt als Pb; d. h. beim Erhitzen zinkhaltigen Bleies in Berührung mit Luft entsteht ZnO. Auch hierbei kann man (nach der alten Methode) ohne Zusatz arbeiten, wobei die Temperatur zum Zwecke einer Beschleunigung der Oxydation stark gesteigert werden muß und gleichzeitig eine erhebliche Menge Pb oxydiert; oder man arbeitet bei niedriger Temperatur mit Alkalizusatz (Harris-Verfahren), wobei nur Zn, nicht aber Pb oxydiert, etwa gebildetes PbO sofort wieder als Oxydationsmittel für Zn wirkt. Eine dritte Methode beruht auf der größeren Verwandtschaft des Zn zu Chlorgas gegenüber Pb (Betterton-Prozeß).

1. Die alte Methode.

Sie wird entweder in Kesseln durch „Polen“ oder in Raffinieröfen ganz analog der Vorraffination ausgeführt.

Unter Polen versteht man auch hier wieder, und zwar diesmal zur Beschleunigung des Oxydationsprozesses, eine intensive Durchrührung des Bades mittels eingeführter Gase; man benutzt dazu in diesem Falle Wasserdampf, der als solcher zugeführt wird oder aus Wasser unter dem Einfluß der Temperatur des hoch erhitzten Bades entsteht. Die durch die mechanische Aufwirbelung des Bades bewirkte Oxydation wird noch dadurch unterstützt, daß der Wasserdampf sich in Berührung mit dem auf helle Rotglut erhitzten Metall zersetzt unter Bildung von ZnO bzw. PbO und H_2 , der entweicht und an der Luft verbrennt¹⁾. Die Zuführung von Wasser an Stelle von Dampf (nach einem Patent von Savelsberg) hat den Vorteil, daß ein Eintreten von unregelmäßigen Mengen an Kondenswasser, das sich häufig in der Dampfleitung bildet und zu schweren Explosionen führen kann, vermieden wird; d. h. bei der durch ein Ventil in genau geregelter Menge erfolgenden Einführung von Wasser in das Dampfzuführungsrohr verläuft der Prozeß sehr viel ruhiger und gleichmäßiger.

Das entstehende Gemisch von ZnO und viel PbO, die sog. Armoxyde (auch „Farbe“ oder „Poldreck“ genannt, engl. refining skimmings) ist bei richtiger Leitung des Prozesses ein infolge des hohen Schmelzpunktes von ZnO unschmelzbares Pulver, das sich auf dem Bade ansammelt und leicht entfernt werden kann. Da es infolge seiner festen Beschaffenheit Eisen nicht angreift, kann — im Gegensatz zu der Entfernung von As und Sb — der

¹⁾ Auf diesen Umstand ist wohl das gelegentliche Auftreten von Explosionen in der Abzugsleitung zurückzuführen.

Prozeß auch in dem wegen seiner leichten Zugänglichkeit sehr geeigneten Kessel ausgeführt werden; daneben stehen, vor allem in den Vereinigten Staaten, Raffinieröfen in Anwendung.

Die verwendeten Kessel haben die Größe und Gestalt der Entsilberungskessel (30 bis 60, höchstens 90 t Inhalt); sie besitzen eine eigene Feuerung (Figur s. Bd. I, S. 81) und eine gut schließende, mit Türen versehene Blechhaube, um sie rasch auf die erforderliche hohe Temperatur bringen zu können (s. Fig. 57); die Haube ist durch einen Kanal, welcher Taschen zur Aufnahme und Gewinnung der mitgerissenen Armoxyde besitzt, mit der Esse bzw. dem Hauptkanal verbunden. Um während des Polens durch Entzündung von Knallgas im Kanal etwa auftretende Explosionen unschädlich zu machen,

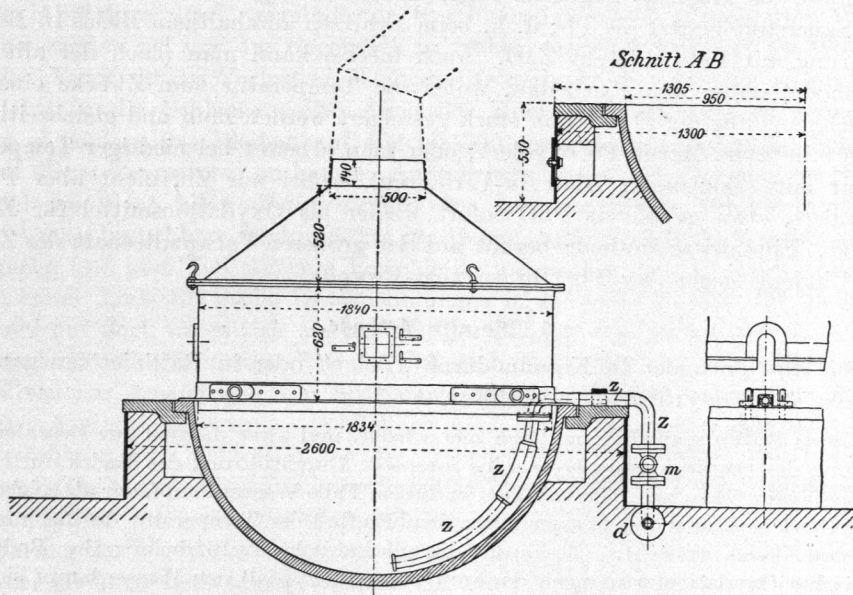


Fig. 57. Entzinkungskessel für entsilbertes Werkblei.

Es bedeuten: *d* Dampfleitung; *m* Dampfventil; *z* Dampfzuführungsrohr.
(Aus Schnabel, Handb. d. Metall-Hüttenkunde, Bd. I.)

ist er mit Explosionsklappen versehen. Bis zum Grunde des Kessels ist ein sich dessen Form anschmiegendes Dampf- oder Wasserleitungsrohr geführt und am Rande gut befestigt; wird Wasser eingeleitet, so muß sein Ventil eine äußerst genaue Regelung des Zulaufes gestatten. Bei Verwendung von Dampf ist ein gut wirkender Kondensstopf vorzusehen. Auch kennt man Vorrichtungen, welche eine Wiederverdampfung etwa ausgeschiedenen Kondenswassers vor Eintritt in das Bad bewirken.

Nach Füllen des Kessels wird die Haube aufgesetzt und bei geschlossenen Türen bis zu heller Rotglut hochgefeuert; hierauf werden (zur Vermeidung von Explosionsschäden) die Türen geöffnet und soviel Dampf (2 bis $2\frac{1}{2}$ at) oder Wasser eingeleitet, daß ein heftiges Wallen, aber kein Spritzen des Bades erfolgt. Gegen Schluß nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe und gießt sie

zu einer dünnen Platte auf den Boden aus; reines Weichblei zeigt sehr charakteristische lebhaft Anlauffarben (Farben dünner Blättchen, von dem sich bildenden Oxydhäutchen stammend), während auch nur geringe Mengen an Verunreinigungen matte Flecken auf der Oberfläche erzeugen. Man hat daher die Möglichkeit, bei einiger Übung die Beendigung des Raffinationsprozesses zu erkennen.

Nun wird das Polen abgebrochen, die Haube entfernt, das Feuer aus der Feuerung herausgerissen bzw. das Gas oder Öl abgesperrt und mit Abheben der Armoxyde mittels Lochkellen begonnen. Die Oxyde sind in der Hitze dunkel orangefelb und werden beim Abkühlen blasser (das weiße ZnO färbt sich bekanntlich in der Hitze gelb). Sie sollen ein trockenes Pulver bilden und möglichst wenig met. Blei enthalten, da sonst die Temperatur beim Abnehmen zu tief war; enthalten sie geschmolzene Schlacke, so war das Blei entweder noch stark antimonhaltig, also ungenügend vorraffiniert, oder es hat sich infolge verspäteten Abbrechens mit Polen zu viel Glätte gebildet. Kohleverbrauch 4 bis 5%.

Die zur Entzinkung verwendeten Flammöfen unterscheiden sich in nichts von den Vorraffinieröfen; doch sind sie im allgemeinen nur so groß, daß sie den Inhalt eines Entsilberungskessels aufzunehmen vermögen. Meist wird hier mit Luft allein oxydiert, die entweder durch den natürlichen Zug angesaugt oder auf bzw. in das Bad geblasen wird. Dampf wird nur bei Öfen mit sehr tiefem Herd verwendet, bei denen sonst die Entzinkungsdauer zu lang würde. Das Entfernen der Armoxyde erfolgt in derselben Weise wie das der Kupferschlicker. Über die Feststellung der Beendigung des Prozesses siehe das oben Gesagte.

Das Füllen der Flammöfen erfolgt hier stets flüssig mittels einer durch eine Arbeitstüre gelegten Rinne. Zum Vergießen in die Formen bedient man sich, meist unter Zwischenschaltung eines geheizten Kessels, der weiter unten geschilderten Einrichtungen; in sehr großen Betrieben vermag dieser Kessel den Weichbleiinhalt mehrerer Entzinkungsöfen aufzunehmen oder es tritt an seine Stelle ein großer Flammofen.

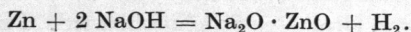
Die allgemeine Anordnung einer nach der alten Methode arbeitenden Raffinations- und Entsilberungsanlage ist etagenförmig, so daß das auf der obersten Sohle durch einen Aufzug angelieferte Werkblei im Laufe der Verarbeitung durch sein eigenes Gewicht nach unten befördert wird (s. auch Bd. I, S. 82, Fig. 50). Zu oberst stehen dann die Raffinieröfen, meist mit der schmalen Abstichseite den auf der folgenden Stufe aufgestellten Entsilberungskesseln zugewandt, 3 bis 4 m voneinander entfernt, um ein bequemes Arbeiten zu gestatten; daneben muß noch genügend Platz zum Aufstapeln von Werkblei und Zwischenprodukten der eigenen Arbeit sein. Wenn das Entkupfern hier in besonderen Kesseln erfolgt, stehen diese noch etwas höher, um ein bequemes Füllen der Öfen zu ermöglichen. Auf der folgenden Sohle sind die Entsilberungskessel derart angeordnet, daß mindestens zwei davon von je einem Raffinierofen bedient werden können; daneben stehen die Kessel zum Seigern des Reichschaumes. Die nächst tiefere Etage trägt die Entzinkungskessel oder -öfen. Bei Benutzung von Kesseln muß hier — wie auch

über den Entsilberungskesseln — ein quer zur Längsrichtung des Gebäudes fahrender Laufkran vorhanden sein, welcher zum raschen Auswechseln etwa schadhaft gewordener Kessel und zu deren Abtransport durch eine Öffnung in der Seitenwand sowie zum An- und Abfahren der Hauben dient. Zu unterst endlich befinden sich die Einrichtungen zum Vergießen, Verwiegen und Abtransportieren des Weichbleies sowie genügend Platz zu dessen vorübergehender Aufstapelung. Sämtliche Arbeitssohlen sind mit Gußeisenplatten belegt. Die Feuerungen der Kessel werden von der untersten Sohle aus bedient.

2. Das Harris-Verfahren.

Die Entzinkung des entsilberten Bleies erfolgt mittels desselben Apparates und in derselben Weise wie die Vorraffination mit dem Unterschied, daß ein Zusatz von Salpeter hier nicht erforderlich ist. Zusatz an NaOH: 100 %, an NaCl: 75 % des Zinkinhaltes. Temperatur: 390°, wird erst nach Entfernung des Zn zur Verschlackung des Sb auf 460° gesteigert.

Über die Reaktionen, die zu einer Bindung des Zn in der Schlacke führen, ist noch nichts Genaueres bekannt; wahrscheinlich erfolgt Oxydation zu ZnO an der Luft und dessen Bindung als Na-Zinkat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO}$. Gelegentliches Auftreten von Wasserstoffflämmchen, vor allem bei zu hoher Temperatur, deutet auch auf eine Reaktion:

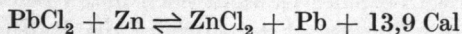


Ob und in welcher Weise NaCl sich an den Reaktionen beteiligt, ist ebenfalls noch nicht aufgeklärt; jedenfalls erscheint ein Teil davon schließlich als NaOH.

Die Umsetzungen verlaufen so lebhaft, daß man, um die Temperatur nicht übermäßig steigen zu lassen, langsamer als bei der Vorraffination rühren bzw. damit zeitweise ganz aufhören muß. Arbeitsdauer: 14 Std. je Tonne Zinkinhalt. Infolge der Tiefe der verwendeten Kessel wird das fertig raffinierte Blei am Schluß nicht abgezapft, sondern abgehebert oder ausgepumpt.

3. Das Betterton-Verfahren.

Es beruht auf der Tatsache, daß Zn ein bedeutend größeres Vereinigungsbestreben zu Cl_2 besitzt als Pb; der Unterschied wird offenbar mit steigender Temperatur geringer. Da ferner die Bildung von PbCl_2 sich nie ganz vermeiden läßt und die Reaktion



umkehrbar und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, so ist die Entzinkung nie vollständig, auch dann nicht, wenn das Einleiten von Cl_2 bis zum Auftreten von PbCl_2 erfolgt. Es muß daher zum Schluß noch eine Nachraffination (mit NaOH) folgen. Da ferner ZnO mit ZnCl_2 ein Oxychlorid bildet, welches den Wert des Endproduktes herabsetzt, was auch von im ZnCl_2 gelöstem PbO und Sb_2O_3 gilt, so ist jegliche Oxydation des Bades vor und während der Behandlung mit Chlor ängstlich zu vermeiden. Auch eine Steigerung der Temperatur auf über 400° ist unzulässig, da dann bereits ZnCl_2 zu verdampfen beginnt und die (eiserne) Apparatur stärker angegriffen wird.

Das bei der American Smelting and Refining Co. zu Omaha ausgearbeitete und im Großbetrieb eingeführte Verfahren gestattet die Verwendung desselben Kessel¹⁾, in denen entsilbert wurde. Die Apparatur besteht aus einer Bleipumpe und einem gußeisernen, geschlossenen Reaktionszylinder, der in das Bleibad eintaucht; man läßt das Blei ständig durch diesen Zylinder zirkulieren und leitet zugleich Chlorgas aus einer Bombe ein. Die Menge des zugeführten Chlors und Bleies richtet sich nach der obengenannten Höchsttemperatur; wegen der starken mit der (exothermen) Reaktion²⁾ verknüpften Wärmeentwicklung steigt die Temperatur übermäßig, wenn die Chlormenge zu groß oder die Bleimenge zu gering ist. Zur Erzielung einer genügenden und gleichmäßigen Austrittsgeschwindigkeit des Chlors wird die Bombe zweckmäßig in einem Wasserbad auf 25 bis 32° erwärmt. Arbeitsdauer für einen 200-t-Kessel 3 bis 4 Std. Eine besondere Heizung ist während des eigentlichen Prozesses nicht erforderlich. Anfangstemperatur: 345°. Chlorausbeute sehr hoch (95 bis 97 %).

Das Chlorgas wird vom Bad begierig und restlos aufgenommen, so daß im Reaktionszylinder Unterdruck entsteht. Das erzeugte Zinkchlorid sammelt sich geschmolzen auf dem vorher gut entschlickerten Bleibad an, erstarrt an der Luft und kann mittels Lochkellen laufend abgehoben werden. Nachdem ungefähr 75 % des Zn entfernt sind, geht die dunkel blaugraue Farbe des ZnCl_2 allmählich in die weiße des PbCl_2 über; es muß dann das in dieser zweiten Periode fallende Produkt gesondert gehalten werden; man gibt es bei Beginn der nächsten Charge wieder zu, wobei die obenangeführte Umsetzung zwischen PbCl_2 und Zn stattfindet; wegen der Gefahr einer Bildung von Oxychlorid muß es vor Feuchtigkeit bewahrt werden.

Das reine, nur durch mechanisch anhaftendes Blei verunreinigte Zinkchlorid wird bei mäßiger Temperatur (unter 400°) in einem Eisenkessel umgeschmolzen und in die eisernen Versandtrommeln gegossen. Man kann es auch durch Elektrolyse im Schmelzfluß auf met. Zn und Chlor, das in den Prozeß zurückwandert, verarbeiten oder in Wasser lösen und als Lösung mit 70 % ZnCl_2 in Kesselwagen versenden. Verwendung in der Hauptsache zum Imprägnieren von Telegraphenstangen.

Die Nachraffination zur Entfernung der letzten Reste an Zn und Sb erfolgt in demselben Kessel durch Einrühren von Ätznatron (1 kg auf 1 t Blei) bei erhöhter Temperatur (427°). Arbeitsdauer ca. 2 Std. Man erhält ungefähr 0,2 % des Bleigewichtes an einem Zwischenprodukt, das auf Hartblei verschmolzen wird.

Die Vorteile des Verfahrens sind dieselben wie die des Harris-Prozesses: man gewinnt das Zn in Form eines praktisch bleifreien Handelsproduktes ohne oder mit einem Minimum von Brennstoffaufwand.

Das Vergießen des fertigen Weichbleies darf stets erst dann erfolgen, wenn es so weit abgekühlt ist, daß die fertigen Blöcke wohl Anlauffarben, aber keine Glätte zeigen. Es erfolgt entweder (Fig. 58) mittels einer um das eine Ende drehbaren, am anderen auf einer Rolle laufenden Rinne in die im Halb- oder Dreiviertelkreis aufgestellten Formen („Formenkreis“) oder (vor allem bei großen Mengen) mit stabiler Rinne und drehbarem Gießtisch,

¹⁾ Ausführung im Ofen nicht zweckmäßig, schon wegen der Unmöglichkeit einer ausreichenden Temperaturregelung.

²⁾ $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 99,6 \text{ Cal.}$

auf dem die Formen radial angeordnet sind (Fig. 59). Während des Gießens wird die Schaumhaut, welche sich auf der Oberfläche der noch flüssigen Blöcke bildet, mittels eines dünnen, schindelartigen Brettchens abgezogen.

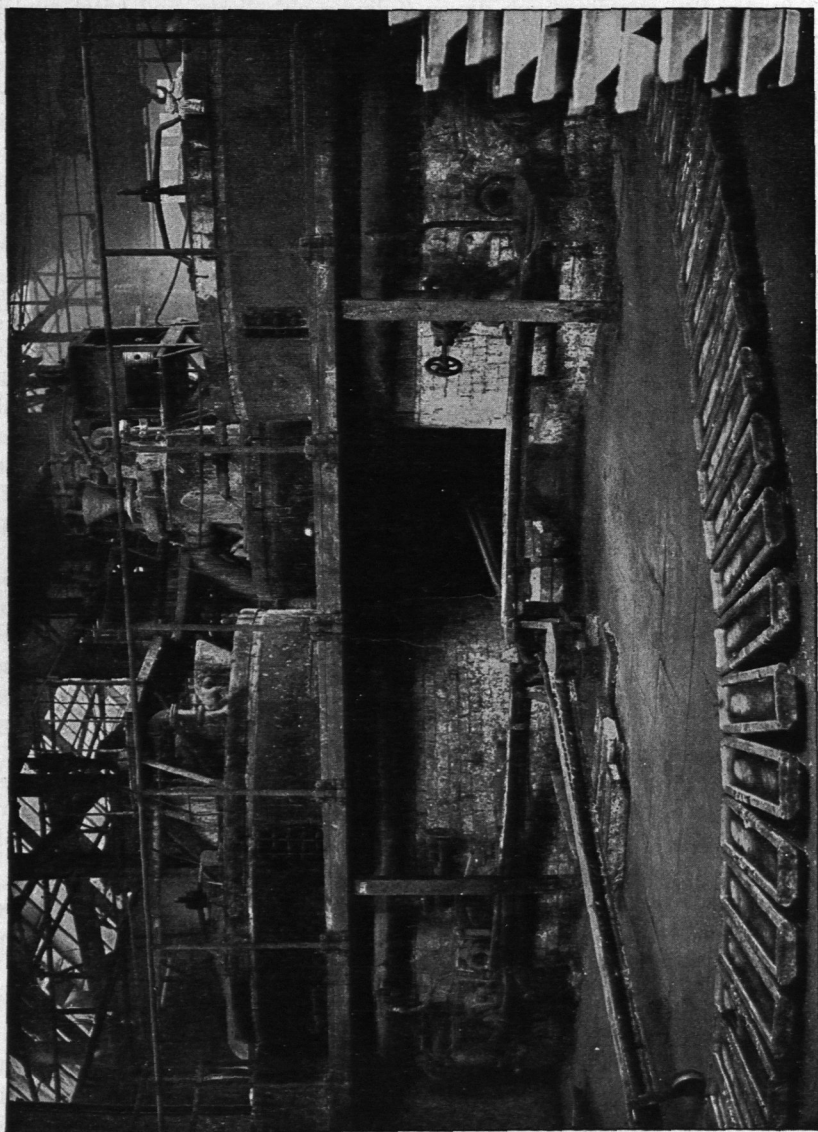


Fig. 58. Gießeinrichtung für Weichblei (Harris-Anlage), Ansicht. (Nach Schott, Metall u. Erz, Bd. 23.)

Das Entleeren der vorher innen mit dünner Lehmbrühe überzogenen Formen erfolgt von Hand mittels Spitzhacke, durch Kippen oder mit Hilfe besonderer Apparate (s. Fig. 60). Die fertigen Blöcke werden noch mit einem meißelförmig angeschärften Eisen an den Kanten vom Gießgrat gesäubert, so daß ein Abstoßen von Blei auf dem Transport vermieden wird.

Das Fertigprodukt.

Das Gewicht der Blöcke beträgt meist 40 bis 45 kg und soll 50 kg nicht überschreiten, so daß sie von einem kräftigen Mann noch gehoben werden können. Die gußeisernen, offenen, liegenden Formen sind lang und schmal, nach unten konisch sich verengernd und besitzen an den Enden einen Absatz, so daß die Blöcke hier eine das Anfassen bzw. Tragen erleichternde flache Zunge bilden. Zum bequemerem Transportieren und Kippen sind die Formen häufig an einem Ende auf Rädchen (s. Fig. 61) gelagert, während das andere

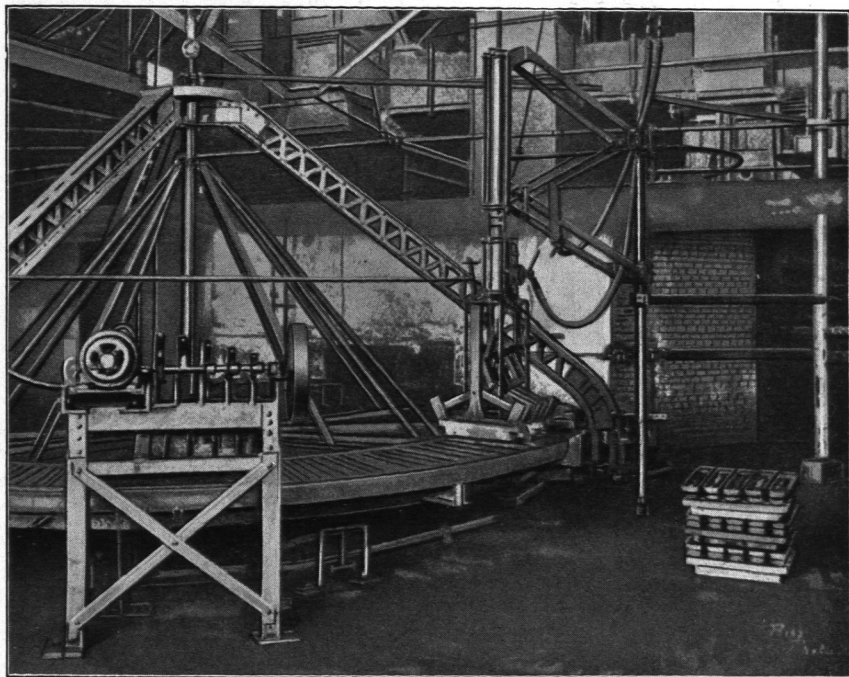


Fig. 59. Gießtisch für Weichblei, Ansicht. — Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5. (Rechts hinten sieht man die in Fig. 60 abgebildete Einrichtung zum Herausheben der Bleiblöcke aus den Mulden, vorn links eine automatische Stempelvorrichtung.)

ein Loch besitzt, in das ein Eisenhaken eingreifen kann, und einen Fuß. Für den Abtransport ganzer Stapel dienen manchmal besonders konstruierte Wagen (s. Fig. 62).

Handelsübliches Weichblei soll eine in der Mitte wenig eingesunkene blanke Oberfläche mit schwach sichtbaren Kristallen zeigen. Mit dem Fingernagel muß es sich leicht ritzen lassen. Ein deutsches Normenblatt existiert nicht¹⁾.

Analysenbeispiel: 8 g/t Ag; Sp. Cu, 0,0038% Sb, 0,0018% Zn, 0,0030% Bi, Sp.Sn, As, 0,0016% Fe, 99,9890% Pb (a. d. Differenz).

¹⁾ Über die Bedingungen der Berliner Börse für den Handel mit Blei sowie die Vorschriften der Brit. Engg. Standards Assoc. bezüglich Blei für chemische Zwecke siehe Anhang III.

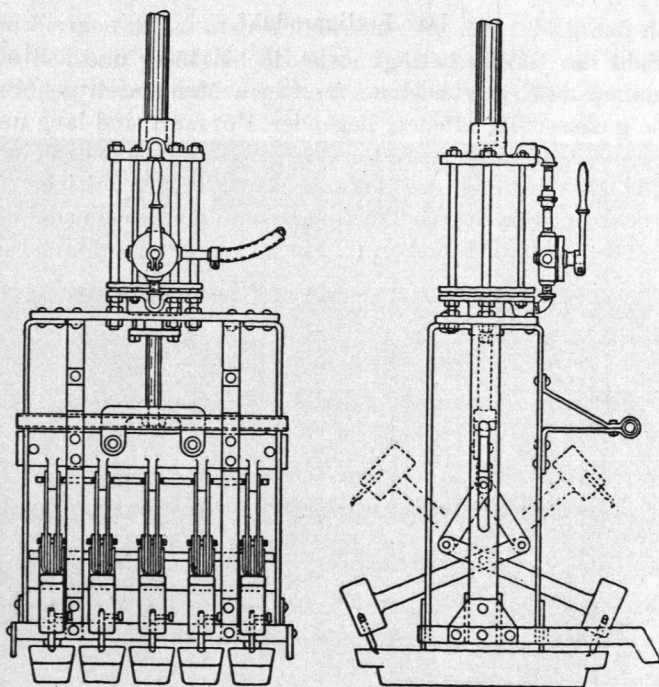


Fig. 60. Mechanische Vorrichtung zum gleichzeitigen Herausheben von 5 Weichbleibarren aus den Mulden. — Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5. (Die ganze Einrichtung kann nach Herausheben der Bleibarren um 184° geschwenkt werden.)

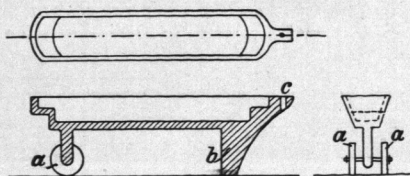


Fig. 61. Fahrbare Bleiform.

a. a: Rädchen; *b:* Fuß; *c:* Loch für den Haken zum Kippen.
(Aus Schnabel, Handb. d. Metall-Hüttenkunde, Bd. I.)

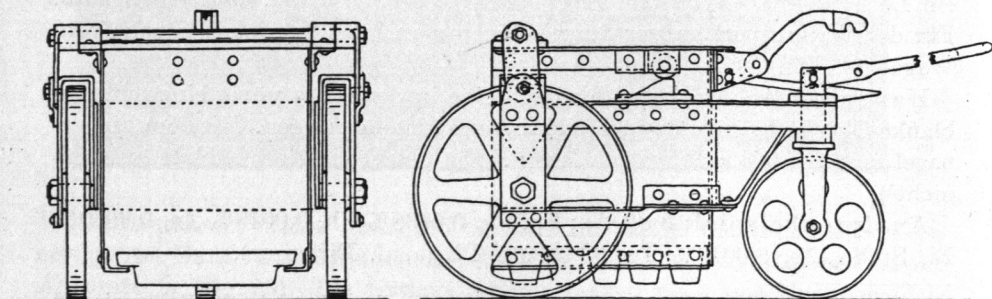


Fig. 62. Transportwagen für einen Stapel von Weichbleibarren. — Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5.

Die Verarbeitung der Zwischenprodukte vom Raffinieren des Werkbleies.

1. Kupferschlicker.

Sie werden meist aufgestapelt und gelegentlich einer Bleistein-Konzentrationsarbeit zugesetzt. Dabei ist es empfehlenswert, sie vorher in einem Seigerofen (etwa dem Bd. I, S. 91, abgebildeten) bei reduzierender Flamme und anfangs sehr niedriger, gegen Schluß gesteigerter, jedoch nie 956° übersteigender Temperatur¹⁾ zu seigern; dies kann nur dann unterbleiben, wenn sie sehr sorgfältig und bei nicht zu niedriger Temperatur abgehoben wurden.

Wie das folgende Beispiel (Muldenhütten) zeigt, erreicht man durch Seigern eine recht erhebliche Konzentration des Kupfers:

	Pb %	Cu %	S %	mech. Verunrg. %
vor	53,0	18,2	2,0	1,8
nach	50,0	26,8	3,6	4,8

Aus dem geringen S-Gehalt, der nur zur Bindung von 14,3 % Cu ausreicht, erkennt man, daß der Rest des Cu als Metall vorhanden ist und daher beim Verschmelzen noch einen erheblichen Schwefelzuschlag erfordert.

Die vom Entkupfern des Herdbleies mittels Zink stammenden Krätzen werden z. B. in Kärnthen zusammen mit Abstrich u. dgl. auf ein zur Schrotfabrikation dienendes unreines „Schrotblei“ mit ca. 2 % Verunreinigungen verschmolzen.

2. Zinnabstrich.

Seine Verarbeitung erfolgt fast auf jedem Werke wieder anders und verursacht oft erhebliches Kopferbrechen. Zum Glück fällt er nur selten in solcher Menge, daß er ein gesondertes Produkt bildet, z. B. dann, wenn viel mit Lötmetall verunreinigtes Material verarbeitet wird. Da er in den weitaus meisten Fällen viel zu edelmetallreich und zinnarm ist, um ihn direkt auf ein Verkaufsprodukt verarbeiten zu können, wird häufig eine Anreicherungsarbeit vorausgeschickt. Doch kann man auch ohne eine solche die durch reduzierendes Verschmelzen gewonnene Pb-Sn-(As-)Sb-Legierung in einer kleinen Bessemerbirne mit Zusatzfeuerung verblasen. Dabei werden die Oxydationsprodukte, soweit sie nicht flüchtig sind, vom Luftstrom mitgerissen und können in Filtereinrichtungen aufgefangen werden. Als Endprodukte gewinnt man ein edelmetallreiches Blei, die Verunreinigungen als Oxyde, die reduzierend auf Legierungen verschmolzen werden können. Näheres ist über das interessante Verfahren nicht bekannt.

In den meisten Fällen wird der Zinnabstrich zweckmäßig zunächst für sich aufgestapelt und, wenn seine Menge eine mehrtägige Kampagne zuläßt, in einem kleinen runden Pilz- oder Racheofen (s. Fig. 63), der für solche Sonderarbeiten bestimmt ist, reduzierend verschmolzen („gefrischt“). Wird der Ofen auch für Hartbleiarbeit (s. unten) oder zur Verarbeitung anderen edelmetallfreien Materials verwendet, so gibt man ihm einen leicht auswechselbaren eingestampften Herd, so daß die Möglichkeit besteht, eine Infektion edelmetallfreien Materials durch Edelmetalle zu verhindern. Der Ofen kann nur

¹⁾ Dem Schmelzpunkt der Cu-reichen Mischkristalle (s. Bd. I, S. 115, Fig. 289).

dann mit automatischem Stich arbeiten, wenn seine Produktion an Rohblei mindestens 12 t/Tag beträgt, was bei derartig bleireichem Material, wie es die Abstriche sind, sich meist leicht erreichen läßt. Außerdem darf das erzeugte Rohblei nicht zu kupferreich sein, da sonst unweigerlich eine Verstopfung des Stiches schon am ersten Tage stattfindet. Enthält daher, wie dies leider häufig der Fall ist (wenn nicht vorher sorgfältig genug entkupfert

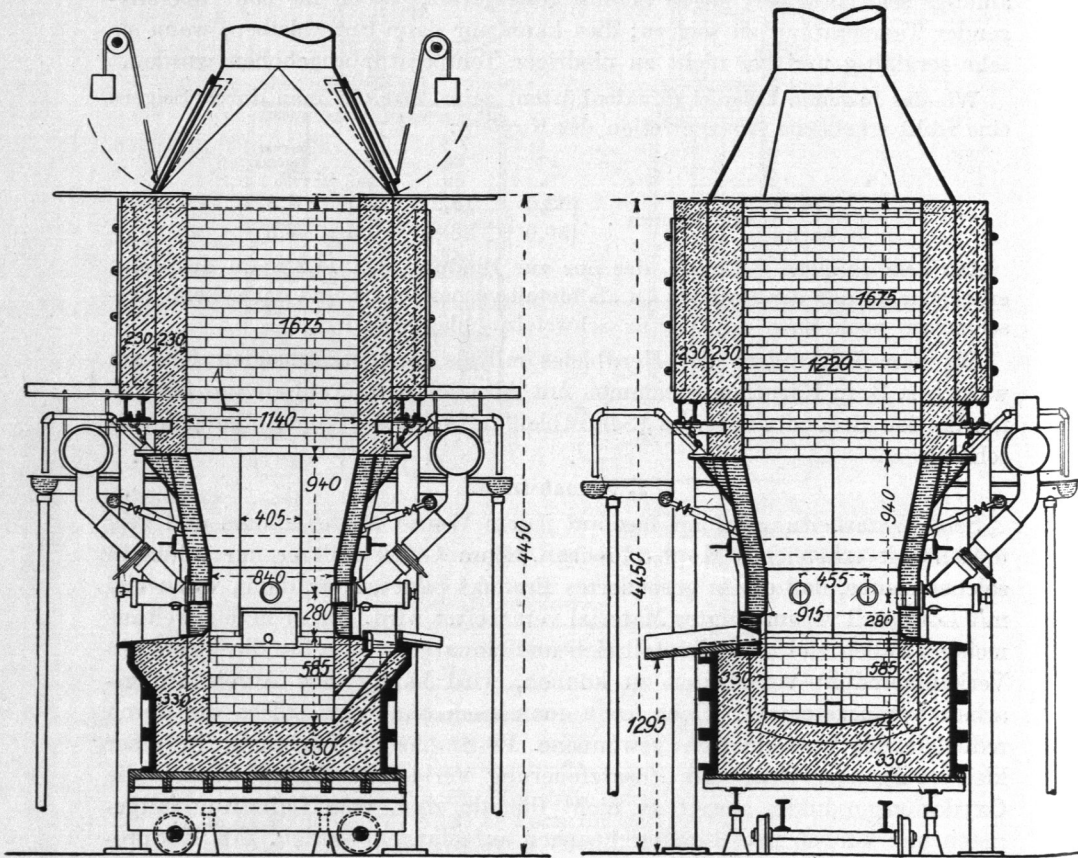


Fig. 63. Kleiner Bleischachtofen mit ausfahrbarem Herd für Legierungsarbeiten. Formebene: $0,915 \times 0,840$ m. (Aus Kat. d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.) Maße in mm.

wurde), der Zinnabstrich noch Cu, so ist es erforderlich, dieses in einem Stein zu binden, was, wie wir gehört haben, meist nur unvollkommen gelingt; außerdem nimmt der erzeugte Bleistein nicht nur Blei, sondern auch recht erhebliche Mengen an Zinn (als SnS) auf, dessen Wiedergewinnung sich meist nicht lohnt; Steinfall bei der Zinnabstrichfrischarbeit bedeutet also Zinnverlust, d. h. man soll bei einigermaßen zinnhaltigem Werkblei stets besonders gewissenhaft entkupfern.

Das gewonnene, an Sn angereicherte, edelmetallhaltige „Zinnwerkblei“ geht nun wieder in die Raffinationsanlage, wird hier für sich sorgfältigst

entkupfert und anschließend nochmals vorraffiniert. Dabei gelingt es meist, einen zweiten Zinnabstrich zu gewinnen, der so wenig Edelmetall enthält, daß man es preisgeben kann. Dies Material wird nun wieder in demselben Ofen mit edelmetallfreiem Tiegel gefrischt und liefert eine Zinn-Antimon-Blei-Legierung, welche an eine Legierungshütte verkauft werden kann, will man nicht selbst Mischzinn od. dgl. daraus herstellen¹⁾.

Bei der Verarbeitung von erstem oder zweitem Zinnabstrich im Frischofen wird natürlich alles in der Hütte vorhandene zinnhaltige Material zugesetzt, soweit es nicht den Zinngehalt wesentlich herabsetzt; außerdem ist natürlich dabei auch auf den Edelmetallgehalt Rücksicht zu nehmen. Da die Beschickung Gangart oder anderes zu verschlackendes Material nicht oder nur in geringem Maße enthält, so kann im Allgemeinen auf Eisen- und Kalkzuschläge verzichtet werden, bzw. man kann sich darauf beschränken, die zum Teil ständig repetierte Schlacke gelegentlich in ihrer Zusammensetzung zu korrigieren, wenn sich der Einfluß der Koksasche bemerkbar macht. Dagegen ist man stets gezwungen, mit einem verhältnismäßig hohen Zuschlag an eigener Schlacke zu arbeiten, um den Bleigehalt der Beschickung auf ein erträgliches Maß herabzudrücken (50 bis 60%). Auch der Koksatz muß höher sein als bei normaler Erzarbeit, da ja eine bedeutend höhere Reduktionsarbeit geleistet werden muß. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, die Koksstücke ungefähr auf Faustgröße zu zerkleinern, da die Beschickung wesentlich rascher den Ofen passiert als bei Erzarbeit und der Koks daher auch entsprechend rascher verbrennen muß. Gebraucht man diese Vorsichtsmaßregel nicht, so kann es passieren, daß sich Koks im Ofen anhäuft und Oberfeuer entsteht, was bei der bleireichen Beschickung besonders unangenehm ist; außerdem tritt eine bedeutende Verlangsamung des Ofenganges und damit eine Verminderung der Leistung des Ofens ein.

Über die Verteilung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Metalle auf die fallenden Produkte siehe folgende Zusammenstellung.

Verschmelzen von Zinnabstrich im Schachtofen.

(Durchschnitt von 3 Jahren.)

Produkte	Gew. Verh. %	Ag		Au		Cu		Pb		Sb		Sn	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
		g/t	%	g/t	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Zinnwerkblei . .	31,3	8160	84,3	161	87,9	2,7	20,0	78,8	85,6	8,7	70,5	6,6	54,3
Stein	12,8	1639	6,9	Sp.	—	16,4	49,7	14,5	6,4	1,1	3,6	2,7	9,1
Speise	7,5	3440	8,5	92	12,1	15,9	28,2	19,0	5,0	12,3	23,8	10,2	0,1
Schlacke (reich)	48,4	18	0,3	—	—	0,18	2,1	1,80	3,0	0,17	2,1	1,3	6,5

a: Gehalt. — b: prozentuales Ausbringen.

Eine andere Methode der Verarbeitung von Zinnabstrich besteht darin, ihn mit etwas schwefelfreier Reduktionskohle und saurem Zuschlag zu mischen und in einem kleinen Flammofen, deutschen Treibofen od. dgl. einzuschmelzen. Es findet Reduktion des Bleies zu Metall statt, welches die Edelmetalle aufnimmt und

¹⁾ Ein As-Gehalt ist in solchen Legierungen meist verpönt, weshalb sie oft noch einem besonderen Desarsenizierungsprozeß, z. B. durch Behandeln mit Soda oder Ätznatron, zu unterwerfen sind.

einen Regulus bildet, der unter Umständen sogar direkt abgetrieben werden kann. Der Zusatz an Reduktionskohle soll so gewählt sein, daß der SnO_2 -Inhalt des Abstriches zu dem basischen und daher mit SiO_2 eine Schlacke bildenden SnO , nicht aber zu Metall reduziert wird. Die so gewonnene Zinnschlacke kann dann im Schachtofen auf ein wesentlich zinnreicheres Produkt verschmolzen werden als bei der Verarbeitung des angereicherten Zinnabstriches, ja man erhält unter Umständen sogar Rohzinn.

3. Antimonabstrich (engl. antimony skimmings).

Seine Verarbeitung erfolgt im allgemeinen ebenfalls durch Frischen (d. h. reduzierendes Verschmelzen) in einem kleinen Schachtofen auf ein Hart-Werkblei oder „Rohhartblei“, das nach dem Umschmelzen und Entschlickern direkt als Hartblei verkauft werden kann. Da auch in diesem eine Bezahlung der Edelmetalle nicht erfolgt, so muß der Abstrich häufig vorher von met. Blei befreit werden. Bei welchem Edelmetallgehalt die obere Grenze liegt, ist eine reine Rechenaufgabe, da die aufzuwendenden Kosten natürlich den Wert des so gewonnenen Edelmetalles (nach Abzug der sonstigen darauf ruhenden Unkosten und Verluste) nicht erreichen dürfen.

Das Entbleien des Antimonabstriches erfolgt durch eine Seigerarbeit entweder in einem deutschen Treibofen mit neuem Herd oder in einem besonderen kleinen Flammofen, der ausschließlich zu diesem Zweck verwendet wird; auch ein nach Art des Seigerofens für Werkblei oder Kupferschlicker gebauter Ofen kann benutzt werden.

Man mischt dabei dem auf ungefähr Faustgröße zerkleinerten Abstrich 2 bis 3% Feinkohle zu und schmilzt mit reduzierender Flamme ein. Die so reduzierte geringe Bleimenge reißt die kleinen im Abstrich suspendierten edelmetallhaltigen Bleikügelchen an sich und sammelt sich am Boden oder im Sumpf des Ofens an, während der geseigerte Abstrich über die offene Brust des Ofens abfließt und durch Passieren eines kleinen Vorherdes oder (besser) einer Anzahl kaskadenförmig aufgestellter konischer Gußeisentöpfe mit Überlauf von etwa mitgerissenem Blei befreit wird. Das gewonnene Blei geht in den Raffinierofen zurück.

Der so erhaltene geseigerte Abstrich mit ca. 20 bis 30 g/t Ag wandert in den Hartbleischachtofen, der natürlich vollkommen edelmetallfrei sein muß; auch die zum Transport aller Beschickungsbestandteile und erschmolzenen Produkte verwendeten Wagen sowie die benutzten Gezähe müssen vorher gut von etwa anhaftenden edelmetallhaltigen Produkten, Erz usw., gesäubert werden.

Eine Hartbleikampagne findet meist nicht regelmäßig statt, sondern nur von Fall zu Fall, d. h. dann, wenn sich eine für einen mehrtägigen Betrieb ausreichende Menge an den dafür bestimmten Produkten angesammelt hat. Zu diesen gehören außer dem Abstrich die vom Umschmelzen des Rohhartbleies stammenden Schlicker; ferner kann man, da der Sb-Gehalt des handelsüblichen Hartbleies meist niedriger ist, als dem Verhältnis $\text{Sb} : (\text{Sb} + \text{Pb})$ im Abstrich entspricht, die im eigenen Betriebe fallenden Armoxyde vom Entzinken des entsilberten Werkbleies sowie etwa gekaufte edelmetallfreie Bleiaschen usw. in diese Arbeit geben. Alle diese Produkte müssen natürlich

von edelmetallhaltigen streng gesondert gelagert werden, da sonst, vor allem des Nachts, leicht Verwechslungen vorkommen, die zu sehr unangenehmen Edelmetallverlusten oder dazu führen können, daß man gezwungen ist, das erzeugte Hartwerkblei nochmals zur Gewinnung des Edelmetallinhaltes zu raffinieren; dies ist jedoch wegen der langen Raffinationsdauer eines so Sb-reichen Bleies besonders kostspielig und führt zu starken Angriffen des Ofenmauerwerkes.

Für den Betrieb des Schachtofens gilt das bereits für die Verschmelzung des Zinnabstriches Gesagte. Da der Antimonabstrich infolge seiner Gewinnungsart meist Cu-frei ist, so besteht die Gefahr einer Verstopfung des automatischen Stiches nur, wenn der Sb-Gehalt des erzeugten Hartbleies sehr hoch ist (siehe Erstarrungsdiagramm Fig. 12, S. 35). Zuschlag an eigener Schlacke ca. 80 bis 100%, Kokssatz ca. 10%. Auch hier ist es zweckmäßig, die Beschickungsbestandteile, in erster Linie wieder den Koks, auf Faustgröße zu zerkleinern.

Das gewonnene Hartwerkblei gelangt am besten noch flüssig in einen neben dem Schachtofen stehenden Gußeisenkessel mit besonderer Feuerung; sonst muß es in einem solchen eingeschmolzen werden (man kann einen Entsilberungskessel verwenden, wenn man auch hier für sorgfältigste Fernhaltung sämtlicher edelmetallhaltiger Materialien, gute Reinigung von Kessel und Gezähen Sorge trägt; oder einen Entzinkungskessel, der, wie der gesamte Arbeitsplatz, vor Einsatz einer neuen Weichbleicharge ebenfalls gründlich zu säubern ist). Um eine Oxydation von Sb zu vermeiden, gibt man etwas Feinkohle auf und erhitzt ungefähr gerade bis zu deren Entzündung, reißt dann das Feuer heraus und zieht so rasch wie möglich die in der Hauptsache aus mechanischen Verunreinigungen bestehenden Schlicker mit der Lochkelle ab; auch hier läßt sich eine Schaumpresse verwenden.

Infolge des großen Unterschiedes in dem Vereinigungsbestreben zu S zwischen Pb und Sb einerseits, Cu und Sn andererseits können diese Verunreinigungen auch durch Einrühren von Schwefel entfernt werden. Ferner besteht die Möglichkeit einer Reinigung des Hartbleies, insbesondere von As und Sn, durch den Harris-Prozeß.

Das fertige, „raffinierte“ Hartblei (engl. antimonial lead) wird nun bei niedriger Temperatur in besonders dafür bestimmte Formen abgefüllt, die einzelnen Blöcke vor dem Erstarren sauber mit dünnen Holzbrettchen von darauf schwimmendem Schaum, Oxyden u. dgl. befreit und von den fertigen Blöcken nach dem Herausnehmen aus den Formen mittels eines Meißels der seitliche Grat entfernt. Geringe Gehalte an Cu, Bi usw. sind unschädlich, dagegen ist der Sb-Gehalt von Wichtigkeit; es ist daher durch Gattierung von Hartbleisorten verschiedenen Antimongehaltes im Kessel, evtl. auch Zusatz von fertigem Weichblei, der vorgeschriebene Sb-Gehalt zu erreichen.

Die beim Säubern der flüssigen und festen Blöcke abfallenden Schwarten und Schäume gehen stets in den Umschmelzkessel zurück.

4. Arsenabstrich.

Er bildete früher eine Quelle der Sorge für den Hüttenmann, da man ihn für sich nur auf ein vollkommen unverkäufliches As-haltiges Hartblei ver-

schmelzen konnte. Man war daher gezwungen, ihn mit reinem Antimonabstrich in der Weise zu verschneiden, daß der As-Gehalt des Endproduktes die vorgeschriebene Grenze nicht überschritt. War dies nicht möglich, so mußte die überschießende As-Menge durch eine besondere Behandlung mit Soda oder Ätznatron entfernt werden, wenn eine Verdünnung mit Weichblei nicht ausreichte. Da man indessen während des Krieges die Erfahrung gemacht hat, daß As das Sb im Hartblei bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen vermag, so kann heute im allgemeinen der gesamte Entfall an Arsenabstrich getrost zusammen mit dem Antimonabstrich verarbeitet werden. Nur muß man nach wie vor dafür Sorge tragen, daß er gleichmäßig auf den Vorrat an Antimonabstrich verteilt wird. Dies kann entweder schon beim Seigern erfolgen oder beim Verschmelzen im Schachtofen; schließlich besteht ja noch die Möglichkeit, beim Umschmelzen des Hartwerkbleies eine gleichmäßige Mischung zu erzielen. Wo As auch heute noch unerwünscht ist, kann es nach dem Harrisverfahren leicht entfernt werden.

5. Armoxyde (engl. refining skimmings).

Trotz ihrer für den Schachtofenbetrieb ungünstigen Staubform gibt man sie am besten und einfachsten, mit Wasser zu einem dicken Schlamm angerührt, in kleinen Portionen in die Hartbleiarbeit, da sie ja praktisch silberfrei sind. Infolge des hier erforderlichen hohen Schlackenzusatzes können sie so noch leicht mit verschmolzen werden. Der Zinkgehalt wird dabei verschlackt, wenn man für die erforderliche Menge an Fe- und SiO_2 -Zuschlag, etwa in Gestalt einer nicht allzu eisenreichen Schweißschlacke, sorgt.

Weniger empfehlenswert dürfte ein ebenfalls vorgeschlagener Einsatz in den Raffinierofen nach Entfernung der Kupferschlicker sein. Der PbO-Inhalt wirkt zwar dabei befördernd auf die Oxydation der Verunreinigungen und ein fast stets noch vorhandener Antimongehalt wandert in den Antimonabstrich; indessen soll man nie ohne Not ein edelmetallfreies Material mit edelmetallhaltigem zusammen geben und außerdem verunreinigt man die Abstriche mit ZnO , das sie schwerer schmelzbar macht.

Früher wurden die Armoxyde im Harz geschlämmt, der so gewonnene Schlamm nach dem Trocknen als billige gelbe Anstrichfarbe verwendet (man sieht heute noch im Oberharz viele damit angestrichene Häuser); der grobe Rückstand wanderte als „Waschblei“ in den Polkessel zurück.

6. Alkalischlacken vom Harris-Prozeß¹⁾.

Ihre Verarbeitung hat viel Kopfzerbrechen verursacht und bietet auch heute noch manche Schwierigkeiten. Sie gelingt am zufriedenstellendsten, wenn es sich um reine Antimoniatschlacke handelt, doch ist auch die Überführung des Zinns, Arsens (und Zinks) in verkäufliche Form möglich unter gleichzeitiger Regenerierung des Salzgemisches außer Salpeter. Dabei sind folgende Tatsachen zugrunde gelegt:

¹⁾ Siehe A. Schott in M. u. E. 23 (26), S. 306—315, und R. Winter in E. Mg. J. 125 (28), S. 809—812 und 893—897.

Natriumantimoniat ist in heißer und kalter, an NaCl gesättigter NaOH-Lösung bis zu ziemlich hoher Konzentration, ferner in wäßriger NaCl-Lösung praktisch unlöslich.

Natriumarseniat ist in solchen Lösungen in der Hitze löslich, in der Kälte unlöslich, solange deren Konzentration nicht einen sehr hohen Grad erreicht. In Wasser löslich, in heißem etwas mehr als in kaltem. Mit Natriumstannat bildet es ein in kalten NaOH-Lösungen fast aller Konzentrationen unlösliches Arsenstannat, welches etwa dreimal soviel As wie Sn enthält.

Natriumstannat ist in heißer konzentrierter NaOH-Lösung nur wenig, in kalter gar nicht löslich (Minimum der Löslichkeit bei etwa 400 g/l NaOH

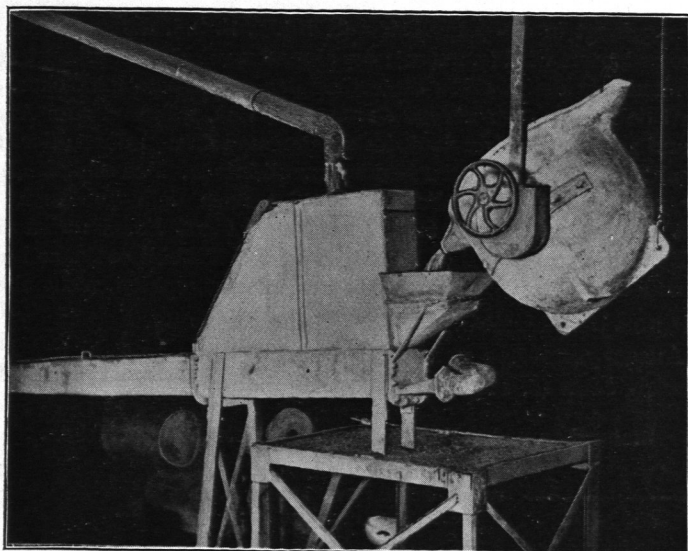


Fig. 64. Ausgießen der Salzschlacke vom Harris-Prozeß in die Granulierreine.

und Sättigung mit NaCl). Die Löslichkeit nimmt mit abnehmendem NaOH-Gehalt rasch zu; auch in reinem Wasser ist es löslich, in kaltem mehr als in heißem.

Arbeitsgang: Die den Schlackentrichter des Harris-Apparates verlassende, einen Überschuß an NaOH + NaCl enthaltende Schmelze läuft in einen am Laufkran hängenden angewärmten eisernen Kübel und wird noch flüssig mit Wasser bzw. dünnen Salzlösungen und Waschwässern, die so auf die billigste Weise konzentriert werden, granuliert; die verwendete Granulierreine gleicht den für Stein und Schachtofenschlacke benutzten (Fig. 64).

Am günstigsten arbeitet man, wenn die so erzeugte Lösung je Liter 350 g NaOH (= 25,92 %) und 85 g NaCl (= 6,3 %) enthält, d. h. in der Kälte an NaCl gesättigt ist und das spez. Gewicht 1,35 besitzt. Man erreicht dies durch ständiges Zurückpumpen der Salzlösung zwecks Wiederverwendung zum Granulieren, bis das (in der Kälte zu messende) spez. Gewicht von 1,35 erreicht ist.

Die so erzeugte Trübe wird durch eine Rinne weitergeleitet und passiert zunächst einen zwischengeschalteten kleinen Behälter, der nach Art eines Amal-

gamfängers (s. Bd. I, S. 17) mitgerissenes met. Blei zurückhält. Besser und bedeutend wirksamer sind mit feinen Sieben versehene Klassiereinrichtungen, von denen bis zu drei hintereinander aufgestellt werden und welche schließlich auch die feinsten Bleikügelchen abscheiden.

Die Weiterverarbeitung ist nun je nach der Zusammensetzung der Salzschnmelze verschieden.

a) Das Ausgangsmaterial enthält weder Zinn noch Arsen, die Schmelze besteht also neben unverbrauchtem Salz nur aus Na-Antimoniat.

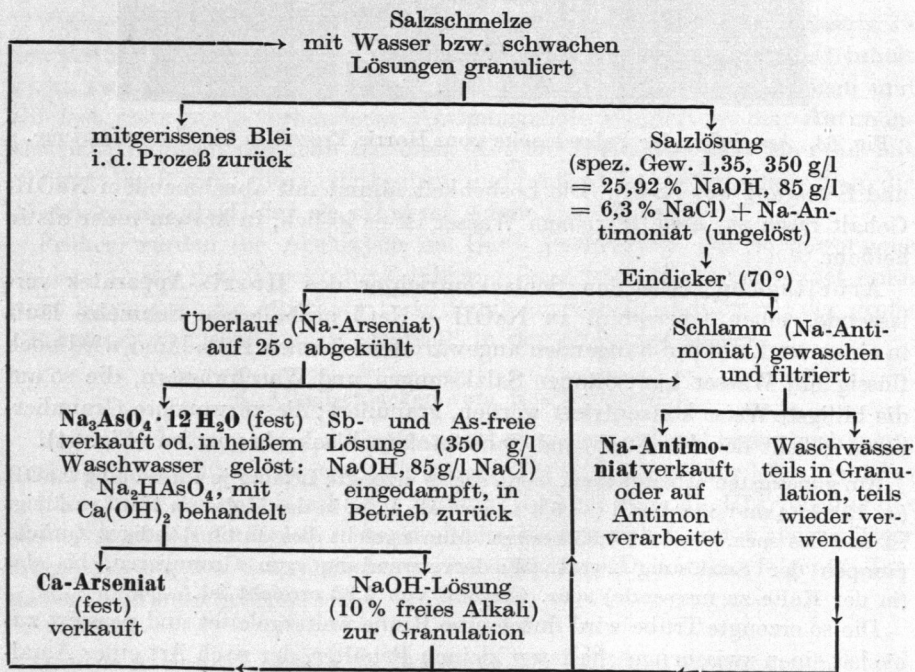
Dieses bleibt vollkommen ungelöst, die Lösung enthält nur $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ und kann nach Abscheidung des Rückstandes auf diese Salze verarbeitet werden.

Die Trübe gelangt in einen Eindicker (s. Bd. I, S. 31), dessen klarer Überlauf zur Trockne gedampft wird (s. unten); der abgesetzte Schlamm passiert zur gründlichen Auswaschung drei weitere hintereinander geschaltete Eindicker. Frisches Wasser wird dabei nur dem letzten davon zugeführt, während zum Auswaschen im ersten und zweiten der Überlauf des zweiten und dritten dient; der des ersten Waschers geht zum Konzentrieren in die Granuliertrinne. Das schließlich noch ein Zellenfilter passierende Na-Antimoniat enthält nach dem Trocknen bei 100° z. B. 48,5 % Sb, kein As, 0,01 % Sn, 0,002 % Pb, 0,026 % Fe. Es wird als solches oder nach Reduktion zu Metall (s. S. 249) verkauft. Enthält es Sn, so kann dieses durch Behandeln mit NaOH im Schmelzfluß entfernt werden, nicht aber Pb.

Ausbringen an Antimon: 95 bis 97 % des Vorlaufs.

b) Das Ausgangsmaterial enthält außer Antimon und Arsen kein oder nur sehr wenig Zinn (s. beifolgenden Stammbaum).

Stammbaum der Verarbeitung zinnfreier Salzschnacklen.



In der Lösung von der angegebenen Konzentration ist Na-Arseniat in Abwesenheit von Sn wohl bei 70°, nicht aber bei 25° löslich. Man läßt daher zunächst das Antimonsalz absitzen, hebert oder filtriert die noch heiße Lösung ab und läßt sie bis zur Ausscheidung des As-Salzes ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) abkühlen. Aus der so von Sb und As befreiten Endlauge gewinnt man ebenfalls $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ zurück. Geringe Mengen Stannat gehen zusammen mit dem Arseniat in Lösung¹⁾ und fallen zusammen mit diesem beim Abkühlen aus. Man löst beide nach Trennung von der Lösung in heißem Wasser auf und trennt Sn von As z. B. durch fraktionierte Fällung mittels Kreide (s. unten).

c) Das Ausgangsmaterial enthält neben Antimon und Arsen größere Mengen Zinn.

Dann würde infolge der geringen Löslichkeit des Na-Stannates dieses sich auf beide Niederschläge verteilen und sie verunreinigen. Es ist daher, um wenigstens die Hauptmenge des Sb als reines Antimoniat zu gewinnen, zweckmäßig, in diesem Falle den Raffinationsprozeß durch Wiederverwendung der (As + Sn)-haltigen Salzschnmelze so zu führen, daß man eine erste reine Antimoniatschlacke neben einer zweiten, das As und Sn sowie wenig Sb enthaltenden erhält. Die Antimoniatschlacke wird dann für sich nach a) verarbeitet.

Die beim Granulieren der zweiten Schlacke gewonnene Lauge läßt man so gleich abkühlen, so daß sich sämtliche 3 Salze (zusammen mit etwas Soda) abscheiden und von der ($\text{NaOH} + \text{NaCl}$)-Lösung abfiltriert werden können. Darauf behandelt man den Rückstand mit so viel heißem, kalkfreiem Wasser, daß eine Lösung mit 10% Gesamtalkali entsteht, wobei Arseniat (als Na_2HAsO_4) und Stannat vollständig in Lösung gehen. Diese hebert man vom ungelösten Antimoniat ab und fällt eine etwa gelöste geringe Menge dieses Salzes durch wenig Kalkmilch oder (besser) Zinnstaub aus. Es folgt dann die Trennung von Sn und As nach der folgenden Methode.

Trennung von Zinn und Arsen.

Ausfällung des Zinns erfolgt, wenn man die auf 90° erhitzte Lösung zu einem Überschuß von CaCO_3 (nicht umgekehrt!) gießt. Dabei fällt das Sn (wohl als Ca-Stannat) fast quantitativ und arsenfrei aus. Das Produkt ist leicht verkäuflich. Erforderliche Kalkmenge: 105% des Sn-Inhaltes.

Zur Ausfällung des As muß Na_2CO_3 (durch Behandeln mit CaCO_3 entstanden und zum Teil von Anfang an im NaOH vorhanden), welches die Reaktion stört, vorher durch eine teilweise Kaustizierung (durch portionsweisen Zusatz von Kalkmilch) entfernt werden. Hierauf setzt man zu der heißen Lösung je nach der gewünschten Zusammensetzung des zu gewinnenden Arsensalzes weitere 130 bis 180% des As-Inhaltes an Kalkmilch. Diese muß stets frisch hergestellt werden unter Verwendung einer 10%- NaOH -Lösung. Bei Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln erhält man so ein als Insektenvertilgungsmittel verkäufliches Ca-Arseniat.

Wo ein Markt für Na-Arseniat besteht, kühlt man die Endlauge vom Ausfällen des Sn ab und trennt die Na-Arseniat-Kristalle durch Zentrifugieren; die Mutterlauge wird kaustiziert und geht in den Prozeß zurück. Zur Erzeugung von

¹⁾ Eine Lauge vom spez. Gewicht 1,35 löst bei 100° 6,1 g Na-Stannat je Liter.

handelsüblichem 2-basischem Bleiarseniat behandelt man die Lösung mit HNO_3 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Beim Behandeln des ($\text{Sb} + \text{As} + \text{Sn}$)-haltigen Filterkuchens mit kaltem Wasser entsteht infolge Lösung der noch anhaftenden NaOH -Menge eine schwache Lösung dieses Salzes, in welcher wohl das Stannat, nicht aber das Arseniat löslich ist; es gelingt also auf diese Weise, das Sn allein in Lösung zu bringen (s. Übersichtsskizze Fig. 65, Tafel IV).

d) Das Ausgangsmaterial enthält neben Antimon viel Zinn, nur wenig Arsen.

Man behandelt wie nach c), d. h. man kühlt die Trübe ab, filtriert und löst das Stannat in heißem Wasser auf. Die Lösung wird nach Abscheidung der Verunreinigungen (in erster Linie Pb) durch met. Sn oder Na_2S elektrolysiert.

Eine Elektrolysieranlage zur Erzeugung von z. B. 1 t Zinn in 24 Std. besteht aus 50 Bädern mit je 11 Anoden aus quadratischem Eisenblech (71 cm Kantenlänge) und 10 Kathoden aus 1 mm starkem Zinnblech. Badspannung: 2,2 V.; Stromdichte: 97 bis 108 Amp./qm; Temperatur: 90° ; zur Verhinderung der Verdampfung und Oxydation wird der Elektrolyt mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Paraffin bedeckt. Endlauge: NaOH -Lösung, muß, wenn karbonathaltig, vor Wiederverwendung kaustiziert werden. Zur Abscheidung von As , das in der Elektrolyse nicht stört, läßt man die Endlaugen abkühlen und filtriert.

Die Verarbeitung der Zinkschlacke erfolgt in derselben Weise wie die der anderen durch Granulieren mit salzhaltigen Waschwässern; auch hierbei ist Repetition der Laugen nur bis zu einem spez. Gewicht 1,35 zweckmäßig, da sich bei höherem NaOH -Gehalt viel ZnO löst.

Infolge der schwachen Bindung zwischen ZnO und Na_2O erfolgt beim Behandeln mit Wasser Aufspaltung des Zinkates und Regenerierung des NaOH .

Das in der Trübe suspendierte ZnO wird heiß abfiltriert (unter Verwendung eines Filtertuches aus Kunstseide) und ausgewaschen, getrocknet und verkauft. Es enthält 72 bis 76% Zn , 0,2 bis 0,5% Pb , 1 bis 1,5% Sb . Die Salzlösung wird eingedampft; wegen der stärkeren Krustenbildung im Kessel ist der Kohlenverbrauch dabei etwas höher (30%).

Zinkausbringen: über 90% des Vorlaufs.

Das Eindampfen der ($\text{NaOH} + \text{NaCl}$) - Lauge.

Am besten erfolgt es in einem flachen, mit Blechhaube versehenen Gußeisenkessel, dessen Boden durch eine Schicht flüssigen Bleies geschützt ist. Ein solcher von 1,50 m Durchmesser verdampft stündlich 182 bis 204 l Wasser bei einem Kohlenverbrauch von 1 kg auf je 4,5 l verdampftes Wasser.

Die Lauge gelangt aus dem Vorratsbehälter in einen durch Abdampf oder Abhitze geheizten Vorwärmer und aus diesem siedend in den Kessel. An dessen Haube ist eine Kondensationsanlage für den Wasserdampf angeschlossen. Der Zulauf wird so geregelt, daß er der verdampften Wassermenge genau entspricht. Man vermeidet so eine Entmischung der Salze durch fraktionierte Kristallisation und erhält sofort das für den Prozeß geeignete Salzgemisch.

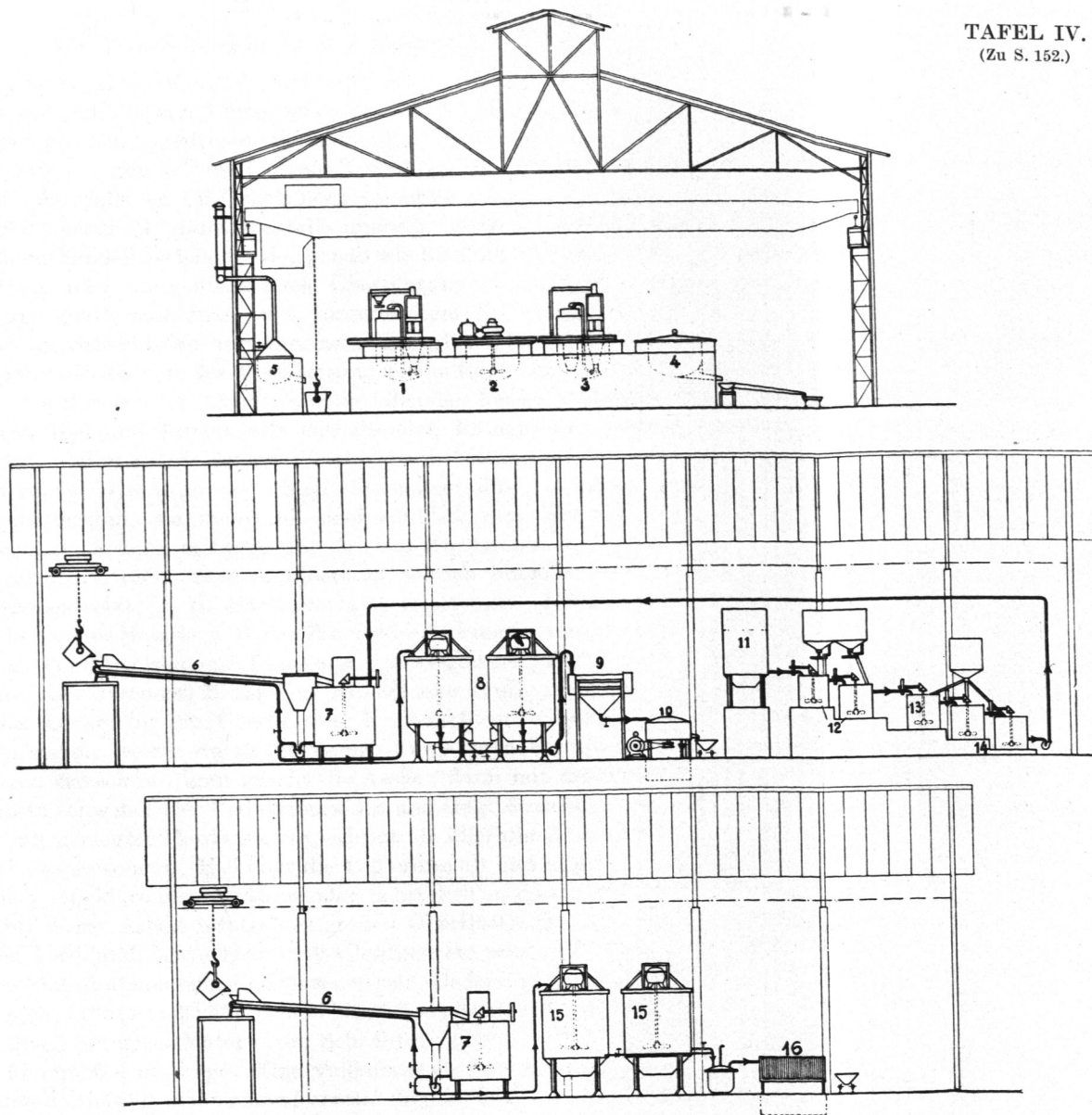


Fig. 65. Arbeitsschema einer Harris-Anlage mit Verarbeitung der Salzsclacken.
Nach Schott, Metall u. Erz, Bd. 23.

- 1. Raffinierkessel.
- 2. Entsilberungskessel.
- 3. Entzinkungskessel.
- 4. Gießkessel.
- 5. Verdampfungskessel.
- 6. Löserinne.

- 7. Lösetank.
- 8. Absetztanks für Sb.
- 9. Kristallisierapparat.
- 10. Zentrifuge.
- 11. Lösetank für As-Sn-Kristalle.

- 12. Fälltanks für Sn.
- 13. Kaustiziertank.
- 14. Fälltanks für As.
- 15. Absetztanks für Zn.
- 16. Filterpresse für Zn.

Die Verarbeitung oxydischer Bleierze und Abfallprodukte.

Oxydische Erze kommen verhältnismäßig selten vor, außerdem sind sie meist mit sulfidischen Erzen vergesellschaftet und werden dann wie solche mit entsprechend niedrigem Schwefelgehalt behandelt; d. h. die Abröstung kann rascher und mit geringeren Kosten als bei reinen Schwefelerzen erfolgen oder, falls der Cu-Gehalt hoch genug ist, ganz unterbleiben. Eine Röstung ist natürlich dann ebenfalls unnötig, wenn es sich um reiche, reine Oxyderze handelt; solche werden genau wie Röstgut behandelt, d. h. ohne Vorbereitung oder nötigenfalls nach Überführung in Stückform durch Agglomerieren (evtl. zusammen mit vorgeröstetem Sulfiderz) oder Brikettieren direkt im Schachtofen verschmolzen. Dasselbe gilt von oxydischen Abfallprodukten von der Verarbeitung bleihaltiger Erze auf andere Metalle, z. B. von den bei der Zinkgewinnung fallenden häufig noch recht erhebliche Mengen Blei und Edelmetalle enthaltenden Räumaschen oder Muffelrückständen, und von Abfällen der Weichbleiverarbeitung, so z. B. von den meist recht reinen Bleiaschen¹⁾. Sind sie edelmetallfrei, so ist es natürlich am zweckmäßigsten, sie nicht mit edelmetallhaltigem Material zusammenzubringen, sondern sie entweder für sich auf ein Armblei zu verschmelzen, das nur raffiniert, nicht aber entsilbert zu werden braucht, oder sie bei einer Legierungsarbeit (z. B. Hartbleiarbeit) zuzusetzen. Häufig sind sie durch Oxyde anderer Metalle, z. B. des Zinns oder Antimons, verunreinigt, und dann ist ein Verschmelzen auf Legierung das Gegebene. Zur Verarbeitung von (reinen oder unreinen) Bleiaschen benutzt man häufig nicht den Schachtofen, da die Kosten für die Überführung in Stückform in keinem Verhältnis zu denen stehen, welche durch die Verarbeitung der dabei fallenden Pb-reichen Krätzen erwachsen; man mischt die Aschen dann mit einem geringen Überschuß an schwefelfreier Reduktionskohle und trägt sie in einen kleinen Flammofen mit geneigter Herdsohle ein, erhitzt bis über die Reduktionstemperatur, sticht das gewonnene Blei oder die Legierung ab und gibt nur die mehr oder weniger stückförmigen Krätzen oder Schlacken in den Schachtofen. Wegen der bei dieser Arbeit infolge der großen Oberfläche des Bades entstehenden hohen Verdampfungsverluste muß allerdings ein solcher Flammofen mit einer guten Flugstaubkondensation versehen sein. Da ferner eine absetzbare Schlacke hier nicht fällt (sie enthält noch 15 bis 25 % wertvoller Bestandteile), so kommt prinzipiell für armes Material der Schachtofen, für reiches (50 % Pb und mehr) der Flammofen in Frage. Eine vollkommene Reduktion ist in diesem nicht notwendig, häufig nicht einmal erwünscht; so kann man durch fraktionierte Reduktion z. B. aus Pb-Sn-Aschen ein verhältnismäßig reines Blei und aus den dabei fallenden Schlacken im Schachtofen eine an Sn angereicherte Legierung gewinnen.

Handelt es sich um met. Blei enthaltende Abfälle, so ist häufig ebenfalls der Flammofen (Raffinierofen) die geeignete Stelle für die Verarbeitung; dies gilt vor allem von „Altblei“, soweit es nicht vollkommen frei von Verunreinigungen (meist Lötmetall) ist (reines Altblei kann ohne weiteres im

¹⁾ Die Handelsbedingungen für Bleirückstände und Altblei s. Anhang IV und V.

Kessel auf Weichblei umgeschmolzen werden). Auch alte Blei-Akkumulatorenplatten, falls nicht zu stark sulfathaltig, kann man in dieser Weise sehr billig verarbeiten; man tränkt sie, wenn von Bleisuperoxyd enthaltenden Anoden stammend (ebenso wie anderes Cu-freies, Oxyde enthaltendes Material), beim Raffinieren von Werkblei nach Abzug der Kupferschlicker ein, wobei der Sauerstoffgehalt beschleunigend auf den Raffinationsprozeß wirkt. Auch in diesen Fällen ist zu überlegen, ob ein Vermischen des Bleiinhautes mit Werkblei ratsam ist oder ob es sich lohnt, das edelmetallfreie Material, evtl. mit etwas Kohlezusatz, für sich zu verschmelzen¹⁾. Bei Kathodenabfällen ist deren Sb-Gehalt (ca. 4%) zu berücksichtigen, weshalb man sie unter Umständen auch dem Hartblei zusetzen kann.

Metallhaltige Bleikrätzen werden zweckmäßig gemahlen, anschließend kann man die plattgedrückten Metallkörner durch Sieben von den Oxyden trennen, beides für sich verarbeiten (ähnlich erfolgt auch die Bemusterung solchen Materials).

Die unter dem Namen „Bleischlamm“ gehandelten bleiischen Abfallprodukte bestehen im allgemeinen aus Bleisulfat (Akkumulatorenschlamm, Bleikammerschlamm usw.) und führen daher im Schachtofen zu Steinbildung. Ist solche nicht erwünscht, so empfiehlt es sich, sie in kleinen Portionen beim Agglomerieren zuzusetzen, doch ist eine innige Mischung mit der übrigen Beschickung zur Vermeidung fauler Nester im Agglomerat angezeigt.

Chloridhaltige Abfälle werden, um Verdampfungsverluste zu vermeiden, zweckmäßig zunächst im Flammofen mit Sodazuschlag bei niedriger Temperatur (max. 675°) behandelt, das Produkt zerkleinert, NaCl mit Wasser gelöst, der Cl₂-freie Rückstand in normaler Weise verschmolzen.

Verbleite Blechabfälle bilden einen willkommenen Eisenzuschlag im Schachtofen; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß in diesem nur eine beschränkte Menge (ca. 2 bis 2½% der Beschickung) des so zugeführten met. Eisens verschlackt wird, während ein Überschuß in den Stein wandert oder zu Speise- oder Sauenbildung führt.

Über die Verarbeitung bleiischer Zwischenprodukte der eigenen Arbeit wurde bei deren Besprechung bereits das Nötige gesagt. Bezüglich der Anodenschlämme der elektrolytischen Bleiraffination vgl. diese (S. 169).

Neuerdings werden in Mechernich (Rhld.) die dort vorkommenden bleikarbonathaltigen armen, stark sauren „Knottenerze“ anscheinend mit gutem Erfolg nach dem von Krupp, Grusonwerk, herausgebrachten

„Wälzverfahren“

verarbeitet, das eingehender unter den Zinkgewinnungsverfahren (s. S. 459) besprochen werden soll. Es besteht in einer Reduktion des Karbonates durch zugesetzten Koksgrus (12%) unter gleichzeitiger Verflüchtigung des Bleies und

¹⁾ Von mancher Seite wird behauptet, daß aus alten Akkumulatorenplatten allein hergestelltes Weichblei trotz sorgfältigen Raffinierens dem z. B. aus Erz gewonnenen nicht ebenbürtig sei. Da genaue Unterlagen dafür fehlen und Untersuchungen nicht vorliegen, kann nicht entschieden werden, ob und evtl. weshalb diese Beobachtung den Tatsachen entspricht; möglicherweise enthält solches Blei noch etwas PbO.

etwa vorhandenen Sulfides bei 1300 bis 1400° in einem Drehtrommelofen von beispielsweise 40 m Länge, 2 m Durchmesser im Lichten. Die erzeugten Bleidämpfe, die sich in der Hauptsache zu PbO oxydieren, das in Berührung mit SO_2 zum Teil in PbSO_4 übergeht, werden in einer elektrischen Gasreinigungsanlage aufgefangen; nach dem Agglomerieren des PbO-PbSO_4 -Gemisches unter Zuschlag von SiO_2 zur Zerlegung von PbSO_4 gibt man es in die Bleischachtofenarbeit. Die Stäube enthalten ca. 75 % Pb, die entbleiten Rückstände noch 0,3 bis 0,6 % Pb, was bei einem Vorlaufen mit 12 % Pb einem Ausbringen von rd. 60 bis 80 % entspricht, ohne die bei der Reduktion des gewonnenen Oxydes entstehenden Verluste zu rechnen. Immerhin erscheint das Verfahren unter Berücksichtigung der früher zum Verschmelzen des stark sauren armen Materials erforderlichen Kosten einen wesentlichen Fortschritt zu bedeuten, zumal wenn es erst gelingt, von der jetzt noch üblichen, ebenfalls recht verlustreichen Aufbereitung Abstand zu nehmen.

Durchsatz des Ofens: 120 bis 144 t Erz/24 Std., Durchgangszeit ca. 2 Std. Energieverbrauch für den Trommelofen (ohne Aufgebevorrichtung usw.) 15 kWstd. Bedienung einschließlich An- und Abtransport 11 Mann je Schicht. Heizung durch Braunkohlenstaubfeuerung (10 bis 15 %).

Von Wichtigkeit ist die Verhinderung eines Zusammensinterns der Beschickung, das zu unangenehmer Krustenbildung führt. Wo der Schmelzpunkt der Gangart zu niedrig ist, wird daher noch gemahlener Kalkstein oder Sand zugesetzt.

Bei dem ebenfalls vor einiger Zeit aufgetauchten Wigton-Prozeß, der bei der Chief Cons. Mill in Eureka, Utah, ausprobiert wurde, handelt es sich anscheinend um ein ähnliches Verfahren und dieselbe Apparatur mit dem Unterschied, daß das PbO als solches verflüchtigt, von einer vorhergehenden Reduktion also abgesehen wird. Da die zur Verflüchtigung von PbO erforderliche Temperatur zwar niedriger als die für met. Pb, aber doch noch sehr hoch ist, so ist die Gefahr der bei Verwendung von Drehtrommelöfen außerordentlich unangenehmen Bildung von Krusten und ringförmigen Ansätzen in der heißesten Zone auch hierbei recht bedeutend; die bisher vorgeschlagene Verwendung eines wassergekühlten sehr schweren Krähls zum Abstoßen der Ansätze scheint keine befriedigende Lösung zu bilden. Unter günstigen Verhältnissen soll es so möglich sein, 98 % des Pb, 95 % des Au und 92 % des Ag zu verflüchtigen und aufzufangen.

Die verwendete Trommel mißt 38 m, 2,30 m Durchmesser. Kohlenstaubfeuerung (30 % Brennstoff). Durchsatz: 6,3 t/Std. eines auf 80 Maschen/par. Zoll vermahlenden stark sauren Blei-Silber-Erzes. Höchsttemperatur 1400°¹⁾.

Die Bleiverluste der trockenen Arbeitsmethoden.

Im allgemeinen kann hier nur das in Bd. I, S. 328, Gesagte, das für Metallverluste, deren Entstehung und Verhütung, überhaupt gilt, wiederholt werden. Naturgemäß spielt in einer Bleihütte die Verdampfung des Bleies eine hervorragende Rolle. Was ihre Verhütung betrifft, so ist bereits oben in den einzelnen Abschnitten jeweils das Erforderliche gesagt. Soweit eine solche nicht möglich ist, muß die Bekämpfung der daraus erwachsenden Verluste eintreten, wozu heute in erster Linie die elektrischen Gasreinigungsmethoden, daneben in großem Umfange Sackfilter dienen; Näheres über diese Einrichtungen s. Kap. „Zink“, S. 464ff. Jedenfalls ist es heute möglich, die durch die Esse entweichenden Mengen an verdampftem Blei so

¹⁾ Nach den neuesten Nachrichten ist das Verfahren wegen Versiegens des betreffenden Erzvorkommens nicht mehr in Betrieb.

niedrig zu halten, daß sie kaum mehr einen Einfluß auf die Höhe des Gesamtverlustes ausüben. Dieser entsteht vielmehr heute in der Hauptsache durch die Verschlackung von Blei. Auch für dessen Ermittlung wurden bereits die Unterlagen gegeben; es sei hier wiederholt, daß der durchschnittliche Pb-Gehalt der abgesetzten Schlacke normal ca. 1,0% beträgt bzw., da diese Zahl auf trockenem Wege ermittelt wird, tatsächlich ca. 1,2%. Nur bei abnorm zusammengesetzten Schlacken steigt er auf höhere Werte (2 bis 3%). Natürlich ist die Schlackenmenge mit von ausschlaggebender Bedeutung (s. auch Bd. I, S. 329, Fig. 136) und die Kunst des Hüttenmannes besteht nicht zuletzt darin, deren Menge stets so niedrig wie irgend möglich zu halten.

Die Bleikrankheit und ihre Verhütung.

Die Bleivergiftung ist eine der am weitesten verbreiteten Gewerbekrankheiten; sie tritt allerdings in erster Linie beim unvorsichtigen Umgehen mit trockenen Bleifarben auf, aber auch in verwahrlosten Bleihütten fordert sie manches Opfer. Gefährlich ist vor allem das Blei, welches durch die Magensäure gelöst wird und so in den Blutkreislauf gelangt; am unschädlichsten wirkt PbS, schädlicher met. Pb und am gefährlichsten sind die Pb-O₂-Verbindungen. Ob eine Einwirkung durch die Haut erfolgt, ist offenbar noch nicht bestimmt erwiesen; dagegen scheint auch das durch die Atmungsorgane in den Körper aufgenommene Blei schädlich zu sein. Im Blutstrom wird es als Phosphat befördert und im Kalkanteil des Knochensystems aufgestapelt. Eine Schädigung des Organismus tritt nur dann ein, wenn es frei zirkuliert; es ist also (nach den neuesten Forschungen) nicht, wie man früher annahm, das im Körper aufgestapelte Blei als solches schädlich, sondern es ist der wiederholte Durchgang von Pb durch die Zellen, welcher diese schädigt und schließlich zur Bleivergiftung führt. Eine verhältnismäßig hohe Pb-Konzentration im Blutstrom (hervorgerufen durch die tägliche Aufnahme von mindestens 2 mg Pb) führt nach kurzer Zeit zu Kolik- oder Gehirnerkrankung (akute Bleivergiftung), eine geringere Konzentration bei langandauernder Einwirkung zu Lähmungserscheinungen und Gefäßveränderungen, bestehend in der allmählichen Zerstörung der Mittelschicht („media“) der Gefäßwänden, besonders der Arterien; die Folgen sind erhöhter Blutdruck, Schrumpfnieren, Herzschwäche, Hirnblutungen usw. (chronische Bleierkrankung). Da außerdem die Empfindlichkeit individuell verschieden ist, so ergibt sich ein sehr wechselndes Krankheitsbild, eine besondere Eigentümlichkeit der Bleivergiftung.

Während der auf PbS-Ausscheidung in den Kapillaren des Zahnfleischsaumes zurückzuführende hellblaue bis schwarze „Bleisaum“ auch durch schlechte Mundpflege vorgetäuscht werden kann und der gesteigerte Blutdruck ebenfalls unter Umständen auf andere Ursachen zurückzuführen ist, bietet die unter dem Einfluß des aufgenommenen Bleies eintretende Veränderung der Blutkörperchen ein verhältnismäßig sicheres Mittel zur frühzeitigen Erkennung von Bleikrankheit, zumal wenn sie zugleich mit den beiden anderen

genannten Merkmalen auftritt¹⁾. Diese Veränderung der Blutkörperchen, die ihre mechanische Widerstandsfähigkeit herabsetzt, erkennt man an einer beim Färben eines Blutausriches mit basischen Farbstoffen auftretenden verschieden starken Körnelung („basophile Granulation“). Auch die bei chronischer Bleivergiftung gleichzeitig auftretende fahlblaue Gesichtsfarbe („Bleianämie“), unter Umständen auch Ausscheidung von rotem Blutfarbstoff im Harn („Hämatoporphyrinurie“), können für die Frühdiagnose herangezogen werden.

Von dem in den Körper gelangten Pb wird der größte Teil durch die natürlichen Ausscheidungen wieder abgestoßen; befördert wird dieser Vorgang durch Darreichung von Säuren oder Alkalien, besonders wenn sie mit wenig Ca kombiniert sind; Verabfolgung von Milch und Speck hat sich von jeher als gutes Vorbeugungsmittel erwiesen, auch werden Leute in gutem Ernährungszustand weniger leicht angegriffen als Unterernährte. Vor allem aber ist wichtig, die Arbeiter dahin zu belehren, daß jegliches Eindringen von bleihaltigem Staub und Dampf in Mund und Nase zu vermeiden ist und ihnen geeignete Hilfsmittel dort zur Verfügung zu stellen, wo das Auftreten solcher Gefahrenquellen nicht verhindert werden kann. Da derartige Hilfsmittel erfahrungsgemäß nur dann gewissenhaft angewendet werden, wenn sie den Arbeiter bei der Arbeit (zumal bei der Akkordarbeit) nicht hindern, muß hierauf besonders Rücksicht genommen werden; als Mundschützer sind z. B. (ausgenommen beim Befahren von in Betrieb befindlichen Kanälen, wobei es sich nur um sehr kurze Zeit handeln kann) Gasmasken durchaus ungeeignet; besser bewährt hat sich ein leichter Beutel aus dichter Leinwand, der über Mund und Nase gebunden und täglich gewaschen wird. Auch ist für Leute, die in gefährdeten Betrieben arbeiten, gute Mund- und Zahnpflege (sorgfältige Reinigung des Mundes und der Zähne vor jeder Mahlzeit und nach Beendigung der Arbeit; zum Ausspülen des Mundes eignet sich z. B. Glaubersalz in einer Menge, die zum Ausfällen von 175 mg Pb genügt), größte Sauberhaltung des Körpers durch tägliches Baden und Bereitstellung besonderer Arbeitskleidung unerlässlich (s. auch die gewerbepolizeilichen Vorschriften, Anhang VI, Besonders gefährlich ist es, wenn die Mahlzeiten mit ungewaschenen Händen eingenommen oder Tabakpfeifen gestopft werden, weshalb das Essen und Pfeiferauchen im Betrieb streng verboten sein muß. Durch regelmäßig in kurzen Abständen durchgeführte ärztliche Untersuchungen sind Arbeiter mit deutlichen Anzeichen von Bleikrankheit rechtzeitig festzustellen; solche müssen dann aus den gefährdeten Betrieben zeitweilig, liegt besonders starke Empfindlichkeit vor, vollständig entfernt und am besten mit Platzarbeiten beschäftigt werden. Dabei darf allerdings nicht des Guten durch übereifrige oder unerfahrene Ärzte zuviel geschehen; ein leichter Bleisaum ist noch durchaus ungefährlich; auch scheint — was von anderer Seite allerdings bestritten wird — mit der Zeit eine gewisse Gewöhnung des Körpers an Blei einzutreten; vielleicht ist es aber auch nur die Erfahrung, welche z. B. alte Treibofenarbeiter lehrt, die Gefahr instinktiv zu vermeiden.

¹⁾ Neuerdings ist es auch gelungen, den Pb-Gehalt des Blutes mikrochemisch bis auf einige tausendstel Milligramm im Liter festzustellen.

B. DIE NASSEN VERFAHREN.

I. Die Verarbeitung von Erzen und bleihaltigen Zwischen- und Abfallprodukten.

Die Anwendung nasser Verfahren bei der Gewinnung des Bleies ist verhältnismäßig neuen Ursprungs. Noch in der 1901 erschienenen 2. Auflage des Handbuches von Schnabel ist nichts davon erwähnt. Es liegt dies daran, daß die Verbindungen des Bleies in den sonst in der Naßmetallurgie angewandten Lösungsmitteln (in erster Linie verdünnte Schwefelsäure) nicht oder kaum löslich sind. Erst die Erkenntnis, daß $PbCl_2$ in konzentrierten Chloridlösungen unter Bildung von komplexen Doppelsalzen erhöhte Löslichkeit besitzt, hat zur Ausarbeitung einiger Verfahren geführt, welche jedoch auch heute noch nicht über das Versuchsstadium, allerdings in größtem Ausmaße, hinausgekommen sind.

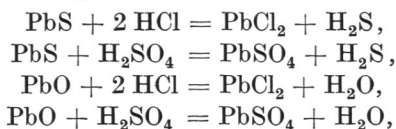
Wenn auch die trockenen Verarbeitungsmethoden prinzipiell auch bei armen Bleierzen vorzuziehen sind, so gibt es doch eine große Anzahl von Erzvorkommen komplexer Natur und Mittelprodukten von der Aufbereitung komplexer Erze, bei denen auf trockenem Wege nicht viel auszurichten ist; behandelt man sie als Zinkerze, d. h. überwiegt der Zinkgehalt, so ist ein erheblicher Bleigehalt bei der (Röstung und) Reduktion wegen der Neigung zum Sintern schädlich; überwiegt der Bleigehalt, behandelt man sie also als Bleierze, so geht der Zinkinhalt, wie wir gesehen haben, in die Schlacke und somit in den meisten Fällen verloren, erschwert und verteuert außerdem den Betrieb in unverhältnismäßig hohem Maße. Auch ein gleichzeitiger Kupfergehalt bewirkt unangenehme Komplikationen, da er die Erzeugung eines Bleisteines bedingt, dessen Verarbeitung mit hohen Kosten und Bleiverlusten verknüpft ist, und da die damit im Zusammenhang stehende Forderung einer nur teilweisen Abröstung der Erze in diametralem Gegensatz zu der bei Anwesenheit von Zink erforderlichen Totröstung steht.

Das Problem der Verarbeitung komplexer Blei-Zink- und Blei-Zink-Kupfererze, die außerdem fast stets silberhaltig sind, ist daher zugleich von 2 Seiten aus in Angriff genommen worden: Durch Verbesserung der Aufbereitungsverfahren und durch Ausarbeitung nasser Methoden, speziell zur Verarbeitung der bei der üblichen Aufbereitung fallenden sog. Mittelprodukte (engl. middlings); es gelingt nämlich verhältnismäßig leicht, durch Aufbereitung reiche Zink- und Bleikonzentrate zu erzielen, die ohne Schwierigkeit als Zink- und Bleierze verarbeitet werden können; doch ergeben sich dabei fast stets in der Mitte zwischen beiden liegende Produkte, welche im Zink- und Bleigehalt nur wenig differieren und für die trockene Verarbeitung unbrauchbar sind. Allerdings ist es neuerdings gelungen, das Aufbereitungsverfahren der selektiven Flotation so zu verbessern, daß in vielen Fällen die Bildung solcher Mittelprodukte vermieden bzw. deren weitere Aufspaltung in Zink- und Bleikonzentrate möglich wird, und es ist noch fraglich, ob die naßmetallurgischen Verfahren, welche also hauptsächlich die Verarbeitung solcher Mittelprodukte ins Auge fassen, mit jenem konkurrieren können.

Die nasse Verarbeitung solcher Erze und Aufbereitungsprodukte kann entweder ein Herauslösen der Zink- und Kupferkomponente oder ein solches des Bleibestandteiles zum Zweck haben; im ersteren Falle erhält man ein an Blei angereichertes Material, das auf trockenem Wege wie ein Bleierz verarbeitet werden kann¹⁾, im letzteren ein angereichertes Zinkerz²⁾. Beide Wege sind eingeschlagen worden, doch interessiert uns hier nur der zweite, während der erste im Kap. „Zink“ näher behandelt werden soll.

Die chemischen Grundlagen.

PbS und PbO (bzw. PbCO_3) werden durch Behandeln mit verd. HCl oder H_2SO_4 in PbCl_2 bzw. PbSO_4 verwandelt:



außerdem PbO durch konz. Chloridlösungen:



Ebenso wirkt FeCl_3 auf PbS:



Analog verhalten sich Ag_2S und Cu-Verbindungen (s. Bd. I, S. 332ff.), während ZnS nur durch konzentrierte Säuren in stärkerem Maße angegriffen wird.

PbCl_2 (s. auch Fig. 19 und 20, S. 45) ist in Wasser nur sehr wenig löslich; die Löslichkeit in 1000 Gew.-Tln. Wasser beträgt:

bei 0°	8,0 Gew.-Tle.
„ 20°	11,8 Gew.-Tle.
„ 86°	31,0 Gew.-Tle.

Durch Zusatz von Chlorionen, sei es in Form von HCl, sei es als verdünnte Chloridlösung, nimmt zunächst die Löslichkeit stark ab und sinkt z. B. bei 0° auf 1,2 Gew.-Tl. in 1000 Gew.-Tln. einer 10proz. HCl; auch andere Anionen, wie z. B. SO_4^{--} , besitzen eine, die Löslichkeit von PbCl_2 herabsetzende Wirkung. Bei weiterer Steigerung des Chloridzusatzes (bzw. bei Abnahme des Dissoziationsgrades des zugesetzten Chlorides) bilden sich komplexe Verbindungen, die eine wesentlich größere Wasserlöslichkeit besitzen als PbCl_2 ; beim Verdünnen der Lösung zerfallen sie wieder und PbCl_2 fällt seiner verminderten Löslichkeit entsprechend wieder aus. In einer 46proz. HCl-Lösung lösen sich bei 0° bereits 29,8 Gew.-Tle. PbCl_2 in 1000 Gew.-Tln. der Säure.

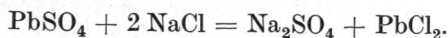
Die Steigerung der Löslichkeit mit zunehmendem Chloridgehalt ist bis zu einer n/1-Konzentration des Zusatzes unabhängig von dessen Kation; darüber hinaus ergeben sich Unterschiede, und zwar steigt die Löslichkeit bis zu einer 3,6 n-Konzentration in der Reihenfolge K, Ca, Na, Sr, Ba, darüber hinaus findet ein Platz-

¹⁾ Als untere Grenze des Pb-Gehaltes wird hierfür ein solcher von 12 % genannt.

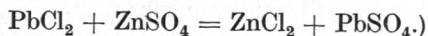
²⁾ Erschwert wird dessen Verarbeitung durch den oft hohen Fe-Gehalt, welcher bei der Abroöstung zur Bildung von Zinkferrit führt, das sowohl bei der trockenen, als auch besonders bei der nassen Weiterverarbeitung auf Zink große Schwierigkeiten verursachen kann.

wechsel von Na und Sr statt. Auch durch Erhöhung der Temperatur erreicht man starke Steigerung der Löslichkeit; diese beträgt (nach Parsons) z. B. in einer gesättigten NaCl-Lösung bei 30° 1 %, bei 90° 8 bis 10 % Pb. Durch Abkühlen einer gesättigten PbCl₂-Lösung kann also ein großer Teil davon zum Auskristallisieren gebracht werden. Da eine konz. CaCl₂-Lösung eine wesentlich höhere Normalität als eine konz. NaCl-Lösung besitzt, so vermag diese weniger Pb zu lösen als jene.

PbSO₄ ist in Wasser noch viel schwerer löslich als PbCl₂: 1 l Wasser löst davon bei 18° 34 mg, bei 30° 44 mg. Auch hier findet bei Zusatz von SO₄-Ionen eine weitere Verminderung der Löslichkeit statt, bei stärkerem Sulfatzusatz (ausgenommen K₂SO₄) infolge Bildung von komplexen Molekülen eine Steigerung, die jedoch von keiner praktischen Bedeutung ist. Mit HCl und Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle erfolgt Umsetzung zu PbCl₂, z. B.:



(Dagegen findet die Umsetzung mit ZnSO₄ in umgekehrter Richtung statt:



Auf diesem Umstand beruht die Möglichkeit, auch PbSO₄ in einer konzentrierten Salzlösung zu lösen.

Die Verfahren.

Sie bezwecken also ganz allgemein die Überführung des Pb in PbCl₂, welches anschließend in einer konz. Salzlösung (engl. brine), die im allgemeinen CaCl₂ oder NaCl enthält, gelöst wird. Die verschiedenen Vorschläge für die praktische Ausführung unterscheiden sich in erster Linie durch die Verschiedenheit in der Erzeugung von PbCl₂, sei es, daß das fein gemahlene Ausgangsmaterial direkt mit HCl oder FeCl₃ behandelt oder chlorierend geröstet wird, sei es, daß PbCl₂ indirekt auf dem Umwege über PbSO₄ (durch Behandeln mit H₂SO₄ oder sulfatisierendes Rösten erzeugt) entsteht.

Eine teilweise Ausfällung des Bleies erfolgt beim Abkühlen und Verdünnen der Lösung; das abgeschiedene Bleichlorid muß noch weiter auf Blei verarbeitet werden, möglichst unter Rückgewinnung des Chlors in wieder verwendbarer Form. Den Rest kann man durch ein elektronegativeres Metall, z. B. Fe, oder elektrolytisch als Metall niederschlagen. Auch Zn(OH)₂, Na₂CO₃, CaCO₃ und Na₂S kommen als Fällmittel in Betracht.

Die Fällung durch Eisen erfolgt, auch bei Verwendung von Eisenschwamm, in der Kälte sehr langsam, mit wirtschaftlicher Geschwindigkeit erst von ca. 60° ab, mit Eisenschrott von ca. 75° ab; es ist daher möglich, zunächst Cu in der Kälte für sich und anschließend Pb in der Hitze durch Eisenschrott oder -schwamm zu fällen. Durch Rühren wird die Ausfällung beschleunigt; doch ballt sich bei allzu intensiver Rührung der Bleischlamm an der Oberfläche des Eisenschwammes zusammen und schützt diesen vor weiterer Einwirkung. Der Niederschlag enthält bestenfalls 80% Pb.

Silber und Kupfer lösen sich im allgemeinen zugleich mit dem Blei (AgCl und CuCl sind in konz. Chloridlösungen ebenfalls löslich, CuCl₂ in Wasser). Zur vollständigen Lösung des Goldes ist Zusatz eines Chlorgas erzeugenden

Mittels oder von Chlorwasser oder Einleiten von Chlorgas erforderlich¹⁾. Ausfällung von Ag und Au kann bei Anwesenheit von Cu durch met. Kupfer, sonst, wie die von Cu, durch Bleischwamm erfolgen, will man nicht (s. oben) mit met. Eisen arbeiten.

Der Holt-Dern-Christensen-Prozeß (auch Knight-Christensen-Prozeß genannt) arbeitet mit vorhergehender chlorierender Röstung. Die fein gemahlene oxydische oder sulfidische Erze (75% auf 20 Maschen/par. Zoll) werden z. B. mit 3% Kohle als Brennstoff und 7% NaCl bei 400 bis 600° geröstet. Bei dieser Temperatur erfolgt Chlorierung von Pb, Cu, Ag und Au, nicht aber von Zn; die Chloride verflüchtigen sich zum Teil und müssen daher sorgfältig in einer elektrischen Gasreinigungsanlage aufgefangen und wieder der Laugung zugeführt werden (Näheres über chlorierende Röstung s. Bd. I, S. 359ff.).

Der angewendete Holt-Dern-Ofen²⁾ ist eine Art niedriger Röstschaufel (Querschnitt z. B. 2,50 × 2,50 m) mit einem Schüttelrost am Boden, durch den das fertige, lockere Röstgut in einen darunter befindlichen Behälter fällt. Fassungsvermögen bei den angegebenen Maßen 4 bis 4,5 t. Seitenwände aus Beton, an den durch die Hitze besonders beanspruchten Stellen durch Eisenplatten geschützt. Das Gut wird feucht auf eine entzündete Brennstoffschicht aufgegeben und durch zwei dicht unter dem Rost befindliche Düsen vorsichtig Luft eingeblasen (35 cm W.-S.). Es bildet sich in der heißesten Zone, in der die Umsetzungen vor sich gehen, ein zusammengebackener Kuchen, der nach Beendigung des Prozesses wieder zerfällt, so daß zum Schluß nur die oberste Schicht fest ist; wird nun der Rost geschüttelt, so fällt das fertige Röstgut hindurch und es bleibt nur dieser noch heiße Kuchen zurück, auf den nun sofort weiter chargiert werden kann. Die Temperatur der Abgase soll, um starke Verdampfung zu vermeiden, 35 bis 55° betragen.

Das Röstgut wird noch heiß durch Endlaugen von der Bleiausfällung in die Laugegefäße gespült, die zur beinahe vollständigen Sättigung noch erforderliche Menge an NaCl oder CaCl₂ hier zugesetzt. Um deren Menge niedrig zu halten und trotzdem gutes Bleiausbringen zu erzielen, achte man auf geringe Sulfatbildung im Röstgut. Den erforderlichen Säuregehalt erzielt man durch Einspritzen eines Teiles der Endlaugen in den Abgaskanal des Ofens. Die Laugung muß mehrmals hintereinander erfolgen; in die erste Lösung, die deshalb gesondert zu halten ist, geht die Hauptmenge des Cu, Au und Ag. Gesamtdauer der Laugung 5 Tage.

Ausfällung des Ag + Au durch met. Cu, des Cu aus der kalten Lösung durch Eisenschrott, des Pb nach Wiedererhitzen auf 85° durch entzinnte Weißblechabfälle oder Eisenschwamm. Ausbringen an Ag, Cu und Pb 80 bis 90%; der Niederschlag enthält verhältnismäßig wenig andere Verunreinigungen. Die Rückstände enthalten das gesamte Zn in unveränderter Form.

Will man die Verflüchtigung von PbCl₂ ganz vermeiden, so muß bei 400 bis 500° geröstet werden; dazu ist ein Krählofen zu verwenden.

Bei dem ähnlichen Verfahren der Amalgamated Zinc Co. (de Bavay's), Ltd. werden Schwefelerze unter Zusatz von ZnCl₂ (die Menge entspricht einem theoretischen Chlorüberschuß von 33%) bei Luftabschluß unter häufigem Krählen in einem Fortschaufler auf 400 bis 500° erhitzt. Es gelingt so, das gesamte Pb,

¹⁾ Doch genügt häufig Überführung von AuCl in lösliches AuCl₃ durch Zusatz eines Oxydationsmittels zum Lösungsmittel.

²⁾ Diese Darstellung ergänzt die in Bd. I, S. 364 gegebene; die Arbeitsweise ist bei Kupfererzen identisch.

Cu, Sn, Sb und As in Chloride, ZnCl_2 in ZnS überzuführen; Sn-, Sb- und As-Chlorid werden verflüchtigt und so entfernt. Nach Auswaschen des Röstgutes mit angesäuertem Wasser zur Entfernung von überschüssigem ZnCl_2 erfolgt Laugung mit heißer NaCl -Lösung, welche (zur Vermeidung einer Wiederausfällung von Ag durch ZnS) HCl , FeCl_3 oder CuCl_2 enthalten muß.

Nach dem Snyder-Christensen-Prozeß erfolgt Behandlung der sehr fein gemahlene rohen oxydischen oder sulfidischen Erze durch Rührlaugung mit einer heißen, schwach angesäuerten oder FeCl_3 -haltigen konz. NaCl - oder CaCl_2 -Lösung. Zur Entfernung des der Lösung von PbCl_2 entgegenwirkenden H_2S wird nach einem Vorschlag von Christensen gleichzeitig Luft eingeblasen. Aus der durch CaCO_3 neutralisierten Lösung fällt beim Abkühlen in einer besonders konstruierten Kühlkammer $\frac{1}{3}$ des PbCl_2 aus, während AgCl in Lösung bleibt und durch Bleischwamm ausgefällt werden kann. Die Endlauge wird darauf entweder durch met. Fe entbleit oder geht nach Erhitzen in einer Heizkammer und Ansäuern oder Einleiten von Chlor zur Regenerierung von FeCl_3 in die Laugung zurück. Das erforderliche Chlorgas kann durch Elektrolyse des ausgeschiedenen PbCl_2 im Schmelzfluß gewonnen werden. Der Rest des PbCl_2 wird mit Kalk und Feinkohle in einem Flammofen reduzierend verschmolzen; dabei entstehendes CaCl_2 dient zur Verbesserung der Lauge. Etwa in Lösung gegangenes Zink kann durch $\text{Ca}(\text{SH})_2$ (durch Einleiten von H_2S in CaCl_2 -Lösung erzeugt) ausgefällt werden. Menge des Lösungsmittels: $2\frac{1}{2}$ Tle. auf 1 Tl. Erz.

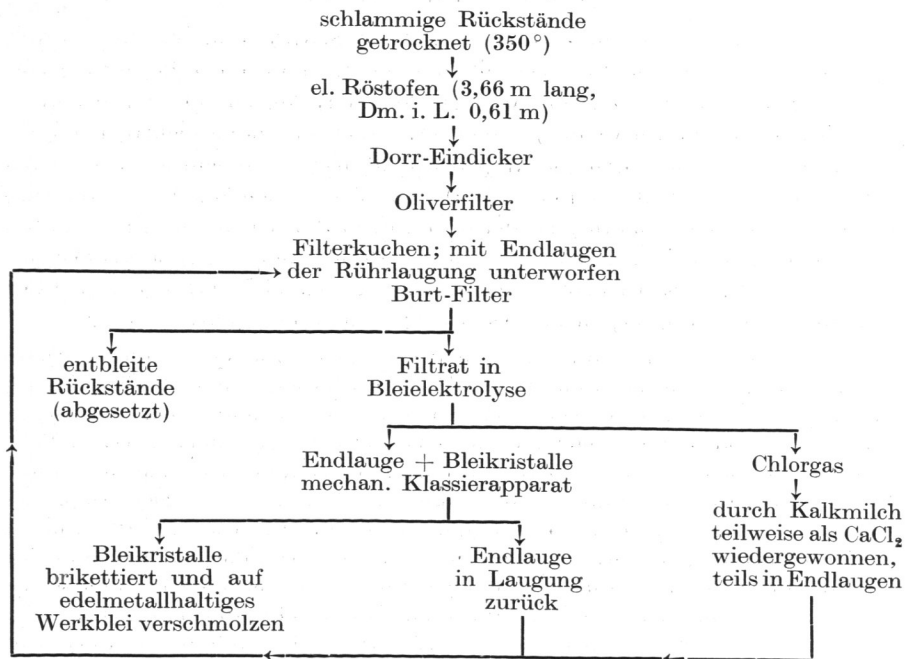
Das Tainton-Verfahren wurde zunächst auf die das Blei als Oxyd, Sulfat und Sulfid enthaltenden schlammigen Laugerückstände vom „high acid“-Verfahren (s. S. 428) angewandt. Diese werden getrocknet und bei 350° in einem elektrisch geheizten Drehtrommelofen sulfatisierend geröstet, ausgewaschen (zur Entfernung löslicher Sulfate), filtriert und in mechanischen Rührbottichen mit Endlaugen von der Bleielektrolyse behandelt. Diese enthalten Chloride des Na, Ca und Fe, daneben etwas freies Chlor, welches die Lösung von Ag anregt und Au löst, und unterchlorige Säure. Nach Filtrieren und Auswaschen in einem Bürt-Filter (s. S. 429) werden die Rückstände abgesetzt. Sie enthalten das gesamte As und Sb, weshalb das Verfahren auch zur Behandlung As- und Sb-haltiger Flugstäube angewandt werden kann. Ag und Cu werden aus der Lösung durch Bleischwamm (von der Bleielektrolyse) ausgefällt, Pb elektrolytisch (s. unten); hierbei im Anodenraum entwickeltes Chlorgas wird zum Teil gelöst; es unterstützt die lösende Wirkung der Endlaugen auf frisches Material, zum Teil findet es zur Erzeugung von CaCl_2 Verwendung (durch Einleiten in mit Kalkmilch besetzte Waschtürme). Ausbringen an Ag: 85 bis 95%, an Pb 95 bis 98%.

Erhebliche Schwierigkeiten verursacht die Materialfrage, da nur Gummi, Bakelit oder Beton mit den Cl-haltigen Bleilaugen in Berührung kommen darf.

Natürlich ist das Verfahren auch auf Roherze anwendbar; es bietet den Vorteil, daß lediglich NaCl (oder ein anderes Chlorid) und elektrischer Strom zu seiner Ausführung erforderlich sind, so daß es in erster Linie für Erze in Betracht kommt, die weder Kosten für Aufbereitung, noch für das Verschmelzen oder weiten Transport vertragen können.

Die Elektrolysiereinrichtung besitzt getrennten Anoden- und Kathodenraum, durch ein Diaphragma getrennt. Anoden: Graphit; Kathoden: eiserne, runde Scheiben von 56 cm Durchmesser, die mit 125 Umdrehungen je Minute rotieren. Die daran in lockerer Form abgeschiedenen Bleikristalle werden abgeschleudert, durch den Katholyten ständig abtransportiert, ausgewaschen, brikettiert und auf reiches Werkblei verschmolzen. Gelingt es, vor der Elektrolyse Cu und Edelmetalle abzuscheiden, so gewinnt man sofort verkaufsfähiges Weichblei.

Stammbaum für die Verarbeitung von Bleirückständen nach dem Tainton-Verfahren.



Das Hennes-Cuprum-Verfahren (Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“, Santiago de Chile; s. auch S. 290) bewirkt durch Röstung bleihaltiger Zinkerze unter Zusatz von etwas Salpeter (1 %) vollkommene Totröstung von PbS und ZnS; durch anschließende Behandlung mit konz. NaCl-Lösung, der evtl. ebenfalls etwas Salpeter zugesetzt wird, gelingt es, Pb und Ag restlos zu lösen, während Zn im Rückstand verbleibt.

Andere Vorschläge betreffen die Behandlung von oxydierend oder sulfatierend gerösteten Erzen mit Salzlauge. Eine wesentlich andere Grundlage besitzt das Verfahren von Nathanson (Konsortium für Naßmetallurgie-Hirschkonzern). Es beruht auf der Tatsache, daß beim Einleiten von Chlor in eine schwach erwärmte Suspension von PbS in einer MgCl₂- oder NaCl-Lösung unter Ausschluß von O₂ wasserlösliches PbCl₄ bzw. eine Doppelverbindung des Bleitetrachlorides mit HCl entsteht, die durch Einblasen von Luft wieder zerlegt wird; hierbei fällt Pb als PbCl₂ aus, während die anderen in Lösung gegangenen Metalle (auch Zn und Mo) in Lösung bleiben und so von Pb getrennt werden können. Bei Zusatz von HCl läßt sich nach diesem Verfahren auch PbO in Lösung bringen.

Das Verfahren ist für die Verarbeitung der Erze des Rammelsberges, die bis heute noch nicht in zufriedenstellender Weise gelungen ist, in Vorschlag gebracht worden, scheint aber, vielleicht wegen der unangenehmen Eigenschaften des Bleitetrachlorides, noch nicht im Großen ausgeführt zu werden.

II. Die Bleiraffination durch Elektrolyse.

(Von Dr. H. Wohlwill.)

In der Reihe der Potentialsprünge (s. Bd. I, S. 375) steht das Blei so weit entfernt von denjenigen Metallen, die in erster Linie in seiner Begleitung vorkommen, wie Cu, As, Sn, Sb, Ag, daß der Gedanke, zu seiner Raffination die Elektrolyse zu verwenden, naheliegt. Auch das hohe elektrochemische Äquivalent des Bleies (3,86 g je Amperestunde) bietet Aussicht auf wirtschaftlichen Erfolg der elektrolytischen Methode. Tatsächlich brachte schon 1878 Keith ein Verfahren heraus, das der technischen Raffination des Bleies dienen sollte und auch in einer kleineren Anlage in Rome, New York, praktische Anwendung fand. Als Elektrolyt verwandte Keith eine Lösung von 180 g Natriumacetat im Liter, in der 18 bis 22 g Bleisulfat gelöst waren.

Die Anlage in Rome bestand aus 30 Betongefäßen von kreisförmigem Querschnitt (1,80 m Durchmesser und 1 m tief). Als Kathoden dienten Messingzylinder, die, in Abständen von etwa 50 mm hängend, das ganze Bad ausfüllten. Dazwischen hingen 270 Anoden (150 × 600 mm) an einem rotierenden Rahmen. Dieser Rahmen trug zugleich die Schaber, mit denen laufend das in losen Kristallen sich niederschlagende Blei abgekratzt werden mußte. Es wurde mit 2000 Amp. und einer Stromdichte von 34 bis 35 Amp./qm gearbeitet. Etwa 3 sh.ts. Blei wurden in 24 Stunden ausgebracht. Es läßt sich leicht errechnen, daß die Ausbeute eine recht beschränkte war. Trotz mechanischer Entfernung der losen Kristalle waren Kurzschlüsse nicht zu vermeiden. Hinzu kam als Nachteil die geringe Leitfähigkeit des angewandten Elektrolyten, komplizierte und empfindliche Apparatur, verhältnismäßig hohe Bedienungskosten. Alle diese Nachteile, die bei einem wertvollen Metall wie Silber nicht ins Gewicht fallen, standen einem wirtschaftlichen Erfolg hemmend entgegen. So erklärt es sich, daß das Verfahren niemals in größerem Umfange Anwendung gefunden hat.

Ebensowenig praktischer Erfolg war anderen Erfindern beschieden, die, wie z. B. Tommasi (1896), gleichfalls in Acetatlösungen Blei zu raffinieren versuchten. Auch aus Nitratlösungen und sonstigen Lösungen von Bleisalzen anorganischer Säuren gewann man stets nur Blei in Form von losen Kristallen oder Schwamm. Die Ursache dieser Schwammbildung scheint nach den Untersuchungen von Glaser, ähnlich wie beim Zink, in der Gegenwart basischer Bleisalze zu liegen. Es gelang Glaser auch, bei Aufrechterhaltung eines gewissen sehr begrenzten Säuregehalts schwammfreie, ziemlich dichte Niederschläge zu erzielen. Das Wesentliche für die Praxis ist aber, daß die Niederschläge nicht nur dicht, sondern auch fest und hart sind, so daß sie sich ohne Verluste im Großbetrieb ausnehmen und umschmelzen lassen. Das beste Kennzeichen für die Brauchbarkeit des Kathodenmetalls ist sein spezifisches Gewicht, das möglichst demjenigen des gegossenen Bleis nahekommen muß (11,34). Ein Blei von dieser Dichte elektrolytisch herzustellen gelang zum ersten Male dem Amerikaner Betts.

Der erste Fortschritt, den Betts erzielte und der im Jahre 1901 zu dem ersten ihm in Amerika geschützten Verfahren führte, lag in der Anwendung eines Elektrolyten, bestehend aus kieselfluorwasserstoffsauerm Blei und überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Vorteil dieses Elektrolyten liegt

in der hohen Löslichkeit des Bleisalzes, in der hohen Leitfähigkeit bei entsprechendem Säuregehalt und der großen Beständigkeit der Lösungen, namentlich gegenüber Reduktionsmitteln. Betts arbeitete zunächst mit einem Elektrolyten, der im Liter 40 bis 200 g Pb und 120 bis 250 g H_2SiF_6 enthielt. Aus diesen Lösungen wurden mit Stromdichten von 75 bis 95 Amp./qm Niederschläge erzielt, die, durch Stahlwalzen gepreßt, scheinbar feste Platten ergaben, deren spez. Gewicht aber nur 10,28 betrug, also bei weitem nicht dasjenige des gegossenen Bleis erreichte. Wirklich dichtes und festes Blei herzustellen, gelang Betts durch Zusatz gewisser organischer Substanzen.

In erster Linie wirkt Gelatine in einer Menge von 1 Tl. auf 5000 Tle. Elektrolyt. Daneben wurden auch günstige Wirkungen erzielt bei Zusatz von Pyrogallol, Saligenin und Resorcin. Praktische Anwendung hat als das billigste Mittel wohl nur Gelatine gefunden. Späterhin ist allerdings ein sehr umfangreiches Material, namentlich in Amerika, zusammengetragen worden in bezug auf die Wirkung der verschiedensten Zusatzmittel, und zwar hat man mit solchen „addition agents“ nicht nur bei der Bleielektrolyse, sondern bei allen elektrolytischen Metallausscheidungen sehr bemerkenswerte Erfolge in bezug auf die Struktur und sonstige Beschaffenheit des Kathodenmetalls erzielt.

Die Wirkung besteht durchweg in einer wesentlichen Verkleinerung des Kristallkorns des abgeschiedenen Metalls. Indirekt äußert sich diese Wirkung darin, daß einmal gebildete Kristallansätze nicht zu langen Kristallgebilden auswachsen. Wirksam sind vor allem Kolloidstoffe, in abgeschwächtem Maße aber auch eine Reihe von anderen organischen Stoffen. Gemeinsam ist ihnen allen, daß sie unter der Einwirkung des Stroms mit dem Metall zur Kathode wandern, in der sich stets Beimengungen des Zusatzstoffes nachweisen lassen.

In keiner Weise aufgeklärt ist die Ursache der Unterschiedlichkeit in dem Grad der Wirksamkeit verschiedener Kolloide, die spezifische Wirkung einzelner Kolloide in Abhängigkeit von der Natur des Metalls und des Elektrolyten. Insbesondere die Amerikaner Mathers und Kern haben Hunderte von verschiedenen Zusatzstoffen in bezug auf ihre Wirkung auf die Abscheidungsform, besonders des Bleis und Zinns, untersucht und dabei für jedes Metall und jeden Elektrolyten einige wenige Stoffe als spezifisch wirksam festgestellt, ohne daß eine Erklärung für die besondere Wirkung im Einzelfall gegeben werden konnte.

Für den von Betts in erster Linie angewandten kieselflußsauren Elektrolyten bewährt sich, wie bereits erwähnt, in erster Linie Gelatine, während der gleiche Zusatz in anderen Elektrolyten, wie Acetat- oder Nitratlösungen, gar nicht oder jedenfalls für die praktische Anwendung nicht in ausreichendem Maße wirkt. Für den Erfolg des Betts'schen Verfahrens ist also außer dem Gelatinezusatz die Wahl des Elektrolyten durchaus wesentlich gewesen, wenn auch die Idee der Verwendung von Kieselflußsäure als Elektrolyt bereits von anderer Seite (Lencks D. R. P. 38193, 1886) und viel früher geäußert und durch Patente geschützt war. Die wesentlichen Vorzüge dieses

Elektrolyten sind bereits im vorausgegangenen gekennzeichnet. Die gleichen Vorzüge, d. h. starke Löslichkeit der Bleisalze, hohe Leitfähigkeit und große Beständigkeit, kommen noch einigen anderen Elektrolyten zu, auf deren Verwendbarkeit Betts zuerst aufmerksam machte. Vor allem läßt sich die Kieselflußsäure ohne weiteres durch die Borflußsäure ersetzen, deren leicht lösliches Bleisalz, in überschüssiger Borflußsäure gelöst, als Elektrolyt gleichfalls Anwendung findet. Gute Bleiniederschläge lassen sich nach Betts ebenfalls erzielen aus den gelösten Bleisalzen der Dithionsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, einiger organischer Schwefelsäuren der Fettsäurereihe, z. B. Äthylschwefelsäure, ferner Phenolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure. Doch haben alle diese Elektrolyten eine praktische Anwendung bisher nicht gefunden.

Über eine praktische Anwendung des sowohl in Amerika (Mathers, U. S. P. 931944, 1909) als auch in Deutschland (Siemens & Halske, D. R. P. 223668, 1910) geschützten Verfahrens der elektrolytischen Bleiraffination in Perchloratlösung ist gleichfalls nichts bekannt geworden.

In einem Elektrolyten, der 5 % Blei als Perchlorat und 2 bis 5 % freie Überchlorsäure enthält, hat Mathers bei einer Stromdichte von 200 bis 300 Amp./qm offenbar recht befriedigende Resultate erzielt. Als Zusatzstoffe untersuchte er eine große Zahl von Kolloiden. Als wirksamstes stellte er anfänglich Pepton in einer Menge von 0,3 bis 0,5 g je Liter fest. Später fand er, daß Nelkenöl noch wirksamer sei. Mathers dehnte seine Untersuchungen auch auf Acetatlösungen aus, mit denen er — allerdings nur bei geringen Stromdichten von 40 Amp./qm bei Zusatz von 4 % Ammoniumperchlorat — dichtes aber brüchiges Metall erzielte. Als Kolloidzusatz bewährte sich bei diesem Elektrolyten am besten der Rückstand von einem wässrigen Aloëextrakt, in Eisessig gelöst.

In der Praxis der elektrolytischen Bleiraffination haben wir es also nur mit einem kieselflußsauren oder borflußsauren Elektrolyten zu tun. Die theoretischen Grundlagen des Prozesses, wie er sich in diesen Elektrolyten abspielt, sind die gleichen, die schon im Kap. „Elektrolytische Kupferraffination“, Bd. I, S. 374, dargelegt wurden. Die nach ihrer Stellung in der Potentialreihe (Bd. I, S. 375) weniger edlen Metalle, Zn, Fe, Ni, die mit dem Blei in Lösung gehen würden, kommen nur selten und in geringfügigen Mengen als Begleiter des Bleis vor. Dies ist von großem Vorteil für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da eine Verunreinigung des Elektrolyten infolgedessen kaum eintritt. Die hauptsächlich im Werkblei vorkommenden Fremdmetalle, wie Sb, As, Ag, Au, Bi, Se, sind alle positiver, also edler als das Blei und bleiben daher praktisch ungelöst im Schlamm zurück. Nur das Zinn, das dem Blei sehr nahesteht, geht ziemlich vollständig mit dem Blei in Lösung und wird auch mit ihm abgeschieden. Auf Grund dieser Stellung der beiden Metalle zueinander gelingt es sogar, legierungsartige Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung, z. B. 50 % Sn und 50 % Pb, zu erzeugen. Für die Raffination von zinnhaltigem Werkblei kommt also das elektrolytische Verfahren nicht in Frage. Vor allen anderen Verfahren der Bleiraffination hat es dagegen einen unbedingten Vorzug, wenn es sich um wismuthaltiges Blei handelt.

Das Betts-Verfahren.

Normale Arbeitsbedingungen. Für ein Ausgangsmaterial normaler Zusammensetzung, also ein Werkblei mit in der Regel mindestens 95% Blei, haben sich folgende Arbeitsbedingungen als normal und zweckmäßig herausgestellt:

System. Obwohl theoretisch das Seriensystem in gleicher Weise wie bei der Kupferelektrolyse anwendbar wäre, arbeiten alle Anlagen, die die elektrolytische Bleiraffination betreiben, nach dem Multiplesystem.

Elektrolyt. Die größeren Anlagen arbeiten alle mit dem von Betts empfohlenen kieselflußsauren Elektrolyten, und zwar mit einem Gehalt von 60 bis 80 g Blei im Liter als Fluosilikat und 8 bis 10% freier Kieselflußsäure. Letztere wird in der Regel im eigenen Betrieb hergestellt. Man stellt zunächst Flußsäure her durch Destillation von Flußspat mit konz. Schwefelsäure (500 kg Flußspat + 500 bis 600 kg 66grad. Schwefelsäure) in gußeisernen Gefäßen. In Rührwerken oder durch einen einfachen Perkulationsprozeß wird sodann unter Kühlung mit Wasser in Bleigefäßen Kieselsäure mit Flußsäure behandelt. Durch Auflösen von Bleioxyd oder besser Bleikarbonat in Kieselflußsäure wird der Elektrolyt hergestellt. Auch hierbei ist jede Erwärmung tunlichst zu vermeiden, da sonst Zersetzung der Kieselflußsäure unter Ausscheidung von SiO_2 und PbF_2 eintritt.

Eine Verunreinigung des Elektrolyten während der Arbeit tritt, wie schon ausgeführt, kaum ein, so daß dessen Erneuerung aus diesem Grunde nicht in Frage kommt. Wohl aber treten gewisse unvermeidliche Verluste an Elektrolyt auf. Zum Teil liegen sie in einer unter der Einwirkung des Stroms eintretenden, nicht sehr erheblichen Zersetzung der Säure unter Ausscheidung von SiO_2 begründet. Außerdem aber sind mechanische Verluste durch Einschluß von Elektrolyt in den ausgenommenen Kathoden sowie im Anodenschlamm nicht vollkommen zu vermeiden. Der Anodenschlamm der Bleielektrolyse hat die Eigentümlichkeit, einen sehr dichten Überzug auf der Anode zu bilden, so daß am Schlusse der Arbeit die Anode meist noch wie unverändert aussieht, während sie tatsächlich nur noch aus einer dünnen Metallseele besteht, umgeben von einer dicken, aber weichen Schlammschicht, die sich mit dem Anodenrest ausnehmen und außerhalb des Bades leicht abkratzen läßt. Durch dieses Verhalten des Schlammes wird die Kathode vor mechanischer Verunreinigung durch Schlammbestandteile geschützt. Die dichte Schlammdecke schließt aber erhebliche Mengen von mit Blei angereicherter und an Säure verarmter Lösung ein. Der Schlamm muß infolgedessen sorgfältigst ausgewaschen werden, damit die Elektrolytverluste auf ein Minimum beschränkt bleiben.

Im praktischen Betrieb muß man jedoch immer mit einem Verluste von ca. 3 kg Kieselflußsäure je Tonne Blei rechnen.

In einzelnen, insbesondere kleineren Anlagen wird mit Borflußsäure statt mit Kieselflußsäure gearbeitet. Die mechanischen Verluste sind dabei natürlich die gleichen wie bei der Kieselflußsäure, jedoch unterliegt sie weniger leicht der Zersetzung.

Außer diesen Hauptbestandteilen müssen dem Elektrolyten stets gewisse Mengen Kolloidstoffe zugesetzt werden. Wie erwähnt, kommt hierfür in erster Linie Gelatine in Frage, und zwar genügt für die momentane Wirkung eine Menge von 0,2 g je Liter. Die Gelatine unterliegt jedoch einem Verbrauch; ein Teil scheidet sich mit dem kathodischen Niederschlag aus, ein Teil wird durch Zersetzung zerstört. Es muß also laufend Gelatine dem Bade zugesetzt werden. Der Verbrauch beträgt 200 bis 300 g/t Blei. Die Gelatine kann übrigens durch den billigeren Leim ersetzt werden, der nach der Angabe einzelner Autoren sogar besser wirken soll als die reine Gelatine.

Anoden und Kathoden. Die Anoden kommen in ähnlicher Form und ähnlichen Dimensionen wie bei der Kupferelektrolyse zur Anwendung, ihr Gewicht beträgt in der Regel 200 bis 250 kg. Aus denselben Gründen wie bei der Kupferelektrolyse, werden die Kathoden im Verlauf einer Lösungsperiode der Anode 2- oder auch 3mal gewechselt. Bei gleicher Anodenstärke wie bei der Kupferelektrolyse, also etwa 30 mm, geht jedoch der Auflösungsprozeß entsprechend dem höheren elektrochemischen Äquivalent (3,86 g je Amperestunde, statt 1,18 g für Kupfer) schneller vor sich, so daß bei einer Stromdichte von beispielsweise 160 Amp./qm eine Anode von 30 mm Stärke in etwa 10 Tagen bis auf 15% ihres Gewichts aufgezehrt sein würde. Die Perioden sind daher bei der technischen Bleielektrolyse entsprechend kürzer und betragen für die Anoden 9 bis 11 Tage, für die Kathoden 4 bis 6 Tage, bei stärkeren Anoden (bis zu 50 mm) entsprechend länger.

Als Unterlagen für das Kathodenblei dienen aus Elektrolytblei hergestellte Bleche in einer Stärke von etwa 1 mm. Diese Bleche werden hergestellt, indem man flüssiges Elektrolytblei mit Schöpfkellen in einen kippbaren Trog von einer Länge, die der gewünschten Breite des Bleches entspricht, gießt. Den noch flüssigen Inhalt dieses Trogs entleert man durch Kippen über eine um etwa 30° gegen die Horizontale geneigte Gußeisenplatte, auf der das Blei augenblicklich in Form eines zusammenhängenden Blechs von etwa 1 mm Stärke erstarrt.

Stromdichte und Kraftverbrauch. Bei dem erheblichen Abstand zwischen den Potentialen des Bleis und denjenigen seiner Begleitmetalle läßt das Verfahren vom technischen Standpunkt aus recht hohe Stromdichten zu. Die Wahl der Stromdichte ist also wesentlich bedingt durch wirtschaftliche Gesichtspunkte, d. h. durch die Rücksicht auf den Kraftverbrauch. Je nach Zusammensetzung des Rohbleis und nach den Kosten der Kraft liegen die in der Praxis angewandten Stromdichten zwischen 100 und 200 Amp./qm. Bei ca. 160 Amp./qm, einem Elektrodenabstand von ca. 60 mm und einem Elektrolyten von der angegebenen normalen Zusammensetzung beträgt die Badspannung etwa 0,4 V. Der Kraftverbrauch würde demgemäß bei einer Stromausbeute von 98% ca. 106 kWstd. gleichstromseitig je Tonne Blei betragen. Bei höherer bzw. geringerer Stromdichte erhöht bzw. ermäßigt sich der Kraftverbrauch entsprechend. Im übrigen entspricht die Arbeitsweise durchaus derjenigen bei den anderen, bereits beschriebenen Elektrolyseverfahren. Was beim Kupfer in bezug auf Überwachung des Betriebes, Spanningskontrolle, Kurzschlußbeseitigung usw. gesagt wurde, gilt in gleicher Weise

für die Bleielektrolyse. Bei sorgfältiger Überwachung lassen sich Stromausbeuten bis etwa 98% erzielen.

Eine gute Laugenzirkulation ist bei der Bleielektrolyse von besonderer Wichtigkeit, damit die durch die dichte Schlammdecke verursachten Konzentrationsverschiebungen an der Anode nach Möglichkeit ausgeglichen werden.

Schlammverarbeitung. Einer besonderen Betrachtung bedarf das Verhalten des Schlammes und seiner Verarbeitung. Die Anwendung der elektrolytischen Raffinationsmethode ist, rein technisch betrachtet, nicht annähernd in dem Maße, wie beispielsweise die Kupferelektrolyse, beschränkt auf bereits weitgehend vorraffiniertes Metall. Es lassen sich vielmehr recht komplexe Legierungen unter Erzielung eines durchaus guten Weichbleies elektrolysieren. Betts berichtet über Legierungen etwa folgender Zusammensetzung, aus denen durch Elektrolyse vollkommen reines Elektrolytblei gewonnen wurde:

	1.	2.
Pb	65,37 %	82,79 %
Bi	7,32 %	3,42 %
Sb	19,51 %	9,12 %
As	5,85 %	2,73 %
Ag	1,95 %	0,97 %
Cu	—	0,97 %

Bei der Legierung 1 mußte allerdings die Stromdichte auf ca. 45 Amp./qm ermäßigt werden. Wie Senn feststellte, lassen sich Cu-Pb-Legierungen in allen existenzfähigen Zusammensetzungen vollständig trennen. Bi-Legierungen mit Gehalten bis zu 26% werden bei Stromdichten von 50 bis 100 Amp./qm noch vollständig raffiniert, Sb-Legierungen bis zu 10% Sb gleichfalls. Größere Anlagen, die nach dem Betts-Verfahren arbeiten, existieren vor allem in Amerika, und zwar:

U. S. Smelting Lead Refinery Inc., East Chicago.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Trail B. C.

American Smelting & Refining Co., Omaha, Neb.

Ferner eine Anlage in Newcastle in England.

Von dem an erster Stelle genannten Werk werden von Liddell (Handbook of the Non Ferrous Metallurgy) folgende Angaben über Zusammensetzung von Anoden, Kathoden und Schlämmen aus einer Periode von 15 Monaten gemacht:

	Anoden	Kathoden	Schlämme
Pb	97,33 bis 97,83 %	99,97 bis 99,99 %	12,19 bis 21,6 %
Ag	3660 „ 5000 g/t	18 „ 6 g/t	8,25 „ 14,0 %
Au	60 „ 36 g/t	Sp.	0,098 „ 1,55 %
Bi	0,219 „ 0,370 %	0,0019 bis 0,0040 %	5,33 „ 20,34 %
Cu	0,039 „ 0,07 %	0,0019 „ 0,0027 %	1,03 „ 1,8 %
As	0,14 „ 0,68 %	0,0012 „ 0,0022 %	3,95 „ 15,65 %
Sb	0,76 „ 1,25 %	Sp. „ 0,0019 %	24,24 „ 33,0 %
Te	0,009 „ 0,029 %	—	0,44 „ 1,39 %
Fe	—	0,002 „ 0,004 %	—
Sn	—	0,0016 „ 0,0052 %	—

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß das elektrolytische Verfahren in seinem technischen Erfolge den rein hüttenmännischen Verfahren der Raffination vollkommen konkurrenzfähig gegenübersteht, vor denen es — wie gleichfalls aus diesen Zahlen hervorgeht — den nicht zu unterschätzenden Vorteil der vollständigen Wismutentfernung hat. Es geht aber weiter aus dieser Angabe hervor, daß der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens ganz wesentlich beeinflusst werden muß von der Art der Verarbeitung der Schlämme, aus denen, wenn das Verfahren mit den hüttenmännischen Raffinationsprozessen konkurrieren soll, außer dem Blei und Edelmetall jedenfalls ein erheblicher Teil des Kupfer- und Antimonwertes herausgebracht werden muß, wenn möglich natürlich auch das Wismut. Die Schwierigkeit dieses Problems neben den sicherlich relativ hohen Betriebs- und Anlagekosten, die das Verfahren nur dort existenzfähig machen, wo es sich um Anlagen größten Umfangs handelt, ist sicherlich in erster Linie verantwortlich für die Tatsache, daß von einer Verdrängung der trockenen Raffinationsverfahren durch die Elektrolyse keine Rede ist, daß seine Anwendung in der Praxis vielmehr auf die wenigen genannten großen Anlagen beschränkt geblieben ist. Daneben existieren allerdings vereinzelte kleinere Anlagen auch in Europa, in denen das Verfahren ausschließlich zur Entfernung und Gewinnung von Wismut benutzt wird. Eine solche Anlage besteht z. B. in Hamburg bei der Norddeutschen Affinerie. In dieser wird, ebenso wie übrigens auch in Omaha, das Bi-haltige Werkblei meist zunächst raffiniert, d. h. von Cu, As, Sn und Sb befreit, sei es im Raffinierofen oder auch nach dem Harris-Verfahren, meist auch entsilbert und sodann erst elektrolysiert. Die Verarbeitung der bei der Elektrolyse solchen Bi-haltigen Bleies entfallenden Schlämme, die beispielsweise 3 bis 5 % Blei und 85 bis 90 % Wismut enthalten, macht natürlich keine Schwierigkeiten. Es wird durch Schmelzen der gründlich gewaschenen Schlämme ein Wismutmetall gewonnen, das direkt der weiteren Raffination durch Elektrolyse zugänglich ist.

Für die Verarbeitung der komplexen Anodenschlämme, wie sie bei der Raffination des gewöhnlichen Werkbleis entfallen, sind eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden. Die große Zahl der Vorschläge spricht dafür, daß kein Verfahren so ganz befriedigend arbeitet. In Trail ist nach Angaben von Liddell¹⁾ nach einem Verfahren gearbeitet worden, das in großen Zügen wie folgt verläuft. Der getrocknete Schlamm wird bei mäßiger Temperatur in basisch gefütterten Flammöfen verschmolzen, wobei zunächst ein Teil des Pb, Sb und As, in einer zweiten Schmelzung der Rest dieser Metalle verschlackt wird. In einem zweiten Flammofen werden sodann Cu und Bi verschlackt, so daß ein güldisch Silber zurückbleibt. Die Pb-Schlacken werden im Schachtofen auf Hartblei verarbeitet, die Bi-haltigen Cu-Schlacken auf Kupfer (s. auch S. 20).

Aussichtsreicher erscheinen nasse Verfahren, die verschiedentlich vorgeschlagen werden. Nach Angaben von McNab, Trail, die von Liddell¹⁾ wiedergegeben werden, sollen die Schlämme mit NaOH neutralisiert, mit

¹⁾ a. a. O.

$\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ 80% des Antimons extrahiert werden; die Lösung wird mit unlöslichen Bleianoden und Eisenkathoden elektrolysiert, aus dem Restschlamm wird mit Schwefelsäure das Kupfer und ein Teil des Silbers gelöst, letzteres mit Kupfer ausgefällt.

Verschiedene Vorschläge laufen darauf hinaus, daß man entweder mit Schwefelsäure röstet und mit Wasser laugt oder mit Ferrisulfat laugt und auf diese Weise den Hauptteil des Kupfers in Lösung bringt, aus dem Rückstand das Antimon mit Flußsäure auslaugt. Aus diesen Lösungen läßt sich das Antimon, wie von Betts nachgewiesen, elektrolytisch gewinnen.

Über diese Andeutungen hinaus kann an dieser Stelle über die Verarbeitung der Schlämme nichts gesagt werden, da die Angaben der Literatur sich meist auf aufgegebene Verfahren beziehen und nähere Angaben über die zur Zeit angewandten Verfahren nicht vorliegen.

Es erübrigt nur noch ein kurzer Hinweis auf die Anlagen. In ihrem Prinzip ähneln sie, wie bereits erwähnt, durchaus den Anlagen einer elektrolytischen Kupferraffinerie. Unterschieden sind sie von dieser hauptsächlich nur durch das Material der Bäder, da natürlich ein Elektrolyt mit einem leichtlöslichen Bleisalz nicht in verbleiten Apparaturen behandelt werden kann. Man verwendet daher Holzbäder, die mit einer ca. 6 mm starken Schicht einer Asphaltnischung überzogen sind, oder auch Betonbäder mit Asphaltüberzug. Laugenleitungen und Armaturen werden aus Hartgummi hergestellt. In Hamburg verwendet man mit gutem Erfolg mit Hartgummi verkleidete Eisenbäder, deren Lebensdauer voraussichtlich eine sehr erhebliche sein wird.

6. Literatur über Bleigewinnung.

Allgemeines.

- Bahlsen-Hoffmann in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II. — Berlin und Wien 1928, Urban & Schwarzenberg.
 Hofman, Metallurgy of Lead. — New York 1918, McGraw-Hill Book Co.
 Collins, The Metallurgy of Lead. — London 1910, Griffin & Co.
 Ingalls, Lead Smelting and Refining. — New York 1906, The Engineering & Mining Journal.

Bleielektrolyse.

- Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse, deutsch von Engelhardt. — Halle a. S. 1911, W. Knapp.
 Billiter, Technische Elektrochemie. — Halle a. S. 1923, W. Knapp.

Verarbeitung von Bleiaschen usw.

- R. Thews, Moderne Verhüttung von Altmetallen und Rückständen. — Berlin, Dr. Joachim Stern Verlag.