

## 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

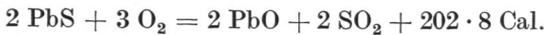
Vorhandensein von Kupfer ist eine zu dessen Bindung gerade ausreichende Schwefelmenge im Röstgut zu belassen, eine unnötig starke Steinbildung aber zu vermeiden. Noch besser ist es, schon vor der Röstung Blende und Kupferminerale weitestgehend durch Aufbereitung abzuscheiden.

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, O<sub>2</sub> (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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\text{PbO}$ , um so weniger  $\text{PbSO}_4$  entsteht, je höher die Temperatur ist (als am günstigsten wurde eine solche von mindestens  $800^\circ$  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.  $\text{PbS}$  schmilzt bei  $1120$  bis  $1130^\circ$ ; mit  $\text{FeS}$  bildet es ein bei  $863^\circ$ , mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  ein bei  $540^\circ$  schmelzendes Eutektikum und mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gar ein solches, das bei  $426^\circ$  schmilzt; bei einem hohen Gehalt an solchen Verunreinigungen ist daher schon aus diesem Grunde Vorsicht geboten. Viel gefährlicher sind jedoch  $\text{PbO}$  und seine Verbindungen, vor allem mit  $\text{SiO}_2$ , deren Eutektika bei  $670$  und  $717^\circ$  schmelzen. Bei nennenswertem  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{PbSO}_4$  und basischen Sulfaten nur auf dem Umwege über bereits gebildetes  $\text{PbO}$  erfolgt, sei es, daß dieses selbst oder andere vorhandene Metalloxyde als Kontaktsubstanz für die Weiteroxydation des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  dienen, so ist, will man Entstehung von  $\text{PbSO}_4$  nach Möglichkeit vermeiden, für raschen Abtransport der Röstgase Sorge zu tragen, sowie dafür, daß deren  $\text{SO}_2$ -Konzentration gering bleibt. Da der S-Gehalt der Bleierze meist niedrig ist, so kann man, zumal wenn die Möglichkeit besteht, die Röstgase mit anderen,  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$ -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 Metall<sup>1)</sup> derart bedeutend, daß man in vielen Fällen lieber eine ungenügende Abröstung bzw. Erzeugung eines sulfathaltigen, feinen Röstgutes, das für die Verarbeitung im Schachtofen noch brikkettiert 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 durchlöcherten 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 usf., 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;

<sup>1)</sup> 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  $\text{SO}_3$ , 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  $\text{SO}_2$  und schließliche Steigerung der Temperatur bis zur Zersetzung der Sulfate durch  $\text{SiO}_2$ , 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 Methoden<sup>1</sup>).

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 aufgegebenen 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 spielt<sup>2</sup>). 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  $\text{SO}_3$  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-

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

<sup>2</sup>) 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.

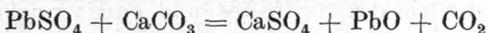
mäßig durchdringt. Es darf daher keine zu dichte Beschaffenheit besitzen, feines und daher dem Siebrost zu dicht aufliegendes Erz muß mit einem Auflockerungsmittel möglichst gleichmäßig vermischt werden, als welches sich (vom rein mechanischen Standpunkt aus) am besten granuliert Schlacke, daneben auch 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.

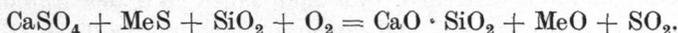
2. Andererseits muß zur Erzielung weitgehender Abröstung ein festes Agglomerat erzeugt werden (s. Bd. I, S. 206); diese Forderung mag bei der Bleierzröstung auch noch deshalb von besonderer Bedeutung sein, als die Zerlegung von  $\text{PbSO}_4$  durch  $\text{SiO}_2$  unter Bildung von leicht schmelzbarem Bleisilikat eine Rolle spielt. Im Falle eines Kalkzusatzes ist es auch wichtig, daß dieser nicht als  $\text{CaSO}_4$ , sondern als Silikat die Röstung verläßt, damit nicht beim Lagern an der Luft Zerspaltung 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 PbSO<sub>4</sub>-Bildung nach der Gleichung



sowie durch das Freiwerden von dem die Röstung stark fördernden SO<sub>3</sub> bei der Zerlegung von CaSO<sub>4</sub> durch SiO<sub>2</sub> 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 Leichtschmelzigkeit 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 SO<sub>3</sub> nur günstig wirkt<sup>1)</sup>. 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-

<sup>1)</sup>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 Totrösten.

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 PbSO<sub>4</sub> 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: 1,8881 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 <sup>1)</sup>		Godfrey-Ofen
	I.	II.	
Herddurchmesser m . . . . .	6,00	8,00	7,93
Herdfäche 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 Herdf. 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-

<sup>1)</sup> 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

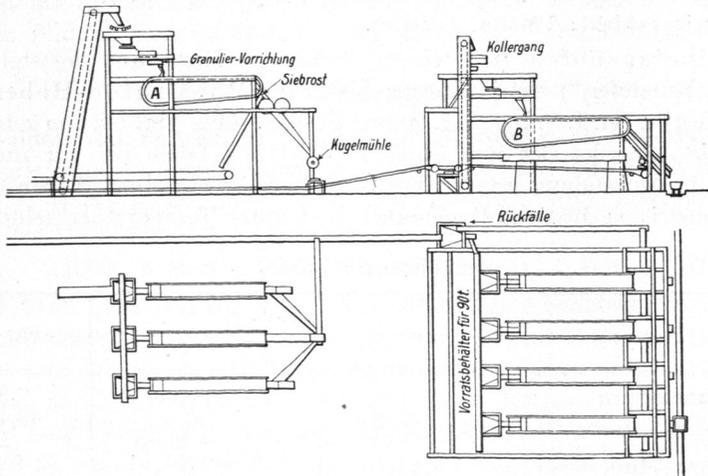


Fig. 21. Schema einer Doppelröstanlage auf Dwight-Lloyd-Apparaten. — Nach Riddell. Es bedeutet A: DL-Apparat zum Vorrösten. B: DL-Apparat zum Fertigrösten.

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 Fertigröstung 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 Verkitzung 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-



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 Sinter-töpfe 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-

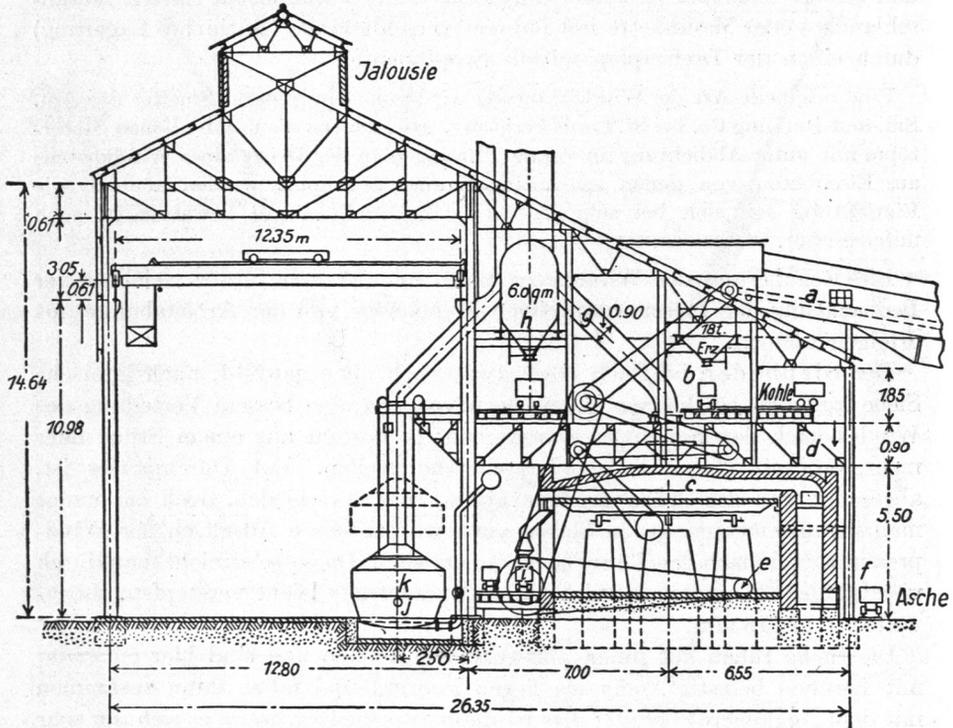


Fig. 24. HH-Sinteranlage mit Godfrey-Vorröstofen und transportablem Sinterpotf. — Nach Hofman, Met. of Lead. — Erz und Kohle werden durch das 40 cm breite Transportband *a* angeliefert und in Behälter (*b*: Erzbehälter) entleert; von da gehen sie mittels Transportwagens in den Godfrey-Ofen *c* bzw. in die Kohlenrutsche *d*. *e*: Haupttransmissionswelle; *f*: Aschenwagen. Die vorge-röstete Gut wird in Wagen *i* entleert, der es nach dem Sinterpotf *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 Kipplatz geschafft. — Maße in m.

gutes vom Vorröstofen und füllt darauf sofort den ganzen Converter 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  $\text{SO}_2$ -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.

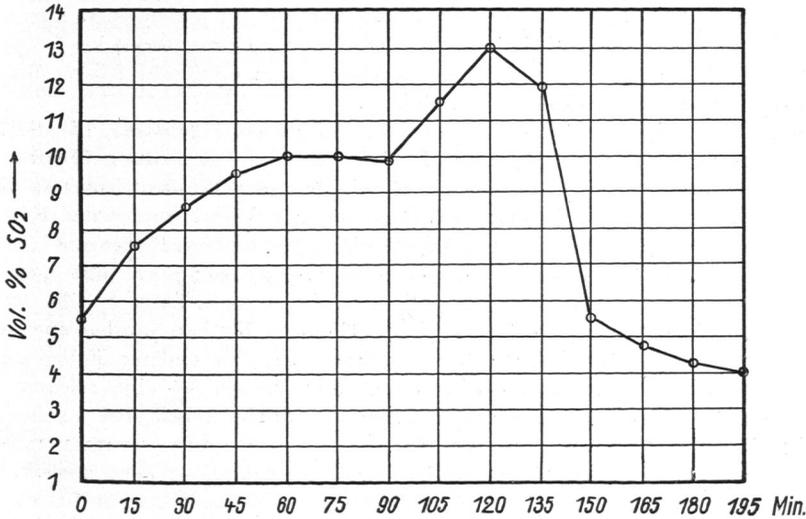


Fig. 25. SO<sub>2</sub>-Gehalte der Röstgase während des Verblasens eines 1,5 t-Sintertopfes. — Nach W. Heyer.

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% H<sub>2</sub>O).

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 erkaltet 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  $\text{SO}_2$ -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  $\text{PbO}$ -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 entschweifelt 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  $\text{PbS}$ , 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  $\text{CaS}$ -Bildung im Schachtofen und, durch Aufnahme von Hydratwasser, zum raschen Zerfall des Agglomerates beim Lagern führt. Massiv geschmolzene Stellen mit  $\text{PbS}$ -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  $\text{SO}_2$  und giftiges  $\text{PbO}$  bzw.  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{SO}_2$ -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 Vorlaufes<sup>1)</sup>, die des Flugstaubes mit 3 bis 6% angegeben.

#### Vergleichende Zusammenstellung über die Leistung einer amerikanischen Anlage mit

	a) Sinter- töpfen	b) Dwight-Lloyd- Apparaten <sup>2)</sup>
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 Tischapparates<sup>3)</sup> modernster Ausführung (vgl. auch Fig. 103, S. 319).

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung 1 auf S. 55.

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

<sup>3)</sup> Nach v. Schlippenbach.

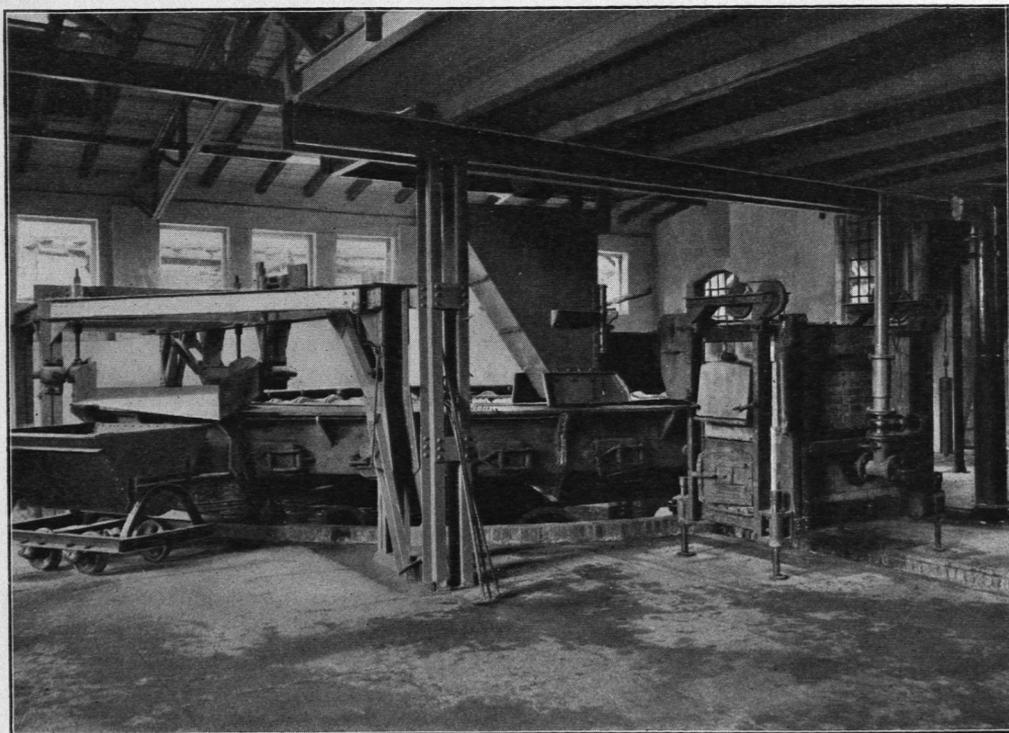


Fig. 26. Dwight-Lloyd-v. Schlippenbach-Apparat (Erb.: Lurgi, Ges. f. Chemie u. Hüttenwesen, Frankfurt a. M.). — Die Abbildung läßt rechts den Zündofen für Koks, in der Mitte den Aufgabetrichter und links den Austragspflug erkennen.

#### Leistungen von Tischmaschinen<sup>1)</sup>.

	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

<sup>1)</sup> 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 Erzsorten 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,5	1,0	8,0%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	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% SiO<sub>2</sub>, 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 Fertigeröstung gemischt und auf 7% S abgeröstet. Fertigeröstung 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 HHL.-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 Schachtofen<sup>1)</sup>. 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.

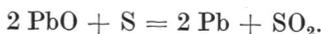
### Verhalten der einzelnen Bestandteile des Röstgutes im Schachtofen.

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<sub>2</sub> gebunden als Silikat oder frei, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> neben C nicht mehr existenzfähig ist (1000° und darüber), rasch zunehmende Mengen an CO<sub>2</sub>.

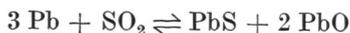
**PbO.** Wird durch CO bereits von 160 bis 185° ab, also in verhältnismäßig hohen Schichten, zu met. Blei reduziert, und zwar um so stärker, je feiner verteilt es ist bzw. je größer seine Berührungsfläche mit den Ofengasen ist

<sup>1)</sup> 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  $\text{SO}_3$  Sulfatbildung erfolgen, indessen ist die Wahrscheinlichkeit gering, da  $\text{SO}_3$  vorher wohl quantitativ durch Reduktion und Dissoziation in  $\text{SO}_2$  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.

**PbSO<sub>4</sub>.** 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<sub>2</sub>; mit PbS bildet es zwar von derselben Temperatur ab Pb und SO<sub>2</sub>, 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 PbSO<sub>4</sub> in heißere Ofenregionen gelangt, findet von 720° ab Zerlegung durch SiO<sub>2</sub> statt unter Freiwerden von SO<sub>3</sub>, das entweder in kälteren Schichten wieder Sulfate bildet oder reduziert bzw. dissoziiert als SO<sub>2</sub> zu Sulfidbildung führt. Ferner besteht die Möglichkeit der Reaktion mit CaO (das jedoch erst bei ca. 910° durch Dissoziation von CaCO<sub>3</sub> entsteht) unter Bildung von CaSO<sub>4</sub> und PbO; und schließlich erfolgt bei ca. 1000° Dissoziation zu PbO und SO<sub>3</sub>.

**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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird zu FeO reduziert:



weitere in Betracht kommende Reaktionen sind die mit PbSO<sub>4</sub> 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  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 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  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in dieser Reihenfolge in steigendem Maße), da  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  das ZnO aus seinem Silikat zu verdrängen vermögen, umgekehrt ZnO das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 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  $\text{CO}_2$  wieder oxydiert, durch PbS und  $\text{SO}_2$  geschwefelt, so daß, will man nicht mit heller Gicht arbeiten, starke zinkische Ansätze („Ofengalmei“) entstehen, die zu vorzeitigem Ausblasen des Ofens zwingen können.

**$\text{ZnSO}_4$ .** Wird in der Hauptsache zu ZnS reduziert, soweit nicht Dissoziation oder Zerlegung durch  $\text{CaO}$  oder  $\text{SiO}_2$  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  $\text{As}_2\text{S}_3$  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.  $\text{As}_2\text{O}_3$  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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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,  $\text{PbMoO}_4$ , daneben auch als Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , vorliegend) geht fast restlos in die Schlacke. Will man es vorher vom Pb trennen, so kann dies durch dessen chlorierende Verflüchtigung (bei mindestens  $850^\circ$ ) oder durch Lösen in einer sauren konz.  $\text{CaCl}_2$ -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  $\text{FeO}$ , nicht aber bis zum Metall erfolgen; letzteres kann eintreten bei zu geringem  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{CaO}$ -Gehalt der Beschickung, da dieses  $\text{FeO}$  aus der Verbindung mit  $\text{SiO}_2$  zu verdrängen vermag. Manchmal wirken mehrere dieser Gründe zusammen; so ist man bei hohem  $\text{CaO}$ -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.

$\text{FeO}$  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  $\text{ZnO}$ -Gehalt erstes Erfordernis.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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.

$\text{CaSO}_4$  wird von ca.  $500^\circ$  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  $\text{CaSO}_4$  liegt bei  $1375^\circ$  (Beginn bei  $800^\circ$ ); mit  $\text{SiO}_2$  findet Verschlackung statt unter Freiwerden von  $\text{SO}_3$  bzw. (in reduzierender Atmosphäre)  $\text{SO}_2$ .

$\text{CaCO}_3$  dissoziiert bei  $905$  bis  $910^\circ$  zu CaO und  $\text{CO}_2$ , das in Berührung mit glühendem C zu CO reduziert wird. Beide Reaktionen erhöhen den Koksverbrauch.

CaO vereinigt sich schon von  $740^\circ$  ab mit  $\text{SiO}_2$ , doch ist die Reaktion erst bei  $1100^\circ$  von praktischer Bedeutung; dabei entsteht wahrscheinlich in der Hauptsache das Bisilikat,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>. 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schon von  $600^\circ$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO und ZnO unverhältnismäßig viel niedriger sein muß als in einer normalen Schlacke.

**Aluminium.** Es tritt nur in der Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$  (und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Doppelsilikate entstehen. Da die Silikate, wie es den Anschein hat, ein gewisses Lösungsvermögen für

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

$\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{MgO}$  in größerer Menge vorliegt oder  $\text{ZnO}$  verdrängt wurde<sup>1)</sup>. Jedenfalls kann man im allgemeinen bei Berechnung der Silizierungsstufe einer Schlacke die Tonerde unberücksichtigt lassen.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  soll außerdem das Lösungsvermögen der Schlacke für  $\text{CaS}$  erhöhen, das für  $\text{MgS}$  herabsetzen.

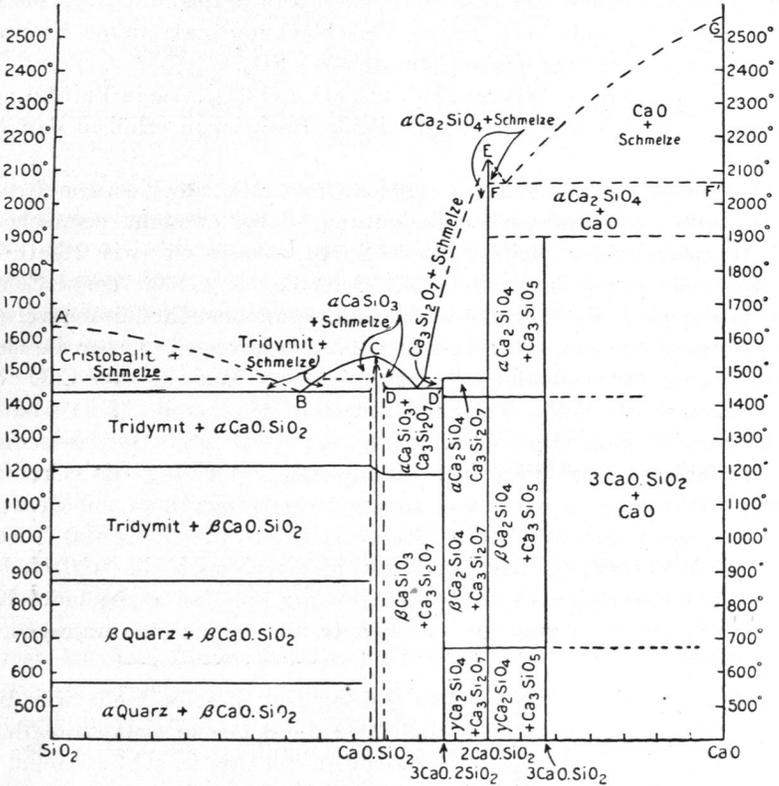


Fig. 27. Zustandsschaubild des Systems  $\text{CaO-SiO}_2$ . —  
Nach Shepherd & Rankin, Z. anorgan. Chem. Bd. 92 (1915).

**Kieselsäure,  $\text{SiO}_2$ .** 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

<sup>1)</sup> Offenbar beeinträchtigt dieses die Aufnahmefähigkeit der Schlacke für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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.

$\text{SiO}_2$  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  $\text{MnO}$  meist eine sehr untergeordnete Rolle; für diese Base gilt fast wörtlich das über  $\text{FeO}$  Gesagte, die  $\text{MnO}$ -Silikate sind noch dünnflüssiger als die des  $\text{FeO}$ , doch liefern sie mit  $\text{CaO}$ — $\text{FeO}$ -Silikaten Eutektika mit höherem Schmelzpunkt als diese. **Mangan** besitzt nicht nur eine größere Neigung zur Sulfidbildung als  $\text{Fe}$ , sondern übertrifft in dieser Beziehung auch  $\text{Cu}$  und geht daher in erster Linie in den Stein.

Auch der **Baryt**,  $\text{BaSO}_4$ , 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  $\text{BaS}$  reduziert und durch  $\text{SiO}_2$  unter Silikatbildung zerlegt wird.  $\text{BaS}$  geht nicht nur in den Stein, sondern ist, wie die übrigen Leichtmetallsulfide, auch in der Schlacke löslich; von dieser wird anscheinend auch unverändertes  $\text{BaSO}_4$  aufgenommen, wie natürlich auch  $\text{BaO}$ ; 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-

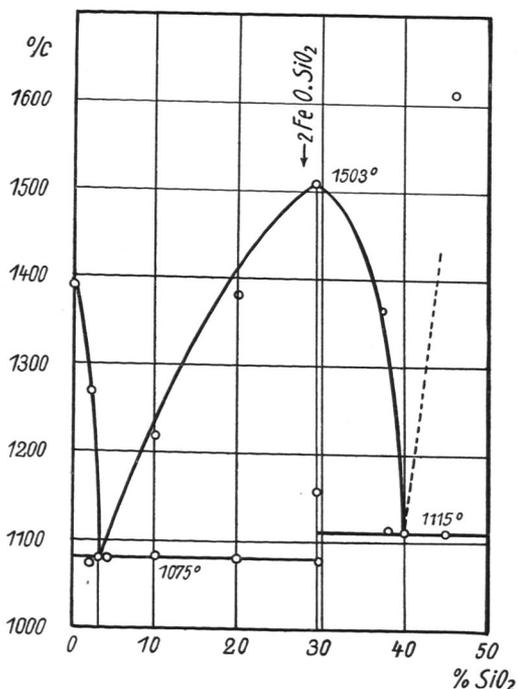


Fig. 28. Zustandsschaubild des Systems  $\text{FeO}$ - $\text{SiO}_2$ . — Nach v. Keil & Dammann.

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 CO<sub>2</sub> findet, ebenfalls infolge der niedrigen Reduktionstemperatur des PbO, nicht statt, wohl aber eine Schwefelung durch SO<sub>2</sub>. 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 gepolt (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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$ -, 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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.  $863^\circ$ .

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

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

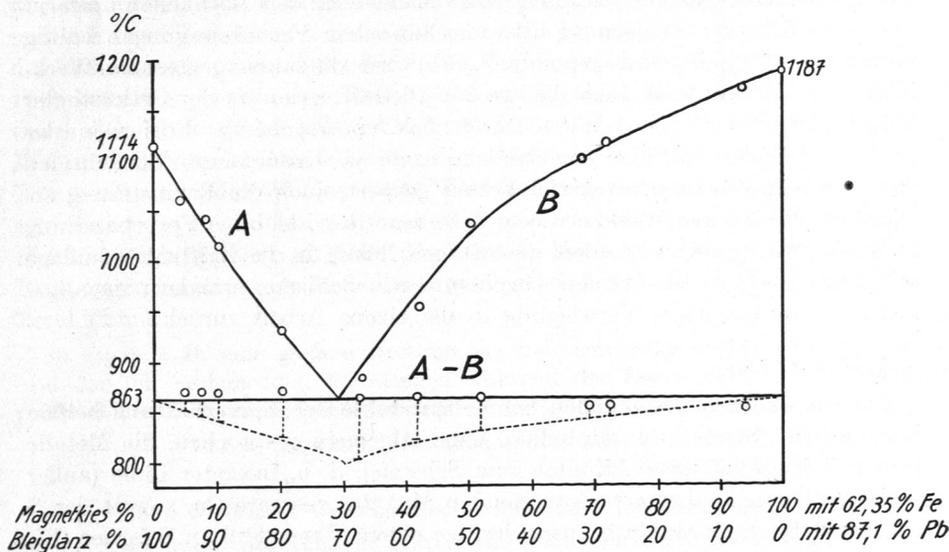


Fig. 29. Zustandsschaubild des Systems PbS-FeS. — Nach Friedrich.  
A: primäre PbS-Ausscheidung; B: primäre FeS-Ausscheidung; A—B: Eutektikum.

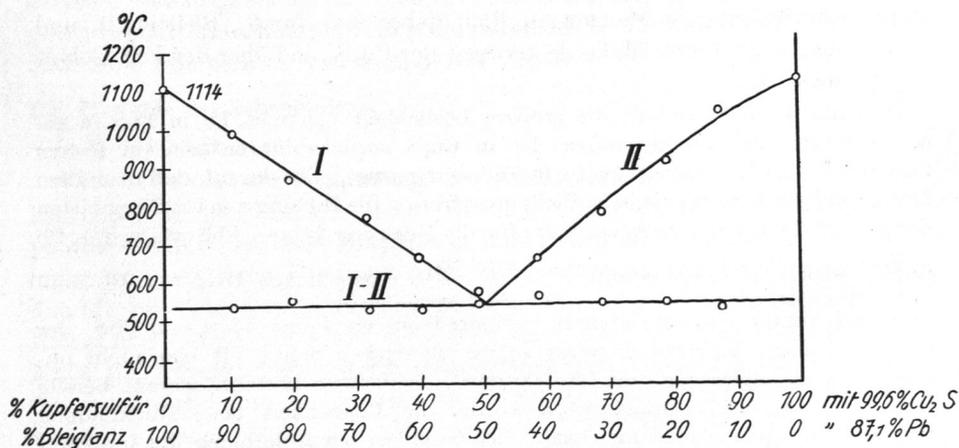


Fig. 30. Zustandsschaubild des Systems PbS-Cu<sub>2</sub>S. — Nach Friedrich.  
I: primäre Ausscheidung von PbS; II: primäre Ausscheidung von Cu<sub>2</sub>S;  
I—II: Eutektikum.

Ag<sub>2</sub>S-PbS (Fig. 32): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen, Mischungslücke im festen Zustande zwischen 6 und 97% PbS. Eutektikum mit 23% PbS, Schmelzp. 630°.

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-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.  $577^\circ$ ), Eutektikum mit 17% PbS (Schmelzpt.  $426^\circ$ ).

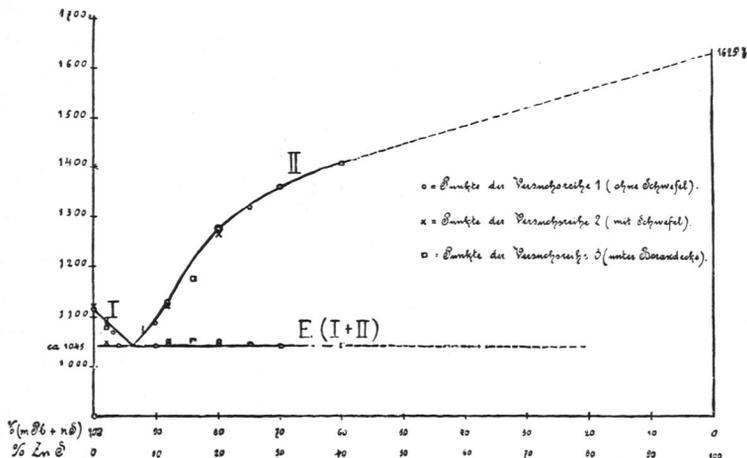


Fig. 31. Zustandsschaubild des Systems PbS-ZnS. — Nach Friedrich.  
 I: primäre Ausscheidung von PbS; II: primäre Ausscheidung von ZnS;  
 E (I u. II): Eutektikum. (Aus Metallurgie, Bd. V.)

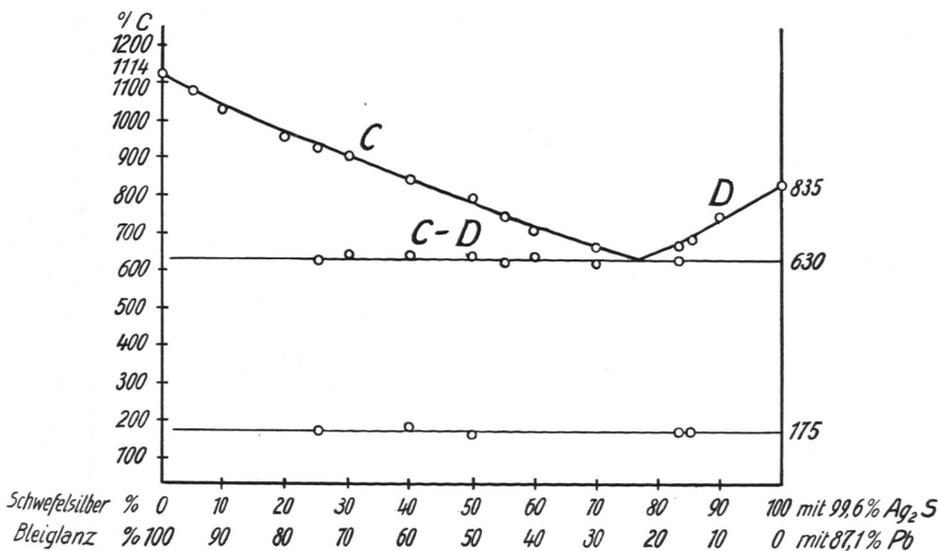


Fig. 32. Zustandsschaubild des Systems PbS-Ag<sub>2</sub>S. — Nach Friedrich.  
 C: primäre Ausscheidung von PbS; D: primäre Ausscheidung von Ag<sub>2</sub>S;  
 C-D: Eutektikum.

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  $570^\circ$ ) und eines Eutektikums beider mit 80% PbS (Schmelzpt.  $482$  bis  $495^\circ$ ) festgestellt wurde.

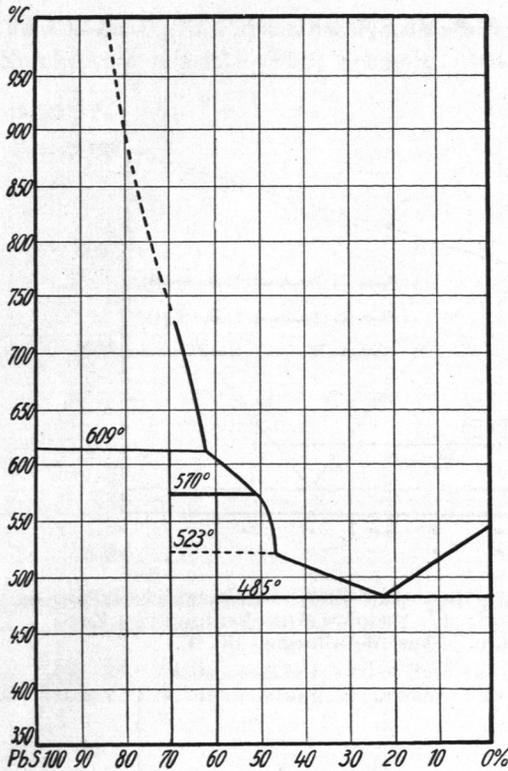


Fig. 33. Zustandsschaubild des Systems S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. — Nach Jäger & van Klooster.

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-Cu<sub>2</sub>S 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 Cu<sub>2</sub>S stark herabgesetzt, desgleichen durch met. Fe, wenn auch in geringerem Maße.

Ag-Pb-S: In dem bisher allein untersuchten Bereich Ag-Pb-PbS-Ag<sub>2</sub>S 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, PbSnS<sub>2</sub> (?) mit demselben Schmelzpunkt wie SnS (880°).

Na<sub>2</sub>S - PbS: Bildung eines Doppelsulfides mit Schmelzpt. 650°; zersetzt sich mit Wasser zu einer kolloidalen Lösung.

Cu-Pb-S (Fig. 35): Im flüssigen Zustande 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 Zustande Mischungslücke, die sich von Fe im Bogen nach

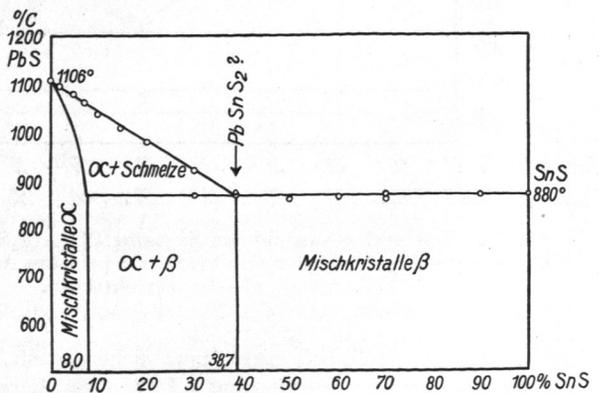


Fig. 34. Zustandsschaubild des Systems PbS-SnS. — Nach Heike.

eine Ag-reiche Metallschmelze neben einer PbS-reichen Sulfidschmelze. Im festen Zustande sind Ag,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und PbS bzw. Ag, Pb und PbS nebeneinander beständig.

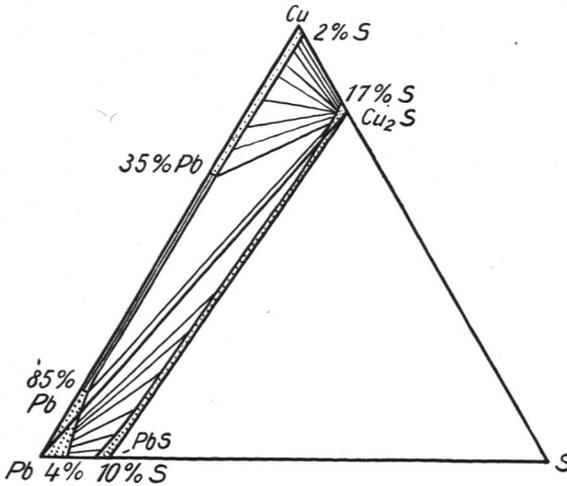


Fig. 35. Zustandsschaubild des Systems Pb-Cu-S. — Nach Meißner. (Die punktierten Flächen sind Gebiete vollständiger Löslichkeit im flüssigen Zustand.)

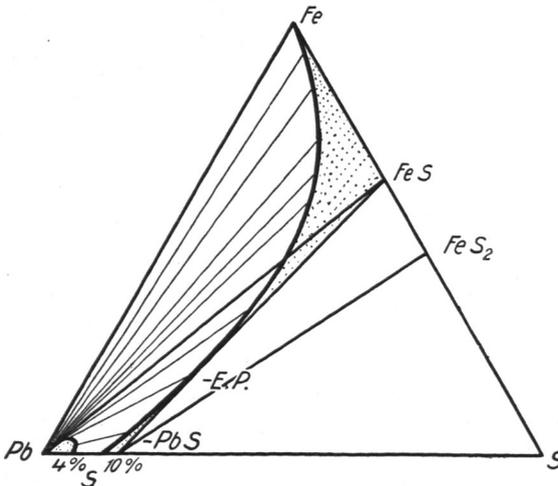


Fig. 36. Zustandsschaubild des Systems Pb-Fe-S. — Nach Guertler & Leitgeb. (Die punktierten Flächen sind Gebiete vollständiger Löslichkeit im flüssigen Zustand.) E. P.: eutektischer Punkt PbS-FeS.

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 Steinfall 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.<sup>1)</sup>

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 agglomeriert 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 übermäßig 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

<sup>1)</sup> 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 Goldgehalt<sup>1)</sup> 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.  $1027^\circ$ ) und  $Fe_2As$  (Schmelzp. ca.  $919^\circ$ ); ein  $Fe_2As$ -Fe-Eutektikum mit ca. 70% Fe (Schmelzpunkt ca.  $830^\circ$ ). Bei ca.  $800^\circ$  Zerfall von  $FeAs$  in  $Fe_3As_2$  und arsenreichere Mischkristalle. Fe vermag bis zu 6,7% As in festem Zustand zu lösen.

<sup>1)</sup> 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:  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$  (Schmelzp.  $1014^\circ$ ), die mit Fe ein bei  $1002^\circ$  schmelzendes Eutektikum mit 49,5% Fe bildet; die Sb-reicheren Mischkristalle zerfallen bei  $732^\circ$  in  $\text{FeSb}_2$  und Eutektikum mit 1,5% Fe, Schmelzp.  $628^\circ$ .

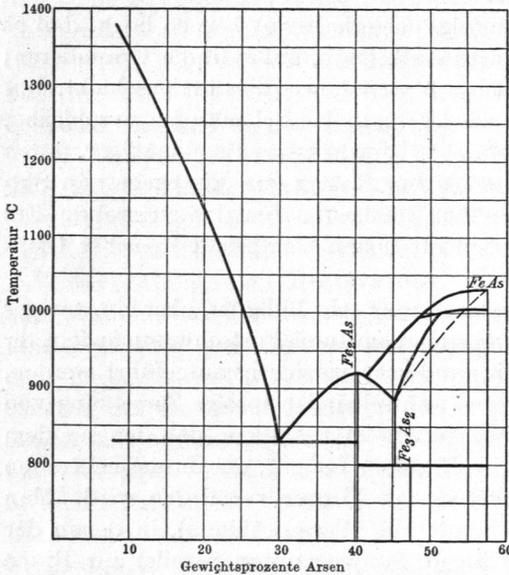


Fig. 37. Zustandsschaubild des Systems Fe-As. Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

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

Antimon-Kupfer s. 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

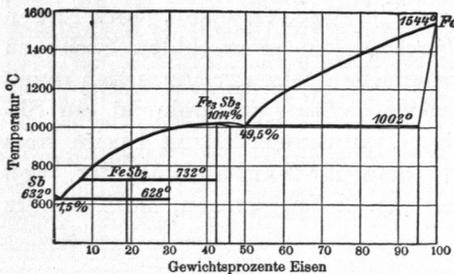


Fig. 38. Zustandsschaubild des Systems Fe-Sb. — Nach Kournakow & Konstantinow. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

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

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  $SO_2$  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, Raumbgewicht 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 Dünflüssigkeit, 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  $2 CaO \cdot SiO_2$ ) 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  $\text{SiO}_2$  Bisilikate<sup>1)</sup> 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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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

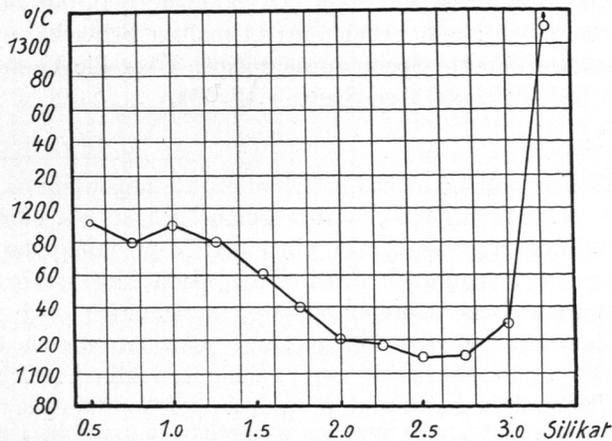


Fig. 39. Einfluß des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes auf den Schmelzpunkt eines FeO-CaO-Silikates.— Nach Hofman, Met. of Lead. (Das Mol-Verhältnis FeO : CaO ist konstant.)

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.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 Dünflüssigkeit und der Bleigehalt, und in diesem Zusammenhang sind die von Hofman<sup>2)</sup>

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

<sup>2)</sup> 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 ( $1030^{\circ}$  bei 46,53%  $\text{SiO}_2$ , 45,47%  $\text{FeO}$ , 8,0%  $\text{CaO}$ ); es folgen die Sesquisilikatschlacken ( $1060^{\circ}$  bei 39,34%  $\text{SiO}_2$ , 52,66%  $\text{FeO}$ , 8,0%  $\text{CaO}$  und 39,78%  $\text{SiO}_2$ , 48,22%  $\text{FeO}$  und 12,0%  $\text{CaO}$ ); eine Steigerung des  $\text{CaO}$ -Gehaltes ist hier weniger gefährlich als bei jenen.

Der höchste  $\text{CaO}$ -Gehalt ist noch möglich bei den Singulosilikatschlacken, deren Schmelzpunktskurve zwei Minima aufweist, eines bei 30,76%  $\text{SiO}_2$ , 53,24%  $\text{FeO}$ , 16,0%  $\text{CaO}$  ( $1170^{\circ}$ ) und eines bei 32,30%  $\text{SiO}_2$ , 31,70%  $\text{FeO}$ , 36,0%  $\text{CaO}$  ( $1130^{\circ}$ ).

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

Fig. 41 zeigt schließlich den Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wenn in einer  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$ -Schlacke von der ursprünglichen Zusammensetzung 32,1%  $\text{SiO}_2$ , 35,9%  $\text{FeO}$ ,

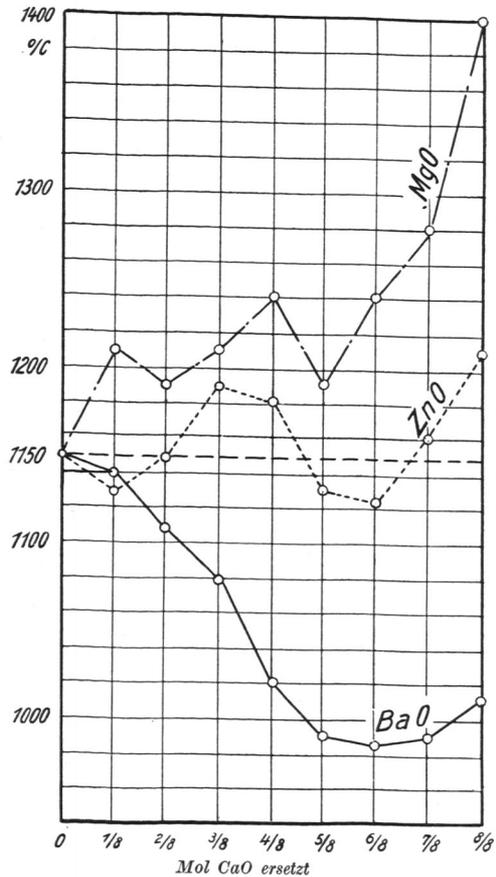


Fig. 40. Einfluß des Ersatzes von  $\text{CaO}$  durch äquivalente Mengen  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{ZnO}$  in einem  $\text{FeO-CaO-Silikat}$ . — Nach Hofman, Met. of Lead. (Das Mol-Verhältnis  $\text{FeO}:\text{SiO}_2$  ist konstant. Zusammensetzung der Ausgangsschlacke: 32,1%  $\text{SiO}_2$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

32,0% CaO (Schmelzp. 1150°) allmählich SiO<sub>2</sub> (I), FeO (II), CaO (III) und FeO + CaO (IV) durch äquivalente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Dünflüssigkeit 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

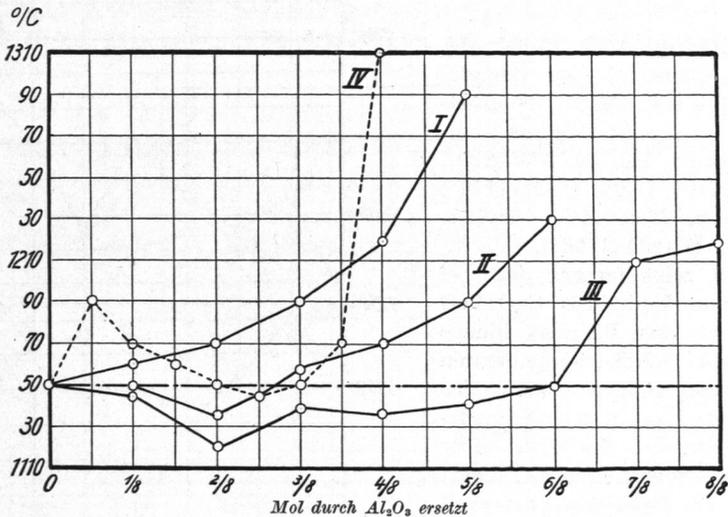


Fig. 41. Einfluß des Ersatzes von SiO<sub>2</sub> (I), FeO (II), CaO (III) und FeO + CaO (IV) durch äquivalente Mengen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf den Schmelzpunkt einer Schlacke mit ursprünglich 32,1% SiO<sub>2</sub>, 35,9% FeO, 32,0% CaO. — Nach Hofman, Met. of Lead.

sind. Schließlich spielt neben der Dünflüssigkeit 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, 36% FeO (= 28% Fe), 16 bis 18% CaO, Rest ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw.; der SiO<sub>2</sub>-Gehalt soll möglichst 28% nicht unterschreiten, da sonst die Schlacke leicht reich wird. Doch kommen auch ganz abnorme Zusammensetzungen vor, so z. B. in Namtu (Birma): 16,8% SiO<sub>2</sub>, 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.

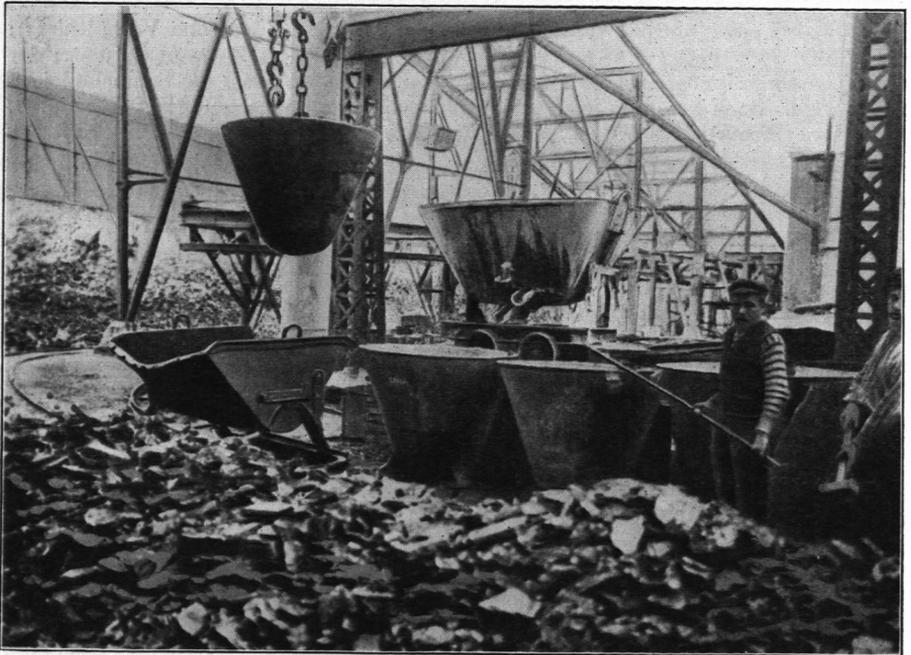


Fig. 43. Abstechen armer Schachtofenschlacke aus dem Wagen.

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).



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-)

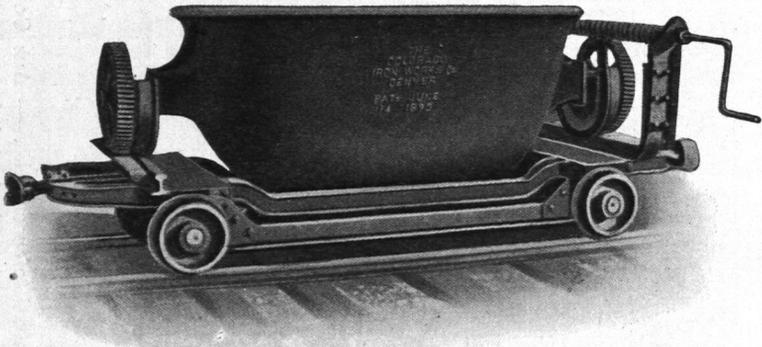


Fig. 45. Großer kippbarer Schlackenwagen von 1,25 cbm Inhalt.  
Katalog d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.

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 zugänglich 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 Rauchnieder-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 blumenkohllartige 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 anzunehmen<sup>1)</sup>; auch der auf nassem Wege gewonnene

<sup>1)</sup> 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 Sammeltaschen 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 Beschikung 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 Tiegelsehle, 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-

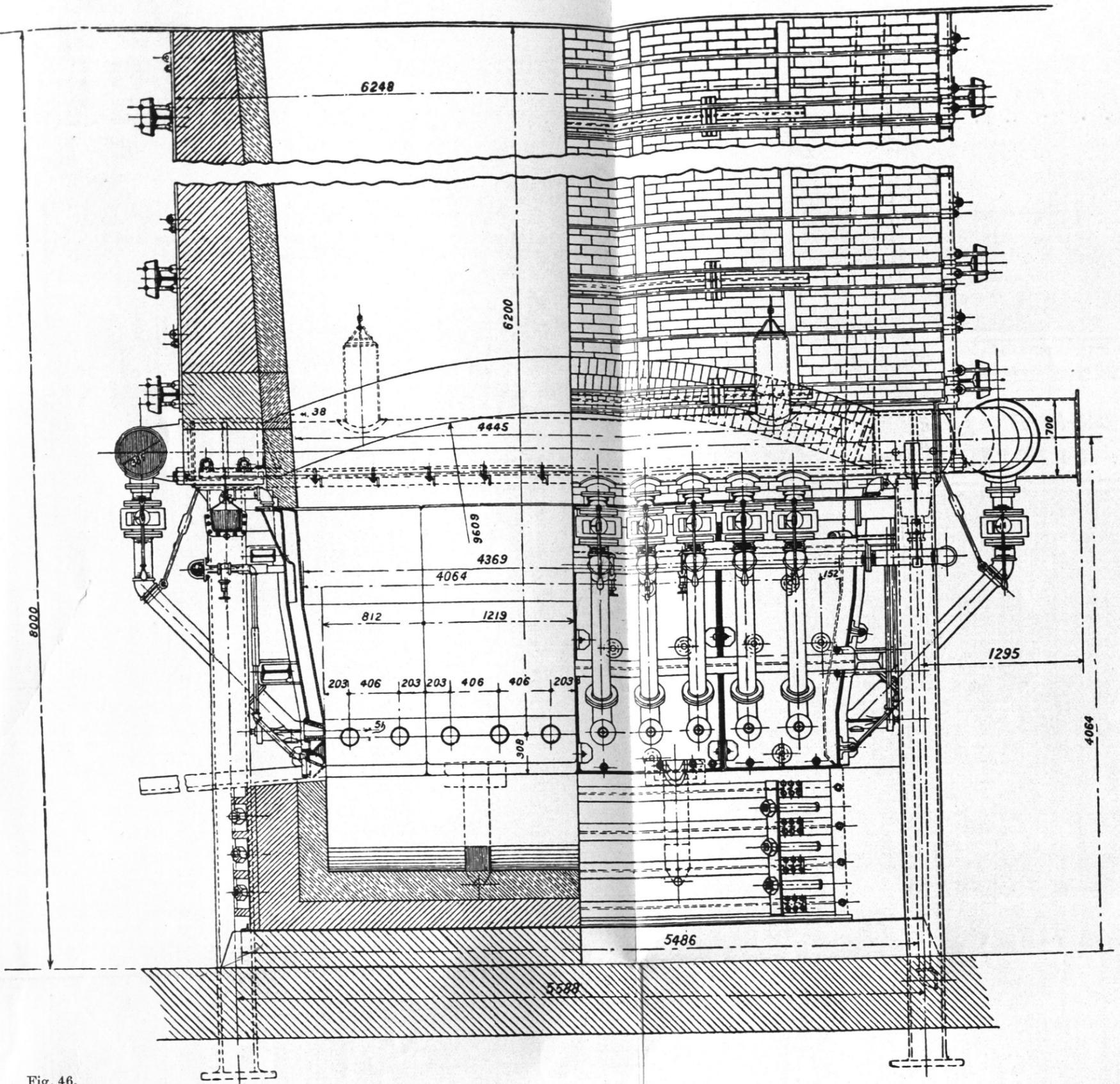


Fig. 46.

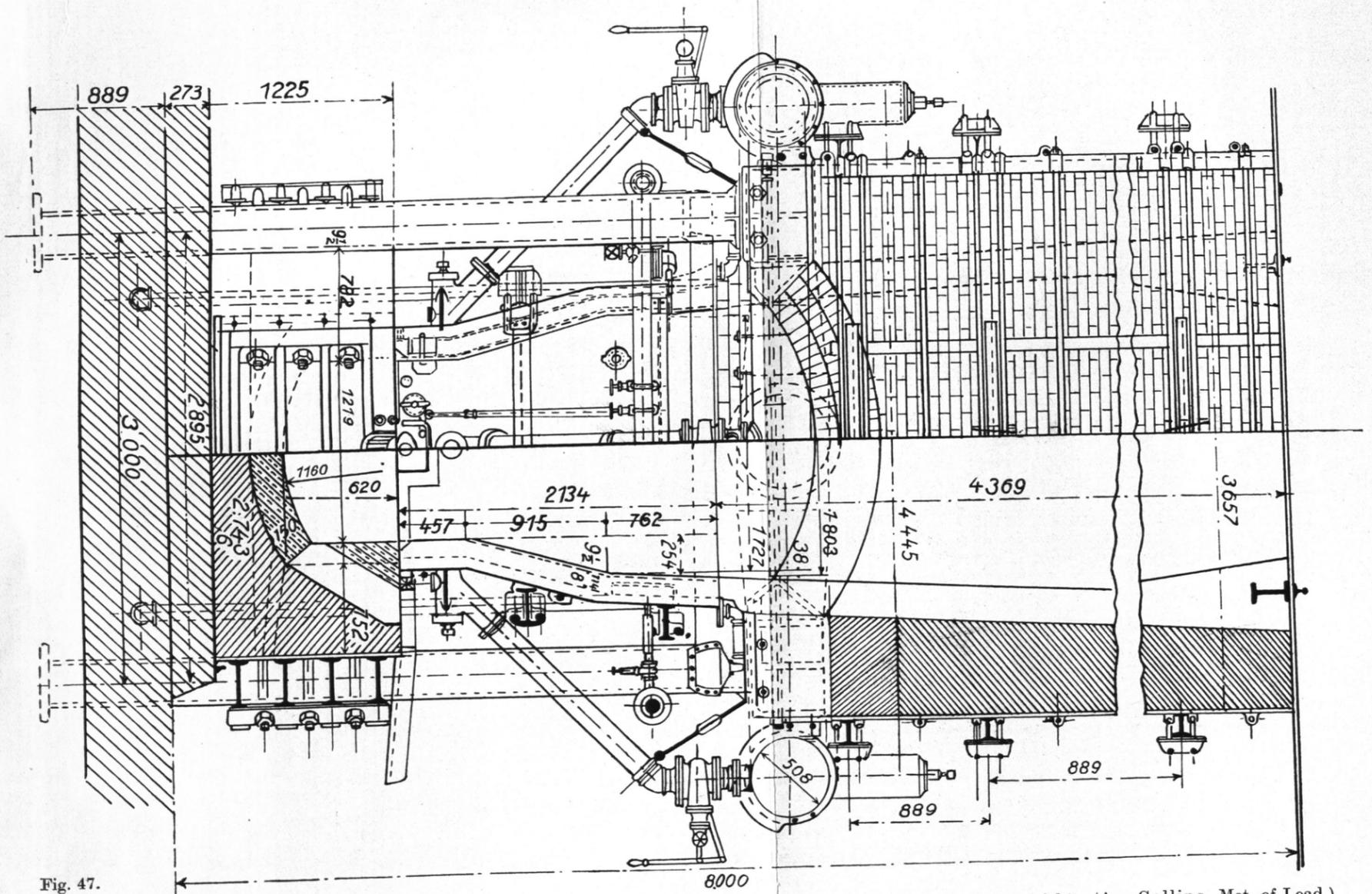


Fig. 47.

Fig. 46 und 47. Bleischmelzofen (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

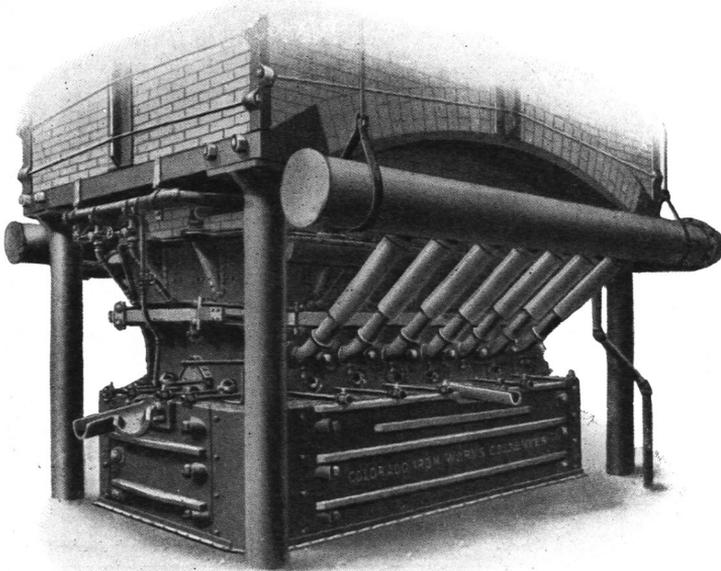


Fig. 48. Gestelle eines 3,05 × 0,91 m-Bleichschachtofens, Ansicht.  
Katalog d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.

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 kühlt<sup>1)</sup> (s. Fig. 46, 47, Tafel II, und Fig. 48). Zur Ergänzung der

<sup>1)</sup> Die durch Kühlwasser verlorengelende Wärmemenge wird beim Bleischachtofen zu 6 bis 8 % angenommen.

### Wichtigste Daten von ausgeführten Bleischächtföfen

	Formebene		Düsen		Höhe über Formebene		Entfernung Schlackenstich-Formebene cm	Entfernung Auslauf des automat. Stiches-Formebene cm	Wind		Kühlwasserverbrauch je Std. cbm	Tages-Durchsatz ohne Koks		Bleigehalt der Beschickung		Koksverbrauch % des Durchsch. %	Belaghaft je Schicht Mann
	Maße m	Querschnitt qm	Anzahl	Durchmesser cm	Schacht m	Beschickgsäule m			Pressung cm WS.	Menge je t Drehs. cbm		gesamt t	je qm Formebene t	ohne Zuschläge %	mit Zuschl. %		
Stolberg (Binsfeldhammer <sup>1)</sup> ) . . .	1,00×4,50	4,50	19	8	6,00	6,00	?	?	35	?	?	190	42,2	45—55	?	8,0	?
Clausthal (Harz) <sup>1)</sup> . . .	1,00 Dm.	0,79	5	6	4,50	4,50	?	?	22—25	?	?	35	44,3	40—50	?	10,0	?
Freiberg <sup>1)</sup> 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. <sup>1)</sup> . . .	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	?
Toocelle (Salt Lake) <sup>2)</sup> . . . .	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) <sup>2)</sup> . . .	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.) <sup>2)</sup> . . .	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
Herculeanum Mo. <sup>2)</sup> . . . .	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. <sup>2)</sup> . . .	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. <sup>2)</sup> . . . .	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.) <sup>2)</sup> . . .	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 <sup>2)</sup> . . . .	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 <sup>2)</sup> 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) <sup>2)</sup> . . . .	1,75 Dm.	2,40	16	6,0	8,50	7,00	?	?	65—85	?	?	83—92	35,0—38,0	?	?	9,0	?
Malaga <sup>4)</sup> . . . .	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	?

<sup>1)</sup> Nach Schiffner, Tb. f. Bg. u. Hl.

<sup>2)</sup> Nach Hofman, Met. of Lead.

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

<sup>4)</sup> 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  $45$  bis  $55'' \times 180'' = 1,14$  bis  $1,37 \times 4,57$  m.

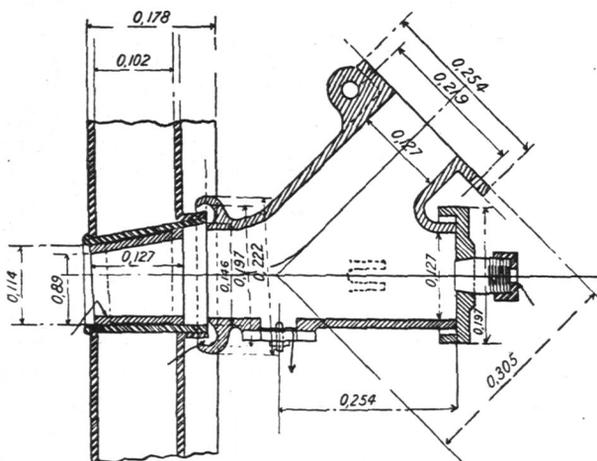


Fig. 49. Düsenstock im Schnitt. (Aus Collins, Met. of Lead.) Maße in m.

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 Sauerbildung 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 Tiegelöfen, 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  $200^\circ$ ) 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  $12 \times 12$  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 kupferreicher<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> 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 aus<sup>1)</sup>, 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{SiO}_2$  im Kalkstein bindet bei Bildung von  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  rd. 1 Einheit CaO bzw. 1,67 Einheiten  $\text{CaCO}_3$ ; ein Kalkstein mit  $a\%$   $\text{SiO}_2$  enthält daher nicht nur die entsprechende CaO-Menge ( $a$  Einheiten) weniger, sondern es werden außerdem noch zur Verschlackung  $1,67a$  Einheiten  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{SiO}_2$   $2a$  kg Schlacke ergeben, so ist bei einem Kokssatz von  $x\%$  der Verbrauch an Extrakoks für jede Tonne Kalkzuschlag  $\frac{ax}{100}$  t, und die dadurch bedingten Extraausgaben betragen bei einem Kokspreis von  $y$  RM. je Tonne  $\frac{axy}{100}$  RM. Die gesamte Verminderung des Wertes  $V_1$  einer Tonne unreinen Kalksteines gegenüber dem Wert  $V$  reinen Kalksteines ist dann  $V - V_1 = 0,027aV + \frac{axy}{50}$  RM.

<sup>1)</sup> 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 erfäßbare 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 zugeschärfte 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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Ag}$ , evtl. auch  $\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 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 beobachte 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 Knallgas<sup>1)</sup> 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zum Schmelzen gebracht wird. Jedenfalls sollen stets einige Sauerstoffbomben mit Ventil für Feinregulierung und dünne  $\frac{1}{4}$ ''-Eisenrohre mit am einen Ende eingeschnittenem 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-

<sup>1)</sup> 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 Holzpflock 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 Holzklötz 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-

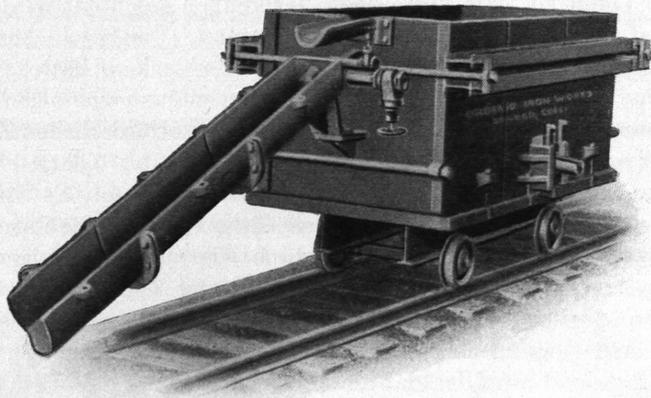


Fig. 50. Kleiner fahrbarer Vorherd ( $2,74 \times 1,22 \times 1,22$  m) mit Granulierrinne für die Schlacke; Ansicht. (Aus Kat. d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.)

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 Besemerei. Schlacke mit 32 %  $\text{SiO}_2$ , 35 % ( $\text{FeO} + \text{MnO}$ ), 15 % CaO, 6 % ZnO, 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 kippbares 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 %  $\text{SiO}_2$ , 37 % ( $\text{FeO} + \text{MnO}$ ), 18 % CaO, 4 % ZnO, 6 bis 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 %  $\text{SiO}_2$ , 22 bis 24 % Fe + 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 Kühlkammern. Durchsatz je 145 t/24 Std. (ohne Retourschlacke). Entfernung Düsenebene-Schlackenaug: 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 %  $\text{SiO}_2$ , 35 % FeO, 3 % MnO, 19 % CaO, 1 % MgO, 7 % ZnO, 4,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,3 % Pb, 8 bis 10 g/t Ag.

Stein und Speise 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  $\text{As}_2\text{O}_3$  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. 1927<sup>1)</sup> 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 % SiO<sub>2</sub>, 28 bis 30 % FeO, 18 bis 20 % CaO, 5 bis 6 % ZnO, 6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 PbSO<sub>4</sub>:

1.  $\text{PbS} + 2 \text{PbO} = 3 \text{Pb} + \text{SO}_2 - 55,6 \text{ Cal (Beginn } 700^\circ)$ .
2.  $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2 - 94,4 \text{ Cal (Beginn } 550^\circ)$ .

Außer diesen zu metallischem Blei führenden Reaktionen verläuft bei einem Überschuß an PbSO<sub>4</sub> noch die folgende:

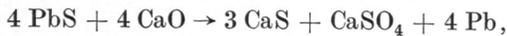


Trotzdem diese Reaktionen endotherm sind, also unter Wärmebindung verlaufen, ist doch die bei der vorhergehenden Bildung von PbO und PbSO<sub>4</sub> frei werdende Wärmemenge so groß, daß sie theoretisch ausreichen müßte, den Wärmeausfall zu decken. Indessen verlaufen sie bei wesentlich höheren Temperaturen 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.

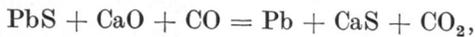
Wie die Röstreaktionsarbeit der Kupfererze kann dieses Verfahren nicht im Schachtofen ausgeführt werden, da in einem solchen vorzeitige Reduktion von PbO und PbSO<sub>4</sub> erfolgen würde; man ist daher auf den Flamm- oder Herdofen angewiesen. Bei diesem Typ erfolgt wegen des Fehlens einer als kühlendes Filter dienenden Beschickungssäule, d. h. infolge der großen Oberfläche der Beschickung im Verhältnis zu deren Schichtstärke und infolge der hohen,

<sup>1)</sup> 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  $\text{PbSO}_4$ , welches, falls in größerer Menge vorhanden, nicht zur Ausscheidung von Blei, sondern zur Bildung von  $\text{PbO}$  führt; vor allem aber gibt ein in den Rückständen verbleibender Sulfatrest beim Verschmelzen zur Rückbildung von  $\text{PbS}$  Veranlassung; daneben wirkt  $\text{CaO}$ , wenn auch in untergeordnetem Maße, selbst zerlegend auf  $\text{PbS}$  nach den Gleichungen:



bzw. in reduzierender Atmosphäre:



wobei allerdings der S gebunden wird, wenn auch in der Hauptsache in Form des relativ harmlosen  $\text{CaS}$ . Ein Kalkgehalt verhindert ferner das Schmelzen und wird daher, falls er fehlt, der Beschickung zugesetzt (4 bis 5%). Enthält die Gangart dagegen freie  $\text{SiO}_2$ , so ist Bildung von Bleisilikat nicht zu vermeiden, welches mit  $\text{PbS}$  nicht mehr reagiert und so einen Teil des  $\text{PbO}$  der Reaktion entzieht<sup>1)</sup>. Schon sehr geringe Mengen wirken durch Überziehen der Erzteilchen mit einer reaktionsunfähigen Haut stark verzögernd. Zulässige Höchstmenge an  $\text{SiO}_2$ : 4 (bis 5)%. Ähnlich wirkt ein Gehalt an As oder Sb infolge Bildung von leicht schmelzigem und  $\text{Pb}$  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.

<sup>1)</sup> Seine Zersetzung durch  $\text{CaO}$  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 Bleiinhaftes 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 uralte 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 (Kärnten, 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 gefallen 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  $\text{PbO}$  und  $\text{PbSO}_4$ , deren Bildung durch Einblasen von Luft beschleunigt wird, reagieren in statu nascendi mit noch unverändertem  $\text{PbS}$ .

Die Vorteile gegenüber dem vorigen bestehen in der Anwendung bedeutend einfacherer Öfen, die schnell in und außer Betrieb gesetzt werden können<sup>1)</sup>, sowie in einem infolge besserer Ausnutzung der freiwerdenden Wärmemengen bedeutend geringeren Brennstoffaufwand; die Nachteile in der auf die Un-

<sup>1)</sup> 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 ist<sup>1</sup>).

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 Röhreinrichtung *G* (s. Fig. 52) ruht entweder (Bauart Humboldt) auf einer vor dem Ofen angebrachten Hängebahn 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-

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

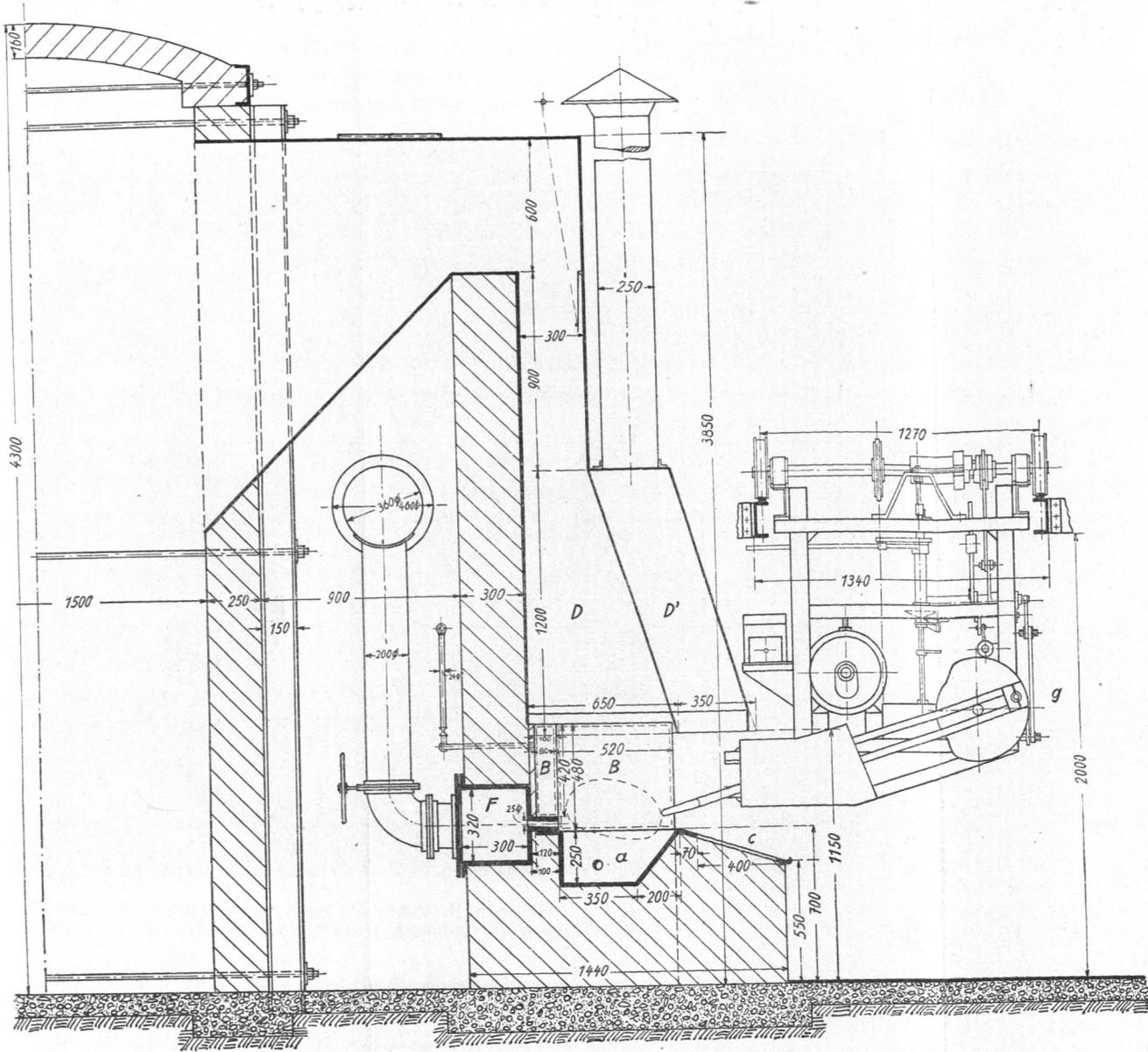


Fig. 51 a.

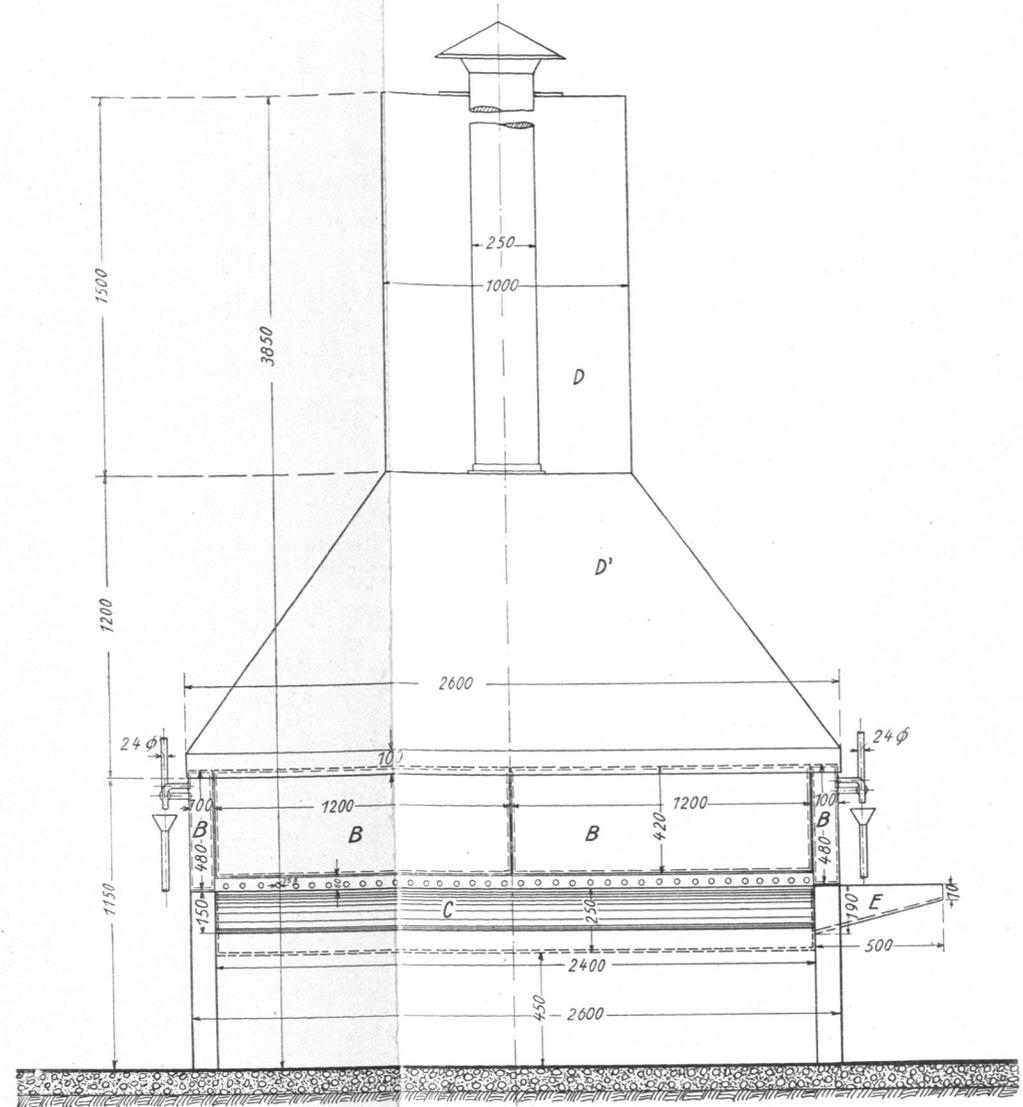


Fig. 51 b.

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': Hilfschaube, führt direkt ins Freie; E: Ablaufrinne für Blei; F: Windkasten; G: maschinelle Rührereinrichtung. — 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

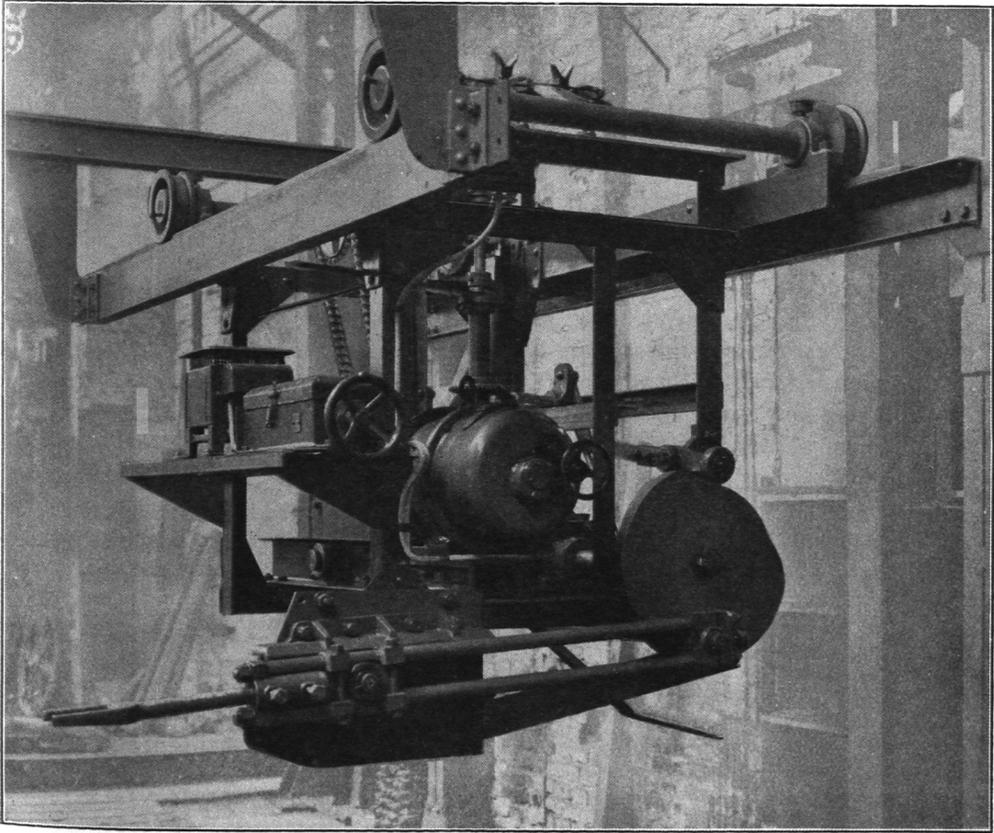


Fig. 52. Rührereinrichtung eines Newnam-Herdes (Erb.: Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk); Ansicht, Werkstattaufnahme.

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 gemahlener 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 <sup>1)</sup>	
	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 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<sup>1</sup>/<sub>2</sub> (bis 20) mm Korngröße geht auf die Herde, der Rest zusammen mit Flugstaub, der zum Teil auch

<sup>1)</sup> 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 Retourschlacke<sup>1)</sup>; 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“<sup>2)</sup>). Zur Verarbeitung kommen sog. Primeras mit 79 bis 83 % Pb, 1,5 % SiO<sub>2</sub> 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 <sup>3)</sup> . .	5,69 %	„	57,33 %	Pb,	285 g/t	Ag
Glätte, Rückstände usw.	0,18 %	„	72,47 %	Pb,	1042 g/t	Ag

<sup>1)</sup> Die Schlacke enthält 18 bis 19 (bis 24) % SiO<sub>2</sub>, 38 bis 40 % FeO, 18 bis 20 % CaO + MgO, ca. 2 % ZnO, 0,5 bis 1,0 % Pb.

<sup>2)</sup> Zum Teil nach persönlichen Mitteilungen von Herrn Dir. v. Schlippenbach.

<sup>3)</sup> 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oder Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, erhöhen den Eisenverbrauch erheblich, sind daher für dieses Verfahren unzuweckmäßig. 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 Haupterfordernis 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 enthalten<sup>1)</sup>: 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

<sup>1)</sup> 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<sub>2</sub>S, As, wenigstens z. T., als Speise gelöst.