

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.

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

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

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

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

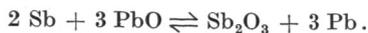
<sup>1)</sup> Vgl. jedoch das weiter unten über den Einfluß des Cu Gesagte.

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

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

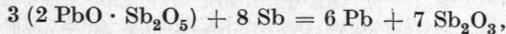
Zinn, Arsen und Antimon werden auf Grund ihres im Vergleich zu Blei größeren Vereinigungsbestrebens mit Sauerstoff entfernt, indem man dem Bade bei höherer Temperatur Luft oder ein anderes Oxydationsmittel (Glätte, Salpeter) zuführt. Dabei entstehendes PbO gibt seinen Sauerstoff wieder an die Verunreinigungen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

Nach einer interessanten Untersuchung von Leroux über die Bildung des Antimonabstriches entsteht zunächst unter dem Einfluß des Sauerstoffes an der Oberfläche des Bades flüchtiges  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (an der Dampfentwicklung zu erkennen), wodurch eine gewisse Verarmung der Badoberfläche an Sb eintritt, die nun dazu führt, daß auch Pb beginnt sich zu oxydieren. PbO und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bilden eine homogene Blei-Antimon-Glätte, deren PbO-Anteil aus tieferen Schichten nachdiffundierendes Sb unter Wiederausscheidung von met. Pb oxydiert:



(Das so in sehr fein verteilter Form ausgeschiedene met. Pb soll dem Antimonabstrich seine schwarze Farbe verleihen.)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird an der Luft rasch zu nicht

flüchtigem  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  weiter oxydiert, und dieses vereinigt sich mit  $\text{PbO}$  zu Antimoniat, welches zusammen mit das  $\text{Pb}$  z. T. als Metall enthaltender Blei-Antimon-Glätte den Antimonabstrich bildet. Auch das Antimoniat wirkt oxydierend auf weitere Antimonmengen ein:



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

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

Bezüglich des Zinnes ist außerdem folgendes zu beachten: Hier handelt es sich einmal um ein sehr wertvolles Metall, dessen Legierungen um so besser bezahlt werden, je höher der Zinngehalt ist; dann ist aber auch zu berücksichtigen, daß der Zinnabstrich ein unschmelzbares Produkt bildet, dessen saubere Trennung von anhaftendem Blei nur dann einigermaßen gelingt, wenn es in dicker Schicht vorliegt. (Diese Trennung von Blei ist aber deshalb besonders wichtig, weil dessen Edelmetallinhalt bei allen den Produkten verloren ist, die auf Legierungen verarbeitet und deshalb nicht mehr entsilbert werden.) Tatsächlich findet nun durch die sich abscheidenden Krusten von Zinnabstrich hindurch eine solch intensive Sauerstoffwanderung statt (vielleicht auf den Sauerstoffhunger von intermediär gebildetem  $\text{SnO}$  zurückzuführen), daß man ohne Entfernung des Abstriches ein ständiges Anwachsen dieser Krusten beobachtet, sofern nur bei ungehindertem Luftzutritt in den Ofen die für die Oxydation des Sn erforderliche niedrige Mindesttemperatur innegehalten wird. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß einerseits eine ständige Diffusion von Zinnmolekeln in die daran verarmte Oberflächenschicht des Bades erfolgt, andererseits eine Sauerstoffdiffusion durch die Stannatkruste hindurch zu der untersten  $\text{SnO}$ -haltigen Schicht, während das so gebildete  $\text{SnO}_2$  als Sauerstoffüberträger für Sn wirkt. Entfernt man die Krusten ständig, so kann die Diffusionsgeschwindigkeit des Zinnes im Bad nicht mit dessen Oxydationsgeschwindigkeit gleichen Schritt halten; die Folge ist eine oberflächliche Verarmung des Bades an Zinn und damit zunächst eine Oxydation anderer Verunreinigungen (As, Sb), daran anschließend eine solche von Blei in einem den Durchschnittsgehalten nicht entsprechenden Ausmaße und damit eine Verunreinigung des Produktes (nicht nur, wie leicht einzusehen, durch mechanisch anhaftendes Blei und damit durch Edelmetalle, sondern auch) durch Oxydationsprodukte des As, Sb und Pb, also eine Verdünnung des Zinninhaltes.

Dieselbe Beobachtung macht man übrigens auch bei Erzeugung des Arsen- und Antimonabstriches durch (Ein- oder) Aufblasen von Wind auf das Bad: infolge der dadurch beschleunigten oberflächlichen Verarmung des Bades an As und Sb, mit welcher die Diffusion aus tieferen Schichten nicht Schritt halten kann, wird der Abstrich bedeutend bleireicher, als wenn die Luft lediglich durch die Arbeitstüren angesaugt wird. Eine Wanderung des  $\text{O}_2$  durch diese (flüssigen) Abstriche wie beim (festen) Zinnabstrich konnte nicht festgestellt werden.

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

verhindert wird. Die Reihenfolge, in welcher die Alkaliverbindungen entstehen, ist anders als die der entsprechenden Bleiverbindungen; denn das Na-Arseniat entsteht vor dem Na-Stannat, vielleicht infolge größerer Affinität von  $\text{Na}_2\text{O}$  zu  $\text{As}_2\text{O}_5$  gegenüber  $\text{SnO}_2$ . Vgl. „Harris-Verfahren“ weiter unten.

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

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

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

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

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

### a) Das Entkupfern des Werkbleies.

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

#### 1. Die Schlickerarbeit im Kessel.

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

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

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

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

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

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

### 2. Die Schlickerarbeit im Seigerofen.

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

Besteht in einem sehr langsamen Einschmelzen der in einen kleinen Flammofen (s. z. B. Bd. I, S. 91, Fig. 56) mit geneigter Sohle (1:10) eingesetzten Werkbleibarren mit rußender Flamme. Das aussickernde entkupferte Blei sammelt sich in einem Sumpf innerhalb oder außerhalb des Ofens an, aus dem es abgestochen oder ausgeschöpft wird. Zurück bleiben sehr „trockene“, bleiarmer Schlicker, die sog. „Seigerdörner“, die nun nicht mehr, wie dies sonst manchmal mit den Kupferschlickern geschieht, besonders geseigert zu werden brauchen. Sie enthalten von dem ursprünglichen Vorlauf an Ni + Co bis zu 96%, Cu bis zu 93%, S (als Cu<sub>2</sub>S) bis zu 100%, As (in der Hauptsache als Speise) bis zu 25%.

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

### 3. Die Schlickerarbeit im Raffinierofen.

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

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

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

Arbeitsdauer: 7 Std. bei 120 t Einsatz.

Die erzeugten Kupferschlicker bilden ein durch Cu<sub>2</sub>S und CuO schwarz gefärbtes Produkt von krümeliger bis teigiger Beschaffenheit, das immer noch recht viel anhaftendes Blei enthält und dessen einwandfreie Bemusterung daher fast unmöglich ist.

#### Analysenbeispiele.

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

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

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

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

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

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

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

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

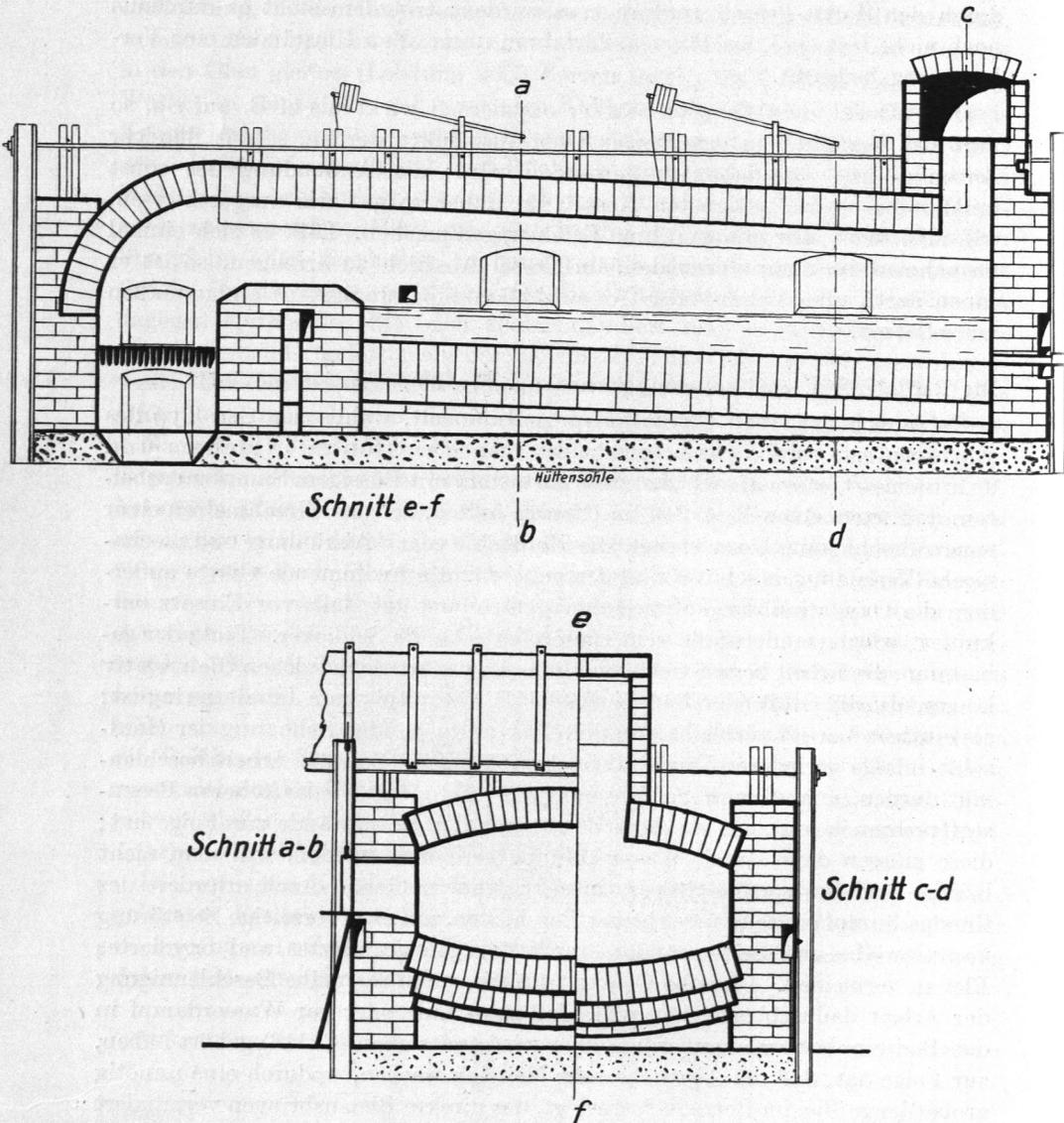


Fig. 53. Bleiraffinierofen, schematische Skizze. (Aus Thews, Ofenzeichnungen.)

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

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

Eine besonders wichtige Frage spielt das Ofenbaumaterial, das mit den flüssigen Raffinationsprodukten in Berührung kommt. Da  $\text{SiO}_2$  in der Hitze eine wesentlich stärkere Säure ist als die höheren Oxydationsstufen des Sn, As und Sb, so werden deren PbO-Salze durch sie ohne weiteres zerlegt unter Bildung von Bleisilikaten, die bei der Raffinationstemperatur bereits dünnflüssig sind. Für die Seitenwände, wenigstens in Höhe des Badspiegels, kommt daher nur ein  $\text{SiO}_2$ -freies oder -armes Material in Betracht, also Magnesit- oder sehr tonerdereiche Schamottsteine<sup>1)</sup>. Je länger die Einwirkung des PbO erfolgt, d. h. je länger die Raffination dauert, um so stärker ist natürlich die Materialbeanspruchung, weshalb gerade bei Öfen mit tiefem Herd häufig noch eine Wasserkühlung in der Weise erfolgt, daß man die entsprechend schwächer gehaltenen Seitenwände mit einem doppelwandigen Blechmantel umgibt, in dessen Zwischenraum Wasser zirkuliert. An der Feuerbrücke, die ja außerdem von 2 Seiten thermisch stark beansprucht wird, ist eine solche Wasserkühlung, auch bei Öfen mit flacher Sohle, die Regel; daneben besitzt sie ganz allgemein noch die bei Flammöfen sonst übliche Luftkühlung. Wo Wasserkühlung der Seitenwände fehlt, wird das Futtermauerwerk mit Schamottsteinen mäßigen Tonerdegehaltes hintermauert. Für die chemisch und thermisch bedeutend weniger beanspruchte Sohle genügt ein guter Schamottstein und Luftkühlung durch Unterkellerung bzw. hohle Lagerung des ganzen Ofens; wegen der Dünnflüssigkeit hocherhitzten Bleies ist ein Hochgehen der Sohle dadurch zu verhindern, daß man sie als umgedrehtes Gewölbe ausbildet; ein gestampfter Herd ist nicht zu gebrauchen. Das Gewölbe des Ofens besteht am besten aus sehr tonereicher Schamotte; die sonst für solche Gewölbe, die nur thermisch beansprucht werden, bevorzugten Silika- oder Dinassteine sind hier deshalb nicht zu gebrauchen, weil auch die Bleidämpfe in oxydierender Atmosphäre naturgemäß stark korrodierende Wirkung ausüben.

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

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

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

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

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

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

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

**Der Betrieb.**

Nach dem Abziehen der Schlicker (auch wenn im Kessel entkupfert wurde, wird meist nochmals geschlickert) wird die Temperatur mit oxydierender Flamme auf helle Rotglut gesteigert und nun der Luft reichlich Zutritt gewährt; dies geschieht entweder durch Öffnen der Lufteintrittsöffnungen zu beiden Seiten der Feuerung und der dieser zunächstliegenden Arbeitstüren allein, oder durch Einblasen von Wind auf das Bad. Dabei beginnen sofort die zur Bildung der Abzüge führenden Reaktionen. Und zwar verläuft der Prozeß rascher, unter stärkerem Angriff des Mauerwerkes und Erzeugung eines bleireicheren Produktes, wenn Luft eingeblasen und die Temperatur hochgehalten wird, während bei Zutritt der Luft lediglich unter dem Einfluß des im Ofen herrschenden Zuges und bei niedrigerer Temperatur bleiärmere Abstriche fallen (s. oben S. 118). Ein Spritzen von Metall gegen das Gewölbe ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Reihenfolge, in der die Verunreinigungen oxydieren, wurde bereits erwähnt: zunächst entsteht „Zinnabstrich“, unschmelzbar, Pulver und Krusten, bei hohem Zinngehalt von hell gelblichgrauer Farbe, um so dunkler gelb bis braun, je mehr andere Verunreinigungen und Blei darin enthalten sind. In manchen Betrieben, die ein sehr zinnreiches Werkblei verarbeiten, unterscheidet man wohl auch einen pulverigen, besonders Sn-haltigen „Zinnpuder“ von Sn-ärmerem, bereits As- und Sb-reichem, halb geschmolzenem „braunem“ Zinnabstrich. Bei sehr vorsichtiger Arbeit und niedriger Temperatur sowie bei einem Zinngehalt des Bades von 10% und mehr gelingt es, die sich bildenden porzellanartigen Krusten, die dann über 40% Sn enthalten können, sauber und ohne anhaftendes Blei abzuziehen; doch enthalten sie merkwürdigerweise immer noch unverhältnismäßig große Mengen an Edelmetallen, besonders an Gold<sup>1)</sup>. Gewöhnlich ist allerdings der Zinngehalt viel zu niedrig, um eine so starke Konzentration zu erzielen; häufig lohnt es sich überhaupt nicht, den Zinnabstrich für sich und gesondert von den übrigen Abstrichen abzuziehen, d. h. es beginnt dann sofort mit dem Zinn auch das Arsen und Antimon zu oxydieren.

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

1) Beispiele von Zinnabstrichanalysen:

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

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

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

Auch der Arsenabstrich, der normalerweise allmählich dunkler wird und in den schwarzen Antimonabstrich übergeht, kann fortfallen oder in so geringer Menge entstehen, daß seine gesonderte Lagerung sich nicht lohnt; dagegen fällt wohl stets, abnorm reine Bleisorten ausgenommen, Antimonabstrich. In vielen Fällen erhält man also nur eine Sorte, die in der Hauptsache aus Antimonabstrich besteht, der evtl. durch etwas Zinn und Arsen verunreinigt ist<sup>1)</sup>.

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

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

<sup>1)</sup> Analysenbeispiele von

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

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

### Beispiele von Lautenthaler Bleisorten (nach George):

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

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

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

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

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

### 2. Der Harris-Prozeß.

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

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

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

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

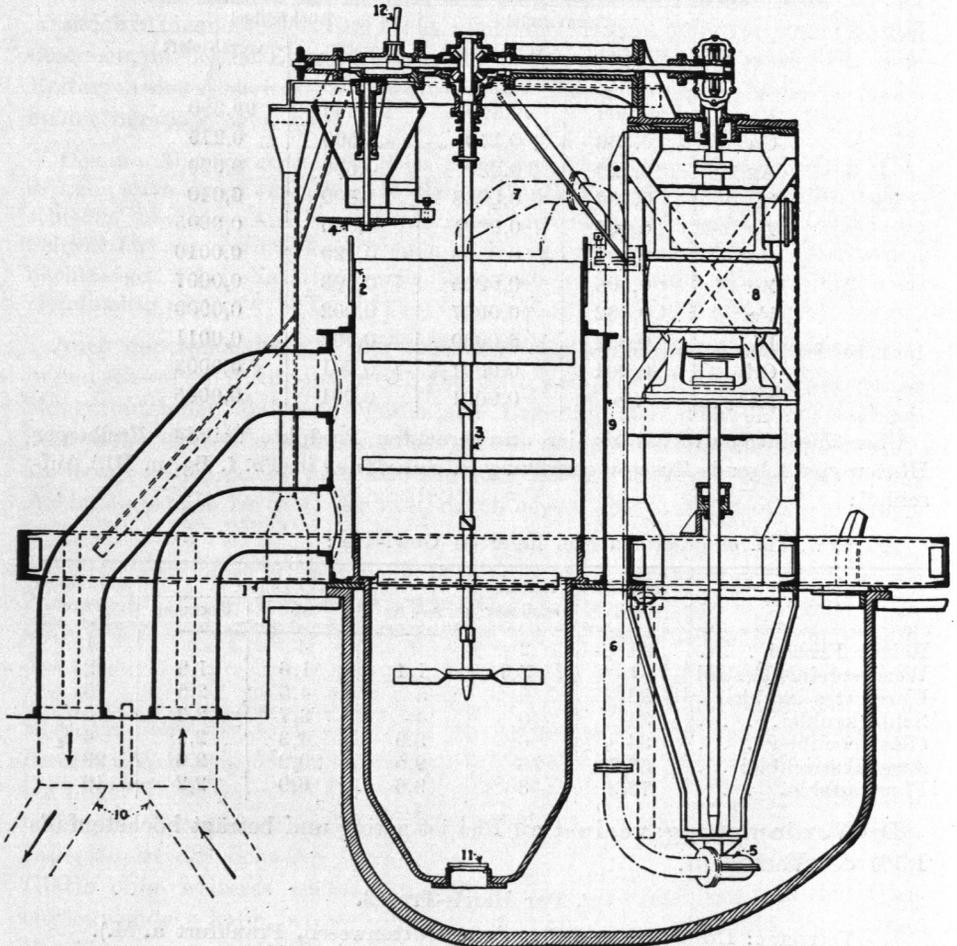


Fig. 54. Harris-Apparatur im Schnitt. — Nach Winter, Eng. and Mining Journal, Bd. 125. — Das Eisengerüst 1 trägt den Salzbehälter 2 mit der Rühr-einrichtung 3. 4: Verteilungsapparat für Salpeter; das Blei wird mittels Pumpe 5 durch Steigrohr 6 und Auslauf 7 dem Salzbehälter zugeführt. 8: Antriebsmotor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

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

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

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

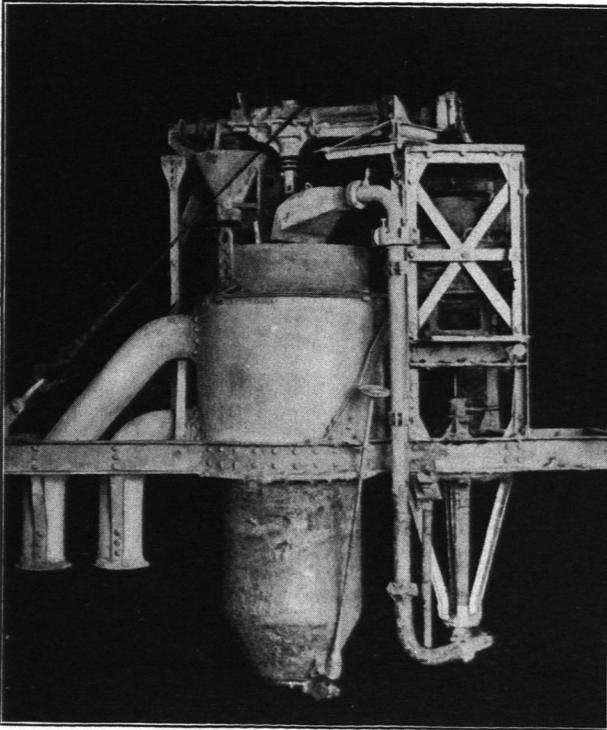


Fig. 55. Harris-Apparatur, Ansicht.  
Nach Winter, Eng. and Mining Journal, Bd. 125.

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

In diese Schmelze wird das gut entkupferte, auf  $400^\circ$  erhitzte Werkblei mittels einer kleinen Zentrifugalpumpe<sup>1)</sup> in ständigem Strome eingeführt; ein durch die Bewegung des durchlaufenden Bleies oder durch den mit der Pumpe direkt gekuppelten Motor angetriebenes Rührwerk sorgt für gleichmäßige Verteilung in der Salzschnmelze. Der Apparat wird in das geschmolzene

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

Bleibad eingesenkt, das sich in einem heizbaren Kessel befindet, der wesentlich tiefer ist als die üblichen halbkugeligen Entsilberungskessel<sup>1)</sup>. Das aus der Salzschnmelze unten in den Kessel zurückfließende teilweise raffinierte Blei wird wieder hochgepumpt und das Spiel wiederholt sich so lange, bis die Raffination beendet ist. Dabei soll auch die Möglichkeit bestehen, das erzeugte Arseniat, Stannat und Antimoniat getrennt zu halten, indessen scheint bis jetzt eine reinliche Scheidung, wenigstens der beiden letzten Produkte, im Schmelzfluß noch nicht gelungen zu sein.

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

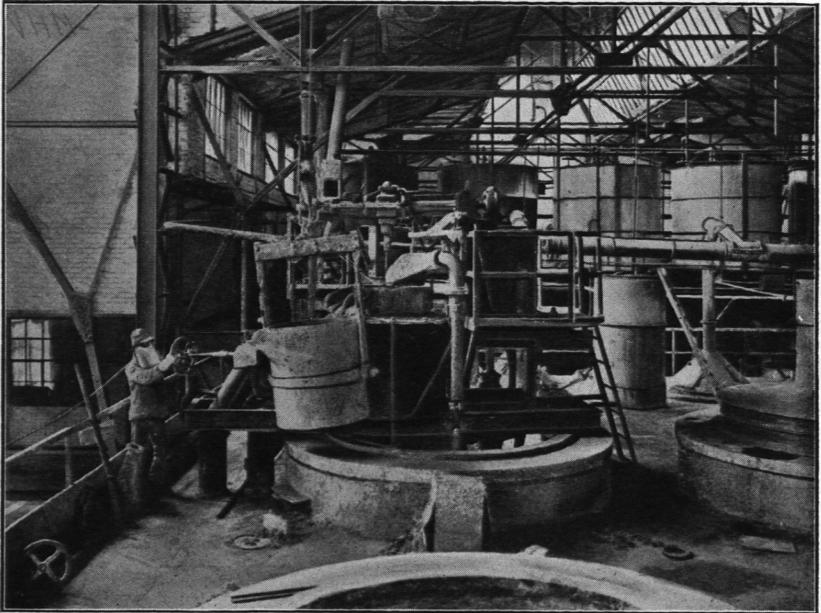


Fig. 56. Harris-Anlage im Betrieb. — Nach Schott, Metall und Erz, Bd. 23. Nach Beendigung der Raffination wird die Salzschnacke in den Kübel gedrückt.

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

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

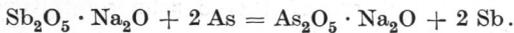
<sup>1)</sup> In den Vereinigten Staaten werden auch wohl in die großen bis über 200 t fassenden Kessel drei gleichzeitig und unabhängig voneinander arbeitende Apparate eingehängt.

zur Oxydation erforderlichen, d. h. ein Teil des  $O_2$  entstammt der Luft<sup>1)</sup>. Von dem Na-Gehalt des zugesetzten Salpeters findet man 47% und mehr als NaOH in der Schmelze wieder.

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

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

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



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

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Vielleicht dient der Salpeter in der Hauptsache zur Überführung der niederen in die höheren Oxydationsstufen.

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

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

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

### 3. Andere Raffinationsverfahren.

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

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

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

### c) Die Entsilberung des vorraffinierten Bleies.

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

### d) Die Entzinkung des entsilberten Bleies.

(Fertigraffination, engl. refining oder dezincking.)

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

#### 1. Die alte Methode.

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

Unter Polen versteht man auch hier wieder, und zwar diesmal zur Beschleunigung des Oxydationsprozesses, eine intensive Durchrührung des Bades mittels eingeführter Gase; man benutzt dazu in diesem Falle Wasserdampf, der als solcher zugeführt wird oder aus Wasser unter dem Einfluß der Temperatur des hoch erhitzten Bades entsteht. Die durch die mechanische Aufwirbelung des Bades bewirkte Oxydation wird noch dadurch unterstützt, daß der Wasserdampf sich in Berührung mit dem auf helle Rotglut erhitzten Metall zersetzt unter Bildung von ZnO bzw. PbO und H<sub>2</sub>, der entweicht und an der Luft verbrennt<sup>1)</sup>. Die Zuführung von Wasser an Stelle von Dampf (nach einem Patent von Savelsberg) hat den Vorteil, daß ein Eintreten von unregelmäßigen Mengen an Kondenswasser, das sich häufig in der Dampfleitung bildet und zu schweren Explosionen führen kann, vermieden wird; d. h. bei der durch ein Ventil in genau geregelter Menge erfolgenden Einführung von Wasser in das Dampfzuführungsrohr verläuft der Prozeß sehr viel ruhiger und gleichmäßiger.

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

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

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

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

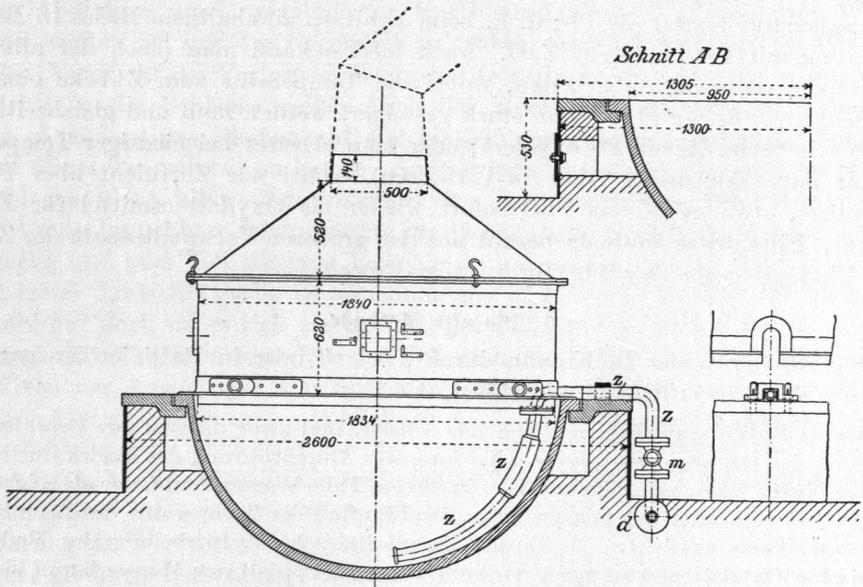


Fig. 57. Entzinkungskessel für entsilberetes Werkblei.  
Es bedeuten: *d* Dampfleitung; *m* Dampfventil; *z* Dampfzuführungsrohr.  
(Aus Schnabel, Handb. d. Metall-Hüttenkunde, Bd. I.)

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

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

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

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

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

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

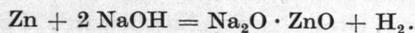
Die allgemeine Anordnung einer nach der alten Methode arbeitenden Raffinations- und Entsilberungsanlage ist etagenförmig, so daß das auf der obersten Sohle durch einen Aufzug angelieferte Werkblei im Laufe der Verarbeitung durch sein eigenes Gewicht nach unten befördert wird (s. auch Bd. I, S. 82, Fig.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

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

## 2. Das Harris-Verfahren.

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

Über die Reaktionen, die zu einer Bindung des Zn in der Schlacke führen, ist noch nichts Genaueres bekannt; wahrscheinlich erfolgt Oxydation zu ZnO an der Luft und dessen Bindung als Na-Zinkat, Na<sub>2</sub>O · ZnO. Gelegentliches Auftreten von Wasserstoffflämmchen, vor allem bei zu hoher Temperatur, deutet auch auf eine Reaktion:

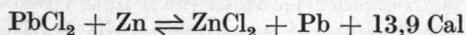


Ob und in welcher Weise NaCl sich an den Reaktionen beteiligt, ist ebenfalls noch nicht aufgeklärt; jedenfalls erscheint ein Teil davon schließlich als NaOH.

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

## 3. Das Betterton-Verfahren.

Es beruht auf der Tatsache, daß Zn ein bedeutend größeres Vereinigungsbestreben zu Cl<sub>2</sub> besitzt als Pb; der Unterschied wird offenbar mit steigender Temperatur geringer. Da ferner die Bildung von PbCl<sub>2</sub> sich nie ganz vermeiden läßt und die Reaktion



umkehrbar und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, so ist die Entzinkung nie vollständig, auch dann nicht, wenn das Einleiten von Cl<sub>2</sub> bis zum Auftreten von PbCl<sub>2</sub> erfolgt. Es muß daher zum Schluß noch eine Nachraffination (mit NaOH) folgen. Da ferner ZnO mit ZnCl<sub>2</sub> ein Oxychlorid bildet, welches den Wert des Endproduktes herabsetzt, was auch von im ZnCl<sub>2</sub> gelöstem PbO und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gilt, so ist jegliche Oxydation des Bades vor und während der Behandlung mit Chlor ängstlich zu vermeiden. Auch eine Steigerung der Temperatur auf über 400° ist unzulässig, da dann bereits ZnCl<sub>2</sub> zu verdampfen beginnt und die (eiserne) Apparatur stärker angegriffen wird.

Das bei der American Smelting and Refining Co. zu Omaha ausgearbeitete und im Großbetrieb eingeführte Verfahren gestattet die Verwendung derselben Kessel<sup>1)</sup>, in denen entsilbert wurde. Die Apparatur besteht aus einer Bleipumpe und einem gußeisernen, geschlossenen Reaktionszylinder, der in das Bleibad eintaucht; man läßt das Blei ständig durch diesen Zylinder zirkulieren und leitet zugleich Chlorgas aus einer Bombe ein. Die Menge des zugeführten Chlors und Bleies richtet sich nach der obengenannten Höchsttemperatur; wegen der starken mit der (exothermen) Reaktion<sup>2)</sup> verknüpften Wärmeentwicklung steigt die Temperatur übermäßig, wenn die Chlormenge zu groß oder die Bleimenge zu gering ist. Zur Erzielung einer genügenden und gleichmäßigen Austrittsgeschwindigkeit des Chlors wird die Bombe zweckmäßig in einem Wasserbad auf 25 bis 32° erwärmt. Arbeitsdauer für einen 200-t-Kessel 3 bis 4 Std. Eine besondere Heizung ist während des eigentlichen Prozesses nicht erforderlich. Anfangstemperatur: 345°. Chlorausbeute sehr hoch (95 bis 97%).

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

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

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

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

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

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

<sup>2)</sup>  $Zn + Cl_2 = ZnCl_2 + 99,6 \text{ Cal.}$

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

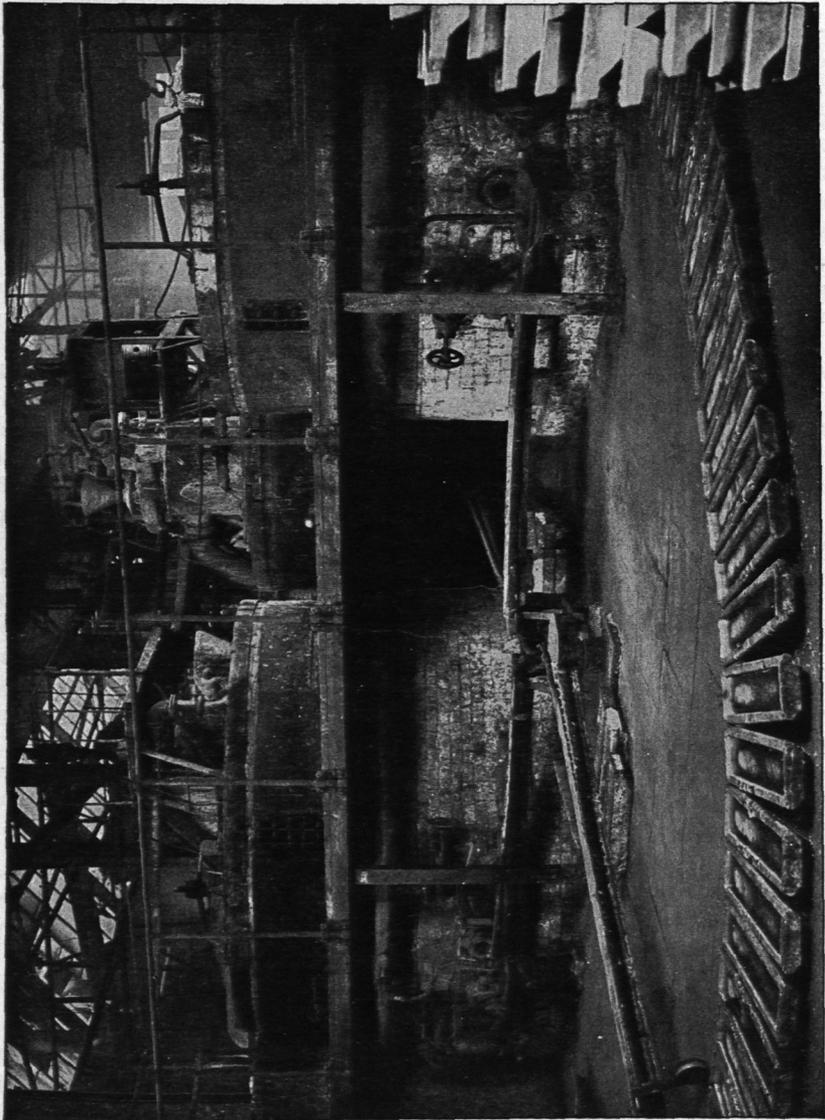


Fig. 58. Gießeinrichtung für Weichblei (Harris-Anlage), Ansicht. (Nach Schott, Metall u. Erz, Bd. 23.)

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

### Das Fertigprodukt.

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

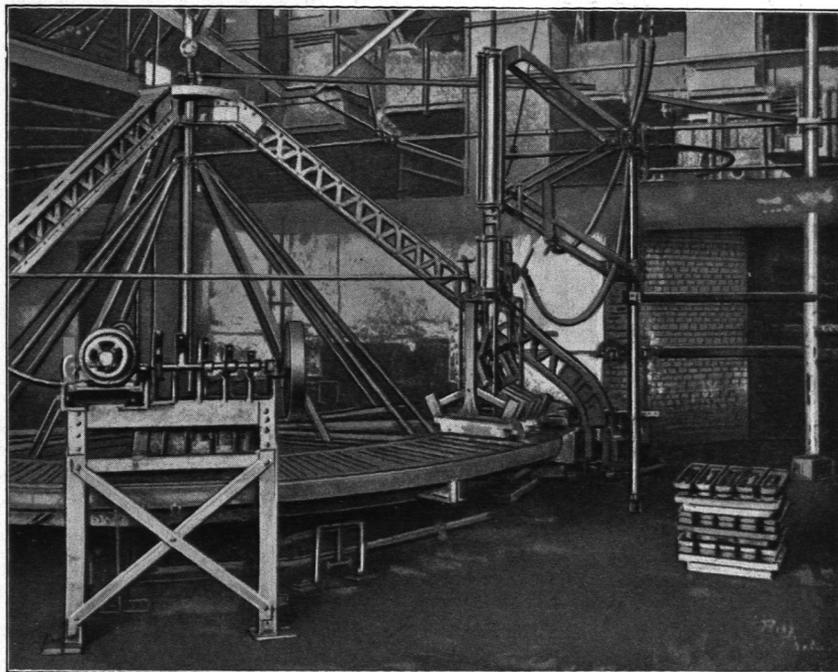


Fig. 59. Gießtisch für Weichblei, Ansicht. — Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5. (Rechts hinten sieht man die in Fig. 60 abgebildete Einrichtung zum Herausheben der Bleiblöcke aus den Mulden, vorn links eine automatische Stempelvorrichtung.)

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

Handelsübliches Weichblei soll eine in der Mitte wenig eingesunkene blanke Oberfläche mit schwach sichtbaren Kristallen zeigen. Mit dem Fingernagel muß es sich leicht ritzen lassen. Ein deutsches Normenblatt existiert nicht<sup>1)</sup>.

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

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

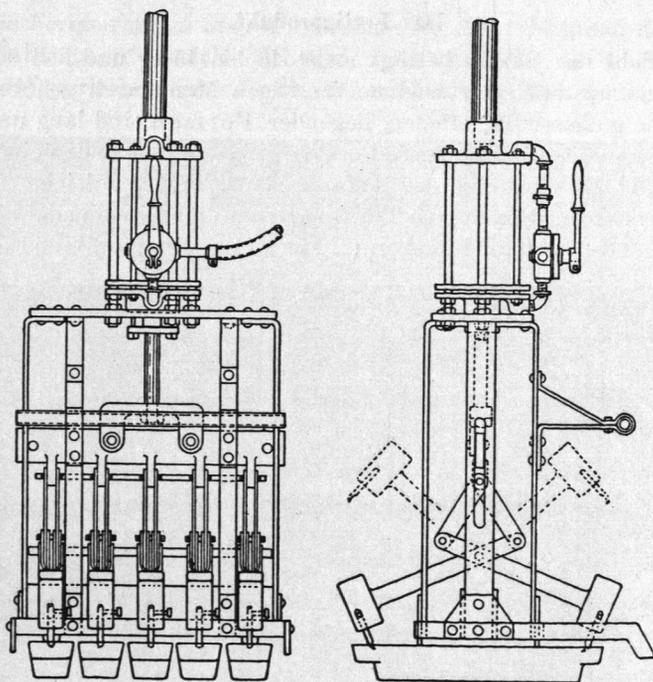


Fig. 60. Mechanische Vorrichtung zum gleichzeitigen Herausheben von 5 Weichbleibarren aus den Mulden. — Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5. (Die ganze Einrichtung kann nach Herausheben der Bleibarren um  $184^\circ$  geschwenkt werden.)

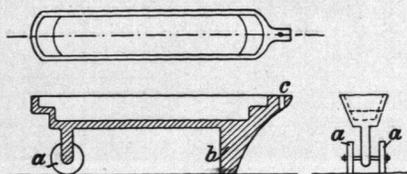


Fig. 61. Fahrbare Bleiform.  
*a. a:* Rädchen; *b:* Fuß; *c:* Loch für den Haken zum Kippen.  
 (Aus Schnabel, Handb. d. Metall-Hüttenkunde, Bd. I.)

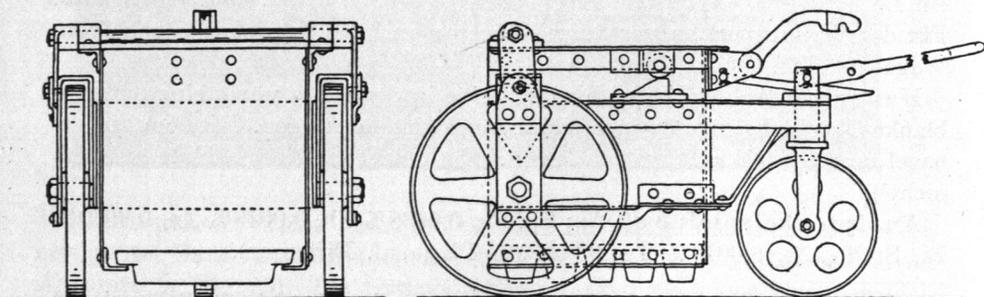


Fig. 62. Transportwagen für einen Stapel von Weichbleibarren. —  
 Nach Newnam, Mg. u. Met., Bd. 5.

## Die Verarbeitung der Zwischenprodukte vom Raffinieren des Werkbleies.

### 1. Kupferschlicker.

Sie werden meist aufgestapelt und gelegentlich einer Bleistein-Konzentrationsarbeit zugesetzt. Dabei ist es empfehlenswert, sie vorher in einem Seigerofen (etwa dem Bd. I, S. 91, abgebildeten) bei reduzierender Flamme und anfangs sehr niedriger, gegen Schluß gesteigerter, jedoch nie  $956^{\circ}$  übersteigender Temperatur<sup>1)</sup> zu seigern; dies kann nur dann unterbleiben, wenn sie sehr sorgfältig und bei nicht zu niedriger Temperatur abgehoben wurden.

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

	Pb %	Cu %	S %	mech. Verunrg. %	
vor	} dem Seigern .	{ 53,0	18,2	2,0	1,8
nach					

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

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

### 2. Zinnabstrich.

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

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

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

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

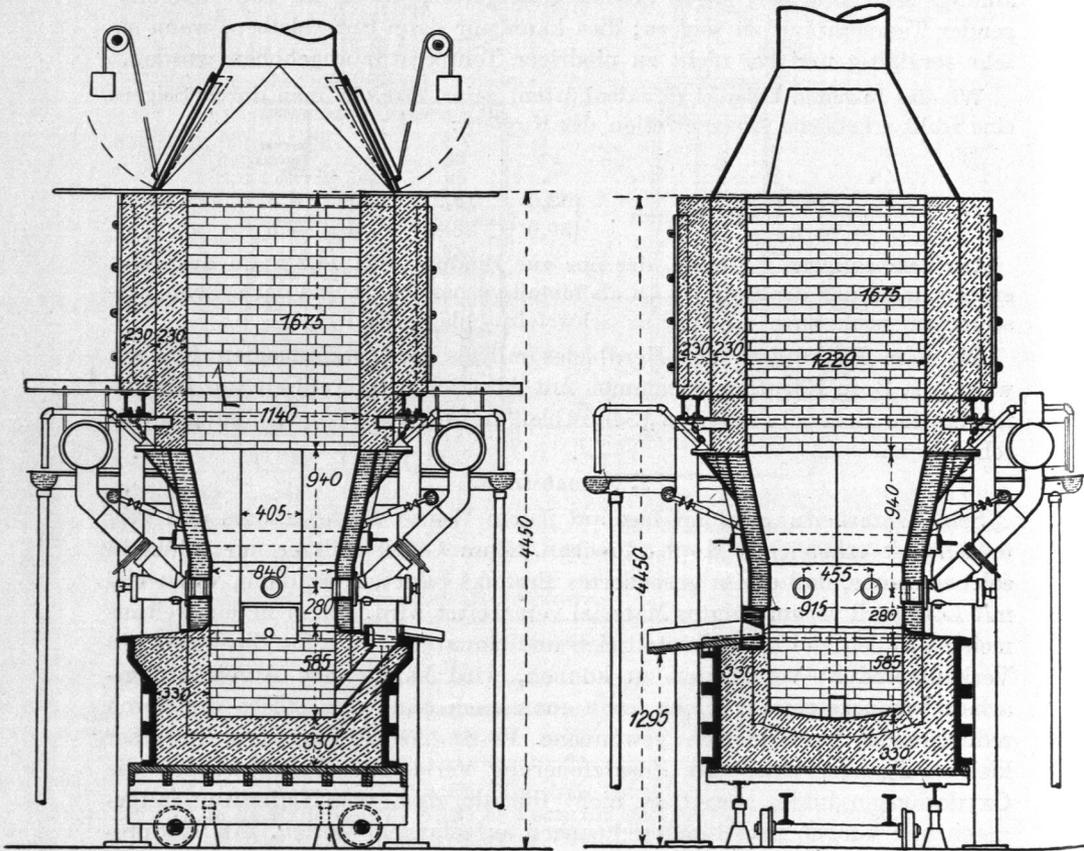


Fig. 63. Kleiner Bleischachtofen mit ausfahrbarem Herd für Legierungsarbeiten. Formebene: 0,915 × 0,840 m. (Aus Kat. d. Colorado Iron Works, Denver, Colo.) Maße in mm.

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

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

entkupfert und anschließend nochmals vorraffiniert. Dabei gelingt es meist, einen zweiten Zinnabstrich zu gewinnen, der so wenig Edelmetall enthält, daß man es preisgeben kann. Dies Material wird nun wieder in demselben Ofen mit edelmetallfreiem Tiegel gefrischt und liefert eine Zinn-Antimon-Blei-Legierung, welche an eine Legierungshütte verkauft werden kann, will man nicht selbst Mischzinn od. dgl. daraus herstellen<sup>1)</sup>.

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

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

### Verschmelzen von Zinnabstrich im Schachtofen.

(Durchschnitt von 3 Jahren.)

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

a: Gehalt. — b: prozentuales Ausbringen.

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

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

einen Regulus bildet, der unter Umständen sogar direkt abgetrieben werden kann. Der Zusatz an Reduktionskohle soll so gewählt sein, daß der  $\text{SnO}_2$ -Inhalt des Abstriches zu dem basischen und daher mit  $\text{SiO}_2$  eine Schlacke bildenden  $\text{SnO}$ , nicht aber zu Metall reduziert wird. Die so gewonnene Zinnschlacke kann dann im Schachtofen auf ein wesentlich zinnreicheres Produkt verschmolzen werden als bei der Verarbeitung des angereicherten Zinnabstriches, ja man erhält unter Umständen sogar Rohzinn.

### 3. Antimonabstrich (engl. antimony skimmings).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4. Arsenabstrich.

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

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

#### 5. Armoxyde (engl. refining skimmings).

Trotz ihrer für den Schachtofenbetrieb ungünstigen Staubform gibt man sie am besten und einfachsten, mit Wasser zu einem dicken Schlamm angerührt, in kleinen Portionen in die Hartbleiarbeit, da sie ja praktisch silberfrei sind. Infolge des hier erforderlichen hohen Schlackenzusatzes können sie so noch leicht mit verschmolzen werden. Der Zinkgehalt wird dabei verschlackt, wenn man für die erforderliche Menge an Fe- und  $\text{SiO}_2$ -Zuschlag, etwa in Gestalt einer nicht allzu eisenreichen Schweißschlacke, sorgt.

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

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

#### 6. Alkalischlacken vom Harris-Prozeß<sup>1)</sup>.

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

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

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

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

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

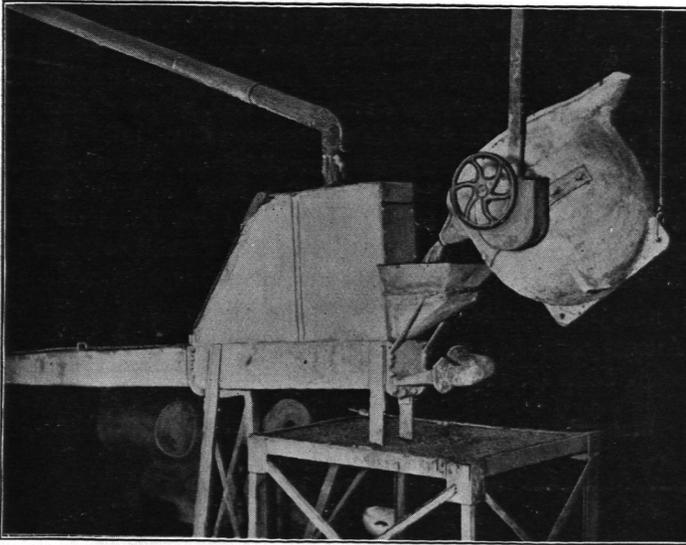


Fig. 64. Ausgießen der Salzschlacke vom Harris-Prozeß in die Granulierreine.

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

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

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

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

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

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

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

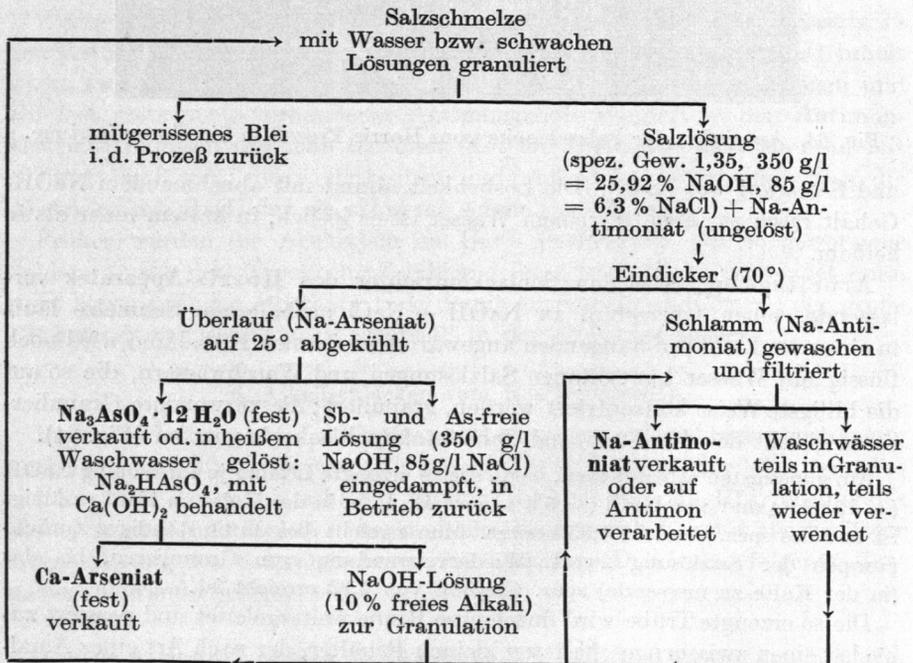
Dieses bleibt vollkommen ungelöst, die Lösung enthält nur NaOH + NaCl und kann nach Abscheidung des Rückstandes auf diese Salze verarbeitet werden.

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

Ausbringen an Antimon: 95 bis 97% des Vorlaufs.

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

#### Stammbaum der Verarbeitung zinnfreier Salzsclacken.



In der Lösung von der angegebenen Konzentration ist Na-Arseniat in Abwesenheit von Sn wohl bei 70°, nicht aber bei 25° löslich. Man läßt daher zunächst das Antimonsalz absitzen, hebert oder filtriert die noch heiße Lösung ab und läßt sie bis zur Ausscheidung des As-Salzes ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) abkühlen. Aus der so von Sb und As befreiten Endlauge gewinnt man ebenfalls  $\text{NaOH} + \text{NaCl}$  zurück. Geringe Mengen Stannat gehen zusammen mit dem Arseniat in Lösung<sup>1)</sup> und fallen zusammen mit diesem beim Abkühlen aus. Man löst beide nach Trennung von der Lösung in heißem Wasser auf und trennt Sn von As z. B. durch fraktionierte Fällung mittels Kreide (s. unten).

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

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

Die beim Granulieren der zweiten Schlacke gewonnene Lauge läßt man so gleich abkühlen, so daß sich sämtliche 3 Salze (zusammen mit etwas Soda) abscheiden und von der ( $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ )-Lösung abfiltriert werden können. Darauf behandelt man den Rückstand mit so viel heißem, kalkfreiem Wasser, daß eine Lösung mit 10% Gesamtalkali entsteht, wobei Arseniat (als  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) und Stannat vollständig in Lösung gehen. Diese hebert man vom ungelösten Antimoniat ab und fällt eine etwa gelöste geringe Menge dieses Salzes durch wenig Kalkmilch oder (besser) Zinnstaub aus. Es folgt dann die Trennung von Sn und As nach der folgenden Methode.

#### Trennung von Zinn und Arsen.

Ausfällung des Zinns erfolgt, wenn man die auf 90° erhitzte Lösung zu einem Überschuß von  $\text{CaCO}_3$  (nicht umgekehrt!) gießt. Dabei fällt das Sn (wohl als Ca-Stannat) fast quantitativ und arsenfrei aus. Das Produkt ist leicht verkäuflich. Erforderliche Kalkmenge: 105% des Sn-Inhaltes.

Zur Ausfällung des As muß  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (durch Behandeln mit  $\text{CaCO}_3$  entstanden und zum Teil von Anfang an im  $\text{NaOH}$  vorhanden), welches die Reaktion stört, vorher durch eine teilweise Kaustizierung (durch portionsweisen Zusatz von Kalkmilch) entfernt werden. Hierauf setzt man zu der heißen Lösung je nach der gewünschten Zusammensetzung des zu gewinnenden Arsensalzes weitere 130 bis 180% des As-Inhaltes an Kalkmilch. Diese muß stets frisch hergestellt werden unter Verwendung einer 10%- $\text{NaOH}$ -Lösung. Bei Beobachtung besonderer Vorichtsmaßregeln erhält man so ein als Insektenvertilgungsmittel verkäufliches Ca-Arseniat.

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

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

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

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

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

Man behandelt wie nach c), d. h. man kühlt die Trübe ab, filtriert und löst das Stannat in heißem Wasser auf. Die Lösung wird nach Abscheidung der Verunreinigungen (in erster Linie Pb) durch met. Sn oder  $\text{Na}_2\text{S}$  elektrolysiert.

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

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

Infolge der schwachen Bindung zwischen ZnO und  $\text{Na}_2\text{O}$  erfolgt beim Behandeln mit Wasser Aufspaltung des Zinkates und Regenerierung des NaOH.

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

Zinkausbringen: über 90% des Vorlaufs.

Das Eindampfen der (NaOH + NaCl) - Lauge.

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

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

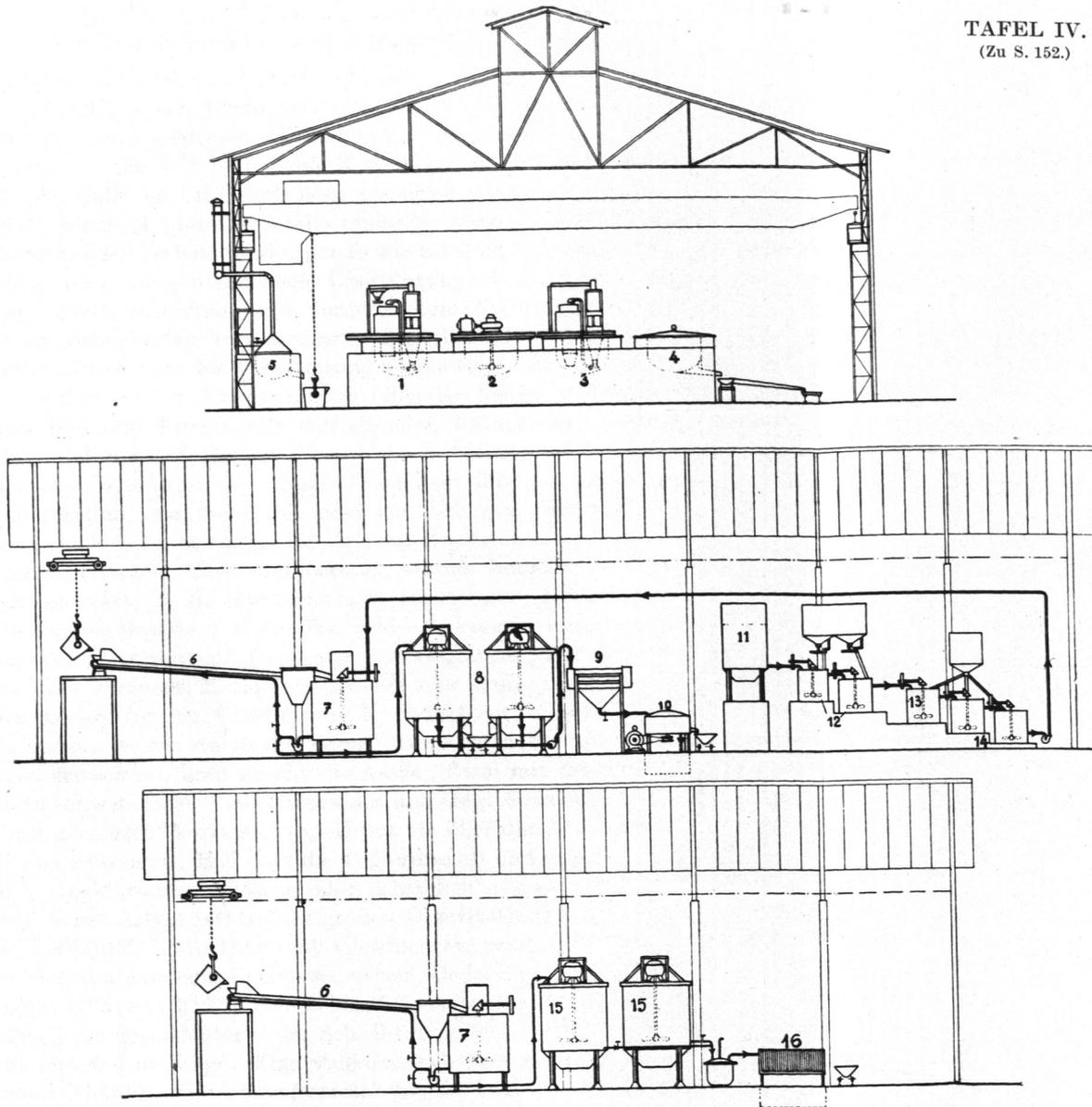


Fig. 65. Arbeitsschema einer Harris-Anlage mit Verarbeitung der Salzschlacken.  
Nach Schott, Metall u. Erz, Bd. 23.

- |                         |                                   |                          |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1. Raffinierkessel.     | 7. Lösetank.                      | 12. Fälltanks für Sn.    |
| 2. Entsilberungskessel. | 8. Absetztanks für Sb.            | 13. Kaustiziertank.      |
| 3. Entzinkungskessel.   | 9. Kristallisierapparat.          | 14. Fälltanks für As.    |
| 4. Gießkessel.          | 10. Zentrifuge.                   | 15. Absetztanks für Zn.  |
| 5. Verdampfungskessel.  | 11. Lösetank für As-Sn-Kristalle. | 16. Filterpresse für Zn. |
| 6. Löserinne.           |                                   |                          |

### Die Verarbeitung oxydischer Bleierze und Abfallprodukte.

Oxydische Erze kommen verhältnismäßig selten vor, außerdem sind sie meist mit sulfidischen Erzen vergesellschaftet und werden dann wie solche mit entsprechend niedrigem Schwefelgehalt behandelt; d. h. die Abröstung kann rascher und mit geringeren Kosten als bei reinen Schwefelerzen erfolgen oder, falls der Cu-Gehalt hoch genug ist, ganz unterbleiben. Eine Röstung ist natürlich dann ebenfalls unnötig, wenn es sich um reiche, reine Oxyderze handelt; solche werden genau wie Röstgut behandelt, d. h. ohne Vorbereitung oder nötigenfalls nach Überführung in Stückform durch Agglomerieren (evtl. zusammen mit vorgeröstetem Sulfiderz) oder Brikettieren direkt im Schachtofen verschmolzen. Dasselbe gilt von oxydischen Abfallprodukten von der Verarbeitung bleihaltiger Erze auf andere Metalle, z. B. von den bei der Zinkgewinnung fallenden häufig noch recht erhebliche Mengen Blei und Edelmetalle enthaltenden Räumaschen oder Muffelrückständen, und von Abfällen der Weichbleiverarbeitung, so z. B. von den meist recht reinen Bleiaschen<sup>1)</sup>. Sind sie edelmetallfrei, so ist es natürlich am zweckmäßigsten, sie nicht mit edelmetallhaltigem Material zusammenzubringen, sondern sie entweder für sich auf ein Armblei zu verschmelzen, das nur raffiniert, nicht aber entsilbert zu werden braucht, oder sie bei einer Legierungsarbeit (z. B. Hartbleiarbeit) zuzusetzen. Häufig sind sie durch Oxyde anderer Metalle, z. B. des Zinns oder Antimons, verunreinigt, und dann ist ein Verschmelzen auf Legierung das Gegebene. Zur Verarbeitung von (reinen oder unreinen) Bleiaschen benutzt man häufig nicht den Schachtofen, da die Kosten für die Überführung in Stückform in keinem Verhältnis zu denen stehen, welche durch die Verarbeitung der dabei fallenden Pb-reichen Krätzen erwachsen; man mischt die Aschen dann mit einem geringen Überschuß an schwefelfreier Reduktionskohle und trägt sie in einen kleinen Flammofen mit geneigter Herdsohle ein, erhitzt bis über die Reduktionstemperatur, sticht das gewonnene Blei oder die Legierung ab und gibt nur die mehr oder weniger stückförmigen Krätzen oder Schlacken in den Schachtofen. Wegen der bei dieser Arbeit infolge der großen Oberfläche des Bades entstehenden hohen Verdampfungsverluste muß allerdings ein solcher Flammofen mit einer guten Flugstaubkondensation versehen sein. Da ferner eine absetzbare Schlacke hier nicht fällt (sie enthält noch 15 bis 25 % wertvoller Bestandteile), so kommt prinzipiell für armes Material der Schachtofen, für reiches (50 % Pb und mehr) der Flammofen in Frage. Eine vollkommene Reduktion ist in diesem nicht notwendig, häufig nicht einmal erwünscht; so kann man durch fraktionierte Reduktion z. B. aus Pb-Sn-Aschen ein verhältnismäßig reines Blei und aus den dabei fallenden Schlacken im Schachtofen eine an Sn angereicherte Legierung gewinnen.

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

<sup>1)</sup> Die Handelsbedingungen für Bleirückstände und Altblei s. Anhang IV und V.

Kessel auf Weichblei umgeschmolzen werden). Auch alte Blei-Akkumulatorenplatten, falls nicht zu stark sulfathaltig, kann man in dieser Weise sehr billig verarbeiten; man tränkt sie, wenn von Bleisuperoxyd enthaltenden Anoden stammend (ebenso wie anderes Cu-freies, Oxyde enthaltendes Material), beim Raffinieren von Werkblei nach Abzug der Kupferschlicker ein, wobei der Sauerstoffgehalt beschleunigend auf den Raffinationsprozeß wirkt. Auch in diesen Fällen ist zu überlegen, ob ein Vermischen des Bleiinhaltendes mit Werkblei ratsam ist oder ob es sich lohnt, das edelmetallfreie Material, evtl. mit etwas Kohlezusatz, für sich zu verschmelzen<sup>1)</sup>. Bei Kathodenabfällen ist deren Sb-Gehalt (ca. 4%) zu berücksichtigen, weshalb man sie unter Umständen auch dem Hartblei zusetzen kann.

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

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

Chloridhaltige Abfälle werden, um Verdampfungsverluste zu vermeiden, zweckmäßig zunächst im Flammofen mit Sodazuschlag bei niedriger Temperatur (max. 675°) behandelt, das Produkt zerkleinert, NaCl mit Wasser gelöst, der Cl<sub>2</sub>-freie Rückstand in normaler Weise verschmolzen.

Verbleite Blechabfälle bilden einen willkommenen Eisenzuschlag im Schachtofen; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß in diesem nur eine beschränkte Menge (ca. 2 bis 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% der Beschickung) des so zugeführten met. Eisens verschlackt wird, während ein Überschuß in den Stein wandert oder zu Speise- oder Sauenbildung führt.

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

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

#### „Wälzverfahren“

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

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

etwa vorhandenen Sulfides bei 1300 bis 1400° in einem Drehtrommelofen von beispielsweise 40 m Länge, 2 m Durchmesser im Lichten. Die erzeugten Bleidämpfe, die sich in der Hauptsache zu PbO oxydieren, das in Berührung mit SO<sub>2</sub> zum Teil in PbSO<sub>4</sub> übergeht, werden in einer elektrischen Gasreinigungsanlage aufgefangen; nach dem Agglomerieren des PbO-PbSO<sub>4</sub>-Gemisches unter Zuschlag von SiO<sub>2</sub> zur Zerlegung von PbSO<sub>4</sub> gibt man es in die Bleischachtofenarbeit. Die Stäube enthalten ca. 75 % Pb, die entbleiten Rückstände noch 0,3 bis 0,6 % Pb, was bei einem Vorlaufen mit 12 % Pb einem Ausbringen von rd. 60 bis 80 % entspricht, ohne die bei der Reduktion des gewonnenen Oxydes entstehenden Verluste zu rechnen. Immerhin erscheint das Verfahren unter Berücksichtigung der früher zum Verschmelzen des stark sauren armen Materials erforderlichen Kosten einen wesentlichen Fortschritt zu bedeuten, zumal wenn es erst gelingt, von der jetzt noch üblichen, ebenfalls recht verlustreichen Aufbereitung Abstand zu nehmen.

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

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

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

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

#### Die Bleiverluste der trockenen Arbeitsmethoden.

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

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

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

### Die Bleikrankheit und ihre Verhütung.

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

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

genannten Merkmalen auftritt<sup>1)</sup>. Diese Veränderung der Blutkörperchen, die ihre mechanische Widerstandsfähigkeit herabsetzt, erkennt man an einer beim Färben eines Blutausriches mit basischen Farbstoffen auftretenden verschieden starken Körnelung („basophile Granulation“). Auch die bei chronischer Bleivergiftung gleichzeitig auftretende fahlblaue Gesichtsfarbe („Bleianämie“), unter Umständen auch Ausscheidung von rotem Blutfarbstoff im Harn („Hämatoporphyrinurie“), können für die Frühdiagnose herangezogen werden.

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

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