

B. DIE NASSEN VERFAHREN.

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

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

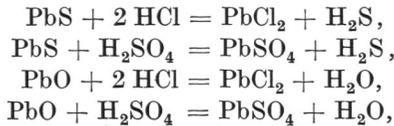
Wenn auch die trockenen Verarbeitungsmethoden prinzipiell auch bei armen Bleierzen vorzuziehen sind, so gibt es doch eine große Anzahl von Erzvorkommen komplexer Natur und Mittelprodukten von der Aufbereitung komplexer Erze, bei denen auf trockenem Wege nicht viel auszurichten ist; behandelt man sie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

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

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

Die chemischen Grundlagen.

PbS und PbO (bzw. PbCO₃) werden durch Behandeln mit verd. HCl oder H₂SO₄ in PbCl₂ bzw. PbSO₄ verwandelt:



außerdem PbO durch konz. Chloridlösungen:



Ebenso wirkt FeCl₃ auf PbS:



Analog verhalten sich Ag₂S und Cu-Verbindungen (s. Bd. I, S. 332ff.), während ZnS nur durch konzentrierte Säuren in stärkerem Maße angegriffen wird.

PbCl₂ (s. auch Fig. 19 und 20, S. 45) ist in Wasser nur sehr wenig löslich; die Löslichkeit in 1000 Gew.-Tln. Wasser beträgt:

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

Durch Zusatz von Chlorionen, sei es in Form von HCl, sei es als verdünnte Chloridlösung, nimmt zunächst die Löslichkeit stark ab und sinkt z. B. bei 0° auf 1,2 Gew.-Tl. in 1000 Gew.-Tln. einer 10proz. HCl; auch andere Anionen, wie z. B. SO₄²⁻, besitzen eine, die Löslichkeit von PbCl₂ herabsetzende Wirkung. Bei weiterer Steigerung des Chloridzusatzes (bzw. bei Abnahme des Dissoziationsgrades des zugesetzten Chlorides) bilden sich komplexe Verbindungen, die eine wesentlich größere Wasserlöslichkeit besitzen als PbCl₂; beim Verdünnen der Lösung zerfallen sie wieder und PbCl₂ fällt seiner verminderten Löslichkeit entsprechend wieder aus. In einer 46proz. HCl-Lösung lösen sich bei 0° bereits 29,8 Gew.-Tle. PbCl₂ in 1000 Gew.-Tln. der Säure.

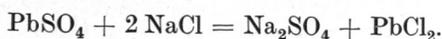
Die Steigerung der Löslichkeit mit zunehmendem Chloridgehalt ist bis zu einer n/1-Konzentration des Zusatzes unabhängig von dessen Kation; darüber hinaus ergeben sich Unterschiede, und zwar steigt die Löslichkeit bis zu einer 3,6 n-Konzentration in der Reihenfolge K, Ca, Na, Sr, Ba, darüber hinaus findet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

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

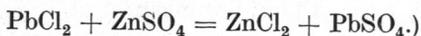
²⁾ Erschwert wird dessen Verarbeitung durch den oft hohen Fe-Gehalt, welcher bei der Abröstung zur Bildung von Zinkferrit führt, das sowohl bei der trockenen, als auch besonders bei der nassen Weiterverarbeitung auf Zink große Schwierigkeiten verursachen kann.

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

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



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



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

Die Verfahren.

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

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

Die Fällung durch Eisen erfolgt, auch bei Verwendung von Eisenschwamm, in der Kälte sehr langsam, mit wirtschaftlicher Geschwindigkeit erst von ca. 60° ab, mit Eisenschrott von ca. 75° ab; es ist daher möglich, zunächst Cu in der Kälte für sich und anschließend Pb in der Hitze durch Eisenschrott oder -schwamm zu fällen. Durch Rühren wird die Ausfällung beschleunigt; doch ballt sich bei allzu intensiver Rührung der Bleischlamm an der Oberfläche des Eisenschwammes zusammen und schützt diesen vor weiterer Einwirkung. Der Niederschlag enthält bestenfalls 80% Pb.

Silber und Kupfer lösen sich im allgemeinen zugleich mit dem Blei (AgCl und CuCl sind in konz. Chloridlösungen ebenfalls löslich, CuCl₂ in Wasser). Zur vollständigen Lösung des Goldes ist Zusatz eines Chlorgas erzeugenden

Mittels oder von Chlorwasser oder Einleiten von Chlorgas erforderlich¹). Ausfällung von Ag und Au kann bei Anwesenheit von Cu durch met. Kupfer, sonst, wie die von Cu, durch Bleischwamm erfolgen, will man nicht (s. oben) mit met. Eisen arbeiten.

Der Holt-Dern-Christensen-Prozeß (auch Knight-Christensen-Prozeß genannt) arbeitet mit vorhergehender chlorierender Röstung. Die fein gemahlene oxydische oder sulfidische Erze (75% auf 20 Maschen/par. Zoll) werden z. B. mit 3% Kohle als Brennstoff und 7% NaCl bei 400 bis 600° geröstet. Bei dieser Temperatur erfolgt Chlorierung von Pb, Cu, Ag und Au, nicht aber von Zn; die Chloride verflüchtigen sich zum Teil und müssen daher sorgfältig in einer elektrischen Gasreinigungsanlage aufgefangen und wieder der Laugung zugeführt werden (Näheres über chlorierende Röstung s. Bd. I, S. 359ff.).

Der angewendete Holt-Dern-Ofen²) ist eine Art niedriger Röstschachtofen (Querschnitt z. B. 2,50 × 2,50 m) mit einem Schüttelrost am Boden, durch den das fertige, lockere Röstgut in einen darunter befindlichen Behälter fällt. Fassungsvermögen bei den angegebenen Maßen 4 bis 4,5 t. Seitenwände aus Beton, an den durch die Hitze besonders beanspruchten Stellen durch Eisenplatten geschützt. Das Gut wird feucht auf eine entzündete Brennstoffschicht aufgegeben und durch zwei dicht unter dem Rost befindliche Düsen vorsichtig Luft eingeblasen (35 cm W.-S.). Es bildet sich in der heißesten Zone, in der die Umsetzungen vor sich gehen, ein zusammengebackener Kuchen, der nach Beendigung des Prozesses wieder zerfällt, so daß zum Schluß nur die oberste Schicht fest ist; wird nun der Rost geschüttelt, so fällt das fertige Röstgut hindurch und es bleibt nur dieser noch heiße Kuchen zurück, auf den nun sofort weiter chargiert werden kann. Die Temperatur der Abgase soll, um starke Verdampfung zu vermeiden, 35 bis 55° betragen.

Das Röstgut wird noch heiß durch Endlaugen von der Bleiausfällung in die Laugegefäße gespült, die zur beinahe vollständigen Sättigung noch erforderliche Menge an NaCl oder CaCl₂ hier zugesetzt. Um deren Menge niedrig zu halten und trotzdem gutes Bleiausbringen zu erzielen, achte man auf geringe Sulfatbildung im Röstgut. Den erforderlichen Säuregehalt erzielt man durch Einspritzen eines Teiles der Endlaugen in den Abgaskanal des Ofens. Die Laugung muß mehrmals hintereinander erfolgen; in die erste Lösung, die deshalb gesondert zu halten ist, geht die Hauptmenge des Cu, Au und Ag. Gesamtdauer der Laugung 5 Tage.

Ausfällung des Ag + Au durch met. Cu, des Cu aus der kalten Lösung durch Eisenschrott, des Pb nach Wiedererhitzen auf 85° durch entzinnte Weißblechabfälle oder Eisenschwamm. Ausbringen an Ag, Cu und Pb 80 bis 90%; der Niederschlag enthält verhältnismäßig wenig andere Verunreinigungen. Die Rückstände enthalten das gesamte Zn in unveränderter Form.

Will man die Verflüchtigung von PbCl₂ ganz vermeiden, so muß bei 400 bis 500° geröstet werden; dazu ist ein Krählofen zu verwenden.

Bei dem ähnlichen Verfahren der Amalgamated Zinc Co. (de Bavay's), Ltd. werden Schwefelerze unter Zusatz von ZnCl₂ (die Menge entspricht einem theoretischen Chlorüberschuß von 33%) bei Luftabschluß unter häufigem Krählen in einem Fortschaufler auf 400 bis 500° erhitzt. Es gelingt so, das gesamte Pb,

¹) Doch genügt häufig Überführung von AuCl in lösliches AuCl₃ durch Zusatz eines Oxydationsmittels zum Lösungsmittel.

²) Diese Darstellung ergänzt die in Bd. I, S. 364 gegebene; die Arbeitsweise ist bei Kupfererzen identisch.

Cu, Sn, Sb und As in Chloride, $ZnCl_2$ in ZnS überzuführen; Sn-, Sb- und As-Chlorid werden verflüchtigt und so entfernt. Nach Auswaschen des Röstgutes mit angesäuertem Wasser zur Entfernung von überschüssigem $ZnCl_2$ erfolgt Laugung mit heißer NaCl-Lösung, welche (zur Vermeidung einer Wiederausfällung von Ag durch ZnS) HCl, $FeCl_3$ oder $CuCl_2$ enthalten muß.

Nach dem Snyder-Christensen-Prozeß erfolgt Behandlung der sehr fein gemahlene rohen oxydischen oder sulfidischen Erze durch Rührlaugung mit einer heißen, schwach angesäuerten oder $FeCl_3$ -haltigen konz. NaCl- oder $CaCl_2$ -Lösung. Zur Entfernung des der Lösung von $PbCl_2$ entgegenwirkenden H_2S wird nach einem Vorschlag von Christensen gleichzeitig Luft eingeblasen. Aus der durch $CaCO_3$ neutralisierten Lösung fällt beim Abkühlen in einer besonders konstruierten Kühlkammer $\frac{1}{3}$ des $PbCl_2$ aus, während AgCl in Lösung bleibt und durch Bleischwamm ausgefällt werden kann. Die Endlaugung wird darauf entweder durch met. Fe entbleit oder geht nach Erhitzen in einer Heizkammer und Ansäuern oder Einleiten von Chlor zur Regenerierung von $FeCl_3$ in die Laugung zurück. Das erforderliche Chlorgas kann durch Elektrolyse des ausgeschiedenen $PbCl_2$ im Schmelzfluß gewonnen werden. Der Rest des $PbCl_2$ wird mit Kalk und Feinkohle in einem Flammofen reduzierend verschmolzen; dabei entstehendes $CaCl_2$ dient zur Verbesserung der Lauge. Etwa in Lösung gegangenes Zink kann durch $Ca(SH)_2$ (durch Einleiten von H_2S in $CaCl_2$ -Lösung erzeugt) ausgefällt werden. Menge des Lösungsmittels: $2\frac{1}{2}$ Tle. auf 1 Tl. Erz.

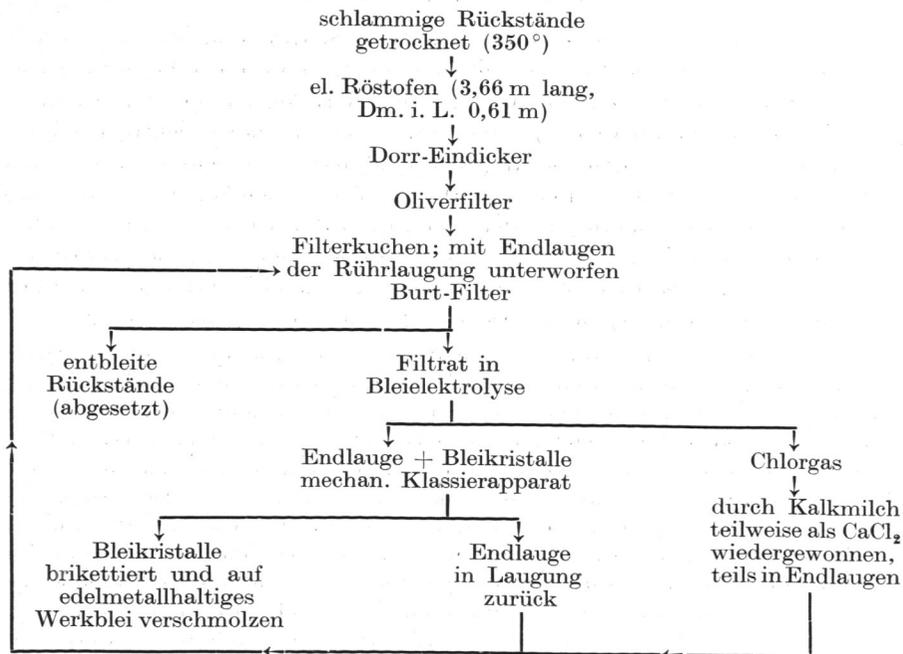
Das Tainton-Verfahren wurde zunächst auf die das Blei als Oxyd, Sulfat und Sulfid enthaltenden schlammigen Laugerückstände vom „high acid“-Verfahren (s. S. 428) angewandt. Diese werden getrocknet und bei 350° in einem elektrisch geheizten Drehtrommelofen sulfatisierend geröstet, ausgewaschen (zur Entfernung löslicher Sulfate), filtriert und in mechanischen Rührbottichen mit Endlaugen von der Bleielektrolyse behandelt. Diese enthalten Chloride des Na, Ca und Fe, daneben etwas freies Chlor, welches die Lösung von Ag anregt und Au löst, und unterchlorige Säure. Nach Filtrieren und Auswaschen in einem Bürt-Filter (s. S. 429) werden die Rückstände abgesetzt. Sie enthalten das gesamte As und Sb, weshalb das Verfahren auch zur Behandlung As- und Sb-haltiger Flugstäube angewandt werden kann. Ag und Cu werden aus der Lösung durch Bleischwamm (von der Bleielektrolyse) ausgefällt, Pb elektrolytisch (s. unten); hierbei im Anodenraum entwickeltes Chlorgas wird zum Teil gelöst; es unterstützt die lösende Wirkung der Endlaugen auf frisches Material, zum Teil findet es zur Erzeugung von $CaCl_2$ Verwendung (durch Einleiten in mit Kalkmilch besetzte Waschtürme). Ausbringen an Ag: 85 bis 95%, an Pb 95 bis 98%.

Erhebliche Schwierigkeiten verursacht die Materialfrage, da nur Gummi, Bakelit oder Beton mit den Cl-haltigen Bleilaugen in Berührung kommen darf.

Natürlich ist das Verfahren auch auf Roherze anwendbar; es bietet den Vorteil, daß lediglich NaCl (oder ein anderes Chlorid) und elektrischer Strom zu seiner Ausführung erforderlich sind, so daß es in erster Linie für Erze in Betracht kommt, die weder Kosten für Aufbereitung, noch für das Verschmelzen oder weiten Transport vertragen können.

Die Elektrolysierereinrichtung besitzt getrennten Anoden- und Kathodenraum, durch ein Diaphragma getrennt. Anoden: Graphit; Kathoden: eiserne, runde Scheiben von 56 cm Durchmesser, die mit 125 Umdrehungen je Minute rotieren. Die daran in lockerer Form abgeschiedenen Bleikristalle werden abgeschleudert, durch den Katholyten ständig abtransportiert, ausgewaschen, brikettiert und auf reiches Werkblei verschmolzen. Gelingt es, vor der Elektrolyse Cu und Edelmetalle abzuscheiden, so gewinnt man sofort verkaufsfähiges Weichblei.

Stammbaum für die Verarbeitung von Bleirückständen nach dem Tainton-Verfahren.



Das Hennes-Cuprum-Verfahren (Sociedad Metalurgica Chilena „Cuprum“, Santjago de Chile; s. auch S. 290) bewirkt durch Röstung bleihaltiger Zinkerze unter Zusatz von etwas Salpeter (1 %) vollkommene Totröstung von PbS und ZnS; durch anschließende Behandlung mit konz. NaCl-Lösung, der evtl. ebenfalls etwas Salpeter zugesetzt wird, gelingt es, Pb und Ag restlos zu lösen, während Zn im Rückstand verbleibt.

Andere Vorschläge betreffen die Behandlung von oxydierend oder sulfatierend gerösteten Erzen mit Salzlauge. Eine wesentlich andere Grundlage besitzt das Verfahren von Nathanson (Konsortium für Naßmetallurgie-Hirschkonzern). Es beruht auf der Tatsache, daß beim Einleiten von Chlor in eine schwach erwärmte Suspension von PbS in einer MgCl₂- oder NaCl-Lösung unter Ausschluß von O₂ wasserlösliches PbCl₄ bzw. eine Doppelverbindung des Bleitetrachlorides mit HCl entsteht, die durch Einblasen von Luft wieder zerlegt wird; hierbei fällt Pb als PbCl₂ aus, während die anderen in Lösung gegangenen Metalle (auch Zn und Mo) in Lösung bleiben und so von Pb getrennt werden können. Bei Zusatz von HCl läßt sich nach diesem Verfahren auch PbO in Lösung bringen.

Das Verfahren ist für die Verarbeitung der Erze des Rammelsberges, die bis heute noch nicht in zufriedenstellender Weise gelungen ist, in Vorschlag gebracht worden, scheint aber, vielleicht wegen der unangenehmen Eigenschaften des Bleitetrachlorides, noch nicht im Großen ausgeführt zu werden.