

von Metallen mit geringerer Affinität zum S durch ein Steinschmelzen analog dem bei der Kupfergewinnung angewendeten zu erreichen; doch haben solche zu einem wirtschaftlichen Erfolg bis jetzt nicht geführt, wohl in erster Linie wegen der Schwierigkeit, das erzeugte SnS bzw. Sulfostannat ohne große Verluste abzurösten.

Wir unterscheiden nach dem Gesagten folgende Abschnitte:

- A. Die vorbereitenden Arbeiten.
- B. Die Reduktionsarbeit.
- C. Die Verarbeitung des Rohzinns auf Handelszinn.

### A. Die vorbereitenden Arbeiten.

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt zu ersehen ist, sind den vorbereitenden Arbeiten nur diejenigen Aufbereitungsprodukte zu unterwerfen, welche nicht derart zusammengesetzt sind, daß es möglich ist, daraus lediglich durch Behandlung auf trockenem Wege ein handelsübliches Produkt herzustellen.

Um ein Bild von der Verschiedenartigkeit und Menge der Verunreinigungen zu geben, mögen hier einige Analysenbeispiele bolivianischer Aufbereitungsprodukte folgen.

	Sn %	Sb %	Cu %	Pb %	Bi %	As %	Zn %	Ag g/t
1.	31,52	1,14	0,26	0,27	0,042	0,20	0,58	296,4
2.	44,39	2,93	0,10	2,19	0,014	0,13	0,74	44,4
3.	26,59	2,98	0,42	2,38	0,068	0,65	0,21	4880,9
4.	26,85	2,65	0,15	1,23	0,153	0,53	0,16	536,4
5.	27,90	0,06	0,52	0,08	0,013	0,46	Sp.	37,2
6.	34,59	0,41	0,06	0,49	—	0,20	0,34	253,6
7.	61,84	0,09	0,16	2,98	Sp.	0,11	0,11	273,6
8.	52,66	0,12	0,13	16,14	Sp.	0,14	Sp.	626,8
9.	50,38	0,12	0,18	8,28	Sp.	0,11	0,14	374,0
10.	58,51	0,20	0,29	4,52	Sp.	0,09	0,10	319,2

Die übrigen Bestandteile sind FeO, CaO, SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> und S.

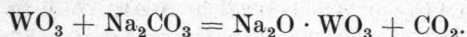
Manche der im folgenden beschriebenen Behandlungsmethoden werden im Wechsel mit Aufbereitungsverfahren angewendet. Während das Aufbereitungsprodukt von Zinnerzseifen als Verunreinigung in der Hauptsache noch Wolframit, Magnetit, Titaneisen, Ferrotitanat usw. enthält, welche bis zu einem gewissen Grade durch anschließende Magnetseparation des sehr fein gemahlten Erzes ausgeschieden werden können, ist das Konzentrat vom Verwaschen primärer Lagerstätten häufig außerdem noch durch viel Pyrit, Arsenikalkies und Kupferkies verunreinigt. Vor der Trennung der magnetischen Bestandteile erfolgt daher zweckmäßig hier eine Röstung, durch welche Schwefel und Arsen in der Hauptsache verflüchtigt, Eisen und Kupfer zum Teil in lösliche (Sulfat-), jedenfalls aber in oxydische und daher spezifisch leichtere Form übergeführt werden, so daß sie durch ein anschließendes Auswaschen oder nochmalige naßmechanische Aufbereitung zum großen Teil entfernt werden können<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Verluste der nassen Aufbereitung sind sehr hoch; sie schwanken zwischen 10 und 50 % und betragen gewöhnlich 20 bis 30 % des vorgelaufenen Zinns.

Die wichtigsten Verunreinigungen der so gewonnenen Zinnkonzentrate, welche bei der nachfolgenden Reduktion störend wirken, zu Verlusten oder zur Erzeugung eines unreinen Metalles führen, sind also neben WFe, Zn, Pb, Cu, Sb, As, S; unter ihnen ist As, das mit Sn eine Speise bildet und das Metall unverkäuflich macht, besonders unangenehm. Die Entfernung dieser Verunreinigungen erfolgt, abgesehen von der des W, durch oxydierende oder (häufiger) chlorierende Röstung, wodurch sie entweder verflüchtigt oder in lösliche Form übergeführt werden.

### 1. Die Entfernung des Wolframs.

Soweit dieses Element in Form des magnetischen Wolframits,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , vorliegt, läßt es sich einfach und billig durch Magnetseparation abscheiden. Diese ist jedoch auf Scheelit,  $\text{CaWO}_4$ , nicht anwendbar und man ist dann gezwungen, zu einem wesentlich kostspieligeren Verfahren zu greifen. Es beruht auf der Tatsache, daß  $\text{WO}_3$  bei niedriger Temperatur eine stärkere Säure ist als  $\text{SnO}_2$  und sich schon bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt des Endproduktes liegen, mit einer starken Base, z. B. Soda, verbindet; es gelingt daher, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Erz und Soda (Gewichtsverhältnis ca. 1  $\text{WO}_3$  : 1 Soda) auf mäßige Temperatur praktisch die gesamte W-Menge in wasserlösliches Alkaliwolframat überzuführen, während  $\text{SnO}_2$  unverändert bleibt:



Die praktische Ausführung erfolgt in der Weise, daß man das Erz (auch  $\text{WO}_3$ -haltige Schlacken u. dgl., in denen diese Verbindung frei oder an schwächere Basen gebunden vorliegt, lassen sich so behandeln) zum Zweck guter Mischung zusammen mit der berechneten Sodamenge fein mahlt und das Gemisch schwach, d. h. nur bis zum Sintern, erhitzt. Ein Schmelzen muß unter allen Umständen vermieden werden, da sonst infolge Bildung von ebenfalls löslichem Na-Stannat die Trennung nur unvollkommen wird; um die Temperatur genau innehalten zu können, ist die Verwendung eines Handfortschauflers (s. Bd. I, S. 191) angebracht. Das Röstgut wird gemahlen und mit Wasser ausgelaugt, W aus der Lösung durch Kalkstein als unlösliches  $\text{CaWO}_4$  gefällt, gleichzeitig die Soda regeneriert:



### 2. Die Entfernung der übrigen Verunreinigungen.

Durch oxydierende Röstung bei 600 bis 700° gelingt es, S, As und Sb<sup>1)</sup> in flüchtige Verbindungen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) überzuführen, Cu, Pb und Zn in solche, welche sich in verdünnten Säuren leicht lösen, während zur Entfernung von Fe und Bi (das bei höherer Temperatur zum Teil verdampft) konz. HCl als Lösungsmittel erforderlich ist. Setzt man bei der Röstung

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von As und Sb kann entweder zur Reduktion von Arseniaten und Antimoniaten nach der Röstung noch etwas Koks eingerührt werden oder (Vorschlag der Zinnwerke Wilhelmsburg) man verhindert deren Bildung, indem man von Anfang an Kohle od. dgl. zumischt.

pyrithaltiger Erze etwas Kochsalz zu (chlorierende Röstung, s. Bd. I, S. 359), so gelingt es, die Überführung in wasserlösliche Verbindungen zum Teil schon während dieses Prozesses zu erzielen und so beim anschließenden Laugen an Säure zu sparen, einen Teil der Verunreinigungen (As, Sb, Bi, Pb, Cu) als Chloride zu verflüchtigen ( $\text{BiCl}_3$  siedet bei  $447^\circ$ ,  $\text{PbCl}_2$  bei ca.  $900^\circ$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$  beginnen bei  $340$  bzw.  $400^\circ$  zu sublimieren; Zn bleibt als  $\text{ZnO}$  oder wasserlösliches  $\text{ZnSO}_4$ , Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Sn als  $\text{SnO}_2$  zurück).

Indessen müßte die chlorierende Röstung, wollte man alle Verunreinigungen verflüchtigen oder in wasserlösliche Form überführen, bei verhältnismäßig hoher Temperatur stattfinden; zudem besteht die Gefahr einer Bildung von flüchtigen Sn-Chloriden und der Verflüchtigung von  $\text{SnS}$ , d. h. von Zinnverlusten. Auch erfordert hoher S-Gehalt unverhältnismäßig hohen Aufwand an Chlorierungsmittel (s. Bd. I, S. 361). Bei einem 5% übersteigenden Gehalt an S empfiehlt es sich daher, dessen überschießende Menge vorher oxydierend abzurösten, und zwar, soweit  $\text{SnS}$  vorliegt, mit der bei dessen Anwesenheit gebotenen Vorsicht (niedrige Temperatur, gute Kondensation).

Ferner ist Verflüchtigung von Cu und Bi nur dann wirtschaftlich, wenn deren Menge so gering ist, daß ihre Gewinnung nicht in Betracht kommt. Bei höheren Gehalten an diesen Metallen ist es daher zweckmäßig, nur oxydierend zu rösten und die Entfernung der Hauptmenge an Verunreinigungen mit einem entsprechend größeren Aufwand an Lösungsmitteln durchzuführen.

Nach einem neuerdings patentierten und im Großbetrieb bereits durchgeführten Verfahren der Zinnwerke Wilhelmsburg gelingt es, auch das Sb dadurch in lösliche Form überzuführen, daß man während der Laugung ein Reduktionsmittel zusetzt (es eignen sich dazu Salze der niedrigen Oxydationsstufen solcher Metalle, die mehrere Wertigkeiten besitzen, also z. B.  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_2$ ; ihre Wirkung besteht in der Überführung des unlöslichen  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  in lösliches  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Da hierbei gleichzeitig auch Cu, Bi, As, Pb und Fe (zum Teil) in Lösung übergeführt werden sollen, so kann nach dem Patentanspruch auf oxydierende und chlorierende Röstung dann vollständig verzichtet werden, wenn größere Mengen Fe als Sulfid oder Arsenid fehlen (und Sn wohl auch nicht als  $\text{SnS}$  vorliegt).

Als Röstöfen benutzt man bei Anwesenheit von  $\text{SnS}$  zweckmäßig Handfortschaufler (s. Bd. I, S. 191<sup>1)</sup>), während sonst jedem ein Totrösten auf 2% S, unter 2% As gestattenden mechanischen Ofen wegen der geringeren Kosten der Vorzug zu geben ist.

Beispiel: In Tostedt wurden vor dem Kriege bolivianische Zinnerze mit 55 bis 61% Sn, 7 bis 8% Fe, 1 bis 4% S, 0 bis 3% Pb, 0 bis 2% Cu, 0 bis 3% Sb, 0 bis 2% As in dreitägigen Fortschauflern mit drei getrennten Feuerungen abgeröstet; jeder Herd maß  $3,20 \times 2,20$  m. Die Oxydationsluft wurde unter dem untersten Herd vorgewärmt. NaCl-Zusatz: 10%, Kohlenverbrauch ca. 18% des Einsatzes. Röstdauer je Herd ca. 8 Std., bei oxydierender Röstung länger.

<sup>1)</sup> Mit 1 bis 3 Herden von  $2,0$  bis  $4,5 \times 1,5$  bis  $3,5$  m; Einsatz: 500 bis 1000 kg; Röstdauer: 6 bis 8 Std., bei hohem As-Gehalt und anschließender Reduktion bis zu 24 Std.; Kohleverbrauch: 10 bis 20%.

Vor der Laugung muß das zusammengebackene Röstgut von der chlorierenden Röstung in einer Kugelmühle zerkleinert werden, während dies bei oxydierend geröstetem Material nicht erforderlich ist. Sie erfolgt im ersteren Falle mit heißem Wasser, im letzteren mit sauren Endlaugen oder verdünnter Säure; bei hohem Bi-Gehalt wird mit konz. roher HCl nachgelaugt. Auch die Entfernung von Fe gelingt nur durch konz. HCl und nur dann vollständig, wenn sein Gehalt 2% nicht übersteigt.

Als Laugegefäße für Sickerlaugung (s. Bd. I, S. 30) verwendet man Holzbottiche mit doppeltem Siebboden, der mit Filtertüchern belegt ist (Fassungsvermögen Tostedt 2,4 bis 3 t Röstgut); neuerdings kommen innen gummierte und mit säurefestem Material ausgekleidete zur Laugung unter Druck (3 at) eingerichtete rotierende Eisentrommeln in Anwendung (Wilhelmsburg; Durchsatz 5 t/12 Std. Laugedauer: 3 bis 4 Std. je Charge. Fig. 69).

Die wäßrigen Laugen werden meist mit gelöschtem Kalk in einem Rührwerk neutralisiert und von schädlichen Metallsalzen befreit und gehen dann in die „wilde Flut“, d. h. sie werden abgestoßen. Größere Mengen Bi werden vorher durch Verdünnen mit viel Wasser als Oxychlorid ( $\text{BiOCl}$ ) ausgefällt, dieses abfiltriert, durch nochmaliges Lösen und Fällen von mitgerissenen Fe-Salzen befreit und verkauft; die Ausfällung des Cu kann durch  $\text{Ca(OH)}_2$  erfolgen oder durch Eisenschrott. Bei richtiger Führung des Betriebes enthalten die Niederschläge höchstens spurenweise Zinn.

Enthalten die Erze so viel Silber, daß sich dessen Gewinnung lohnt, so wird eine besondere Laugung des chlorierend gerösteten AgCl-haltigen Produktes mit Natriumthiosulfat eingeschoben (s. Bd. I., S. 126ff.), wobei auch Au und Cu in Lösung gehen.

Zur Entfernung von Pb wird (Metallochem. Werke Rodleben) Behandeln mit einer salzsauren konz. Kochsalzlösung empfohlen, welche neuerdings auch beim Laugen von Bleierzen Verwendung findet (s. S. 158). Sn wird dadurch nicht gelöst.

## B. Die Reduktionsarbeit.

Sie bezweckt die möglichst restlose Überführung des in dem Konzentrat (mit möglichst nicht unter 60% Sn) enthaltenen Zinnes in metallische, flüssige Form unter gleichzeitiger Abscheidung der die Gangart bildenden übrigen Bestandteile in Gestalt einer möglichst zinnfreien Schlacke. Obleich die Reduktion von  $\text{SnO}_2$ , dem in diesem Zusammenhang allein in Betracht kommenden Ausgangsmaterial, an und für sich keine Schwierigkeiten bietet, so treten bei der praktischen Durchführung manche Umstände auf, welche die Lösung des Problems der Zinnengewinnung auf trockenem Wege zu einer der schwierigsten Aufgaben des Metallhüttenmannes machen.

So wird vor allem die Erzeugung einer metallarmen Schlacke dadurch stark erschwert, daß  $\text{SnO}_2$  durch Basen, sein primäres Reduktionsprodukt ( $\text{SnO}$ ) dagegen durch Säuren verschlackt wird; hinzu kommt die Bildung von Silikostannaten (s. oben S. 180), welche infolge ihrer Zähflüssigkeit die Trennung von Metall und Schlacke erschweren. Eine direkte Reduktion von Stannosilikat, d. h. dem bei Reduktion von  $\text{SnO}_2$  in Gegenwart