

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 (BiOCl) ausgefällt, dieses abfiltriert, durch nochmaliges Lösen und Fällen von mitgerissenen Fe-Salzen befreit und verkauft; die Ausfällung des Cu kann durch 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 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 SnO_2 durch Basen, sein primäres Reduktionsprodukt (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 SnO_2 in Gegenwart

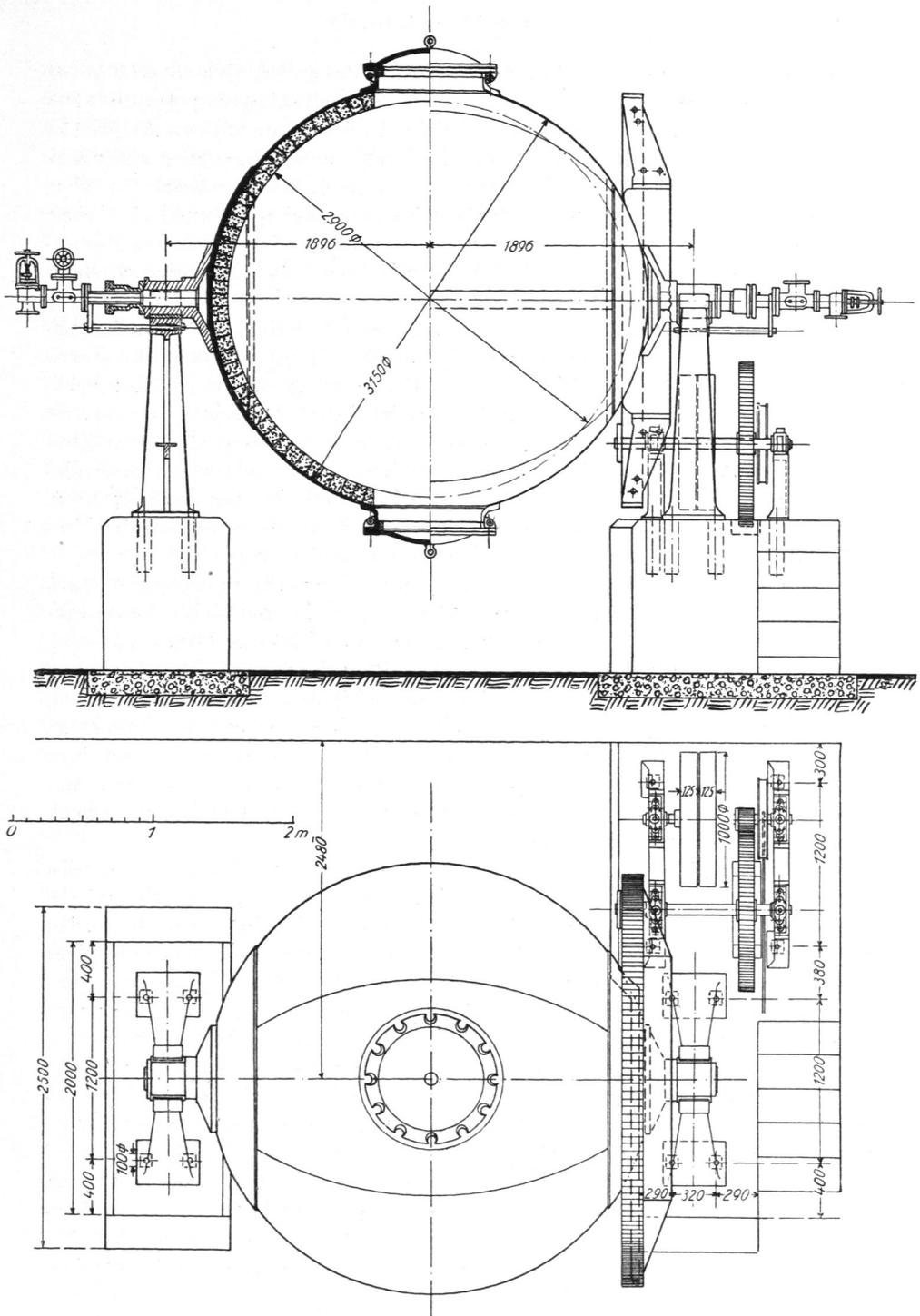


Fig. 69. Kugelkocher für die Laugung von Zinnerzen unter Druck. (Erb. Gebr. Sachsenberg A.-G., Roßlau a. Elbe.) — Inhalt: 12750 l, Betriebsdruck: 8 at. Maßstab 1 : 50.

von freier SiO_2 zunächst entstehenden Produkt, durch CO (oder C) erfolgt offenbar nicht, sondern es muß Zerlegung durch eine stärkere Base (z. B. CaO) oder ein Metall mit größerer Affinität zu O_2 (z. B. Fe) vorausgehen. Man kann also unter Erzeugung einer sehr kalkreichen Schlacke oder in Gegenwart von met. Eisen schmelzen; oder, was meistens der Fall ist, beide Arbeitsweisen kombinieren, zumal die Arbeit mit Fe allein kaum zu einer armen Schlacke führt, andererseits eine Reduktion des in den Erzen vorhandenen Fe sich bei der hohen Reduktionstemperatur des SnO_2 nicht vermeiden läßt.

Das Schmelzen einer kalkreichen Schlacke erfordert eine sehr hohe Temperatur bzw. hohen Brennstoffaufwand. Die Erzeugung von met. Fe durch Reduktion bedingt eine Erhöhung der Menge an Reduktionskohle; beide Verfahren sind daher nicht billig. Ferner ist jeder Überschuß an met. Fe insofern schädlich, als dieses Metall sich begierig mit dem erzeugten Zinn vereinigt unter Bildung einer harten, spröden, schwer schmelzbaren Legierung, der sog. Härtlinge, deren Verarbeitung mit Kosten verknüpft ist. Unangenehm ist daher ein hoher Fe-Gehalt des Erzes, da es dann unter Umständen unmöglich ist, daraus reines Zinn zu erschmelzen.

Ein weiterer Umstand, welcher ein direktes hohes Zinnausbringen stark erschwert oder wenigstens unwirtschaftlich macht, ist die leichte Verdampfbarkeit des Zinns bei über 1200° bzw. die Tatsache, daß die Dampfspannung des Sn mit der Temperatur unverhältnismäßig rasch ansteigt. Die Erzeugung sehr armer Schlacken hat daher eine starke Steigerung der Verdampfung von Sn zur Folge, je geringer die diesen Temperaturen ausgesetzte Zinnmenge, um so niedriger der Verdampfungsverlust. Der hohe Dampfdruck der einzelnen reduzierten Zinnkügelchen erschwert ferner deren Zusammenfließen und bedingt, daß in den Schlacken leicht außer durch Verschlackung auch noch mechanische Verluste entstehen.

Will man also die Verluste niedrig halten und außerdem ein reines Metall gewinnen, so ist man gezwungen, die Arbeit in zwei oder mehrere Abschnitte zu zerlegen: In eine Erzarbeit, bei welcher weniger Wert auf Erzielung einer armen Schlacke als darauf gelegt wird, eine möglichst große Menge des Zinnes in einer durch Fe nicht verunreinigten Form und bei möglichst niedriger Temperatur zu gewinnen; und in eine oder mehrere Schlackenarbeiten, welcher die bei der Erzarbeit erzeugten reichen Schlacken unterworfen werden, um ein absetzbares Produkt zu erzielen; hierbei ist oft das gleichzeitig gewonnene Metall (auch „Schlackenzinn“ genannt) durch Fe so stark verunreinigt, daß es ganz oder zum Teil als Härtlinge in die Erzarbeit zurückwandern muß, wobei sein Fe-Gehalt wieder Verwendung findet. Um die durch diese Schlackenarbeit entstehenden Kosten und ferner die unvermeidlich hohen Verdampfungsverluste sowie die Verschlackungsverluste möglichst niedrig zu gestalten, muß natürlich schon bei der Erzarbeit darauf gesehen werden, daß die Menge der erzeugten Schlacken und deren Zinninhalt so gering ausfällt, als dies ohne die sonst leitenden Gesichtspunkte aus den Augen zu lassen, erreichbar ist; so läßt sich z. B. ein verhältnismäßig niedriger Zinngehalt der Schlacke schon beim Erzschnmelzen

dadurch auch ohne übermäßige Mengensteigerung erzielen, daß man das zur Reduktion von Stannosilikat erforderliche Fe als Metall, z. B. in Gestalt von Härtlingen, in einer Menge zusetzt, welche nahe an die zulässige Grenze heranreicht, bei welcher Wiederausscheidung erfolgt.

Die erzeugten Endschlacken sollen leicht schmelzig, jedoch zur Erzielung einer guten Trennung nicht allzu schwer (spez. Gewicht höchstens 3,6) sein. Sie sind im allgemeinen um so reicher, je höher der FeO-Gehalt, und um so ärmer, je höher der CaO-Gehalt ist; hoher SiO₂-Gehalt verhindert die Reduktion von FeO und erhöht bei gleichzeitig niedrigem CaO-Gehalt die Aufnahmefähigkeit für Sn, setzt das Ausbringen herab. Untere Grenze des CaO-Gehaltes: 14%. Ausschlaggebend für die Zusammensetzung ist die Forderung einer geringen Menge, d. h. schon bei der Erzarbeit Berücksichtigung der Zusammensetzung der Gangart, so daß also mit einem Minimum an Zuschlägen gearbeitet wird; ist das Erz sehr Fe-reich, so wird man auch mit einer Fe-reichen, aber SiO₂-armen Schlacke (z. B. mit 31 bis 32% SiO₂, 17 bis 22% CaO, 52 bis 46% FeO) arbeiten; aus dem gleichen Grunde empfiehlt sich bei saurer Gangart eine Schlacke mit z. B. 50% SiO₂, 25% CaO, 25% FeO. Am zweckmäßigsten ist für die Endschlacke der Typus des Sesquisilikates; deshalb wählt man für die Erzarbeit wegen der durch Fe-Reduktion bei der Schlackenarbeit erfolgenden Zunahme des SiO₂-Gehaltes besser den Typ des Singulosilikates.

Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wird man ferner alle zinnreichen und vor allem solche Produkte, welche das Zinn als Metall enthalten, also mechanisch verunreinigte Schlacken und alle Arten von Metallabfällen, ferner Flugstaub, Seigerdörner, Krätzen, Poldreck vom Raffinieren usw. prinzipiell der Erzarbeit zuführen.

Das Gesamtausbringen an Zinn aus Erz mit 60 bis 72% Sn, je bis 6% FeO und SiO₂, erreicht 96 bis 98%, bei Verwendung großer Flammöfen 98%.

Ein leitender Gesichtspunkt von grundlegender Bedeutung ist ferner der, daß man nur Erzsorten, welche ein Zinn gleichen Reinheitsgrades liefern, miteinander gattieren soll, um nicht das aus einem reineren Erz gewonnene Metall durch ein weniger reines zu verunreinigen; denn die Werterhöhung des einen steht in keinem Verhältnis zu der Wertverminderung des anderen, weil der Preis für die reineren Handelsorten ungleich viel höher ist als der für die geringeren.

Als Reduktionsapparat kommt zunächst in erster Linie der für die Reduktionsarbeit geeignetste Ofen, der Schachtofen, in Betracht und dieser wird auch heute noch, zum Teil in äußerst primitiver Ausführung, in den Betrieben des fernen Ostens, also in dem wichtigsten Produktionszentrum, fast allgemein benutzt. Indessen hat er gewisse Nachteile, welche zur Folge haben, daß man in modernen Werken dem Flammofen mehr und mehr den Vorzug gibt, und zwar auch dann, wenn es sich um Verarbeitung sehr reiner Erze oder von Schlacken handelt. Hierher gehört in erster Linie die bereits oben näher erläuterte Schwierigkeit, aus unreinem Rohzinn erstklassiges Handelszinn zu erzeugen; infolge der stark reduzierenden Wirkung des Schachtofens ist das in diesem hergestellte Zinn *ceteris paribus* stets unreiner als das im Flamm-

ofen erzeugte. Will man diese Reduktionswirkung vermindern, so muß man den Schacht entsprechend niedriger halten, d. h. mit heißerer Gicht arbeiten, was wieder zu erhöhtem Metallverlust durch Verdampfung führt. Dieser wird aber in einem Schachtofen noch dadurch stark und ungünstig beeinflusst, daß durch den eingeblasenen Wind eine ständige Erneuerung der Dampfphase bewirkt wird, ferner dadurch, daß die gesamte erzeugte Gasmenge, deren Volum und damit Geschwindigkeit bei der vor den Düsen herrschenden Temperatur stark erhöht ist, gezwungen ist, die Beschickung zu passieren. Hinzu kommt, daß die zur Verarbeitung kommenden Aufbereitungsprodukte in stark zerkleinertem Zustande angeliefert werden und daher für den Schachtofen noch einer Vorbehandlung durch Brikettieren oder Sintern unterworfen werden müssen; ferner, daß zur Vermeidung einer Verunreinigung des Rohzinneres bzw. einer Bildung von Stein für den Schachtofen nur sehr reine Koks verwendet werden können, besser noch die sehr teuren Holzkohlen; für den Flammofen kommen dagegen auch minderwertige und schwefelhaltige Brennstoffe ohne Gefahr einer Verunreinigung in Betracht, zumal wenn man durch eine Schlackendecke eine direkte Berührung des erzeugten Metalles mit den Feuerungsgasen verhindert. Schließlich bietet noch der Flammofen die Möglichkeit, nach Abscheidung und Entfernung der Hauptmenge des Zinneres eine Reduktion von Eisen zu erzielen und so in einer Hitze eine verhältnismäßig arme Schlacke zu erzeugen. Außerdem besitzt der Flammofen den Vorteil einer raschen Beschickungsänderung und einer leichten Zugänglichkeit des Ofeninnern.

Daß die den Reduktionsofen verlassenden Gase einer gründlichen Reinigung durch eine gute Kondensationseinrichtung bedürfen, ist nach dem Gesagten und mit Rücksicht auf den hohen Wert des Zinneres selbstverständlich. Da die Stäube häufig stark pyrophor sind, d. h. sich an der Luft leicht entzünden, so ist die Verwendung elektrischer Gasreinigungsanlagen der von Sackfiltern vorzuziehen.

Außer den genannten Ofentypen kommt noch der elektrische Ofen in Betracht. Er bietet, wenigstens in der sich an den Flammofentyp anlehnenen Bauart, neben dessen Vorzügen auch noch den einer besseren Ausnutzung der Wärme, da diese nicht von außen dem Bade zugeführt sondern in ihm selbst erzeugt wird, sowie einer Verminderung der Gasmenge auf ein Minimum, Möglichkeit der Einhaltung einer streng neutralen oder reduzierenden Atmosphäre und Verkürzung der Arbeitszeit, da die Ofentemperatur fast beliebig gesteigert werden kann. Indessen ist seine Verwendung im Großbetrieb, soweit Verf. bekannt, bis heute noch nirgends durchgeführt, wohl wegen der schlechten Wärmeregulierbarkeit nach unten und der hohen Stromkosten in den zinnerzeugenden Ländern.

1. Die Erzarbeit im Schachtofen.

Sie erfordert sehr reinen, vor allem schwefelarmen Brennstoff (am besten Holzkohle) und möglichst reine, nicht zu feinkörnige Erze und ist heute in der Hauptsache noch auf die Verarbeitung der Zinnseifen Niederländisch-Indiens, der Malayenstaaten und Chinas beschränkt. Da in diesen Gegenden

der Betrieb sich noch zum großen Teil in den Händen von Eingeborenen befindet, so sind die angewendeten Öfen meist noch außerordentlich primitiv; zu ihnen gehören die alten

Chinesischen Zugöfen. Sie sind aus Ton gestampft, durch Holzpfähle zusammengehalten und arbeiten mit natürlichem Zug, d. h. sie besitzen noch nicht einmal Gebläse. Als Brennstoff und Reduktionsmittel dient Holzkohle, von der ungeheure Mengen (100% der Beschickung) verbraucht werden. Fassungsvermögen, Höhe und Leistung sehr gering (ca. 700 kg Zinn in 24 Std.); Schlacke sehr reich (bis zu 30% Sn).

Wegen der niedrigen so erreichbaren Temperatur und der großen Reinheit der Ausgangsmaterialien ist auch das erzeugte Produkt von besonderer Reinheit, doch wird dieser Vorteil durch die außerordentliche Unwirtschaftlichkeit des Betriebes mehr als ausgeglichen, die nur in einem Lande denkbar ist, in dem menschliche Arbeit so gut wie nichts kostet und Holz genügend zur Verfügung steht.

Die Chinesischen Gebläseöfen zeigen eine gewisse Vervollkommnung gegenüber den eben genannten, da sie mit einem, wenn auch sehr primitiven Gebläse (Blasebälge, chines. Kastengebläse) versehen sind. Die Folge ist die Möglichkeit, sie etwas höher zu bauen und so den Brennstoff besser auszunutzen.

Sie sind rechteckig oder rund, ca. 1,50 m hoch, Durchmesser ca. 0,45 m. Leistung: 360 bis 420 kg Zinn in 24 Std.; Verbrauch an Holzkohle: 42 bis 52% des Erzgewichtes. Direktes Ausbringen: ca. 65% bei einem Sn-Gehalt des Vorlaufs von ca. 69%. Infolge der schwachen Wirkung des angewandten Gebläses sind die Verdampfungsverluste verhältnismäßig gering (6%); das erzeugte Zinn ist ebenfalls sehr rein.

Bei Verwendung von Zentrifugal- und Kapselgebläsen, welche durch drei Düsen Wind einblasen, wie sie später in Niederländisch-Indien eingeführt wurden, stellte sich heraus, daß zwar der Durchsatz stieg, doch war das Produkt auch weniger rein. Hierher gehört der

Vlaanderen-Ofen (s. Fig. 70).

Niedriger, gemauerter Schacht (*A*) von quadratischem Querschnitt mit drei schräg nach unten gerichteten Düsen (*E*) und Spurofenzustellung. Höhe über Düsenebene 1,30 m, Querschnitt i. L. $0,74 \times 0,74$ m. Die nach dem offenen Stich hin stark abfallende Sohle des Tiegels (*B*) ist aus Ton gestampft. Durchsatz: ca. 6 t Erz in 24 Std.; Verbrauch an Holzkohle: 50% des Erzes. Ausbringen: ca. 85% des vorgelaufenen Sn. Die geschmolzenen Massen fließen dauernd in den Spurtiegel (*C*), aus dem das Zinn von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird.

Moderne Schachtöfen, wie sie da und dort in wissenschaftlich und wirtschaftlich durchgearbeiteten Betrieben stehen, ähneln den Bleischachtöfen. Der Schacht ist manchmal sehr niedrig (ca. 3 m Beschickungssäule), da man bei guter Kondensation den Nachteil einer starken Verdampfung gegenüber dem einer übermäßigen Reduktion von Fe lieber in Kauf nimmt, häufig nach unten stark zusammengezogen. Querschnitt meist gering (ca. 1 m Durchmesser bzw. $0,90 \times 2,00$ m in der Düsenebene), da die zur Verfügung stehende Erzmenge im allgemeinen ebenfalls gering ist. Um die Verdampfungsverluste und die Temperatur an der Gicht möglichst niedrig zu halten, ist die Windpressung und -menge begrenzt. Wegen der Gefahr der Bildung von (schwer schmelzbaren) Härtlingen besitzen die Öfen nur selten Tiegelfofen-, meist Spurofenzustellung. Um die Tiegelsohle möglichst heiß zu halten und ein

Erstarren von Härtlingen innerhalb des Ofens zu vermeiden, liegen die Düsen sehr tief und zweckmäßig der geneigten Sohle parallel. Um ferner das Metall rasch aus dem Ofen zu entfernen und so nach Möglichkeit vor der oxydierenden Wirkung des Geblasewindes zu bewahren, läßt man die Schmelzprodukte

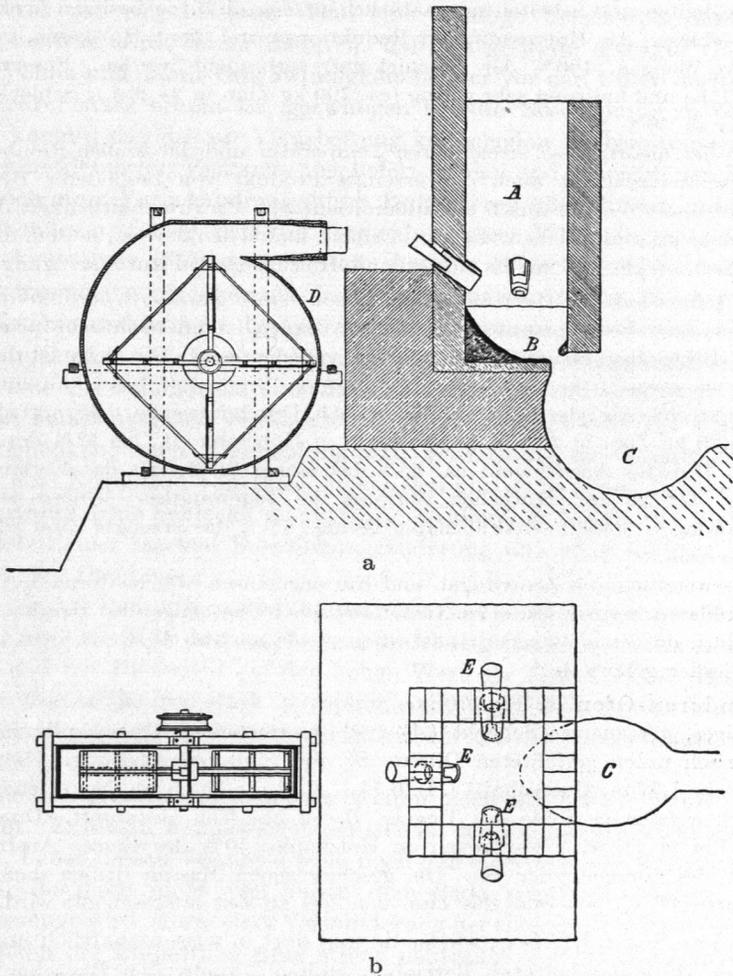


Fig. 70. Vlaanderen-Ofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen. Nach Schnabel. (Aus Ullmann, Enzykl. d. Techn. Chemie, 1. Aufl., Bd. XII.)

ständig über die stark geneigte (26°) Sohle in den Vorherd laufen (Fig. 71 a, b, Tafel VI, und Fig. 72).

Art der Beschickung und Betrieb ähneln, abgesehen von den durch die verschiedene Zustellung bedingten Abweichungen, ebenfalls stark denen des Bleischachtofens. Zur Erhöhung der Reduktionswirkung und Erzielung einer armen Schlacke wird die Charge (einschließlich Koks) zweckmäßig kleinstückig aufgegeben.

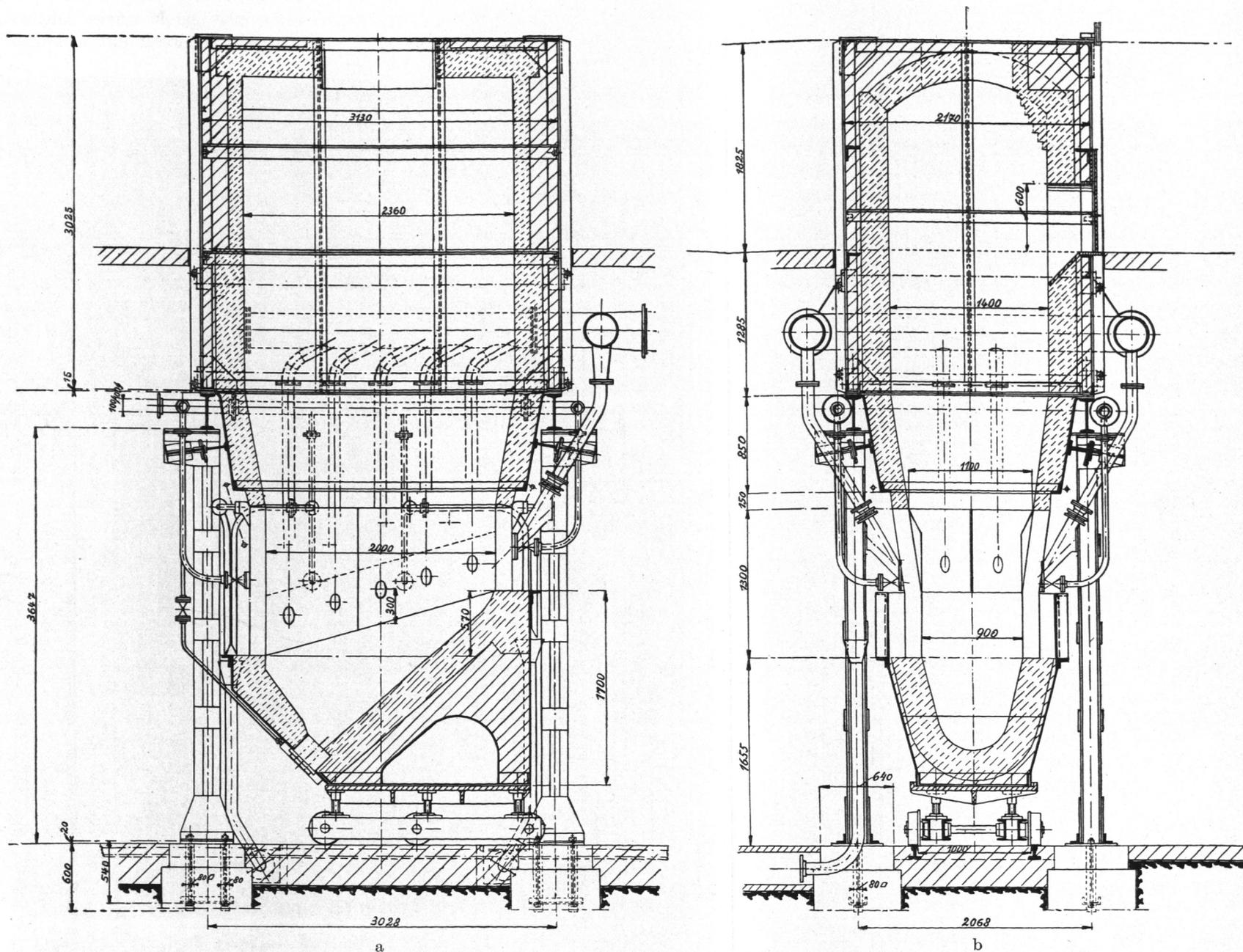


Fig. 71a, b. Moderner Wassermantelofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen (Erb.: Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk-Köln). Maße in mm. — Fahrbarer Ofentiegel mit stark geneigter Sohle, mittels 4 Schraubenwinden in der Höhe einstellbar. Wassermantel 0,90 × 2,00 m mit schräg angeordneten Düsen. Durchsatz: 10 bis 15 t Zinnerz.

Bei Berechnung der Beschickung ist der Hauptwert darauf zu legen, eine möglichst geringe Menge einer solchen Schlacke zu erzielen, die bei niedriger Temperatur dünnflüssig ist. Daneben soll ihr Zinngehalt natürlich niedrig

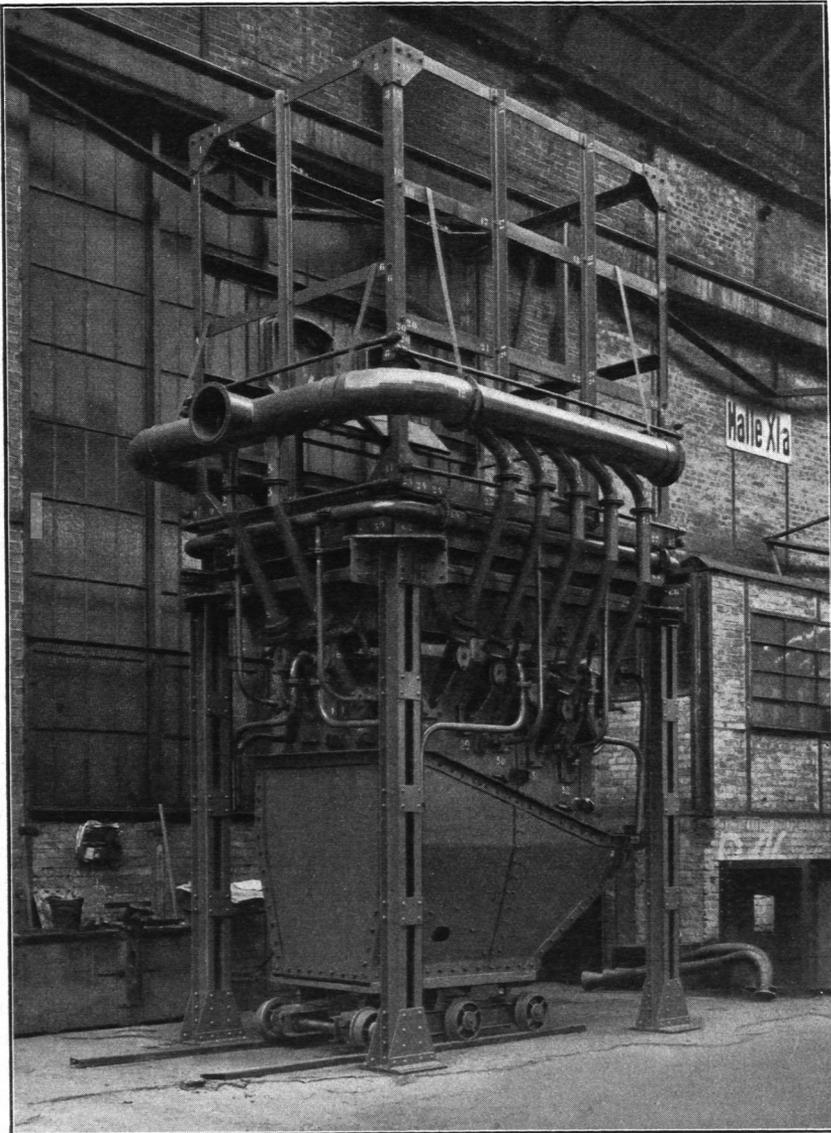


Fig. 72. Ansicht der Eisenteile des Wassermantelofens Fig. 71, Werkstattaufnahme.

sein; indessen spielt er bei der Erzarbeit eine geringere Rolle als die Erzielung eines eisenarmen Metalles. Am günstigsten ist unter diesem Gesichtspunkt eine Schlacke, die unter Verwendung eines Minimums an Zuschlägen sich dem

Typ des Singulosilikates weitgehend nähert; dabei ist berücksichtigt, daß bei der anschließenden Schlackenarbeit (s. unten) nach dem Niederschlagsverfahren eine gewisse Zunahme des SiO_2 -Gehaltes erfolgt. Als Zuschläge dienen eigene reiche Schlacke (25 bis 50%), Kalkstein und Härtlinge, deren Fe-Inhalt vollkommen von der Schlacke aufgenommen werden soll.

Bei Spurofenzustellung gelangen die gesamten erschmolzenen Produkte in einen ausgemauerten Vorherd; die Schlacke läuft ständig über, das Zinn, welches beim Austritt aus dem Ofen nur dunkelrot sein darf, wird von Zeit zu Zeit in einen kleinen Eisenkessel abgestochen, aus dem man es von Hand ausschöpft. Oder man verwendet leicht auswechselbare Gußeisenkessel mit Lehmauskleidung, in denen das Zinn sich ansammelt, um schließlich nach Herausheben der erstarrten Schlackendecke an einem Haken ausgeschöpft zu werden.

Ein neuerdings H. Alexander patentiertes und an die Am. Smelting & Refg. Co. übertragenes, in erster Linie für die Verarbeitung unreiner bolivianischer Erze bestimmtes Verfahren besteht in einer fraktionierten Reduktion der Metalloxyde. Durch Verwendung einer für vollständige Reduktion ungenügenden Koks menge ist es möglich, den Schachtofenprozeß so zu leiten, daß zunächst zugleich mit wenig Sn nur diejenigen Begleitmetalle reduziert werden, die sich leichter als Sn vom Sauerstoff trennen. Man gewinnt ein geringes Quantum eines sehr unreinen Produktes, das in die elektrolytische Raffination wandert. Der Rest bzw. die Hauptmenge des Sn wird als SnO verschlackt und kann durch Verschmelzen der hierbei gewonnenen Schlacke in einem zweiten Prozeß mit Kalkstein auf ein sehr reines, verkaufsfähiges Zinn verschmolzen werden.

2. Die Erzarbeit im Flammofen.

Der Flammofen ist der in modernen Zinnhütten gebräuchliche Typ, seit Beginn des 18. Jahrhunderts in Cornwall eingeführt. Über die Vorzüge des Flammofenschmelzens gegenüber dem im Schachtofen s. oben S. 191/92.

Die Flammöfen besitzen rechteckige oder elliptische Gestalt mit Feuerung und Fuchs an je einer Schmalseite. Größe je nach den zur Verfügung stehenden Erzmengen sehr verschieden ($2,50$ bis $9,15 \times 1,40$ bis $4,20$ m Herdfläche), das Fassungsvermögen schwankt zwischen $1,5$ und 15 t (z. B. Tostedt: Herdabmessungen $4,60$ bis $6,40 \times 3,20$ bis $4,20$ m, Einsatz ohne Zuschläge $1,6$ bis $3,0$ t); neuerdings hört man (Penpoll-Hütte zu Bootle, England) von Öfen mit über 35 t Fassungsvermögen.

Herd aus eingebranntem Quarzsand oder aus Schamottesteinen; auch Magnesit hat sich gut bewährt. Wegen der außerordentlich großen Dünflüssigkeit geschmolzenen Zinnes ist Vorsorge zu treffen, daß es sich nicht unterhalb der gemauerten Sohle ansammelt und diese schließlich hochdrückt. Da es nie vollständig gelingt, ein Durchsickern zu vermeiden¹⁾, sorgt man für ungehinderten Abfluß, indem man die unterste, flach (also nicht als umgedrehtes Gewölbe) gemauerte Steinschicht auf einem engen Eisenrost verlegt; unter diesem befindet sich ein Wasserbehälter oder ein Keller wie bei

¹⁾ Die bei anderen Öfen aus diesem Grunde verwendeten Eisenplatten bzw. Blechkästen werden ja von Sn angegriffen.

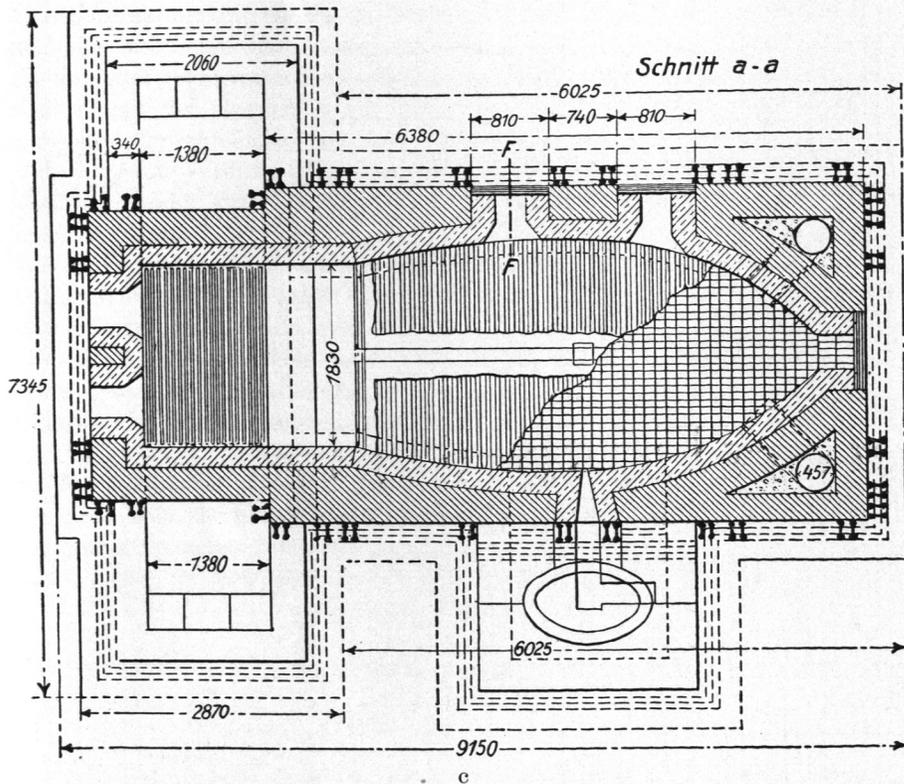
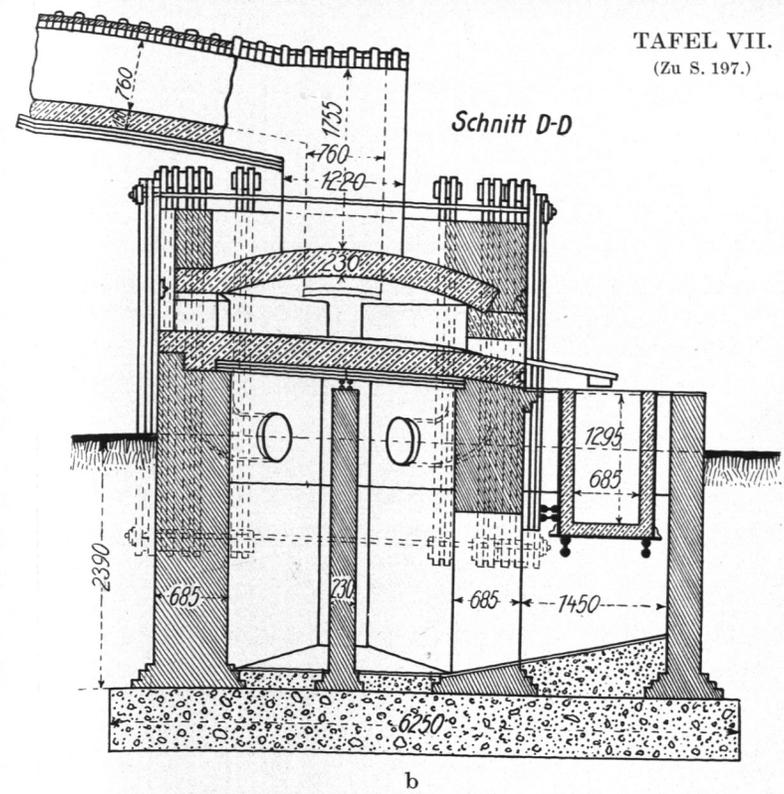
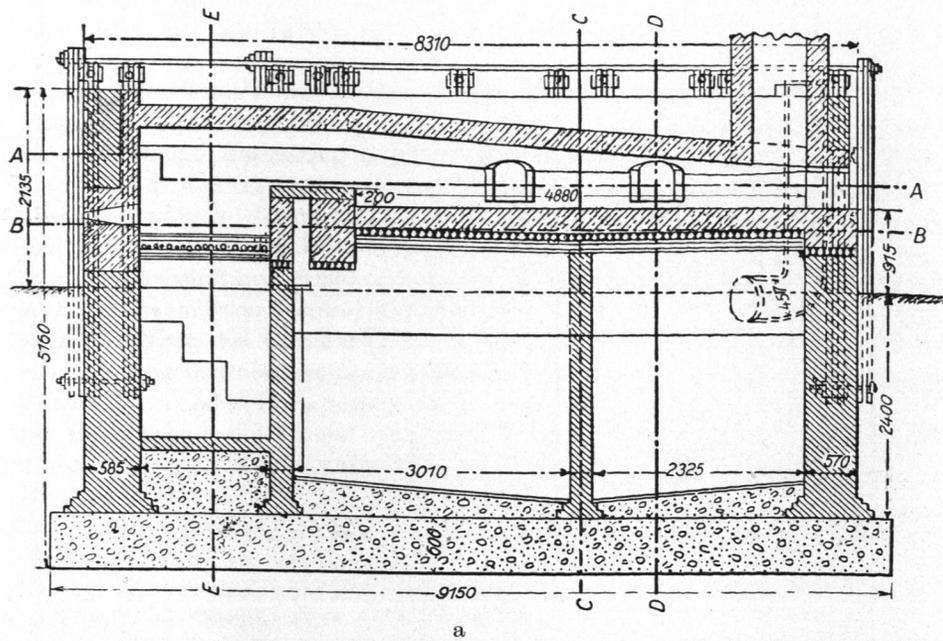


Fig. 73a—c. Flammofen zum reduzierenden Verschmelzen von Zinnerzen (Pulo Brani, Malaien-Staaten). — Nach Louis, Met. of Tin. Maße in mm. Durchsatz in 24 Stunden: 12,7 t Zinnerz. Der Keller ist ständig 2,45 m hoch mit Wasser gefüllt, die weiten 18"-Rohre dienen für die Abführung des Wasserdampfes. Größte Breite des Herdes 2974 mm, Herdfläche 11,660 qm.

dem in Fig. 73, Tafel VII, dargestellten Ofen, oder eine zweite, schräge Sohle, welche das durchgesickerte Metall in einen von außen leicht zugänglichen Behälter leitet, aus dem es von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Diese Einrichtungen haben außerdem den Vorteil, daß die Ansammlung großer Mengen des wertvollen Metalles im Herdmauerwerk, die sonst hohe Zinsverluste zur Folge hat, vermieden wird. Herdsohle nach dem Stichloch hin geneigt, so daß vollständige Entleerung möglich ist.

Seitenwände und Gewölbe müssen aus einem hochfeuerfesten Schamottestein bestehen, während das sonst meist für Gewölbe verwendete saure Material bei Sodazusatz zur Beschickung nicht zu gebrauchen ist. Anzahl und Anordnung der Arbeitstüren sollen ein bequemes Umrühren des Ofeninhaltes sowie die Vornahme von Herdreparaturen gestatten. Beschickungsöffnungen meist in der Mitte des Gewölbes.

Um eine genügend hohe Temperatur (1200 bis 1300°) zu erzielen, verwendet man meist Plan- oder Treppenrostfeuerung mit Unterwind (Verhältnis Rost- : Herdfläche = 1 : 6) und eine gute langflammige Steinkohle; doch kann natürlich auch Kohlenstaub, Öl oder Gas gebrannt werden. Brennstoffverbrauch: 45 bis 55% der Gesamtbeschickung; bei Verwendung von Gas mit Luftvorwärmung gelingt es, den Kohleverbrauch wesentlich herabzudrücken (31 bis 37%), desgleichen die Schmelzdauer; doch leidet das Mauerwerk dann stärker und erfordert viele Reparaturen. Je nach der Art der Heizung und des Brennstoffes beträgt die Schmelzdauer 6 bis 12 Std.

Als Zuschläge gibt man außer wenig eigener Schlacke (zur Erleichterung der CaO-Aufnahme und um die das Zinn vor Verdampfung schützende Schlackenschicht zu erhöhen ohne deshalb die Menge an Endschlacke zu vergrößern) Kalkstein oder gebrannten Kalk, als Eisenzuschlag nach Möglichkeit Zwischenprodukte von der eigenen Arbeit (Härtlinge, geröstete Seigerdörner). Um ein rasches Einschmelzen bzw. schnelle Bildung einer Schlackendecke zu erreichen bevor Verdampfung von Sn einsetzt, wird häufig noch Flußspat zugeschlagen oder man bedeckt die eingetragene Beschickung mit einigen Schaufeln Soda.

Die Zusammenstellung der Beschickung hat, abgesehen von einer Niedrighaltung der erzeugten neuen Schlackenmenge, unter dem Gesichtspunkt zu erfolgen, daß die Schlacke zwar dünnflüssig sein soll, jedoch nicht in dem Maße, daß die Reduktionskohle an die Badoberfläche steigt und hier verbrennt, noch daß das schwere SnO₂ zu Boden sinkt und sich hier der Reduktion entzieht. Die Zusammensetzung der Schlacke soll auch hier ungefähr einem Singulosilikat entsprechen.

Als Reduktionsmittel verwendet man Anthrazitgrus oder die allerdings teure Holzkohle; die Menge richtet sich nach dem Sn-Gehalt der Beschickung und ist so zu bemessen, daß eine Reduktion überschüssigen Eisens sicher vermieden wird. Sie beträgt z. B. bei einem Sn-Gehalt der Beschickung von

50 bis	55 %	12 %
55 ..	60 %	15 %
60 ..	62 %	17,5 %
62 ..	67 %	20 % usw.

Nach einer anderen Angabe rechnet man zweckmäßig mit 65 bis 75% der zur CO-Bildung aus C und SnO₂ theoretisch erforderlichen Menge.

Der Betrieb. Alle Beschickungsbestandteile müssen fein gemahlen und vor Eintrag gut gemischt werden (in kleinen Betrieben von Hand, in größeren maschinell, z. B. durch eine Mischschnecke); man erreicht so rasche Schlackenbildung und damit Vermeidung jeden Zeitverlustes beim Einschmelzen; denn das direkte Zinnausbringen ist um so besser, je weniger Zeit für die Verschlackung von SnO zur Verfügung steht, die Verdampfungsverluste sind um so geringer, je kürzere Zeit die Beschickung im Ofen weilt. Um Verstäuben beim Eintragen zu vermeiden, wird die Beschickung schon während des Mischens gleichmäßig schwach angefeuchtet; auch empfiehlt es sich, während des Eintragens den Schieber zu schließen oder wenigstens stark zu drosseln. Aus demselben Grunde erfolgt das Einsetzen in manchen Betrieben durch die seitlichen Arbeitstüren. Durch das oben erwähnte Aufgeben von Soda nach Eintrag, die sofort zu schmelzen beginnt, wird gleichzeitig eine Verstäubung des eingesetzten, oberflächlich getrockneten Gutes vermieden.

Die Beschickung wird nun gleichmäßig über den ganzen Herd verteilt; darauf schließt man die Arbeitstüren möglichst dicht und steigert mit reduzierender oder neutraler Flamme die Ofentemperatur so weit, daß das Einschmelzen rasch erfolgt. Denn es ist immer besser und wirtschaftlicher, die Chargendauer weitgehend abzukürzen, als die Beschickung bei niedriger Temperatur unverhältnismäßig viel länger im Ofen zu lassen. Abgesehen von den bereits erwähnten geringeren Verlusten durch Verschlackung erreicht man dadurch, auch wenn die Temperatur den Schmelzpunkt der Schlacke ziemlich weitgehend übersteigt, keine Erhöhung der gesamten Verdampfungsverluste; und außerdem bedeutet die so erzielte bessere Ausnutzung des Ofens und der Arbeitskräfte bekanntlich eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Betriebes.

Nach dem Einschmelzen wird einige Male mit einer eisernen Kratze rasch durch das Bad und über die Herdsohle gefahren, und zwar, um ein Abkühlen des Ofeninhaltes zu vermeiden, am besten durch die am Fuchsende gelegene Arbeitstür; man erreicht auf diese Weise ein Loslösen etwa der Sohle noch anhaftender Beschickungsbestandteile, welche so eher zur Reaktion gebracht werden, und außerdem eine bessere Vereinigung und damit Absetzung ausgeschiedener Metallkörner. Um eine starke Aufnahme von Fe durch Schlacke und Zinn zu vermeiden, dürfen eiserne Gezähe natürlich nie lange im Bade bleiben. Wenn das Bad auch nach dem Rühren keine Gasentwicklung mehr zeigt, ist die Charge fertig und soll sofort abgestochen werden. Man läßt Schlacke und Zinn zusammen durch den Stich in einen ausgemauerten Vorherd oder in einen mit Überlauf versehenen Eisenkessel, der gut mit Lehm ausgeschmiert und angewärmt ist, laufen; die Schlacke fließt in ein Bett oder in Schlackentöpfe über oder wird granuliert, während das Zinn und sich etwa ansammelnde Härtlinge zurückbleiben. Bei Verwendung eines Vorherdes sticht man schließlich das Zinn in einen die Gesamtmenge aufnehmenden Stechkessel ab, aus dem es in Formen geschöpft wird; im anderen Falle hebt man die sich auf dem als Vorherd dienenden Kessel über dem Zinn gebildete Kruste von Schlacke bzw. einem Gemisch von Schlacke, Krätzen und Härt-

lingen mittels eines S-förmig gekrümmten Hakens ab, der vorher in die noch flüssige Masse gesteckt wurde, und schöpft dann das Metall aus. Der so gewonnene Kuchen (die „Topfschlacke“) ist stets durch mechanisch festgehaltenes Zinn verunreinigt; er wird nicht mit der übrigen Schlacke vereinigt, sondern wandert meist in die eigene Arbeit zurück.

In manchen Betrieben, vor allem dort, wo ein unreines Erz verarbeitet wird, wird in zwei Abschnitten reduziert. Man mischt zunächst nur einen Teil der Reduktionskohle unter die Beschickung und rührt schon durch, bevor die Gesamtmenge des Einsatzes eingeschmolzen ist, sticht darauf sofort ab, ohne Schlacke auslaufen zu lassen; man erhält so die Hauptmenge der Zinnproduktion in praktisch eisenfreiem Zustande. Nachdem die Stichöffnung wieder durch einen Tonpfropfen geschlossen ist, wird erst vollständig und bei erhöhter Temperatur eingeschmolzen, darauf der Rest der Reduktionskohle eingerührt und, nachdem die Schlacke wieder dünnflüssig geworden ist, der gesamte restliche Inhalt in der oben geschilderten Weise abgestochen. Das hierbei gewonnene Zinn ist wesentlich eisenreicher als der Vorlauf. Man kann auf diese Weise, ohne deshalb Gefahr zu laufen, das gesamte Zinn zu verunreinigen, mit einem Überschuß an Reduktionskohle und damit an reduziertem Eisen arbeiten und erhält so bereits weitgehend entzinnete Schlacken.

Nach Entleeren des Ofens ist der Herd sauber auszukratzen, so daß keinerlei Rückstände darin bleiben, welche zu Verdampfungsverlusten und zu unangenehmen Ansätzen führen, und sofort, so lange die Sohle noch heiß ist, von neuem zu beschicken. Die folgende Charge muß daher rechtzeitig vorbereitet und angefahren werden.

Die Produkte des Erzsammelns sind Rohzinn und Schlacke. Härtinge sollten bei dieser Arbeit nicht oder nur in sehr untergeordneter Menge fallen; ihre Verarbeitung wird weiter unten beschrieben. Außerdem fallen nicht unerhebliche Mengen an Flugstaub.

Das Rohzinn wird stets noch einer Nachbehandlung unterworfen, auch wenn eine eigentliche Raffination nicht erforderlich ist; s. Abschnitt C, S. 205.

Die erzeugte Schlacke ist stets reich, und zwar ist im allgemeinen die im Schachtofen erzeugte reicher als die vom Flammofen. Ihr Gehalt an verschlacktem Zinn ist natürlich außerordentlich verschieden (10 bis 25%). Außer Silikaten enthält sie häufig noch Titanate und Wolframate, über deren Rolle indessen nichts weiter bekannt ist. Beispiel einer guten Erzschlacke vom Schachtofen: 33% SiO_2 , 28% FeO , 28% CaO . Ihre Menge beträgt ca. 25% des Erzgewichtes.

Die am meisten durch mechanisch festgehaltenes Metall verunreinigte Schlacke, also vor allem die „Topfschlacke“, wird am besten bei der Erzarbeit als Retourgut zusammen mit dem aus dem Vorherd ausgebrochenen Material wieder zugesetzt; man kann sie auch durch Mahlen und Absieben oder Aufbereitung von der Hauptmenge ihrer metallischen Beimengungen befreien, damit diese nicht unnötig der Verdampfungsgefahr ausgesetzt werden, das abgeseibte Zinn mit dem übrigen vereinigen; die Schlacke selbst wandert dann zusammen mit der übrigen in die Schlackenarbeit.

3. Die Schlackenarbeit.

Ihre Hauptaufgabe ist es, die Schlacken von der Erzarbeit auf eine möglichst arme, absetzbare Schlacke zu verarbeiten, wobei auf Reinheit des erzeugten Metalles weniger geachtet wird. Da das verschlackte Zinn in der Hauptsache als Stannosilikat vorliegt (bei genügender Menge an Reduktionsmittel beim Erzschnmelzen wird praktisch alles SnO_2 wenigstens bis zum SnO reduziert), das durch C oder CO nicht weiter reduziert werden kann, so handelt es sich also entweder darum, das Stannosilikat durch CaO zu zerlegen unter gleichzeitiger Reduktion des verdrängten SnO durch CO (bzw. C) oder um eine direkte Reduktion durch met. Eisen, das natürlich auch durch Reduktion von Fe-O-Verbindungen während des Prozesses erzeugt werden oder in Gestalt von Härtlingen zugeführt werden kann.

Für die Reaktion zwischen FeSn_2 (in den Härtlingen) und $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ ist z. B. wohl folgende Gleichung anzunehmen:



Erfolgt Reduktion des Fe aus der Schlacke selbst, so wird diese infolge Freiwerdens von SiO_2 saurer, weshalb es zweckmäßig ist, bei der Erzarbeit nicht an die obere Grenze des SiO_2 -Gehaltes zu gehen, d. h. man zieht hier, wie bereits oben gesagt, eine Singulosilikatschlacke einer Bisilikatschlacke vor.

Im ersteren Falle spricht man von der „Schlackenreduktionsarbeit“, im anderen von der „Niederschlagsarbeit“ in allerdings nicht ganz korrekter Analogie zur Bleiniederschlagsarbeit (s. S. 115). Da indessen zur Verdrängung von SnO durch CaO und zur Erschmelzung der sich dabei ergebenden kalkreichen Schlacke sehr hohe Temperaturen erforderlich sind, bei denen unter dem Einfluß des gleichzeitig im Überschuß vorhandenen Reduktionsmittels in der Schlacke stets vorhandenes FeO reduziert wird, so gibt es im Grunde genommen keine reine „Reduktionsarbeit“, sondern stets eine Kombination dieser mit der „Niederschlagsarbeit“. Hinzu kommt noch der Umstand, daß durch einen Überschuß an CaO nach Verdrängung des SnO aus der Bindung mit SiO_2 auch FeO-Silikate zerlegt werden, so daß auch infolge dieser Reaktion FeO frei und der Reduktion durch CO bzw. C zugänglich gemacht wird. Wegen der mit der erforderlichen hohen Temperatur verbundenen starken Verdampfung von Zinn ist auch aus diesem Grunde die im allgemeinen zinnärmere Flammofenschlacke wirtschaftlich günstiger. Jedenfalls ist der Schlackenarbeit möglichst nur solches Material zuzuführen, welches auf andere Weise nicht zugute gemacht werden kann; es erklärt sich so auch, weshalb man es vermeidet, metallisches, der Schlacke mechanisch anhaftendes Zinn in dieser zu belassen.

Bei der reinen Niederschlagsarbeit entstehen im allgemeinen infolge des hohen Eisengehaltes der erzeugten Endschlacke leichter schmelzige Schlacken, die sich jedoch infolge ihres hohen spez. Gewichtes schwieriger vom Metall trennen lassen als die leichten, kalkreichen Schlacken der Reduktionsarbeit. Auch erzielt man nur mit einem verhältnismäßig hohen Eisenüberschuß reine, arme Schlacken, weshalb das Endprodukt hier stets ein sehr eisenreicher Härtling ist. Diese Arbeit läßt sich im Schacht- und im Flammofen

ausführen, während für die Reduktionsarbeit bzw. die kombinierte Arbeit wegen des hohen Schmelzpunktes der Schlacken der Schachtofen mit seiner besseren Wärmeausnutzung geeigneter erscheint; außerdem kann im Schachtofen durch entsprechende Erhöhung der Beschickungssäule, die hier zur Erzielung starker Reduktionswirkung ja gerade erwünscht ist, einer übermäßigen Verdampfung vorgebeugt werden. Die hierbei erzeugte Endschlacke enthält 18 bis 30% CaO, 32 bis 36% SiO₂, Rest FeO usw. (s. auch oben S. 191). — Um Zinsverluste zu vermeiden, ist es zweckmäßiger, öfters kurze Kampagnen auszuführen, als den gesamten Schlackenentfall einmal im Jahre zu verarbeiten.

Bei Ausführung der Niederschlagsarbeit im Flammofen wird die Schlacke zum Zwecke einer besseren Mischung mit dem die Reduktion von Fe bewirkenden Reduktionsmittel und/oder den Härtlingen am besten vorher gemahlen. Die Arbeit selbst unterscheidet sich kaum von der oben beschriebenen Erzarbeit, doch sind die Chargen kleiner, die Schmelzdauer ist länger, die Temperatur höher. Reduktionskohle 8 bis 20%, Kalkzusatz 2 bis 4%, Brennstoffaufwand 40 bis 50%. Bei Ausführung im Schachtofen kann man auch met. Eisen z. B. in Form von verzinnnten Blechabfällen und anderem zinnhaltigem Eisenschrott zuschlagen.

Für die Ausführung der kombinierten Reduktions- und Niederschlagsarbeit im Schachtofen mögen die Verhältnisse, wie sie bis Ausbruch des Krieges bei der Firma Robertson & Bense in Tostedt herrschten, als Beispiel dienen:

Der benutzte runde Ofen war nach oben stark erweitert und besaß keine Wasserkühlung, da er meist nur kurz (14 Tage) in Betrieb war und in der Zwischenzeit erforderliche Reparaturen ausgeführt werden konnten, andererseits so an Brennstoff gespart wurde. Höhe über den Düsen: 5 m; Durchmesser: 0,70 m. Düsenzahl 8, von diesen war stets nur die Hälfte in Tätigkeit, während die übrigen mit Rücksicht auf die sehr kalkreiche und daher vor den Düsen leicht erstarrende Schlacke als Reserve dienten.

Beschickung kleinstückig, Kalkzuschlag (40 bis) 70% des Schlackengewichtes; Kokssatz sehr hoch (wird mit 27% der Schlacke angegeben).

Die erzeugte Schlacke enthielt noch 0,8 bis 0,85% Sn und konnte abgesetzt werden. Es fiel kein Zinn, sondern ein Metall (Härtling) mit 40% Sn, 60% Fe, das bei der Erzarbeit im Flammofen zugesetzt wurde.

Bei der gemischten Arbeit der Zinnwerke Wilhelmsburg und der Fa. Williams, Harway & Co., Liverpool, werden die Schlacken unter Zusatz von Reduktionskohle und etwas Kalk im Flammofen auf Schlacke mit 1,7 bis 2,0% Sn und Härtlinge mit 30 bis 40% Sn verschmolzen; deren Menge beträgt ca. 10% des Vorlaufens.

Ein interessantes Verfahren ist¹⁾ bei der „Berzelius“-Metallhütten-G. m. b. H. zu Duisburg-Wanheim in Betrieb (auf Grund eines Mühlingshaus und Witter patentierten Verfahrens ausgearbeitet). Es arbeitet ähnlich wie der Papesche bzw. Gelsenkirchener Zinkoxydprozeß (s. S. 452) unter Verwendung eines sogenannten Schlitzofens, d. h. eines sehr niedrigen Schachtofens, dessen Boden ein wassergekühlter Rost bildet. Die Schlacken werden gemahlen und mit

¹⁾ Nach einer persönlichen Mitteilung dieser Firma.

Feinkoks und so viel Kalkmehl (als Bindemittel und zum Zerlegen der Eisensilikate) vermischt, daß beim Verarbeiten im Ofen unter Koksuzusatz reichlich met. Fe abgeschieden wird. Das Sn wird zum Teil verflüchtigt und als SnO_2 in einem Sackfilter aufgefangen, zum Teil bleibt es, mit Fe legiert, in Gestalt feiner Kügelchen in der sonst armen (0,7 bis 0,8 % Sn) Schlacke und muß von ihr auf elektromagnetischem Wege getrennt werden.

Im fernen Osten werden die Schlacken der Eingeborenenarbeit infolge der primitiven Ofenkonstruktion, die nur ganz geringe Eisenreduktion zuläßt und nicht gestattet, mit kalkreichen Schlacken zu arbeiten, so lange repetiert, bis sie absetzbar sind, was manchmal erst nach dem 7. oder 8. Mal der Fall ist; dafür ist aber das jedesmal gewonnene Metall verhältnismäßig rein.

Die schon häufig vorgeschlagene Verwendung eines elektrischen Ofens zur Schlackenbehandlung ist natürlich technisch ohne weiteres möglich und liefert infolge der Möglichkeit, die Temperatur fast beliebig zu steigern, sehr arme Schlacken mit bis herab zu weniger als 0,4 % Sn. Auch dürften die Metallverluste nicht übermäßig hoch sein, da ja die erzeugte Gasmenge ganz unbedeutend ist. Indessen scheinen hier noch mehr als beim Erzschnmelzen die Stromkosten eine allgemeine Einführung zu verhindern. Der Stromverbrauch wird zu 1,1 kWstd. je kg Einsatz angegeben.

Auf Grund der Möglichkeit, die Reduktion des SnO_2 bereits unterhalb des Schmelzpunktes der Gangart, also bei wesentlich niedrigerer Temperatur und mit geringerem Brennstoffaufwand als sonst erforderlich, auszuführen, wird neuerdings vorgeschlagen, die Hauptmenge des Sn unter Vermeidung eines Schmelzprozesses zu gewinnen. Es soll so vor allem gelingen, arme Waschprodukte von der Aufbereitung von Zinnerzen zu verarbeiten.

Hierher gehört der „direct production-Prozeß“ von Loo & Kern: Erhitzen eines Gemisches von Erz mit 65 bis 75 % der zur Reduktion des SnO_2 unter Erzeugung von CO theoretisch erforderlichen Kohlenmenge im Trommelofen bei 850 bis 950°. Ferner das Verfahren von Fink & Mantell: Behandeln des Erzes mit Wasserstoff bzw. Generatorgas bei 750°.

Die nach diesen Verfahren erzeugten Zinnkügelchen müssen durch eine mechanische Vorrichtung (Bewegung des Trommelofens, Rühren im Flammofen) zur Vereinigung gebracht werden. Es soll so gelingen, ca. 80 % des Sn-Inhaltes des Vorlaufs als flüssiges eisenfreies Metall zu gewinnen, wenn der Fe-Gehalt des Erzes 14 % nicht übersteigt. Der zurückbleibende Rest muß allerdings noch durch anschließendes Schmelzen oder durch einen Aufbereitungs- oder Laugeprozeß herausgeholt werden.

Die Verarbeitung der Härtlinge (engl. hard heads).

Sie bestehen, wie bereits mehrfach erwähnt, aus einer, häufig As-haltigen, Zinn-Eisen-Legierung von sehr wechselnder Zusammensetzung¹⁾. Ihre Verarbeitung erfolgt meist auf Grund des Umstandes, daß Fe eine größere Affinität zu O_2 besitzt als Sn, d. h. ihr Eiseninhalt dient als Reduktionsmittel

¹⁾ Analysen von Härtlingen:

	Sn	Fe	As	S	W	Cu %
von Altenberg 1.	30,50	61,50	1,45	n. b.	0,90	—
von Altenberg 2.	80,89	17,16	—	n. b.	—	0,99
von Cornwall 1.	31,40	58,30	7,10	2,90	n. b.	n. b.
von Cornwall 2.	25,20	64,00	6,00	4,10	n. b.	n. b.

für Zinn. Und zwar findet diese Reduktion nicht nur aus Stannosilikat, also bei Entzinnung von Schlacke, statt, sondern auch aus SnO_2 ; d. h. man kann die Reduktionswirkung der zugesetzten Kohle noch unterstützen durch einen Zusatz von Härtlingen, was gleichzeitig mit dem Vorteil verbunden ist, daß infolge der Oxydation von Fe das an dieses gebundene Sn frei wird.

Die Härtlinge werden also nicht nur beim Schlackenschmelzen nach der Niederschlagsarbeit, sondern in erster Linie beim Erzschnmelzen zugesetzt; jedoch ist dabei die Vorsicht zu gebrauchen, daß die zugesetzte Menge nur so groß sein darf, daß alles Fe bestimmt in die Schlacke geht. Auf diese Weise ist es möglich, den gesamten Entfall an Härtlingen restlos und auf die billigste Weise zu verarbeiten.

Enthalten die Härtlinge As, so ist dieses vor ihrer Verwendung zu entfernen; es geschieht durch abwechselnd oxydierendes und reduzierendes Rösten des gemahlten Produktes in einem Fortschaufler bei niedriger Temperatur; das Röstgut kann, da sein Fe-Inhalt oxydiert ist, nur noch als Eisenzuschlag bei der Niederschlagsarbeit der Schlackenentzinnung verwendet werden.

Neuerdings soll es auch gelungen sein, Härtlinge im Konvertor zu verblasen. Fe bildet mit zugesetztem SiO_2 eine Schlacke, Sn wird verdampft und oxydiert bzw. als Oxyd mitgerissen und kann als sehr reines SnO_2 in Sackfiltern aufgefangen werden.

Die Verarbeitung zinnhaltiger Blei- und Kupfererze.

Bei der Verarbeitung von Bleierzen, welche Zinn enthalten, geht zwar die Hauptmenge dieses Metalles in das Blei, ein nicht unbeträchtlicher Teil wird aber verschlackt und geht so verloren, während infolge der Affinität des Sn zu S und As (die zu S liegt ungefähr zwischen der des Fe und Zn, die zu As ist geringer als die des Cu und Fe) bei Stein- oder Speisefall auch diese Zwischenprodukte Sn aufnehmen; da außerdem, wie wir gesehen haben, erhebliche Verdampfungsverluste nicht zu vermeiden sind, so ist die prozentuale Menge des vom Blei aufgenommenen Zinnes im allgemeinen nicht sehr groß und außerdem starken Schwankungen unterworfen (über die Verteilung des Sn auf die Produkte der Schachtofenarbeit bei Verarbeitung von Zinnabstrich s. S. 145).

Über das Verhalten des Zinnes bei der Raffination des Bleies sowie über die Verarbeitung der dabei fallenden zinnhaltigen Zwischenprodukte geben die betreffenden Abschnitte im Kapitel „Blei“ genügend Auskunft, weshalb auf diese verwiesen sei.

Bei der Verarbeitung von zinnhaltigen Kupfererzen, die zunächst ohne Rücksicht auf ihren Zinninhalt behandelt werden, findet ebenfalls eine Verteilung des Zinnes auf die Schmelzprodukte, also in der Hauptsache auf Schlacke und Stein, statt. Sind die Zinngehalte hoch genug, so daß sich eine besondere Berücksichtigung verlohnt, so muß die Schlacke in einer normalen Schlackenarbeit entzinn werden; enthält sie auch noch Blei, so gewinnt man hierbei eine unreine Blei-Zinn-Legierung, die noch durch Seigern von Fe getrennt werden muß.

Die Entzinnung des Steines kann auf Grund der verschiedenen Affinität von Cu und Sn zu S erfolgen. Wendet man z. B., wie auf der Hütte zu Howell, New South Wales, ein Röstschmelzen nach dem Röstreduktionsverfahren an (s. Bd. I, S. 285), so gelingt es, das Sn weitgehend in die Schlacke zu treiben unter gleichzeitiger starker Anreicherung des Cu-Gehaltes des Steines, der dann nur noch ca. 1% Sn enthält. Die zinnreiche Schlacke wird durch Verschmelzen mit geröstetem Erz entkupfert und dann ebenfalls der Schlackenentzinnungsarbeit zugeführt. Vielleicht ist es auch möglich, den Stein durch Bessemern von seinem Zinngehalt zu befreien.

Die Zinnverluste.

a) Durch Verdampfung.

Verluste entstehen sowohl durch Verdampfen von SnS, das einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt (1230°) besitzt, als auch durch Verdampfen von met. Sn, dessen Siedepunkt zwar sehr hoch liegt, dessen Dampfspannung aber schon bei 1200° recht erheblich ist. Eine Verdampfung von SnO_2 erfolgt bei den in Betracht kommenden Ofentemperaturen nicht.

SnS kommt zwar in der Natur selten vor, entsteht aber leicht beim gleichzeitigen Verschmelzen von zinn- und schwefelhaltigem Material; bildet nur unter besonders ungünstigen Umständen einen Stein und findet sich meist in den Härtlingen gelöst und im Flugstaub. Man zerlegt es durch Abröstung, die naturgemäß äußerst vorsichtig und am besten von Hand vorzunehmen ist.

Metallisches Zinn verdampft beim Erhitzen und die Dämpfe gehen in oxydierender und CO_2 -Atmosphäre in voluminöses „hoch disperses“ SnO_2 über, welches sehr leicht durch die Ofengase mitgerissen und abtransportiert wird. Verdampfung daher durch hohe Temperatur und starke Luftbewegung begünstigt, dagegen durch stark reduzierende Atmosphäre (wohl infolge höheren spezifischen Gewichtes der Metaldämpfe, die sich daher leichter kondensieren lassen) herabgesetzt. Trotzdem sind im Schachtofen, wenigstens bei niedriger Beschickungssäule, die Verluste höher (8 bis 9%) als im Flammofen (4 bis 7%), da die Reduktion in sehr tiefen Schichten erfolgt, wo infolge der hohen Temperatur die Gasgeschwindigkeit am größten ist und die Metalltröpfchen in statu nascendi die größte Oberfläche besitzen.

Da SnO_2 -haltige Dämpfe zu denjenigen gehören, welche sich von allen hier in Betracht kommenden am schwersten niederschlagen lassen und die so verlorengehenden Werte unter Umständen außerordentlich hoch sind, so spielt die Frage der Flugstaubkondensation in den Zinnhütten eine ausschlaggebende Rolle. Wegen der häufig stark pyrophoren Eigenschaft der hier auftretenden Stäube (Gehalt an äußerst fein verteiltem met. Sn, SnS usw.) neigen sie stark zur Selbstentzündung, weshalb prinzipiell hier elektrische Gasreinigung den Sackfiltern vorzuziehen ist, wenn es nicht gelingt, vor Eintritt in die Kondensanlage vollständige Verbrennung herbeizuführen. Jedenfalls läßt sich ein Verdampfungsverlust heute ganz oder beinahe ganz vermeiden.

Für Tostedt wird ein direkter Verdampfungsverlust von 2,27 % des Roherzgewichtes angegeben, was bei einem Sn-Gehalt der Erze von 55 % einem Verlust von 4 % des vorgelaufenen Zinnes entsprach.

b) Durch Verschlackung.

Hier kommt nur der Zinngehalt der abgesetzten Schlacke in Betracht, der bis zu 4 % betragen kann. Natürlich ist die Entscheidung der Frage, bei welchem Zinngehalt eine Schlacke abgesetzt werden muß bzw. es sich noch lohnt, sie nochmals zu repetieren, eine reine Rechnungssache, wobei auch die Verarbeitungskosten der Härtlinge ins Gewicht fallen. Mit je weniger Zuschlägen an inertem Material man auskommt, d. h. je geringer die erzeugte Schlackenmenge ist, um so geringer ist — abgesehen von dem Zinngehalt der Endschlacke — der Verlust (Tostedt bei 0,85 % Sn in der Schlacke, 1 % des Vorlaufens). Gerade die Methoden der Erzeugung einer armen Schlacke sind mit von grundlegender Bedeutung für die Rentabilität eines Betriebes und bilden ein von der Betriebsleitung oft ängstlich behütetes Geheimnis. Im allgemeinen rechnet man heute mit einem Sn-Gehalt der abgesetzten Schlacke von 1 bis 2 %.

c) Durch Verzettelung.

Sie lassen sich durch geeignete Vorsichtsmaßregeln sehr niedrig halten. Besonders die reichen Erze und Zwischenprodukte müssen vor jeder Verstäubung ängstlich bewahrt werden. Prinzipiell erfolgt Anlieferung reicher Erze in Säcken, und es empfiehlt sich, sie in diesen bis zum Momente der Verarbeitung zu belassen, die entleerten Säcke nach dem Trocknen sorgfältig zu klopfen, alle Zerkleinerungsapparate mit Vorrichtungen für Staubabsaugung und -gewinnung (Sackfilter!) zu versehen. Auch das bereits erwähnte Anfeuchten der Erze vor dem Mischen und der Beschickung vor Eintrag in den Flammofen ist von großer Wichtigkeit. Ferner hier, wie in jedem Betrieb, doch wegen des hohen Wertes in erhöhtem Maße, richtige Disposition der Anlage, des Arbeitsganges (Vermeidung unnötiger Transporte und Stapel) und Erziehung der Meister und Arbeiter zur Sauberkeit.

Als Gesamtverlust kann man in modern eingerichteten Hütten mit Flammofenbetrieb für ein Erz mit 60 bis 70 % Sn 2 bis 4 % rechnen.

C) Die Verarbeitung des Rohzinnes auf Handelszinn.

Welche Qualität an Handelszinn man auf trockenem Wege erhalten kann, hängt in erster Linie von dem Reinheitsgrad des Roherzes ab, da es bis heute weder durch die sorgfältigste Vorbehandlung noch durch die gewissenhafteste Reinigung des Rohmetalles auf trockenem Wege möglich ist, alle Verunreinigungen so weit zu entfernen, daß ein Zinn von der Qualität des Bankazinns (mit bis zu 99,96 % Sn) oder des dieser besten Sorte einigermaßen gleichwertigen Elektrolytzinnes gewonnen wird. Aus diesem Grunde ist man schon gezwungen, wie bereits oben erwähnt, die verschiedenen zur Verfügung stehenden Erzsorten nach ihren Verunreinigungen zu sortieren und zu gattieren und jedes so erzeugte Los für sich zu verarbeiten. Eine weitere Sor-