

BEMERKUNGEN ZUR VERHÜTTUNG VON BLEIERZEN IN DER LUDWIGSHÜTTE

Günter Wernsperger, Wien

In der „Ludwigshütte“, benannt nach Ludwig Kuschl, wurden die in den Bergbauen in der Umgebung von Deutschfeistritz gewonnenen silberhaltigen Bleierze verhüttet. Die Abbildung 1 zeigt die Hütte im Jahr 1900.

„Die Blei- und Silberhütte in der Klause, die ‘Ludwigshütte’ war mit einem Bleihohofen, einem Treibofen, einer Flugstaubkammer zur Gewinnung von Zinkoxyd, drei Entsilberungskesseln und einem Dampfkessel ausgestattet (1).“



Abb. 1. Ludwigshütte bei Peggau (Ansichtskarte um 1900).

Die Anlagen einer Zinkentsilberungsanlage waren etagenförmig so angelegt, daß der Transport des Bleies und der anfallenden Zwischenprodukte von oben nach unten unter Ausnutzung des eigenen Gewichtes erfolgte. Sämtliche Arbeitssohlen waren zur Erhöhung der Sauberkeit, der Erleichterung der Transporte und, um die großteils hohen Temperaturen der darauf ausgebreiteten Zwischenprodukte standhalten zu können, mit gußeisernen Platten belegt (2).

Die Verhüttung der Erze und Schliche (nach A. Aigner extrem kupferarm mit starker Eisenverunreinigung (3)) geschah ab dem Jahre 1876 durch die Röst-Reduktionsarbeit, die Entsilberung mit Zink und die Entzinkung durch Wasserdampf, das Abtreiben des gewonnen Reichbleies auf einem deutschen Treibherd.

„Die feingekollerten Konzentrate wurden über einen doppelstagenigen Fortschauflungs-Röstofen mit Treppenrostfeuerung der Schlackenröstung unterworfen, wobei der Schwefel bis durchschnittlich 3 % entfernt wurde. Der gewonnene Erzrost wurde in einem vierformigen Schmelzofen alter Construction verschmolzen und das so reduzierte Werkblei mit ca. 0,07 % Silber in Chargen von ca. 10 Tonnen unter Zusatz von 1,3 % Rohzink entsilbert, wobei nach dem Entzinken mit Wasserdampf von vier Atmosphären Spannung ca. 74 % des Einsatzes an Weichblei direct gewonnen wurden. Der Zink-Silberschaum, die silberhaltige Legirung wurde ebenfalls mit Wasserdampf entzinkt und so Weichblei von ca. 0,3 %

Silber erzeugt, welches in Posten von ca. 7 Tonnen bei Kohlenfeuerung abgetrieben wurde.

Die bei der Entsilberung gebildeten Oxyde wurden zur Schmelzarbeit zurückgeführt (4).“

a) Röstreduktionsarbeit

Bei diesem Prozeß sollen nach Möglichkeit alle Schwefelmetallverbindungen durch Röstung in Oxyde übergeführt und anschließend einem reduzierenden Schmelzen unterworfen werden, wobei sich das Bleioxyd reduziert, während weniger leicht reduzierbare Metalloxyde (Eisenoxyd, Zinkoxyd) neben erdigen Bestandteilen (Quarz, Quarzit) verschlackt werden.

Die Röstarbeit wurde nach J. Steinhaus auf einem „Fortschauflungs-Ofen“ (Abb. 2) durchgeführt, welcher gegenüber den diskontinuierlichen Öfen eine bessere Ausnutzung der Hitze, einen geringeren Bedarf an Röstmannschaft und eine vollständigere Röstung bei geringeren Silberverlusten ermöglichte. Die Treppenrostfeuerung fand Verwendung, um feinstückigere Kohle einsetzen zu können.

Die Arbeit wurde in der Weise ausgeführt, daß das getrocknete Erz auf dem hintersten, dem kühlestem Teil des Herdes aufgebracht wurde. Nachdem es eine gewisse Zeit lang geröstet wurde, wurde das Röstgut weiter fortgeschaufelt und die dadurch frei gewordene Stelle durch eine neue Erzpost ersetzt. Auf diese Art wurde das Erz durch Vorwärtsschaukeln in gewissen Zeiträumen der Wärmequelle immer näher gebracht, wo es vor der Feuerbrücke in die höchste Temperaturzone gelangte und bis zu einem gewissen Schwefelgehalt abgeröstet war.

Beim Schlackenrösten erhielt der Herd vor der Feuerbrücke einen Sumpf, vor welchem man das gesinterte Erz zu einer Pyramide aufschauvelte und diese dann in den Sumpf hinabschmolz. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die Masse nicht zu dünnflüssig wurde, weil sonst leicht metallisches Blei entstehen konnte, die Bleiverflüchtigung größer wurde und das Röstgut leicht zum Ofen ausfließen konnte. Der Verschlackungsraum war nach der mit einer Tür verschlossenen Ausflußöffnung etwas geneigt. Nach dem Öffnen

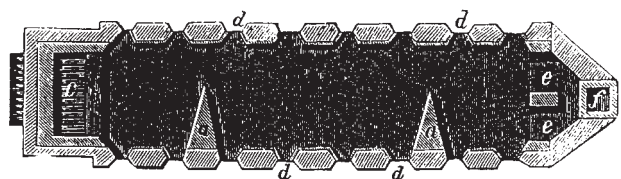


Abb. 2: Röstofen; a = Zungen, b = Feuerbrücke, c = Rost, d = Arbeitsöffnungen, e = Füchse, f = Esse (nach: B. Kerl 1837, Metallhüttenkunde, S. 69).

der innen mit Kalk und Asche verstrichenen Tür ließ man die Masse, nachdem keine Blasen mehr aufgestiegen waren und eine gleichmäßige Verschlackung gegeben war, entweder in ein auf der Hüttensohle angeordnetes Gußbett oder in mobile gußeiserne Formen fließen. Oberhalb der Ausflußöffnung befand sich noch eine mit einem Schieber verschlossene Öffnung, durch welche man mittels eines Krätzers dem Ausfließen der Röstmasse nachhelfen konnte. Die erkaltete Masse wurde anschließend in faustgroße Stücke zerschlagen (5).

Die Herddimension hing von der Beschaffenheit des Erzes und des Brennmaterials sowie von der Art der Röstung und der geforderten Produktionsmenge ab. Die Brennstoffeinsparung bzw. der Entschwefelungsgrad stiegen mit der Herdlänge. Die nutzbare Röstherdlänge wurde um so größer, je niedriger die für das Roherz und je höher zugleich die für den „Gaarrost“ zum Verschlacken erforderliche Temperatur war. Der Länge waren jedoch insofern Grenzen gesetzt, als auch noch im hintersten „kalten“ Teil des Herdes eine Einwirkung auf das Röstgut stattfinden konnte. Die Maximallänge des Herdes dürfte bei rd. 13 m gelegen sein.

Die Produktionsmenge hing hauptsächlich von der Breite des Herdes ab. Die Arbeiten am Ofen konnten unbedenklich durchgeführt werden, wenn bei einseitigen Arbeitsöffnungen die Breite bis zu 2 m und bei Doppelseitigen Arbeitsöffnungen bis zu höchstens 4 m betrug.

Die Schmelzarbeit erfolgte, da es sich in erster Linie um einen Reduktionsprozeß handelte, im Schachtofen (Abb. 3). Als Hohofen, wie er bei der Ludwigshütte in Verwendung stand, wird ein Schachtofen mit einer Höhe von 14 bis 60 Fuß bezeichnet (6). Es galt, mit einem Minimum an Brennstoffen, Zuschlägen und mechanischem Energieaufwand ein Maximum an Blei und Silber in Form von Werkblei zu gewinnen und die Gangart in Gestalt von Schlacke abzuscheiden, welche möglichst wenig wertvolle Metalle enthalten sollte.

Das Röstgut enthielt Blei als Oxyd, Sulfat oder Silikat, ferner Zink, Eisen und in ganz geringen Mengen Kupfer als Oxyde, Sulfate oder Sulfide. Silber lag entweder metallisch oder als Sulfat bzw. Sulfid vor.

Als Reduktionsmittel kamen in erster Linie Kohlenmonoxyd oder in geringerem Maße auch fester Kohlenstoff in Betracht (7). Als Zuschlagstoffe fanden in erster Linie die eisenhaltigen Zuschläge Verwendung, welche nicht nur als Schlackenbildner sondern auch zur Zerlegung des Bleisilikates und Schwefelbleies dienten. Sie wurden meist in Gestalt von Eisenfrisch-Buddel- und Schweißofenschlacken zugegeben.

Ein Kalkzuschlag begünstigte die Entschwefelung durch Ausscheidung von Eisenoxydul aus den Frischschlacken, verhinderte darüber hinaus eine zu große Frische und verminderte das spezifische Gewicht der Schlacken.

Schwer reduzierbare Metalloxyde, wie z.B. Eisenoxyd, wurden durch Kieselsäure verschlackt und sonstige Er-

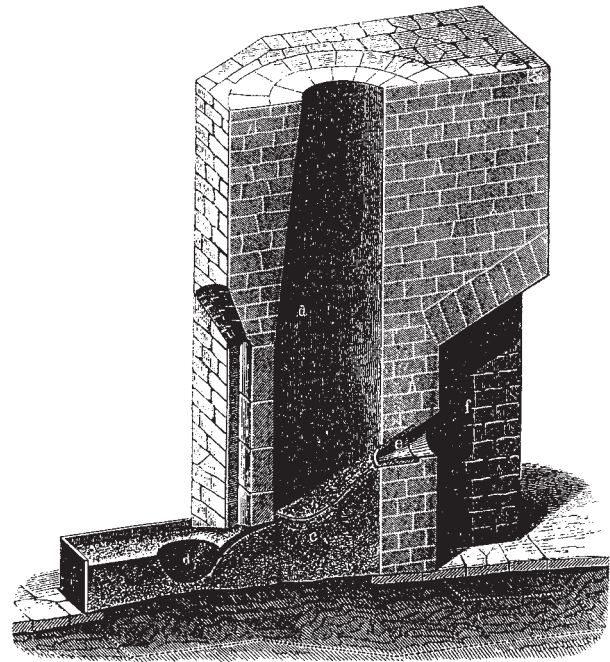


Abb. 3: „Hochofen“; a = Ofenschacht, b = geneigte Ofensohle, c = Gestübbe, d = Vortiegel, e = Form (nach: B. Kerl 1837, Metallhüttenkunde, S. 218).

den in die Schlacke übergeführt. Unzersetztes Erz und Sulfate wurden zu einem Stein vereinigt. Bei kupferfreien oder fast kupferfreien Erzen fiel nur eine geringe Steinmenge an, welche sich zwischen Werkblei und Schlacke nicht abschied, sondern in die Schlacke übergeführt wurde.

Der Ofenbetrieb begann mit dem Anblasen desselben, indem man den Hohofen ganz oder teilweise mit Brennmaterial auffüllte und darauf Schlacke oder leicht flüssige Beschickung setzte und entzündete (8). Brennstoffmenge, Gebläsestärke und Beschickungsmenge wurden aufeinander abgestimmt, bis der Ofen in normalen Gang gekommen war, d.h. bis auf eine gewisse konstant bleibende Menge Brennmaterial die größtmögliche Menge von Beschickung beaufschlagt werden konnte. Darauf erfolgte das regelmäßige Chargieren, d.h. Beschickung und Brennmaterial wurden in horizontalen Lagen abwechselnd eingebracht und das Röstgut sowie die Zuschlagstoffe erschmolzen. Dabei floß die Schmelze kontinuierlich durch ein offenes Auge in der Vorwand in den Vortiegel.

Die dünnflüssige Schlacke, die möglichst blei- und edelmetallfrei sein sollte, schwamm auf dem Werkblei auf. Sie wurde in gußeiserne Schlackentöpfe abgegossen. Die granulierten Schlacke wurde nach Möglichkeit als Schottermaterial verkauft.

Beim Abkühlen des Werkbleies wurden zunächst metallische Verunreinigungen mit abnehmender Löslichkeit ausgeschieden, die sich vom Blei aufgrund des unterschiedlichen spezifischen Gewichtes trennten. Ihre Entfernung erfolgte ebenfalls durch Abziehen, sodaß reines silberhältiges Werkblei als Endprodukt für die Weiterverarbeitung zur Verfügung stand.

Der bei der Verhüttung im Schachtofen anfallende Bleistein wurde in der Regel in gemahlenem oder granuliertem Zustand bei der Röstung als Eisenzuschlag beigelegt.

b) Die Entsilberung des Werkbleies

Mit der Entwicklung des „Zinkentsilberungsverfahrens“ war man etwa ab dem Jahr 1850 in der Lage, Edelmetalle in einer geringen Menge „Reichblei“ anzureichern und den Rest des Bleis direkt auf verkaufsfähiges Weichblei zu verarbeiten. Hingegen mußte früher alles edelmetallhaltige Blei zur Gewinnung der Wertstoffe unter gleichzeitigem Verzicht auf direkte Gewinnung von Weichblei abgetrieben werden.

Das Zinkentsilberungsverfahren beruhte auf folgender Tatsache: Wenn man metallisches Zink in edelmetallhaltiges, geschmolzenes Blei bei einer über dem Schmelzpunkt des Zinkes liegenden Temperatur einrührte und dann die Schmelze abkühlen ließ, so schied sich an der Oberfläche des Bades eine feste Silber-Zink-Blei-Legierung ab, welche das gesamte Silber enthielt. Der so gebildete „Schaum“ ließ sich leicht entfernen und durch Abdestillieren des Zinks auf ein treibwürdiges Reichblei umwandeln (9).

Um eine Oxydation zu vermeiden, wurde mit dem Einrühren des Zinkes bei einer Höchsttemperatur von ca. 440°C begonnen. Darüber hinaus war zu beachten, daß nur von derjenigen Zinkmenge eine ausscheidende Wirkung erzielt wurde, die sich vollständig in Blei löste, daß also die Sättigungsgrenze für Zink nicht unterschritten wurde.

Da die Durchmischung des Bleibades mit dem zugesetzten Zink unter den praktischen Arbeitsbedingungen nur unvollkommen war, wurde Zink in mehreren Portionen zugesetzt.

Damit man die erforderlichen Arbeiten des Einrührens von Zink und des Abhebens der Schäume bequem ausführen konnte, verwendete man generell offene Kessel aus Stahlguß mit bis zu 50 Tonnen Fassungsvermögen. Jener der Ludwigshütte war entsprechend der geringeren Kapazität (10 t pro Charge) kleiner ausgeführt. Unter dem Kessel war zur Feuerung ein Planrost eingezogen; als Brennstoff kamen Kohlen zum Einsatz. Die Entleerung des entsilberten Bleies aus den Kesseln erfolgte mittels Abzapfens durch einen am Boden des Kessels angegossenen Auslauf. Die Zinkplatten wurden gleichmäßig von allen Seiten in das Bad geschoben und vorerst eingeschmolzen. Unter Aufrechterhaltung der Temperatur von ca. 440°C fand das Einrühren mit einem mechanischen Rührer statt. Der sich an der Oberfläche absondernde Zink-Silberschaum wurde mit gelochten Kellen abgeschöpft.

Diese Arbeit des Schäumens mußte sehr sorgfältig durchgeführt werden, sodaß die Schäume möglichst „trocken“, d.h. mit möglichst wenig anhaftendem Blei, abgehoben wurden.

c) Die Entzinkung des entsilberten Bleies

Das durch Zinkzusatz entsilberte Blei war mit Zink gesättigt und enthielt darüber hinaus noch eine gewisse Menge Antimon. Es mußte daher nochmals einem Raffinationsprozeß unterworfen werden, dem die Tatsache zugrunde liegt, daß Zink eine größere Affinität zu Sauerstoff besitzt als Blei. Beim Erhitzen zinkhaltigen Bleies in Berührung mit Luft entsteht Zinkoxyd.

Zur Beschleunigung des Oxydationsprozesses wurde, um eine intensive Durchrührung des Bades zu erreichen, Wasserdampf, welcher in dem von Anton Schauenstein erwähnten Dampfkessel erzeugt wurde, zugeführt. (Diese Methode wurde „Polen“ genannt.) Nach Beendigung des Polens wurde der Zinkoxydschaum mittels Lochkellen entfernt, sodaß reines verkaufsfähiges Weichblei übrigblieb (10).

Auch bei diesem Verfahren wurden Kessel aus Stahlguß mit einer eigenen Kohlenfeuerung verwendet. Bis zum Boden des Kessels war ein Dampfrohr geführt, das der Form desselben angepaßt war.

d) Die Entsilberung der Zinkschäume

Die abgehobenen Schäume bestanden im wesentlichen aus Zink-Silber-Mischkristallen, in denen geringe Bleimengen gelöst waren, und mechanisch anhaftendem Blei mit geringem Zinkgehalt. Das Endziel der Weiterverarbeitung war die Erzeugung eines treibwürdigen Reichbleies, das alles Edelmetall enthielt. Um dies zu erreichen, mußte ein Teil des Bleies und möglichst alles Zink aus den Schäumen entfernt werden, was durch Seigern und anschließenden Abdestillieren des Zinkes geschah (11).

Beim Seigern wurden die erkalteten Schäume allmählich über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzt, sodaß das den Schäumen mechanisch anhaftende Blei abfloß (Seigereblei). Um eine Oxydation während des Seigerprozesses hintanzuhalten, wurde etwas Reduktionskohle zugesetzt und das Becken des Kessels mit einer gut schließenden Haube verschlossen.

Die geseigerten Reichschäume wurden in der Folge einer Grafitretorte zugeführt, in welcher der Destillationsprozeß erfolgte. Das Zink lag in den Reichschäumen fast ausschließlich in Form von Mischkristallen vor, aus denen es leicht durch Erhitzen abdestilliert werden konnte. Das dampfförmig entweichende Zink wurde in einer Vorlage flüssig aufgefangen und aus dieser von Zeit zu Zeit abgestochen. Das metallische Zink ging in die Zinkentsilberung zurück.

Je höher die Temperatur war, umso besser war das Ausbringen an geschmolzenem Zink. Bei niedrigeren Temperaturen entstand mehr Zinkstaub, aber der Prozeß konnte umso rascher ablaufen. Der Zinkstaub wurde ebenfalls in der Vorlage in der sogenannten „Flugstaubkammer“ aufgefangen, abgesiebt, das Feingut verkauft und das Grobgut in die Zinkentsilberung zurückgeführt. Das Edelmetall fand sich zum Schluß in der Retorte gemeinsam mit dem Blei als Reichblei, welches

zur Abscheidung des Silbers in einem Treibofen abgetrieben wurde.

e) Abtreiben des Reichbleies

Das Abtreiben des Reichbleies beruhte auf der Tatsache, daß beim Überleiten von Luft über ein erhitztes Bad von geschmolzenem edelmetallhaltigen Blei dieses oxydierte und das so erzeugte Bleioxyd als „Glätte“ in flüssiger Form abgezogen werden konnte, während die Edelmetalle fast unverändert zurückblieben. Die Temperatur mußte während des Treibens so hoch gehalten werden, daß die erzeugte Glätte leicht flüssig blieb, da sonst metallisches Blei Silber mechanisch festhielt.

Hiefür verwendete man den deutschen Treibofen, einen runden Flammofen mit einem aus Ziegeln gemauerten Unterbau (Abb. 4). Die Seitenwände und die oberste Schicht der Sohle, auf die der Herd derart aufgestampft wurde, daß das Bad stets nur mit Herdmaterial in Berührung kam, waren aus Schamottsteinen. Der Treibherd wurde aus einem Gemenge von Seifensiederasche, Mergel, Ton und alter, nicht verunreinigter Herdmasse gestampft. Der Ofen besaß eine Arbeitstür zum Einführen von Reichblei, Öffnungen für den Gebläsewind und gegenüber der Feuerung eine Arbeitstür zum Abziehen der Zwischenprodukte (Abzüge, Glätte). Das Gewölbe bildete eine abhebbare Haube aus Schamotten (12).

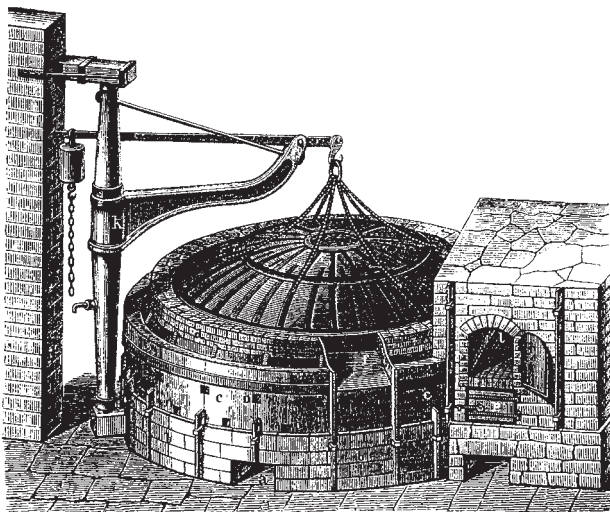


Abb. 4: *Deutscher Treibherd*; a = Kreuzabzüge, b = Fundament, c = Hauptkranz, d = Ziegel oder kl. Kranz, e = Formen, f = Glättloch, k = Kran, l = Feuerungsraum, o = Feuchtkreisabzüge, p = Aschenfallure, e = Formen, f = Glättloch (B. Kerl 1873, Metallhüttenkunde, S. 229).
Nachdem der Treibherd mit Kohlefeuerung versehen wurde, wurde das zu verarbeitende Werk (Reichblei) in den Herd eingebracht. Wenn diese im Treibofen eingeschmolzen waren, wurden die auf der Oberfläche schwimmenden Verunreinigungen abgezogen. Sodann wurde stärker gefeuert. Sobald die geschmolzene Metallmasse auf der Oberfläche eine kochende Bewegung zeigte, wurde Luft aufgeblasen. Der Wind mußte stets die blanke Badoberfläche treffen und so gerichtet sein, daß die Oxydationsprodukte in kreisende Bewegung gerieten und so von selbst zur Abzugsöffnung gelangten.

Das Feuer wurde nun auf gleichmäßiger Flamme gehalten. Während die Bleioxydation fortschritt, sammelte sich die Glätte rings um das geschmolzene Werk am Glättstrand an und wurde durch die Glättgasse abgelassen. Ein Teil des Bleies wurde vom Herd aufgesaugt. Dieses Herdblei wurde wiederum im Schachtofen eingesetzt. Beim Schmelzen der Legierung hellte sich die Oberfläche des Bades auf und zeigte leuchtende, sich in Bewegung befindliche Punkte - das Blei trieb- daher die Bezeichnung „abtreiben“. Gegen Ende des Prozesses verdampften die letzten Anteile von Blei, sodaß reines Silberkorn mit hellem Glanz erschien (das Blicken des Silbers). Das Silber konnte im Treibofen selbst bei erhöhter Temperatur über die Dauer von 1 bis 3 Stunden bis zum Eintritt einer völlig spiegelnden Oberfläche gefeint (0,9 % Silber) werden. Der Silberblick, der sich in der Spur gesammelt hatte, wurde nach dem Erstarren abgeschreckt, mittels eines Silbermeissels losgelöst und mit einem Spieß herausgehoben. Hernach wurde das Silber mit Wasser geputzt, getrocknet, gewogen und zerkleinert.

ANMERKUNGEN

- (1) Schauenstein, Anton: Denkbuch des österreichischen Berg- und Hüttenwesens, S. 160, Wien 1873.
- (2) Tafel, Victor: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Band I, S. 84, Leipzig 1927.
- (3) Aigner, August: Die Mineralschätze der Steiermark, S. 163, Wien-Leipzig 1907.
- (4) Steinhaus, Julius: Die Blei- und Zink-Bergbaue des Werks-Complexes „Ludwigshütte“ zu Deutschfeistritz in Steiermark. Zeitschrift des berg- und hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnten, XI, S. 412, Wien 1879.
- (5) Kerl, Bruno: Grundriss der Metall-Hüttenkunde, S. 66, Leipzig 1873.
- (6) Kerl, Bruno: Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde Erster Band, S. 426, Freiberg 1861.
- (7) Tafel, Victor: Lehrbuch der Metallhüttenkunde Band II, S. 66 ff, Leipzig 1929.
- (8) Kerl, Bruno: Grundriss der Metall-Hüttenkunde, S. 40, Leipzig 1873.
- (9) Tafel, Victor: Lehrbuch der Metallhüttenkunde Band I, S. 77, Leipzig 1929.
- (10) Tafel, Victor: Lehrbuch der Metallhüttenkunde Band II, S. 135, Leipzig 1929.
- (11) Kerl, Bruno: Grundriss der Metall-Hüttenkunde, S. 259, Leipzig 1873.
- (12) Tafel, Victor: Lehrbuch der Metallhüttenkunde Band II, S. 103, Leipzig 1929.

Weiterweisende Literatur

Kerl, Bruno: Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde

de Zweiter Band, Freiberg 1863.

Kerl, Bruno: Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde Vierter Band, Freiberg 1865.

Hingenau, Otto Freiherrn von: Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, Fünfter Jahrgang,

Wien 1857.