

Blei als Hilfsmittel bei der Edelmetallerzeugung

Peter Paschen, Graz

Die meistgefragten Edelmetalle sind Gold und Silber, gefolgt von Platin sowie den Platingruppenmetallen (PGM), eine Gruppe von chemisch nah miteinander verwandten und gemeinschaftlich vorkommenden Metallen der 8. Gruppe des Periodensystems, nämlich Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, **Abbildung 1**. Es sind die Schmelzpunkte dieser Metalle eingetragen und ihr Reduktionspotenzial. Letzteres ist überall positiv – ein Charakteristikum der Edelmetalle. Der Ausschnitt aus dem Periodensystem ist nach rechts verlängert bis zum Blei. Blei hat ein negatives Reduktionspotenzial, d. h. es lässt sich leicht oxidieren – eine Grundbedingung für den Titel „Blei als Hilfsmittel bei der Edelmetallerzeugung“.

Silber hat von allen Edelmetallen den höchsten Massenanteil an der Erdkruste (etwa 0,1 ppm) und ist außerdem das mit großem Abstand meistgebrauchte dieser Metalle. Es gibt unter den Erzlagernstätten reine Silbererze wie Silberglanz, Fahlerz, Silberantimonglanz u. a., aus denen das Silber durch Cyanidlaugung gewonnen wird. Blei als metallurgisches Hilfsmittel wird dort eingesetzt, wo es sich um silberhaltige Bleierze handelt: Bleiglianz PbS. Solche Roherze enthalten größenordnungsmäßig etwa 5 % Pb und 100 bis 500 ppm Ag; hier wird als Mittelwert 250 ppm = 0,025 % angenommen. Bei der Erzaufbereitung durch Flotation kommt man auf 70 % Pb im Konzentrat, bei gleichem Verhältnis Pb:Ag wären das 3500 ppm = 0,35 % Ag.

Die Bergwerksstatistiken weisen folgende Zahlen aus: Blei-Bergwerksproduktion, weltweit, im Jahr 2002: 2,8 Mio. t Bleiinhalt. Die entsprechende Silberzahl heißt 18.462 t. Dies ist mehr als dem oben angenommenen Verhältnis von Pb zu Ag in silberhaltigen Bleierzen entspricht, woraus man ersieht, dass Silber auch aus Kupfererzen gewonnen wird.

Blei und Silber sind also in ihren natürlichen Vorkommen eng miteinander ge-

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 2310 | 1966 | 1554 | 962 | | | |
| Ru | Rh | Pd | Ag | | | |
| +0,455 | +0,758 | +0,951 | +0,800 | | | |
| 3045 | 2410 | 1772 | 1064 | | | 327 |
| Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb |
| +0,850 | +1,156 | +1,118 | +1,498 | | | -0,126 |

Abb. 1: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente mit Schmelzpunkten (°C) und Reduktionspotenzial.

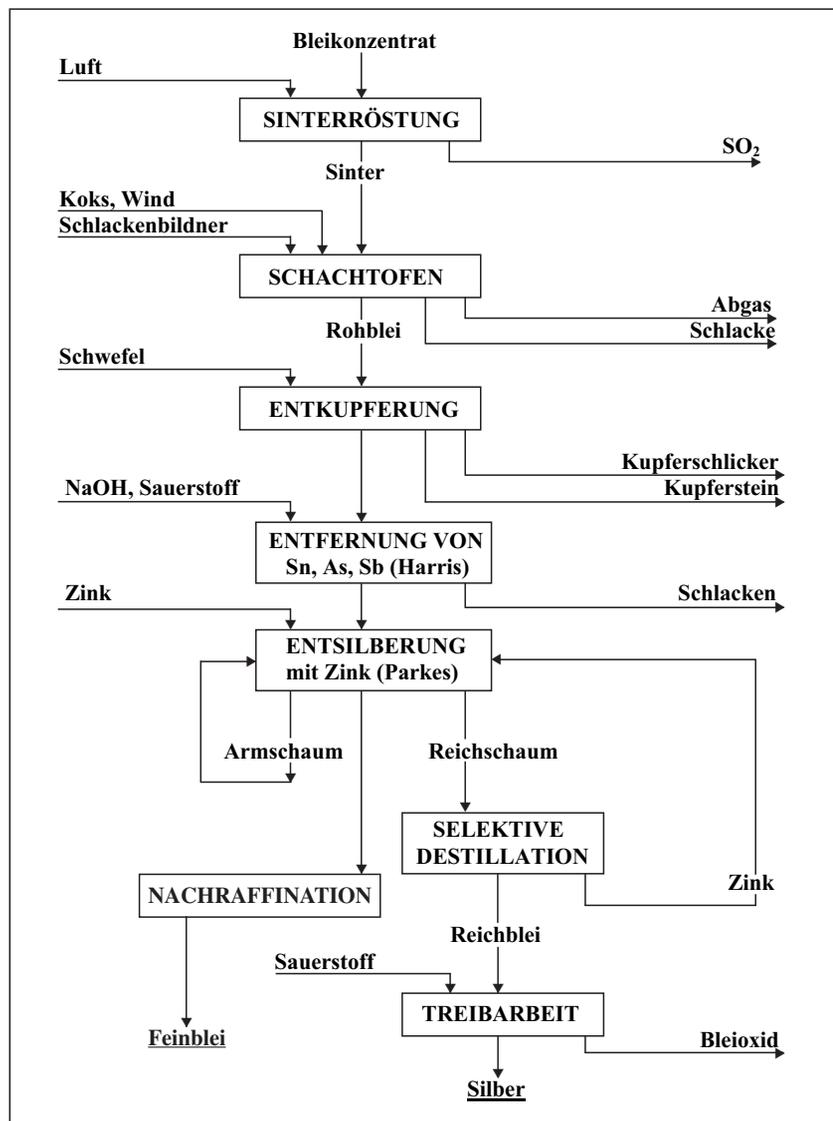


Abb. 2: Stammbaum der Bleiverhüttung

koppelt, was aber nicht a priori bedeutet, dass Blei als Hilfsmittel bei der Silbererzeugung eingesetzt werden soll oder muss. Den Weg des Silbers im Stammbaum der Bleiverhüttung zeigt **Abbildung 2**.

Das Hauptmineral im Bleierz ist Bleiglanz, Galenit, PbS, also ein Sulfid. Dieses Sulfid muss abgeröstet werden, also in Oxid umgewandelt werden, damit es im Bleischachtofen mit Koksstoff zu metallischem Blei reduziert werden kann. Da die Beschickung im Schachtofen als Gegenstromreaktor (Feststoff von oben, Gas von unten) durchgasbar sein muss, muss die Korngröße des feinstkörnigen Flotationskonzentrats erhöht werden. Dies geschieht durch Zusammensintern bei nahezu Schmelztemperatur auf einer Sinteranlage (**Abb. 2** => Sinterröstung).

Dieser Sinter wird dann unter Zusatz von Koks und Schlackenbildnern in den Schachtofen chargiert. Die Gangartbestandteile des Konzentrats müssen verflüssigt werden, um als Schlacke abgestochen zu werden. Koks und Wind bilden bei Temperaturen bis 1200°C das notwendige Reduktionsgas Kohlenmonoxid CO (**Abb. 2** => Schachtofen).

Das Rohblei wird flüssig aus dem Schachtofen abgestochen und enthält alle diejenigen Elemente als Verunreinigungen, die nach den thermodynamisch-metallurgischen Gesetzen bei den im Schachtofen herrschenden Temperaturen im Blei gelöst werden. Das sind Kupfer, Arsen, Zinn, Antimon, Wismut – und Silber. Kupfer wird zuerst entfernt, durch Abkühlenlassen des Bleis von 1200 Grad auf knapp über seinen Schmelzpunkt, was wegen der Löslichkeitsverminderung zum Ausseigern des Kupfers führt, sowie durch Zugabe von Schwefel, der mit dem Kupfer Kupfersulfid bildet. Beide Produkte können von dem flüssigen Blei abgezogen werden (**Abb. 2** => Entkupferung).

Der nächste Schritt ist die mehr oder weniger gleichzeitige Entfernung von Zinn, Arsen und Antimon, die unter oxidierenden Bedingungen in eine Ätznatronschlacke übergeführt werden, nach dem sog. Harris-Verfahren (**Abb. 2** => Entfernung von Sn, As, Sb). Danach hat das Blei – von geringen Mengen Wismut abgesehen – nur noch Silber als Beimengung.

Die Silberentfernung aus Blei ist aus den folgenden Gründen problematisch:

- 1) Silber ist edler als Blei (**Abb. 1**, Reduktionspotenziale) und kann nicht wie Zinn, Arsen, Antimon durch Oxidation mit Luft aus dem Blei herausgeholt werden.
- 2) Eine Ausseigerung durch Abkühlung des flüssigen Bleis (wie bei Kupfer) ist nicht möglich, da sich die Silberlöslichkeit im Blei nicht entsprechend verringert.
- 3) Eine Elektrolyse ist unwirtschaftlich, da sich Blei im billigsten Elektrolyten, in Schwefelsäure, wegen seiner Bleisulfatdeckschicht nicht auflöst.

- 4) Silber ist viel teurer als Blei (Faktor 400), so dass beim Trennprozess auf geringste Verluste und hohes Ausbringen geachtet werden muss.

Es hilft nur eine Hintereinanderschaltung von zwei Raffinationsprinzipien: Selektive Verbindungsbildung und selektive Verflüchtigung.

Selektive Verbindungsbildung bedeutet, dass als Zusatz zu den beiden Metallen Blei und Silber ein drittes Metall benötigt wird, das mit dem Silber eine Verbindung eingeht, aber nicht mit dem Blei. Diese Verbindung Zusatzmetall + Silber sollte spezifisch leichter sein als Blei und daher nach ihrer Bildung aus dem flüssigen Blei an die Oberfläche des Bades aufsteigen, von wo sie mechanisch entfernt werden kann. Das Zusatzmetall sollte möglichst billig sein und irgendwie auch wieder rückgewinnbar, damit man es für denselben Zweck immer wieder rezyklisieren kann.

Dieser Helfer in der Not ist Zink.

Der Zinkentsilberungsprozess wurde von Parkes in England erfunden und heißt deshalb Parkes-Prozess (**Abb. 2** => Entsilberung). In einen z. B. 200 t fassenden Bleiraffinationskessel wird bei etwa 440°C Zink in das flüssige Blei eingerührt. Zink schmilzt bei 419 Grad, so dass es sehr schnell verflüssigt wird. Blei und Zink sind aber bei diesen Temperaturen im flüssigen Zustand nicht ineinander löslich, sie bilden eine sog. Mischungslücke. Wohl aber bildet das Zink mit dem Silber eine Verbindung (deshalb „selektive Verbindungsbildung“), die bei der genannten Temperatur fest ist und spezifisch leichter als Blei. Sie scheidet sich durch Schwerkraftseigerung nach oben aus dem flüssigen Bleibad aus und kann als Schaum von diesem abgezogen werden. Es ist der sog. Reichschaum mit bis zu 10 % Ag, 70 % Zn, Rest Pb. Der ganze Prozess wird zur vollständigen Silberentfernung zweistufig betrieben, der Armschaum wird rezykliert. – Das Blei wird noch nachraffiniert und ergibt dann handelsfähiges Feinblei mit einer Reinheit von 99,99 %.

Damit ist zwar das Blei vom Silber befreit, aber von der eigentlichen Silbergewinnung ist noch keine Rede, denn das Silber hängt nun am Zink im Reichschaum. Diese beiden Metalle können wegen des niedrigen Verdampfungspunkts des Zinks (906°C) durch das Verfahren der „selektiven Verflüchtigung“ getrennt werden. Der Reichschaum wird in einem geschlossenen Raffinationskessel unter Vakuum entzinkt, das dampfförmig aufsteigende Zink kondensiert in fester Form am Deckelinneren des Kessels, kann nach dem diskontinuierlichen Prozess von dort entfernt und wieder verwendet werden (**Abb. 2** => Selektive Destillation).

Im so genannten Reichblei ist jetzt das Silber bis auf etwa 50 % angereichert. Bei dieser hohen Silberkonzentration ist es wirtschaftlich, einen Oxidationsprozess als letzten Trennschritt einzusetzen („selektive Oxidation“). Die flüssige Blei-Silber-Legierung wird bei hohen Temperaturen mit Luft oxidiert, das unedle Blei (Redukti-

onspotenzial!) bildet Bleioxid, das edle Silber wird so lange nicht angegriffen, wie noch metallisches Blei vorhanden ist. Bleioxid ist leichter als das zurück bleibende flüssige Silberblei. Es wird als festes Oxid ständig von der Badoberfläche abgezogen, damit der Luftsauerstoff weiter Zutritt zum flüssigen Metall hat. Wenn das gesamte Blei oxidiert ist, also die Hälfte der Schmelze verbraucht ist, ergibt sich an der Badoberfläche der berühmte „Silberblick“, d. h. flüssiges Silber tritt zutage, der Oxidationsprozess des Bleis ist beendet, das Blei ist „abgetrieben“. Das Bleioxid wird in den Prozess zurückgeführt und muss im Schachtofen wieder reduziert werden; es geht aber nicht verloren (Abb. 2 => Treibarbeit).

Der ganze Prozess ist hochintelligent ausgedacht, und die Erfinder müssen ein erstaunliches Maß an theoretischem Wissen und an praktischer Erfahrung gehabt haben. Schließlich ist der Prozess über 150 Jahre alt. Die großartige Vernetzung von Grundlagenwissen soll im Folgenden kurz aufgezeigt werden.

Unabhängig von Konjunkturschwankungen und kurzfristigen Veränderungen im Verhältnis Angebot zu Nachfrage kann man von der Größenordnung her die Aussage treffen, dass der Wert von Blei und Silber in einem Bleikonzentrat in etwa gleich ist. Das bedeutet für den Trennprozess, dass man beiden Metallen die gleiche Aufmerksamkeit schenken muss. Als drittes Metall kommt Zink hinzu, das etwa doppelt so teuer ist wie Blei. Es wird zwar fast vollständig im Kreis geführt, gehört aber zum Umlaufvermögen der Hütte und belastet so die Bilanz. Im Übrigen ist die notwendige Verdampfung energieintensiv und damit teuer.

Abbildung 3 zeigt das binäre System Blei-Silber. Blei vermag bei „seinen“ Temperaturen von 400 bis 500°C Silbergehalte von rund 10 % zu lösen (Gebiet „L“ = liquid). Es braucht eines dritten Metalls, um hier eine Trennung zu ermöglichen. **Abbildung 4** zeigt im System Silber-Zink die verschiedenen intermetallischen Phasen β , γ und ϵ . Diese Phasen bilden sich beim Zusatz von Zink zu silber-

häftigem, flüssigem Blei, selektive Verbindungsbildung. Diese Phasen haben Schmelzpunkte über 600°C, sind also fest bei den genannten Temperaturen (400 bis 500°C), sind leichter und saigern nach oben aus.

Eine Voraussetzung für diesen Trennprozess ist, dass Blei und Zink keine Verbindung miteinander eingehen. Das zeigt **Abbildung 5**, eine riesige Mischungslücke zwischen beiden flüssigen Phasen (L_1 und L_2). Sie verhalten sich etwa wie Öl und Wasser, nach der Dichte übereinander geschichtet, die Voraussetzung dafür, dass das Zink nicht ins Blei geht.

Die Trennung von Blei/Zink/Silber im Reichschaum folgt dann dem Prinzip der selektiven Verflüchtigung,

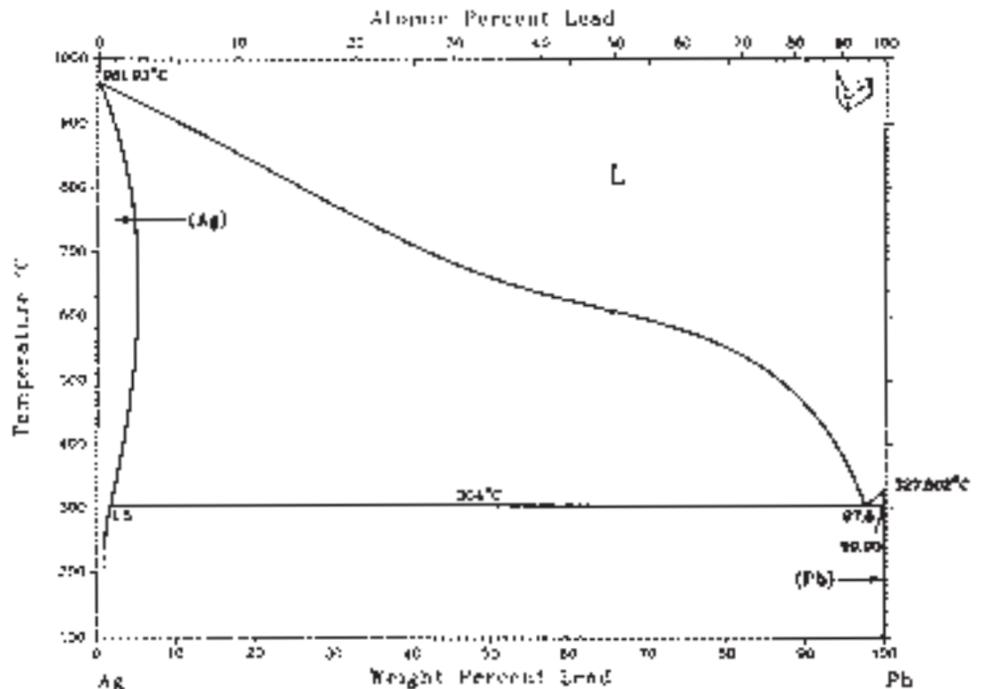


Abb. 3: Zweistoffsystem Silber-Blei

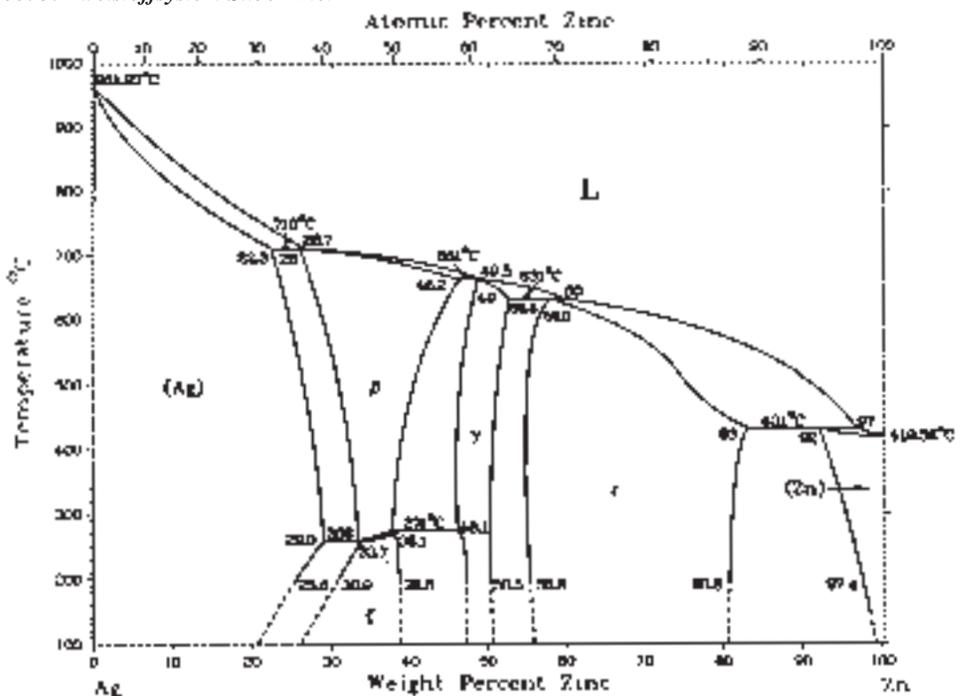


Abb. 4: Zweistoffsystem Silber-Zink

Abb. 5. Zink hat die niedrigste Verdampfungstemperatur (906°C). Aus der Siedekurve ist ersichtlich, dass diese Temperatur sich aber mit langsam abnehmendem Zinkgehalt zu immer höheren Werten verschiebt. Um dies zu vermeiden, arbeitet man unter vermindertem Druck, in einem Vakuumkessel, bei 600°C.

Wenn das Zink abdestilliert ist, bleibt das „Reichblei“ zurück, etwa hälftig Blei:Silber. Es könnte die Frage gestellt werden, was der ganze Prozess eigentlich bewirkt hat, denn nun ist das Silber wieder im Blei: Das Entscheidende ist die Anreicherung. Vor der ganzen Prozedur hatte das Blei deutlich weniger als 1 % Ag, jetzt 50 (bis 80) %. Jetzt lohnt es sich, das Blei „abzutreiben“, wie der hüttenmännische Ausdruck für die selektive Oxidation heißt. Blei wird in Bleioxid PbO überführt, das Silber bleibt zurück. Es hat eine Reinheit von etwa 99,9 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rolle des Bleis in der Silbermetallurgie, ausgehend vom gemeinsamen Vorkommen in den mineralischen Rohstoffen,

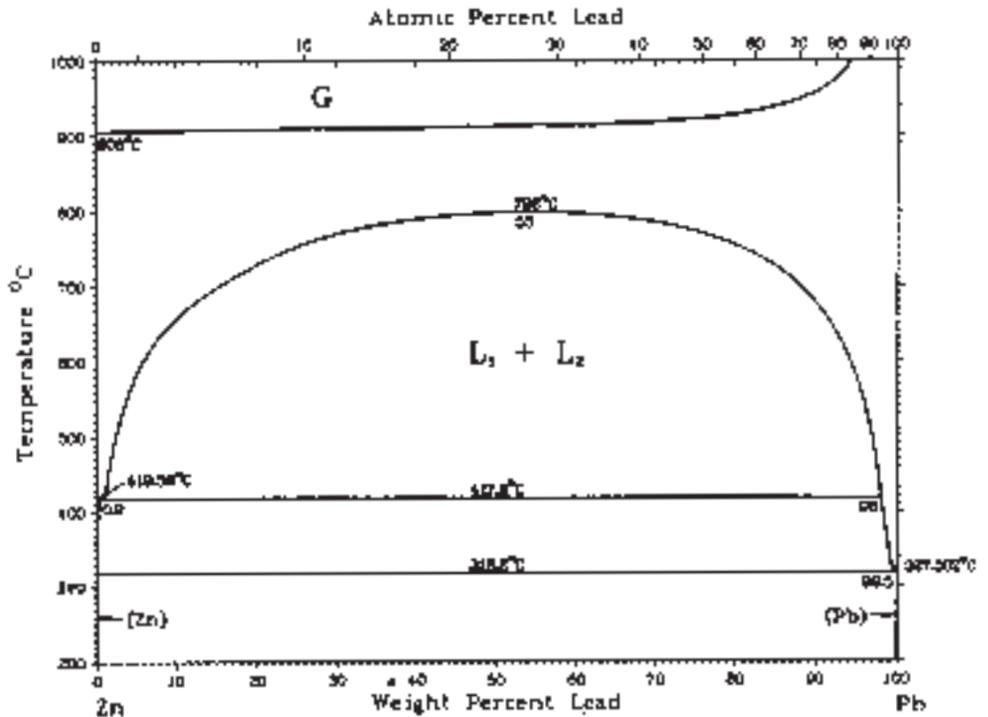


Abb. 5: Zweistoffsystem Zink-Blei

zunächst die des gemeinsamen Röstens, Reduzierens und Raffinierens ist, dass dann das Dreistoffsystem Blei-Silber-Zink seine Rolle bekommt, um das Silber, an Zink gebunden, aus dem Blei herauszulösen, dass danach über den Reichschaum und das Wiederabdestillieren des Zinks die entscheidende Anreicherung des Silbers im Blei erfolgt und dann letztlich die höhere Sauerstoffaffinität des Bleis zur oxidativen Abtrennung als Bleioxid führt.



Pfarrkirche hl. Florian in Bad Bleiberg: Grabinschriften für die Bleigewerken Paul Mühlbacher (1778 – 1833) und dessen Ehefrau Maria Susana(n) sowie Paul Spiridion Mühlbacher (1838 – 1920). Beide Platten tragen Schlägel und Eisen mit einem „Spieß“ als Symbol des Metallhüttenwesens. Aufnahme: H. J. Köstler, Mai 1996.