

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 102 Metallhüttenwesen

1965

Moderne Verfahren in der Buntmetallurgie

Vorträge des XVI. Berg- und Hüttenmännischen Tages vom 20. bis 23. Mai
1964 in Freiberg

Pietsch:

Chlor, seine Herstellung und Anwendung in der anorganischen Chemie und Metallurgie

Henych:

Verwendung von Ammoniakgas für die Raffination von Kupfer

Richter:

Beiträge zur Theorie der destillativen Feinreinigung von Metallen

Hein:

Herstellung von Reinstmetallen, die in der Halbleiterindustrie Verwendung finden

Friebe:

Eine Methode zur Auswertung und Darstellung des Grundmaterialflusses bei einem mehrstufigen Verfahren zur Herstellung von zonengeschmolzenem Germanium

Beckert/Schramm:

Einsatz der Emissionsspektralanalyse für die Qualitätskontrolle von Reinstmetallen

UB FREIBERG

FFH

B 102

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE



Herausgegeben von Institut für Bergbauwissenschaften Freiberg

B-102 Metallhüttenwesen

Moderna Verfahren in der Buntmetallurgie

Vorläufige XXV. Berg- und Hüttenmännisches Tagung vom 20. bis 23. Mai 1954 in Freiberg

Das Buch enthält die Vorträge und Diskussionen in der 25. Jahrestagung der Berg- und Hüttenmänner in Freiberg. Die Vorträge behandeln die neuesten Verfahren in der Buntmetallurgie, insbesondere die Erzeugung von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt aus Erzen und Abfällen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf den Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Erzen und Abfällen. Die Vorträge sind in drei Teile gegliedert: Kupfer, Zink und Nickel. Die Kupfer- und Zinkvorträge behandeln die Erzeugung von Kupfer und Zink aus Erzen und Abfällen. Die Nickelvorträge behandeln die Erzeugung von Nickel aus Erzen und Abfällen. Die Vorträge sind reich illustriert und enthalten viele Tabellen und Diagramme.

1954, 100 Seiten, Preis 1,50 DM



VERLAG VON VEB TECHNISCHE UNIVERSITÄT FREIBERG



FREIBERGER FORSCHUNGSANSTALT
D. 100

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

B 102 Metallhüttenwesen

Moderne Verfahren in der Buntmetallurgie

Vorträge des XVI. Berg- und Hüttenmännischen Tages vom 20. bis 23. Mai 1964 in Freiberg

Pietsch: Chlor, seine Herstellung und Anwendung in der anorganischen Chemie und Metallurgie – *Henych*: Verwendung von Ammoniakgas für die Raffination von Kupfer – *Richter*: Beiträge zur Theorie der destillativen Feinreinigung von Metallen – *Hein*: Herstellung von Reinstmetallen, die in der Halbleiterindustrie Verwendung finden – *Friebe*: Eine Methode zur Auswertung und Darstellung des Grundmaterialflusses bei einem mehrstufigen Verfahren zur Herstellung von zonengeschmolzenem Germanium – *Beckert/Schramm*: Einsatz der Emissionsspektralanalyse für die Qualitätskontrolle von Reinstmetallen

Mit 45 Bildern und 29 Tabellen



VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

Inhalt

Hartmut Pietsch

Chlor, seine Herstellung und Anwendung in der anorganischen Chemie und Metallurgie 5

Rudolf Henych

Verwendung von Ammoniakgas für die Raffination von Kupfer 23

Siegfried Richter

Beiträge zur Theorie der destillativen Feinreinigung von Metallen 35

Klaus Hein

Herstellung von Reinstmetallen, die in der Halbleiterindustrie Verwendung finden 55

Hans Friebe

Eine Methode zur Auswertung und Darstellung des Grundmaterialflusses bei einem mehrstufigen Verfahren zur Herstellung von zonengeschmolzenem Germanium 71

Wolfgang Beckert und Hans-Peter Schramm

Einsatz der Emissionsspektalanalyse für die Qualitätskontrolle von Reinstmetallen 81



XVI M42, B 102 C

FBF FFH

Gießerei-Institut
der Bergakademie Freiberg

Inv.-Nr. V/78-102

Manuskriptannahme: Bergakademie Freiberg
Arbeitsgruppe Publikationen
August-Bebel-Straße 5

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. — Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 7031 Leipzig, Karl-Heine-Str. 27 (Fernruf 44441). — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergakademie Freiberg oder vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Biebr, Stuttgart 8, Wilhelmstr. 4—6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb, Wien I, Salzgries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, 701 Leipzig, Postschließfach 160, oder den Verlag. Gesamtherstellung: Buchdruckerei Frankenstein, Leipzig. VLN 152-915/160/65. — Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. — ES 20 F 7 — EVP 19,40 MDN.

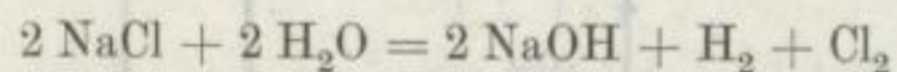
Chlor, seine Herstellung und Anwendung in der anorganischen Chemie und Metallurgie

Von *Hartmut Pietsch*, Frankfurt (Main)

Der schwedische Alchimist *Karl Wilhelm Scheele* erhielt vor 200 Jahren bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure ein grünes Gas, das erst viel später von dem Engländer *Davy* als Element erkannt wurde.

James Watt gewann dieses gasförmige Element Chlor erstmalig durch Elektrolyse einer Kochsalzlösung. Obwohl er schon 1851 ein Patent darüber erhielt, bekam diese Methode erst Bedeutung, als die Elektroindustrie in der Lage war, große Mengen Gleichstrom zu liefern, und erst im Jahre 1909 wurde die erste industrielle Einheit zur Chlorgewinnung gebaut.

Bei der Chloralkali-Elektrolyse wird eine Kochsalzlösung nach der Gleichung



in Natronlauge, Chlor und Wasserstoff zerlegt. Diese Reaktion verbraucht beträchtliche Energiemengen; je t Chlor werden etwa 3200 kWh benötigt. Bei dieser Reaktion entstehen gleichzeitig drei Produkte, die auch nur einen gemeinsamen Preis besitzen. Die Aufteilung des Preises auf die einzelnen Produkte ist rein willkürlich. In der Regel ist es so, daß der Markt den Preis von einem oder zwei Produkten bestimmt, so daß dann auf das dritte Produkt der kalkulatorische Rest entfällt. Im Augenblick liegt der Chlorpreis bei etwa 300,- DM/t.

Es muß erwähnt werden, daß die Chlorerzeugung in den letzten Jahrzehnten laufend angestiegen ist; z. B. betrug die Weltproduktion im Jahre 1950 etwa 3 Mill. t, 1960 bereits fast 8 Mill. t.

Für die Chloralkali-Elektrolyse sind zwei Verfahren in Gebrauch:

das Diaphragma-Verfahren und das Quecksilber- oder Amalgam-Verfahren.

Das Amalgam-Verfahren ist das modernere. In der Bundesrepublik sind kürzlich die letzten Diaphragma-Zellen außer Betrieb genommen worden, so daß hier nur noch nach dem Amalgam-Verfahren gearbeitet wird. Im übrigen Europa liegen die Verhältnisse ähnlich. In den USA hat es bis vor einigen Jahren ausschließlich Diaphragma-Zellen gegeben, die dort zu hoher Vollkommenheit entwickelt wurden, insbesondere die Hooker-Zelle. In den letzten Jahren ist aber auch dort das Quecksilberverfahren im Vordringen. Das liegt vor allem daran, daß die Ansprüche an die Reinheit und

Konzentration der erzeugten Natronlauge in den letzten Jahren mehr und mehr gestiegen sind, insbesondere für die Textilindustrie.

Bei dem Quecksilberverfahren erzeugt man direkt eine 50proz., sehr reine Natronlauge, während bei dem Diaphragma-Verfahren eine nur 12 bis 13proz. Lauge entsteht, die noch große Mengen Kochsalz und Spuren von Eisen und anderen Metallionen enthält. Sie muß erst durch Eindampfen auf höhere Konzentrationen gebracht und vom Kochsalz befreit werden.

Das Prinzipfließbild der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Quecksilberverfahren ist auf Bild 1 wiedergegeben.

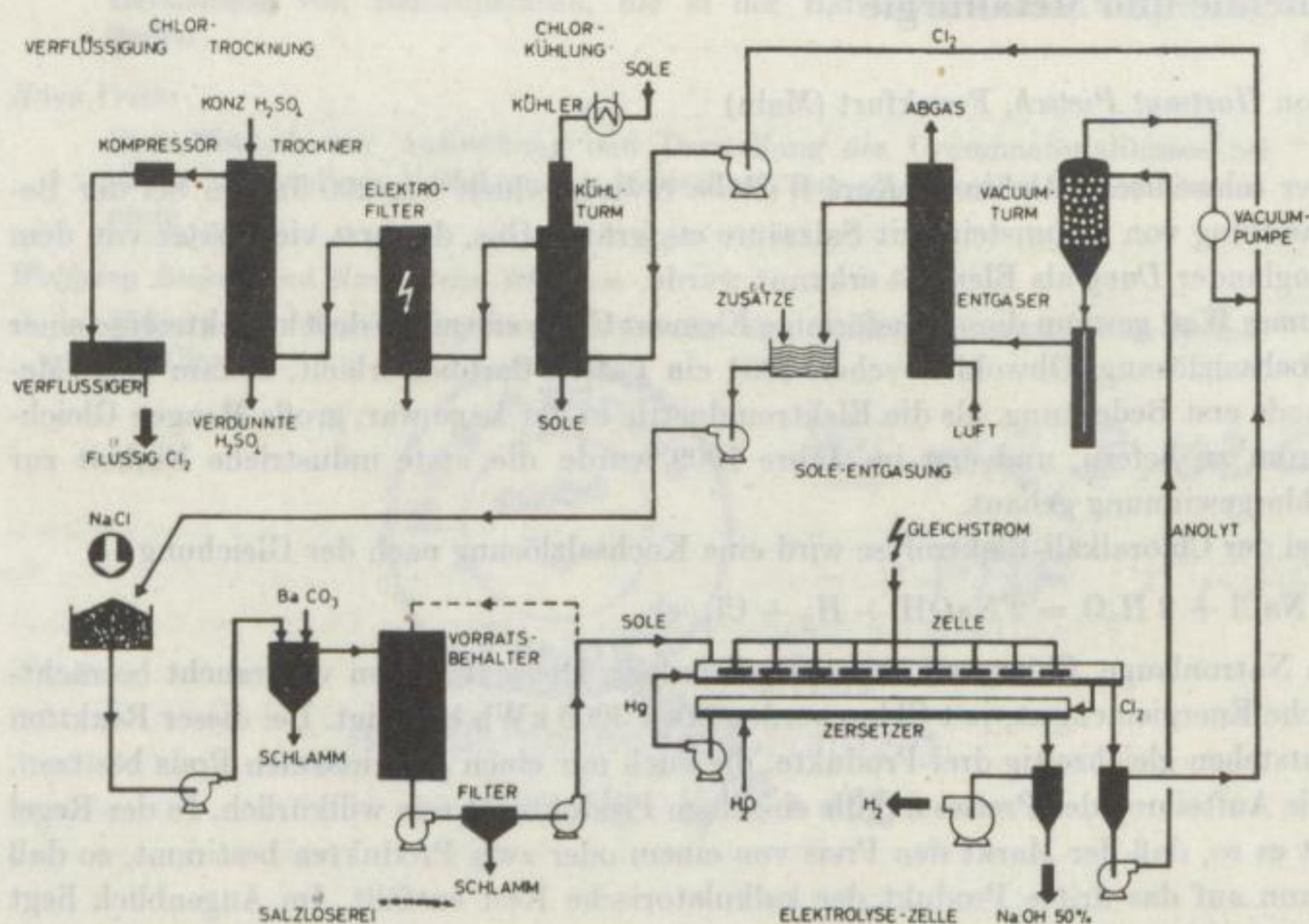


Bild 1. Prinzipfließbild der Chloralkali-Elektrolyse

Das Kernstück des Verfahrens, die Elektrolyse- und Zersetzerzelle, zeigt Bild 2.

Ausgangspunkt ist Natriumchlorid, z. B. bergmännisch gewonnenes Steinsalz, durch Eindampfen gewonnenes Siedesalz, Meersalz usw. Voraussetzung ist, daß der NaCl -Gehalt hoch genug ist und die Verunreinigungen, die Störungen in der Elektrolyse verursachen könnten, entfernt worden sind.

Aus diesem Salz und im Kreislauf geführter Anolyt-Lösung wird eine Lösung mit etwa 315 g/l NaCl hergestellt, die gereinigt, filtriert und dann elektrolysiert wird.

Auf Bild 2 sieht man den Querschnitt einer Elektrolyse-Zelle, die von der BASF entwickelt wurde. Die elektrolytische Zerlegung der Natriumchlorid-Lösung erfolgt hierbei in horizontalen Quecksilber-Zellen. In einer primären Zelle wird an dem als Kathode dienenden, in dünner Schicht über dem Boden strömenden Quecksilber das

Natrium als Amalgam abgeschieden, das in die darunterliegende Sekundärzelle übergeführt wird, in der es mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff reagiert. Das vom Natrium befreite Quecksilber wird in die Primärzelle hochgepumpt. Als Anoden dienen Graphitplatten, die im gasdichten Deckel der Primärzelle befestigt sind. An ihnen bildet sich das Chlorgas.

Das erzeugte Chlor wird von mitgeführten festen und flüssigen Verunreinigungen befreit, gekühlt und getrocknet und dem Verbraucher entweder gasförmig zugeführt oder verflüssigt und in Flaschenbehälter oder Kesselwagen abgefüllt.

Das Besondere an der Konstruktion der BASF-Zellen ist der ausrichtbare Boden der Primärzelle. Der Boden besteht aus relativ dünnem Blech, und die Neigung kann durch Stellschrauben variiert werden, so daß ein sehr gleichmäßiger Quecksilberfluß

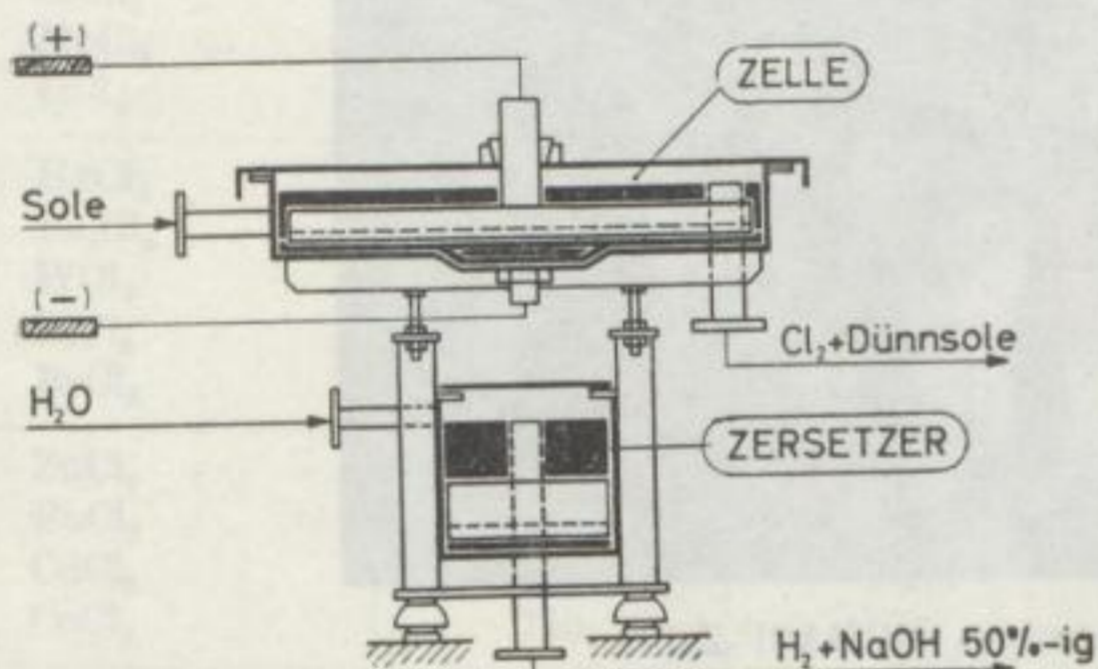


Bild 2. Querschnitt einer BASF-Elektrolysezelle

erzielt wird. Diese Konstruktion erlaubt den Bau von größeren Zellen, da keine Spezialmaschinen zur Herstellung ebener Laufflächen für das Quecksilber benötigt werden. Zellen mit 175000 A arbeiten bereits, und solche mit 200000 A befinden sich im Bau. Längen bis zu 25 m und Breiten bis zu 2 m bereiten keine Schwierigkeiten. Ein Verziehen der Zellen auf dem Transport ist ohne Bedeutung, da das Justieren erst bei der Montage vorgenommen wird. Zum Korrosionsschutz ist der Zellenboden gummiert, wodurch die unerwünschte Bildung von Eisenamalgam weitgehend vermieden wird. Der Strom wird dem fließenden Quecksilber durch pilzförmige Eisenkörper zugeführt, die in Vertiefungen des gummierten Zellenbodens eingelassen sind. Bei Ausfall des Quecksilberkreislaufes bleibt in den Vertiefungen oberhalb der Pilze etwas Quecksilber stehen und schützt daher die Pilze vor Korrosion. Als Anoden dienen geschlitzte Graphitblöcke. Die Stromzuführung erfolgt von oben durch den Zellendeckel mit Graphitrundkohlen, in die Kupferkabel eingelötet sind. Die Anoden können während des Betriebes auf den optimalen Abstand zwischen Quecksilber und Anodenunterseite nachgestellt werden.

Unterhalb der Primärzelle befindet sich der Zersetzer, auch Sekundärzelle genannt. Dieser Zersetzer dient gleichzeitig als starres Trägergerüst für die Primärzelle. Auf diese Weise wird erheblich an Aufstellungsfläche für die Zelleneinheit gespart. Der Zersetzer ist ebenfalls innen mit Gummi ausgekleidet, um die Bildung von Eisenamalgam zu verhindern. Die Sekundärzelle ist in Kammern unterteilt, durch die das

?

Zersetzerwasser und sich bildende Lauge im Gegenstrom zum Quecksilber fließen. In das Na-haltige Quecksilber tauchen Graphitplatten ein, deren Unterseite zur Beschleunigung der Amalgam-Zersetzung mit zahlreichen Schlitzfenstern versehen ist, die die Kon-

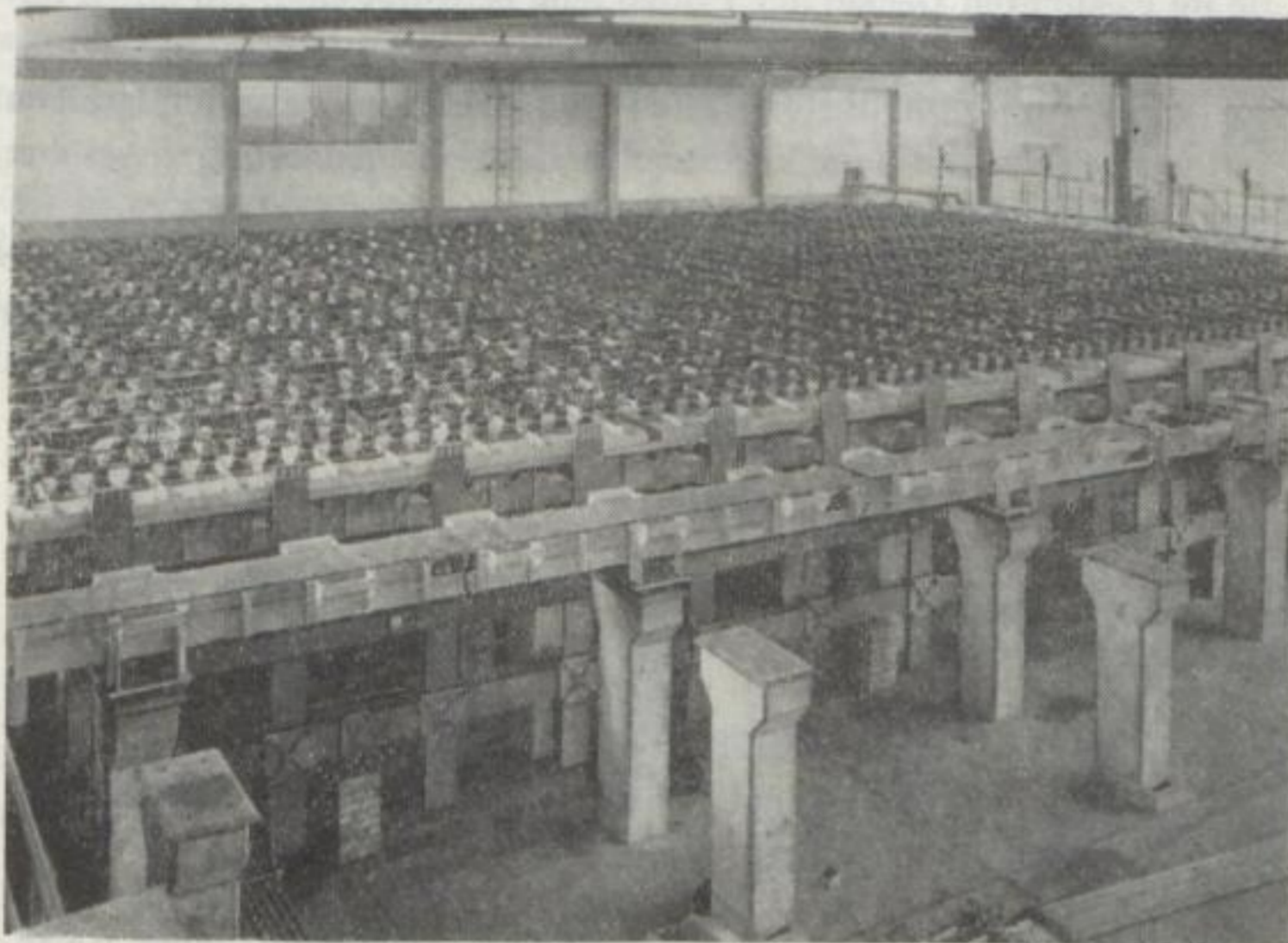


Bild 3. Ansicht einer Chloralkali-Elektrolyse mit BASF-Zellen

taktfläche vergrößern. Das aus dem Zersetzer austretende Quecksilber wird auf das Niveau der Primärzelle gehoben, und zwar mit einer besonderen Pumpe.

Auf Bild 3 ist die Gesamtansicht einer Elektrolyse-Anlage zu sehen, auf Bild 4 die Zulaufseite der elektrolytischen Zellen.

Bevor die Anwendung von Chlor in der anorganischen Chemie und Metallurgie behandelt wird, soll auf die Frage eingegangen werden, warum sich gerade die Chloride der Metalle für Herstellungsprozesse eignen und weniger andere Metallsalze, z. B. Nitrate, Sulfate, Karbonate oder Fluoride. Vor den anderen Salzen zeichnen sich die Chloride aus durch:

1. niedrigen Schmelzpunkt,
2. leichte Bildung aus Metalloxiden, Sulfiden oder Metallen,
3. hohen Dampfdruck und geringe Neigung zur Zersetzung bei höheren Temperaturen,
4. relativ leichte Gewinnung der Metalle aus den Chloriden,
5. gute Wasserlöslichkeit praktisch sämtlicher Metallchloride.

Dazu einige Beispiele.

In Tabelle 1 sind die Schmelz- und Siedepunkte einiger Chloride wiedergegeben, angeordnet nach steigenden Siedepunkten [1] [2]. Danach besitzen alle aufgeführten Chloride Schmelzpunkte unter 1000 °C, die Chloride von Si, Ge, Sn, As und Ti sind sogar schon bei Zimmertemperatur flüssig.

Tabelle 1. Schmelz- und Siedepunkte einiger Chloride (nach steigenden Siedepunkten geordnet)

	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
SiCl ₄	— 70	58
GeCl ₄	— 50	84
SnCl ₄	— 33	115
AsCl ₃	— 16	130
TiCl ₄	— 25	137
AlCl ₃		178 subl.
GaCl ₃	78	200
SbCl ₃	73	220
MoCl ₅	194	268
UCl ₆	179	277
HgCl ₂	277	304
Fe ₂ Cl ₆	307	319
WCl ₆	284	337
BiCl ₃	230	441
BeCl ₂	410	492
ZnCl ₂	326	732
PbCl ₂	498	954
CdCl ₂	568	960
CoCl ₂	740	1025
LiCl	614	1382
MgCl ₂	714	1418
NaCl	801	1465
AgCl	455	1564
CuCl	430	1690
BaCl ₂	960	1830
CaCl ₂	782	(2000)

Von den metallischen Elementen (hier nicht vollständig aufgeführt) weisen die Chloride von Al, Ti, V, Fe, Ga, Ge, As, Se, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W, Re, Os, Pt, Hg, Pb, Bi und U Siedepunkte unter 350 °C auf.

Wenn auch die Chloride von Kupfer und Silber erst bei Temperaturen über 1500 °C sieden, so ist ihr Dampfdruck bei Temperaturen um 1000 bis 1200 °C, bei denen – wie später beschrieben – technische Chlorierungsprozesse durchgeführt werden, ausreichend hoch.

Auf die Frage, ob eine Reaktion überhaupt ablaufen kann, gibt der Wert von ΔG eine Antwort. Ist dieser Wert negativ, läuft die Reaktion ab, ist er positiv, läßt sich der Reaktionsablauf nicht ohne weiteres durchführen.

Für einige Chlorierungsreaktionen sind die ΔG -Werte in der Tabelle 2 wiedergegeben [3] [4].

Reaktionen mit negativem ΔG , wie die Chlorierung von Eisen-, Kupfer-, Blei- und Zinkoxid, laufen von links nach rechts ab. Dagegen läßt sich die direkte Chlorierung

Tabelle 2. Freie Energie für die Chlorierung einiger Oxide

	ΔG_0 1000 °C
$1/2 \text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/2 \text{SiCl}_4 + 1/2 \text{O}_2 + 21400$	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol Cl}_2}$
$1/2 \text{TiO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/2 \text{TiCl}_4 + 1/2 \text{O}_2 + 15900$..
$1/2 \text{SnO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/2 \text{SnCl}_4 + 1/2 \text{O}_2 + 15000$..
$1/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2/3 \text{AlCl}_3 + 1/2 \text{O}_2 + 9400$..
$1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2/3 \text{FeCl}_3 + 1/2 \text{O}_2 - 10870$..
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 1/2 \text{O}_2 - 12500$..
$\text{ZnO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + 1/2 \text{O}_2 - 16600$..
$\text{PbO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 1/2 \text{O}_2 - 25000$..

von Silizium, Titan-, Zinn- und Aluminiumoxid nicht durchführen, wie man an den stark positiven ΔG -Werten sieht. In diesen Fällen muß der Sauerstoff in Kohlenoxid übergeführt werden, d. h., eine Chlorierung dieser Oxide gelingt nur in reduzierender

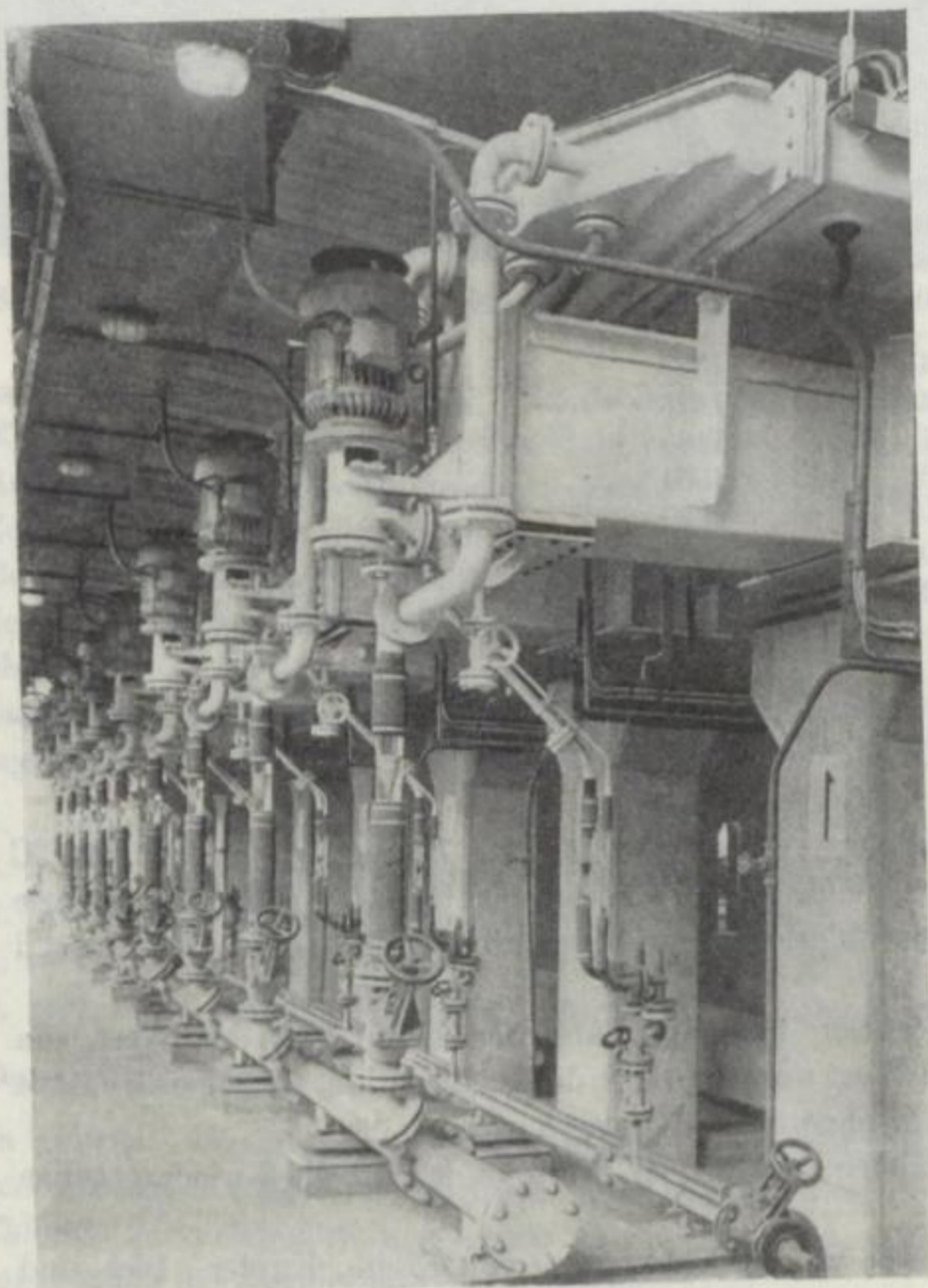
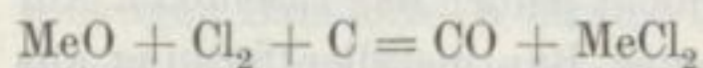


Bild 4. Sole-Zulaufseite einer Chlor-Alkali-Elektrolyse

Atmosphäre, wodurch die ΔG -Werte der Gesamtreaktion



negativ werden.

Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, wie unterschiedlich Oxid und Sulfid eines Metalls, im vorliegenden Beispiel des Zinks, durch Chlor oder Salzsäure sich chlorieren lassen.

Tabelle 3. Chlorierung von Zinkoxid und Zinksulfid

		ΔG 1000 °C	
ZnO + Cl ₂	— 16000	keal	
		Mol Cl ₂	
ZnO + 2 HCl	— 11000	..	
ZnS + 2 Cl ₂	— 43500	..	
ZnS + 2 HCl	— 1500	..	

Hier wirkt das Elementarchlor als stärkeres Chlorierungsmittel. Wenn in diesem Falle das angewendete Elementarchlor sich teilweise mit Wasserdampf zu Salzsäure umsetzt, kann sich das demnach auf die Chlorierung ungünstig auswirken.

Bei Kenntnis der Werte der freien Energie in Abhängigkeit von der Temperatur ist es möglich, das Zustandsdiagramm des reagierenden Systems zu ermitteln, wie es in

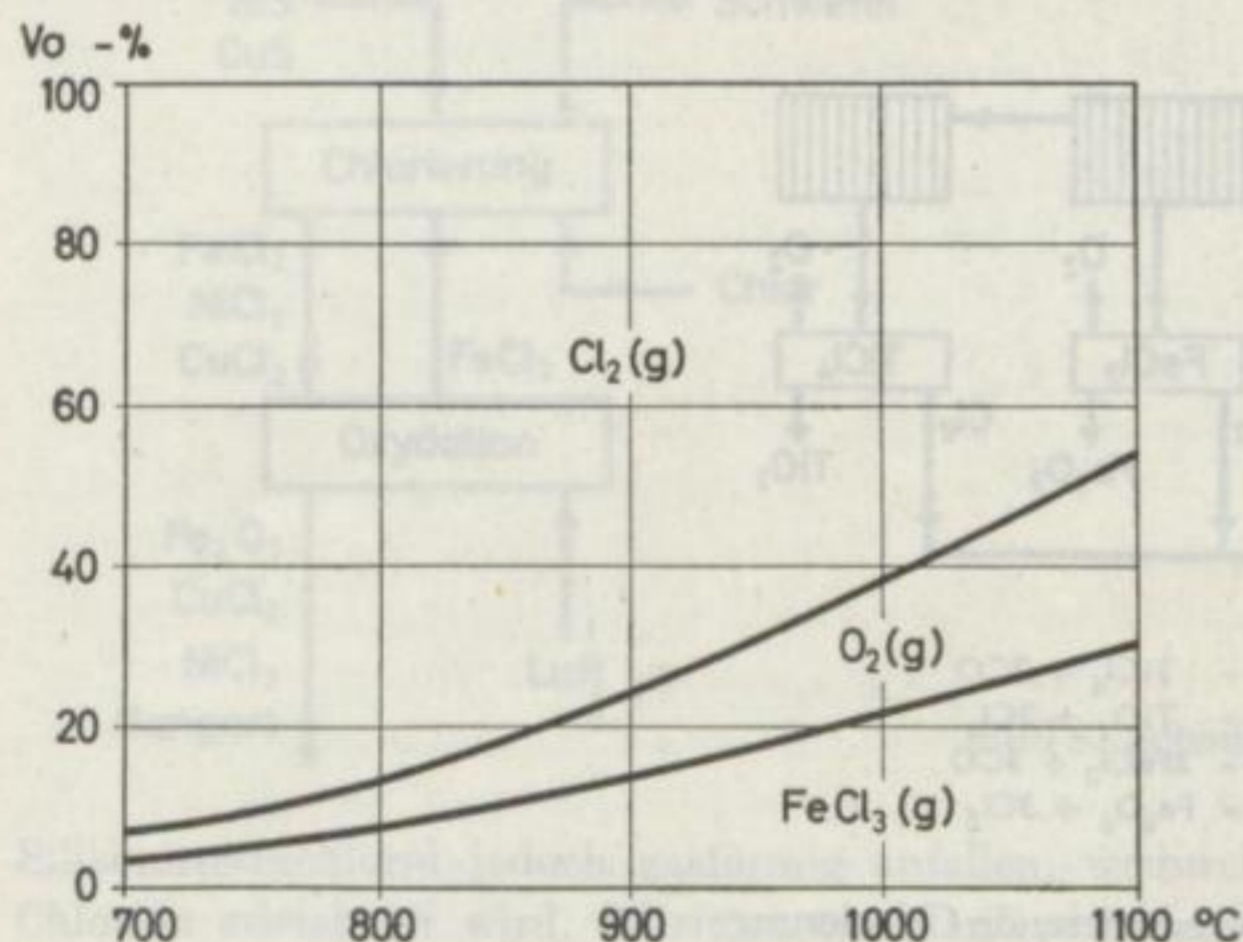


Bild 5. Zustandsdiagramm des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$

Bild 5 für das System Eisenoxid, Chlor, Eisenchlorid und Sauerstoff wiedergegeben ist [5].

Man sieht, daß bei 700 bis 1000 °C das Gleichgewicht der Reaktion sehr weit auf der Eisenoxid- und Chlorseite liegt. Bei den Chloriden von Kupfer, Blei und Zink liegt es jedoch weitgehend auf der Chloridseite, d. h., behandelt man eine Mischung von

Kupfer-, Zink-, Blei- und Eisenoxid mit Chlor, werden praktisch nur die Oxide von Kupfer, Zink und Blei zu ihren Chloriden umgesetzt, nicht jedoch das Eisenoxid. Auf Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens ist z. B. eine Buntmetallentfernung aus Kiesabbränden durch chlorierende Verflüchtigung möglich, worauf später eingegangen wird.

Die Gewinnung der Metalle aus den Chloriden kann in etwa fünf Methoden zusammengefaßt werden:

1. Disproportionierung, z. B. $3 \text{ AlCl} = \text{AlCl}_3 + 2 \text{ Al}$;
2. thermische Dissoziation nach *van Arkel*;
3. Reduktion durch andere Metalle (*Kroll-Verfahren*);
4. Reduktion durch Wasserstoff, z. B. bei Vanadium-, Niob- und Wolfram-Chloriden;
5. Elektrolyse der Metallchloride.

Aus der Kombination der geeigneten Chlorierung — reduzierend oder oxydierend, hohe oder tiefe Temperatur, Anwendung von Chlor oder Salzsäure mit den aufgezählten Gewinnungsmethoden — ergibt sich eine Vielzahl von Verfahrensmöglichkeiten. Einige, nach denen zur Zeit oder möglicherweise in absehbarer Zukunft gearbeitet wird, sollen nun betrachtet werden.

Auf dem Bild 6 sieht man das Schema der Titandioxidherstellung über Titan-tetrachlorid. Das TiO_2 -haltige Ausgangsprodukt, z. B. Ilmenit, Rutil oder Titanschlacke,

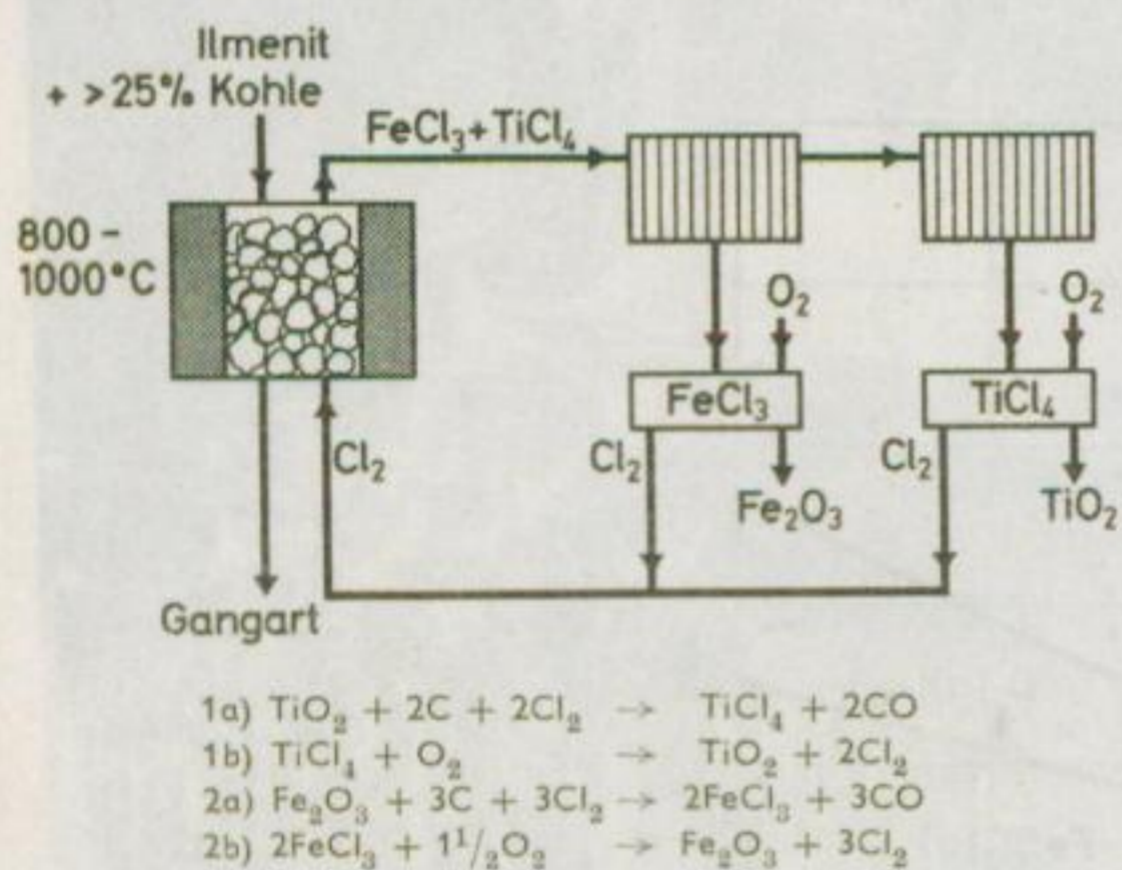


Bild 6. TiO_2 -Gewinnung durch reduzierende Chlorierung

wird mit Kohle und Chlor reduzierend chloriert. Aus den Abgasen werden Eisenchlorid und Titan-tetrachlorid getrennt auskondensiert. Beide Chloride können im Sauerstoffstrom zu ihren Oxiden verbrannt werden unter Freimachung von Chlor, das im Kreislauf geführt wird.

Bereits heute werden etwa 10 bis 20% der Welt-Titandioxid-Produktion nach dem Chlorverfahren hergestellt. Das *Chlortitandioxid* ist dem auf nassem Wege gewonnenen TiO_2 qualitativ überlegen, außerdem sollen die Gestehungskosten niedriger sein [6] [7].

Nach diesem Prinzip der reduzierenden Chlorierung können die für den Reaktorbau wichtigen Baustoffe Wolfram, Niob, Tantal, Molybdän, Beryllium wie auch Magnesiumchlorid zur Elektrolyse hergestellt werden [2].

Analog geht die Herstellung von reinem, voluminösem Siliziumdioxid, das als Füllmittel unter dem Namen Aerosil® Verwendung findet. Als Ausgangsstoff benutzt man Ferrosilizium, das bei Temperaturen chloriert wird, bei denen Ferrichlorid flüssig,

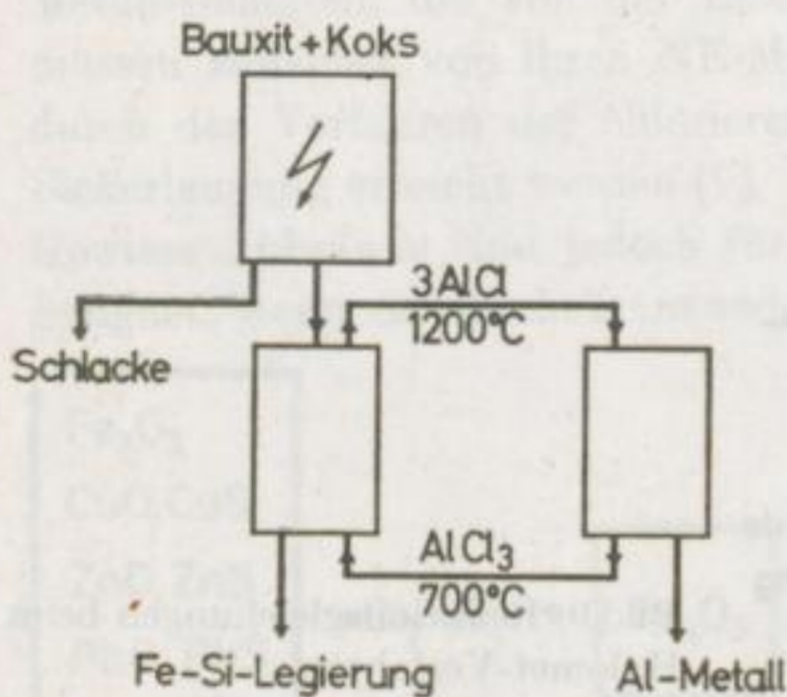


Bild 7. Aluminium-Gewinnung nach dem Aluminiumsubchlorid-Verfahren

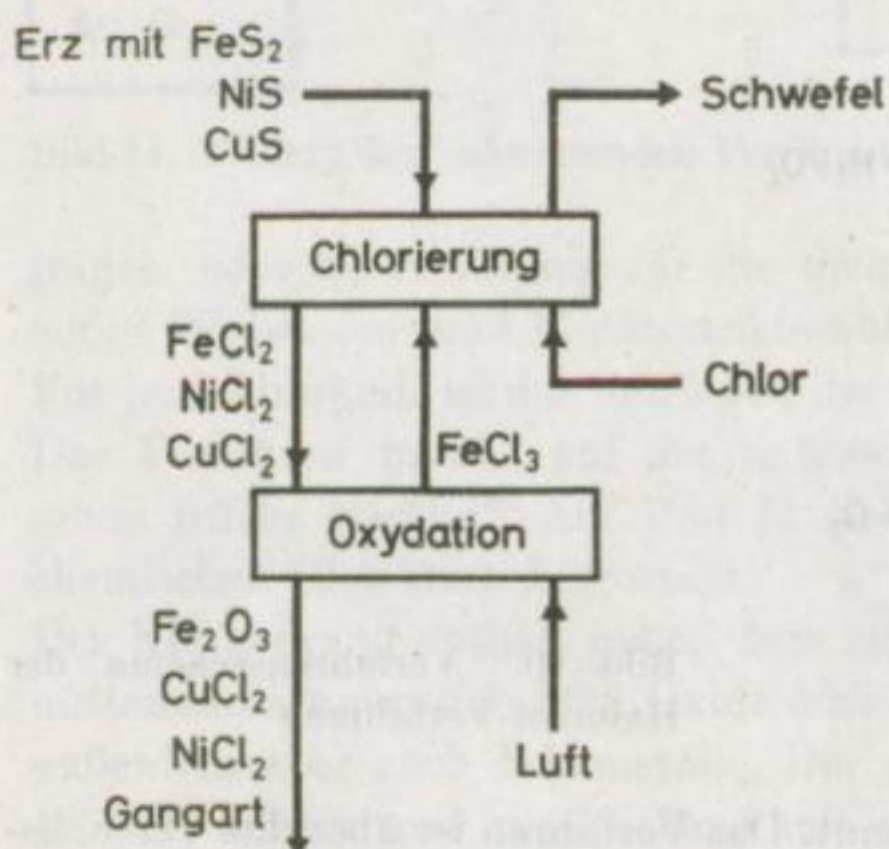


Bild 8. Schema des Mitterberg-Verfahrens

Siliziumtetrachlorid jedoch gasförmig anfallen, wodurch die Trennung der beiden Chloride erleichtert wird. Siliziumtetrachlorid wird anschließend zu Siliziumdioxid verbrannt.

Ein weiteres interessantes Verfahren ist die Herstellung von Aluminium unter Verwendung des Subchlorids AlCl [8] (Bild 7).

Eine Versuchsanlage läuft bei einer kanadischen Firma. Hier wird Bauxit durch reduzierende Chlorierung und Umsatz mit Aluminium-III-chlorid in Aluminium-I-chlorid übergeführt. Dieses Subchlorid disproportioniert in Aluminiummetall und Aluminium-III-chlorid, das in den Prozeß zurückgeht.

Das Mitterberg-Verfahren geht von Sulfiden aus [3] (Bild 8).

Ein Gemisch von Eisen-, Nickel- und Kupfersulfid wird mit Eisen-III-chlorid und Chlor in Eisen-II-chlorid, Nickel- und Kupferchlorid übergeführt unter Freimachung des Sulfidschwefels als Elementarschwefel. Im zweiten Verfahrensschritt werden die Chloride mit Luftsauerstoff behandelt, wobei Eisen-III-chlorid für den ersten Verfahrensschritt zurückgewonnen wird. Die Chloride des Kupfers und Nickels werden vom

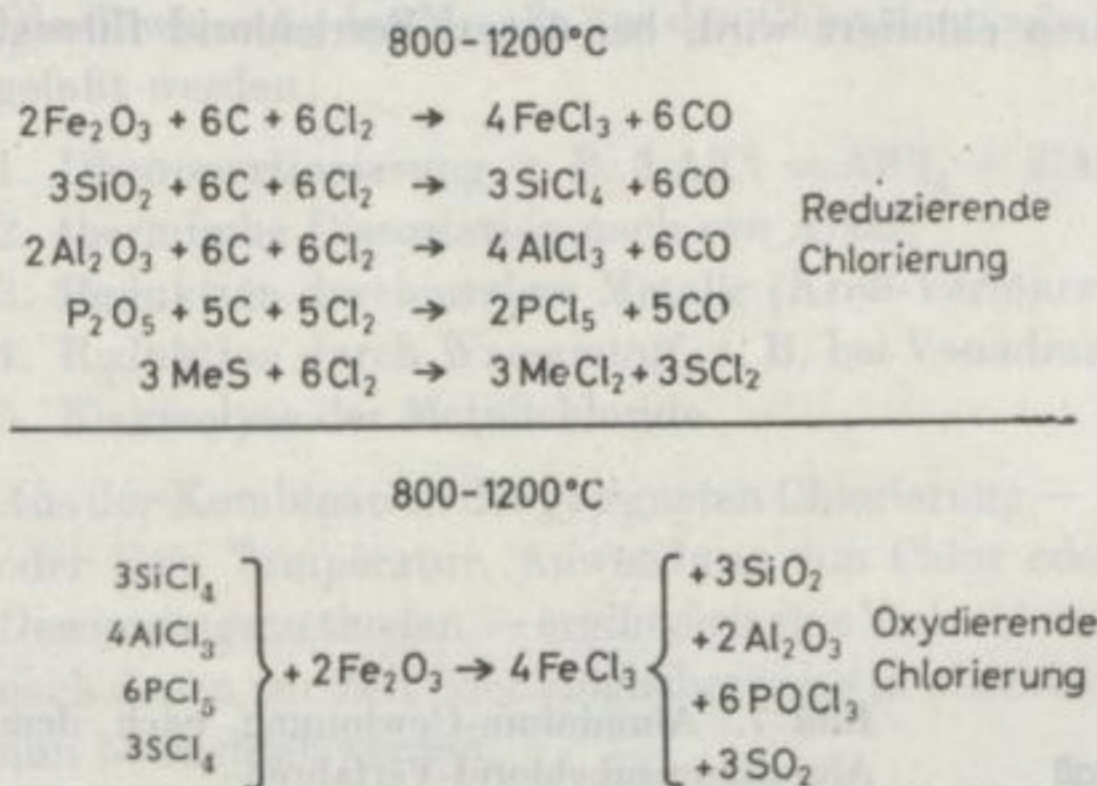


Bild 9. Reaktionsgleichungen beim Halomet-Verfahren

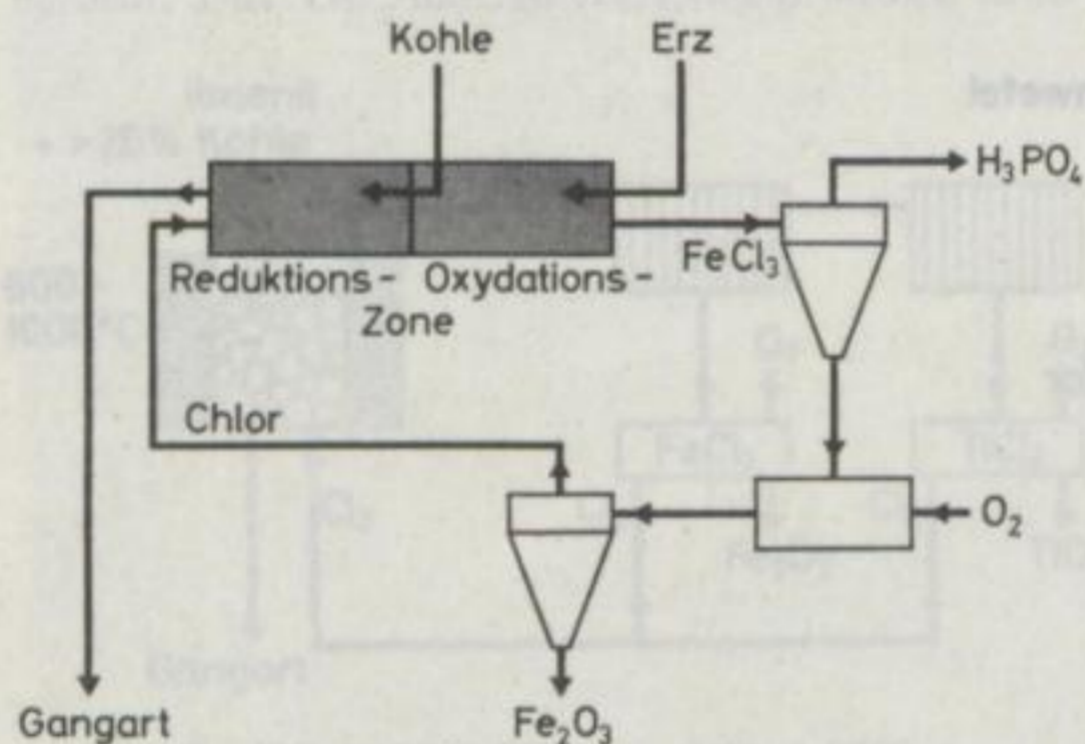


Bild 10. Verfahrensschema des Halomet-Verfahrens

gebildeten Eisenoxid durch Laugung abgetrennt. Das Verfahren ist über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen.

Auch für die Aufbereitung von Eisenerzen durch Chlorierung gibt es verschiedene Verfahrensvorschläge, von denen hier nur das Halomet-Verfahren erwähnt sei [5].

Auf dem Bild 9 sind die Gleichungen der bei diesem Verfahren ablaufenden Reaktionen wiedergegeben. In einer Reduktionschlorierzone werden Eisenoxid, aber auch etwas Silizium- und Aluminiumoxid aus der Gangart und vor allem der vorhandene Phosphor als Chlorid verflüchtigt. Die Summe dieser Chloride kann in einer Oxydationschlorierzone mit frischem Erz unter Rückbildung zu Silizium- und Aluminiumoxid reagieren. Das Phosphor-V-chlorid wird zu Phosphoroxychlorid umgesetzt, das zusammen mit dem Eisenchlorid den Prozeß verläßt.

Bild 10 zeigt das Verfahrensschema dieses Verfahrens.

Das Eisenchlorid wird durch Luftsauerstoff zu hochprozentigem Eisenoxid verbrannt. Das Phosphoroxychlorid wird in einem Wäscher zu Phosphorsäure umgesetzt.

Das nächste hier zu behandelnde Verfahren betrifft die Reinigung von Kiesabbränden. Wegen ihres hohen Eisen- und niedrigen Phosphorgehaltes gewinnen Kiesabbrände steigende Bedeutung für die Eisengewinnung. Abbrände mit sehr geringen NE-Metallgehalten können unmittelbar der Verhüttung zugeführt werden. Abbrände mit NE-Metallgehalten, die von der Eisenhüttenindustrie nicht toleriert werden können, müssen zunächst von ihren NE-Metallen weitestgehend befreit werden. Dies kann durch das Verfahren der chlorierenden Röstung mit Kochsalz und anschließender Sickerlaugung erreicht werden [9].

Gewisse Abbrände sind jedoch für dieses klassische Entkupferungsverfahren wenig geeignet, wenn sie nämlich entweder zu wenig Kupfer enthalten, um den Prozeß zu

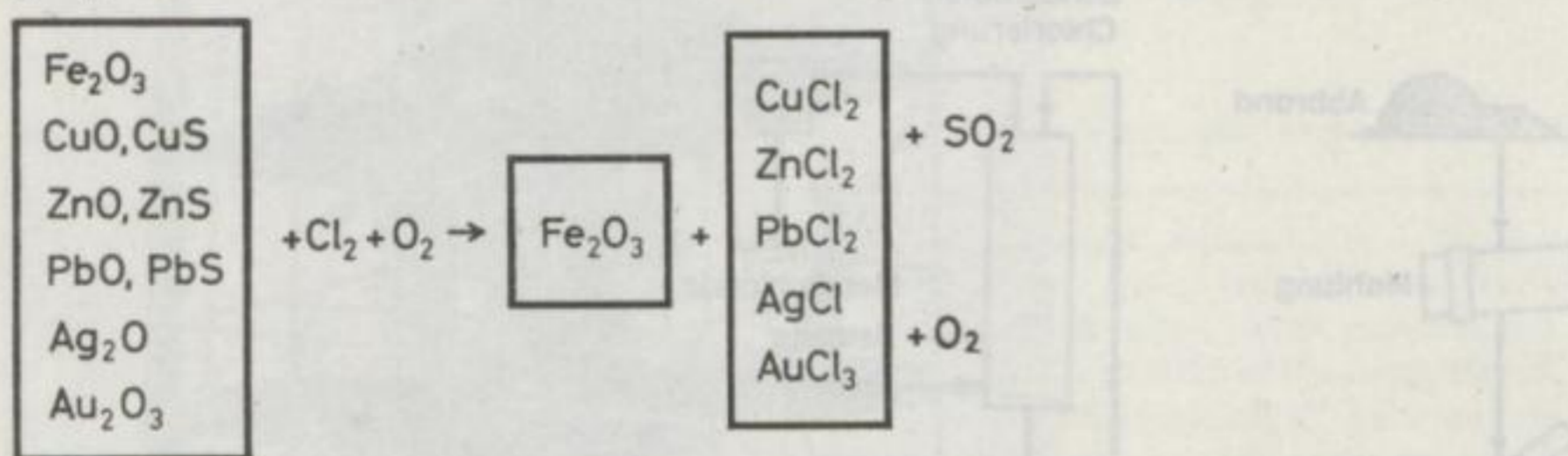


Bild 11. Prinzip der chlorierenden Verflüchtigung von NE-Metallen aus Kiesabbränden

tragen, oder zu feinkörnig für die Sickerlaugung sind. Letzteres gilt besonders für einige Wirbelofen- und Flotationskiesabbrände.

Für jene Abbrände ist das Verfahren der chlorierenden Verflüchtigung interessant [10]. Das Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Oxydierbarkeit der Chloride, wie schon früher erwähnt. Auf Bild 11 sieht man das Prinzip des Verfahrens in einer chemischen Gleichung dargestellt.

Der Kiesabbrand enthält neben dem Hauptbestandteil Eisenoxid die für den Eisenhüttenmann unerwünschten Oxide oder teilweise Sulfide von Kupfer, Blei und Zink, außerdem aber auch Edelmetalle. Der Abbrand wird in Form von Pellets auf etwa 1250°C erhitzt und anschließend mit chlorhaltiger Luft behandelt, wobei sich nur Kupfer, Blei, Zink und die Edelmetalle verflüchtigen, das Eisenoxid aber als ein nunmehr gebranntes, hochofenfähiges Endprodukt übrigbleibt. In Bild 12 ist das Verfahrensschema dargestellt.

Danach bestehen die einzelnen Verfahrensschritte aus Mahlung, Pelletherstellung, Pelletrocknung, dem Chlorierschachtofen, mit dessen Abgasen die verflüchtigten Chloride ausgetragen werden, die dann niedergeschlagen und nach bekannten Methoden aufbereitet werden können.

Während beim klassischen Verfahren drei Schritte, nämlich

1. die Röstung mit Kochsalz,
2. die Laugung,
3. die Sinterung des erhaltenen Purpurerzes

nötig sind, um zu einem entkupferten und agglomerierten Produkt zu kommen, wird die Entkupferung und Agglomeration bei diesem Verfahren in einem Schritt durchgeführt.

Nach zahlreichen Laborversuchen wurde in der Versuchsanlage der Lurgi-Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen mbH, Frankfurt, ein Schachtofen errichtet, in dem etwa 3 t Pellets am Tag durchgesetzt werden können. Bei solchen Versuchen gelang es z. B., aus Abbränden mit 0,3 bis 0,8% Cu, bis 0,8% Pb und etwa 0,2% Zn Pellets herzustellen mit einer Festigkeit von über 200 kp, deren Endschwefel- und Bleigehalte unter 0,02% lagen, bei Zink- und Kupfergehalten von etwa 0,05%. Die in den Abbränden enthaltenen Edelmetalle konnten zu ungefähr 90% verflüchtigt werden und sind bei der Aufbereitung der Chloridlösungen im Zementkupfer wiedergefunden worden. Ihr

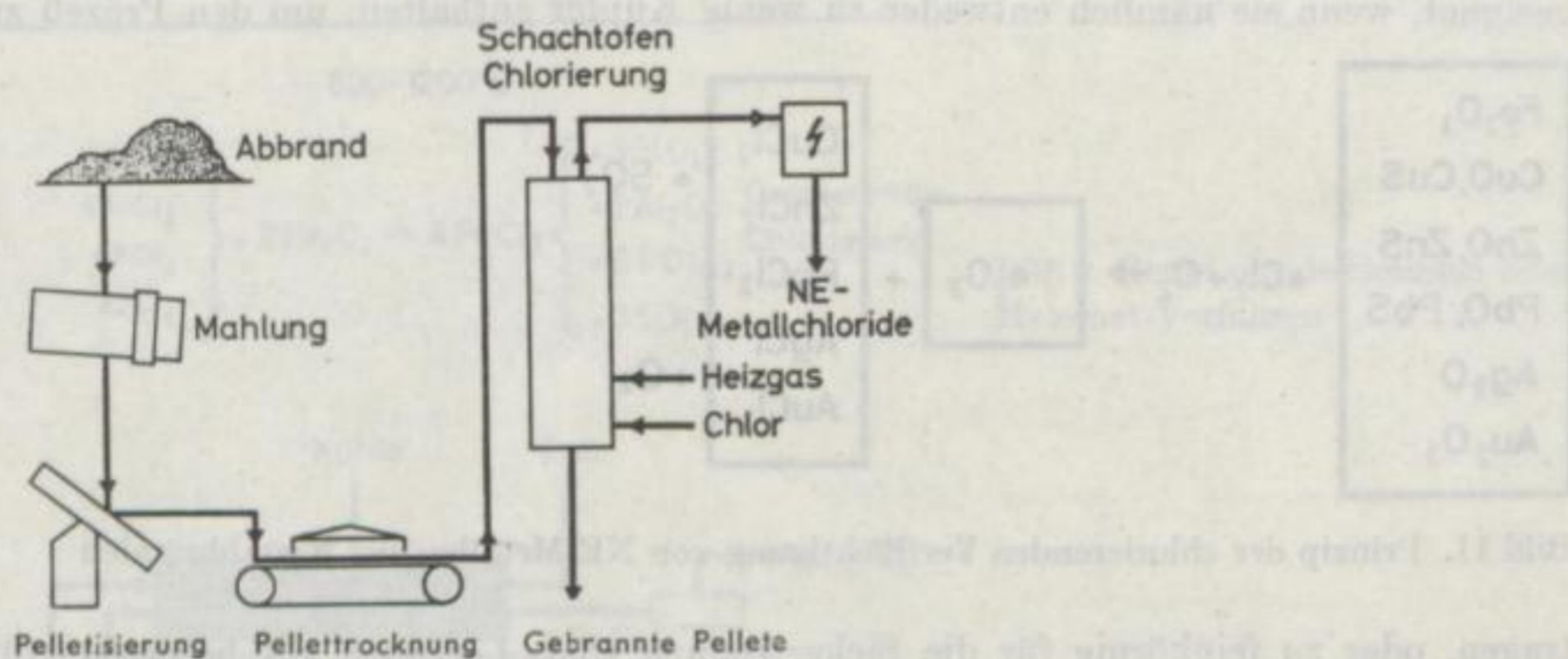


Bild 12. Schema der Entkupferung von Kiessabbränden durch chlorierende Verflüchtigung

Erlös im Zementkupfer kann in manchen Fällen die Kosten für das im gesamten Prozeß benötigte Chlor decken. Eine Gesamtansicht der Versuchsanlage zeigt Bild 13.

Im Vordergrund ist der Schachtofen und dahinter der Waschturm zu erkennen. Weiterhin sind ein Naß- und ein Trockenelektrofilter vorhanden, so daß die Abscheidung der Chloride naß oder trocken studiert werden konnte.

Bei der nassen Abscheidung entstehen Lösungen, ähnlich wie sie bei dem Verfahren der chlorierenden Röstung mit Kochsalz und anschließender Laugung anfallen. Aus ihnen läßt sich das Kupfer und die Edelmetalle durch Zementation mit Eisenschrott gewinnen. Dabei geht jedoch das gesamte, an Kupfer gebundene Chlor verloren. Will man dies vermeiden, so kann auf folgende Weise vorgegangen werden:

Man elektrolysiert die Kupferchloridlösung und scheidet katodisch ein Kupfer mit 98 bis 99% ab, das die gesamten Edelmetalle aus der Lösung aufnimmt. Schon allein wegen des Edelmetallgehaltes wird man dieses Kupfer nach Umschmelzen in einer Elektrolyse mit löslichen Anoden raffinieren.

Bei der elektrolytischen Aufarbeitung der Kupferchloridlösung scheidet man gleichzeitig an Graphitanoden, die sich hinter Diaphragmen befinden, die dem abgeschiedenen Kupfer äquivalente Menge Chlor ab, das in den Chlorierungsprozeß zurückgeht.

Die elektrolytische Kupfergewinnung aus Kupferchloridlösungen wird vor allem dann interessant sein, wenn Eisenschrott zur Zementation schwer zu beschaffen ist. Außer dem Einsparen der Schrottkosten hat die Chloridelektrolyse den Vorteil, daß das

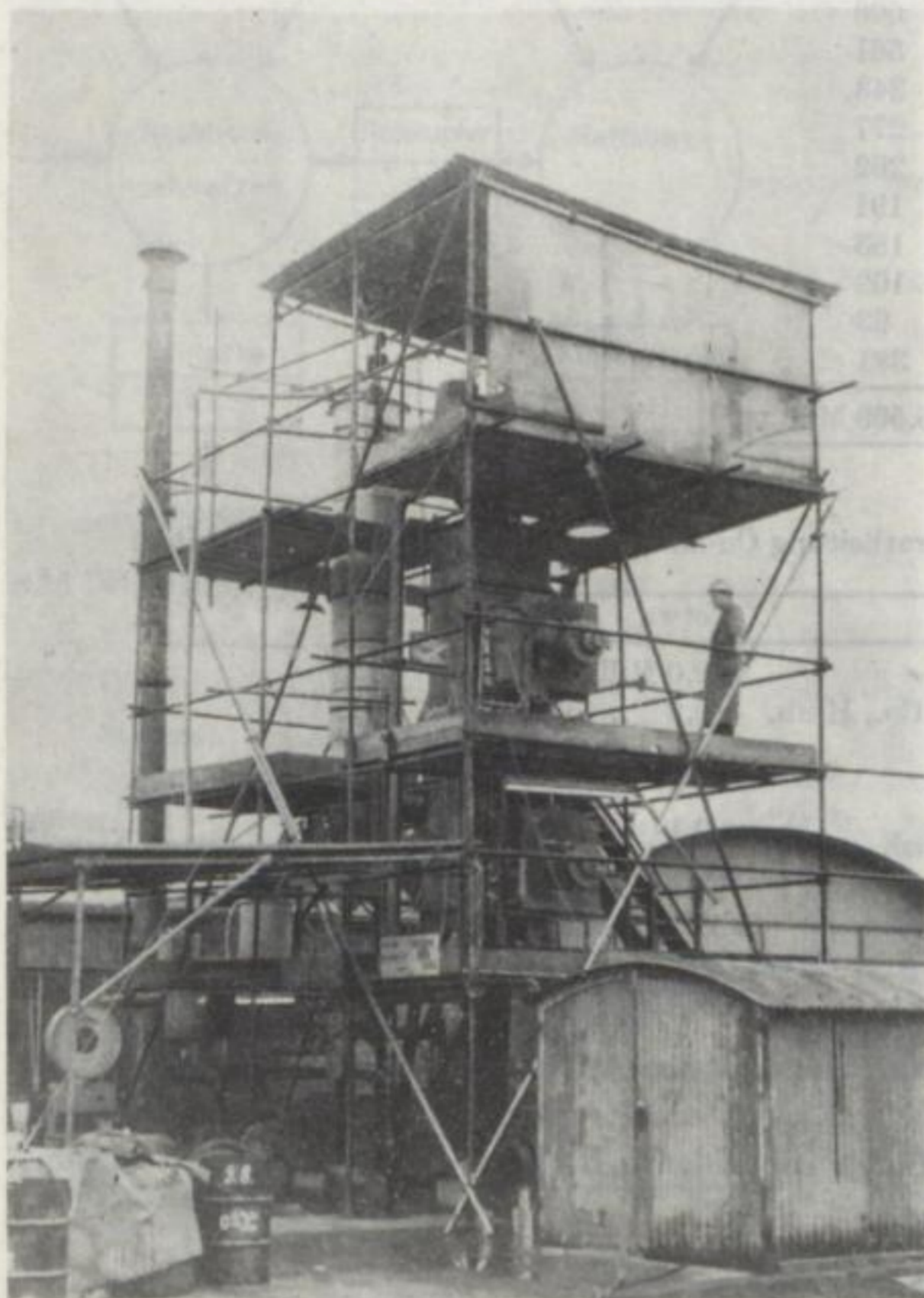


Bild 13. Ansicht der Lurgi-Versuchsanlage zur Entkupferung von Kiesabbränden

Abwasserproblem verringert wird, denn bei der Zementation des Kupfers mit Schrott muß anschließend die entstandene Ferrosalzlösung aufgearbeitet werden.

Bei der Trockenabscheidung, z. B. in einem Heißgas-Elektrofilter, erhält man feste Metallsalze, die sich nach Auflösung auf nassem Wege aufarbeiten lassen. Wie bedeutungsvoll die Verarbeitung von Kiesabbränden ist, zeigt die Tabelle 4, die die Kiesabbrandproduktion Europas von 1960 wiedergibt.

In der Tabelle 5 sind die bekanntesten europäischen Kupferhütten zur Verarbeitung NE-Metall-haltiger Abbrände verzeichnet.*

Aus der Kapazität dieser Werke und der in Europa anfallenden Gesamtproduktion an Abbränden sieht man, daß das Problem der Kiesabbrandverarbeitung nach wie vor aktuell ist.

Tabelle 4. Kiesabbrandproduktion von Europa 1960 in 1000 metr. Tonnen

Westdeutschland	1.392
Italien	1.178
Spanien	606
Frankreich	561
Schweden	343
Belgien	277
Holland	262
Portugal	191
Großbritannien	183
Dänemark	102
Finnland	93
andere Länder	381
insgesamt	<u>5.569 Mill. t</u>

Tabelle 5. Kupferhütten zur Verarbeitung Cu-haltiger Abbrände (Abbrandkapazität)

	etwa
1. Duisburger Kupferhütte	2,0 Mill. t
2. Kupferhütte Ertel, Bieber & Co., Hmb.	0,2 „ „
3. Metallhüttenwerke Lübeck	0,2 „ „
4. Montecatini, Porto Marghera	0,2 „ „
5. Reymersholms, Helsingborg	0,1 „ „
6. Metalquimica, Bilbao	0,1 „ „
7. CUF, Lissabon	0,1 „ „
	<u>2,9 Mill. t</u>

Die Aufzählung der Erzverarbeitungsverfahren mittels Chlorgas umfaßt auch zwei Verfahren, bei denen zwar kein Elementarchlor verwendet wird, aber Kupfer-II-chlorid bzw. Kupfer-I-chlorid die entscheidende Rolle spielen und die die Reaktions-

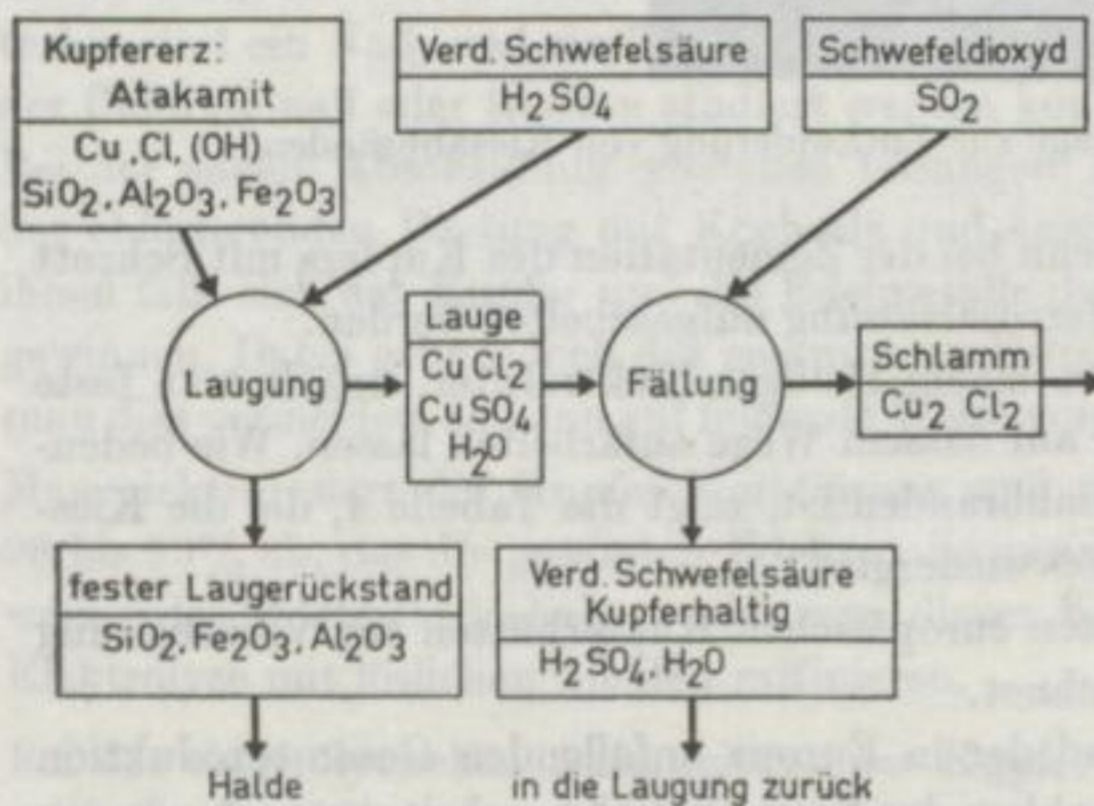


Bild 14a. Kupfergewinnung aus Atakamit

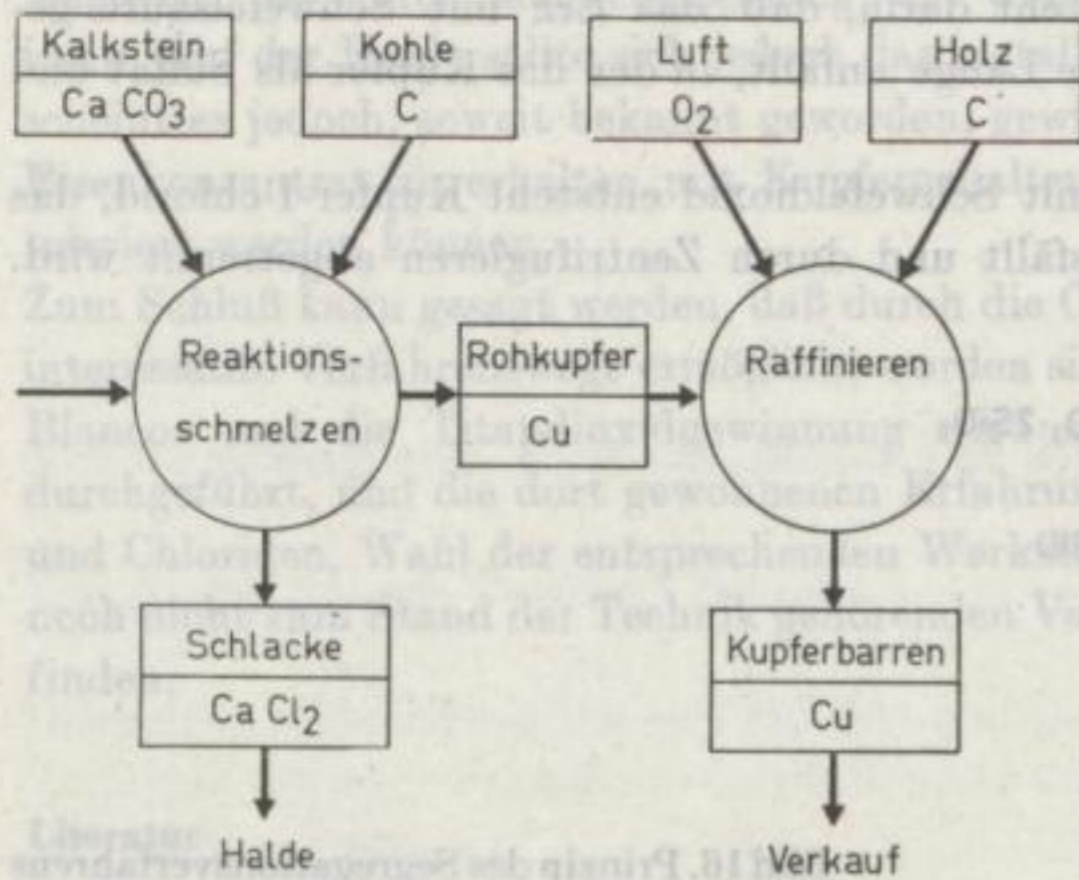


Bild 14 b. Kupfergewinnung aus Atakamit

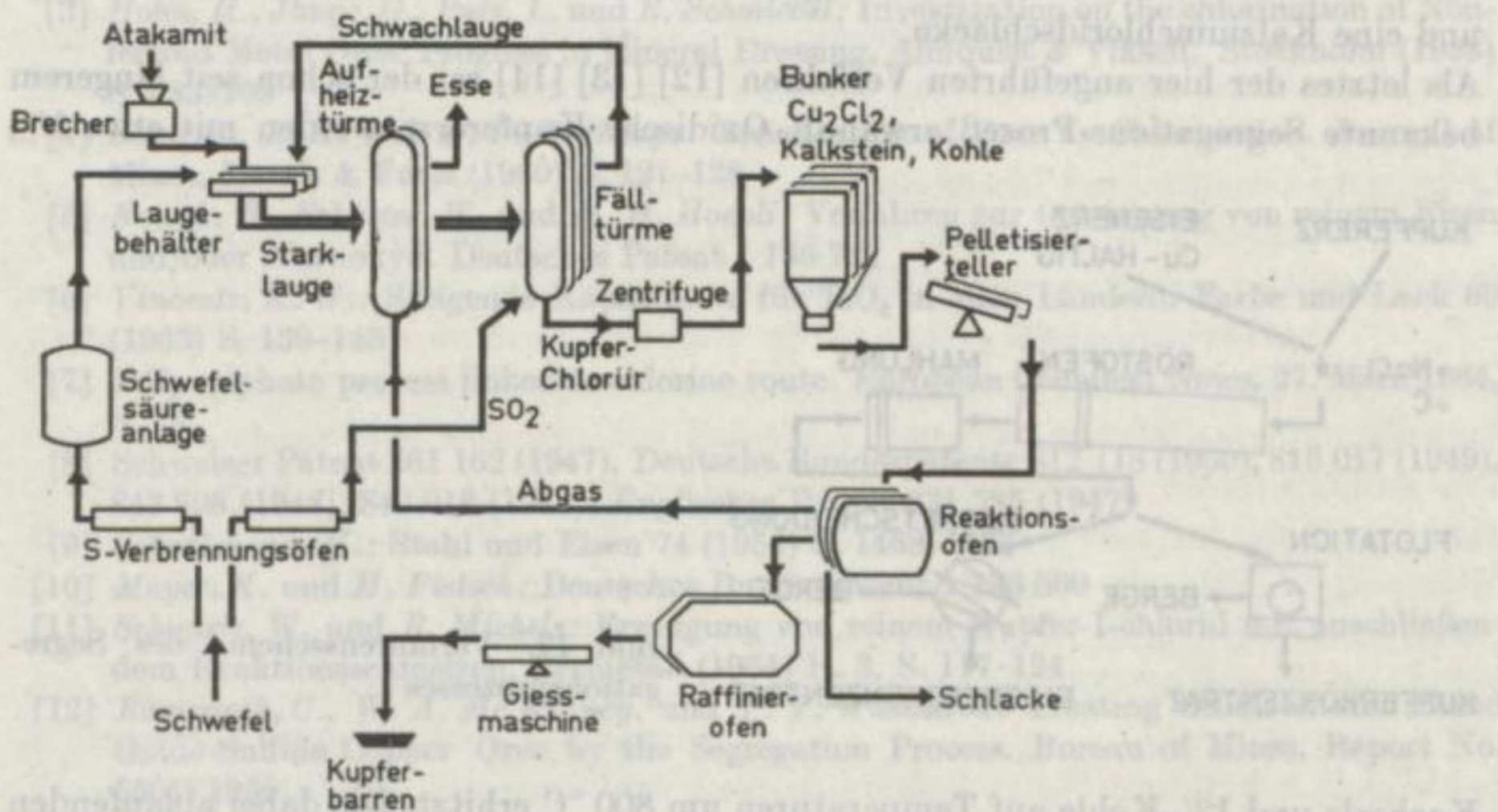


Bild 15. Kupfergewinnung aus Atakamit (Apparatestammbaum)

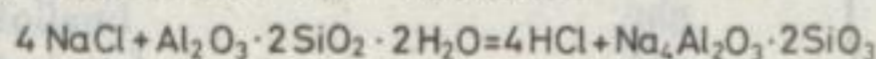
freudigkeit der Chloride, speziell der des Kupfers, demonstrieren. Das eine ist das Verfahren von *Mantos Blancos*, das andere der Segregationsprozeß.

Das Verfahren von *Mantos Blancos* wurde vor etwa 8 Jahren entwickelt, und zwar speziell für die Kupfergewinnung aus Atakamit-Erz [11] (Bilder 14 a, 14 b, 15). Atakamit ist ein oxidisches Kupferchlorid, das wegen seiner Wasserlöslichkeit nur in ariden Gebieten, z. B. in Chile, als Lagerstätte vorkommt.

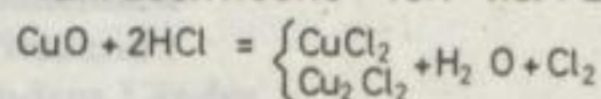
Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß das Erz mit Schwefelsäure gelaugt wird, wobei eine kupferhaltige Lauge anfällt, in der das Kupfer als Sulfat und Chlorid vorliegt.

Durch Behandlung dieser Lösung mit Schwefeldioxid entsteht Kupfer-I-chlorid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit ausfällt und durch Zentrifugieren abgetrennt wird.

1) ZERSETZUNG VON KOCHSALZ



2) VERFLÜCHTIGUNG VON KUPFERCHLORID



3) REDUKTION DES KUPFERCHLORIDS

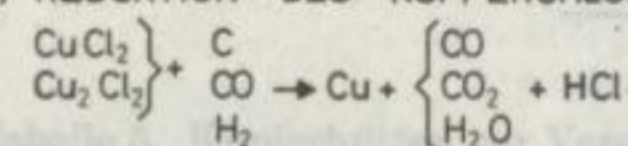


Bild 16. Prinzip des Segregationsverfahrens

Das Kupfer-I-chlorid wird anschließend mit Kalk und Kohle vermischt, zu Pellets verformt und im Kurztrommelofen eingeschmolzen. Es entsteht ein sehr reines Kupfer und eine Kalziumchloridschlacke.

Als letztes der hier angeführten Verfahren [12] [13] [14] sei der schon seit längerem bekannte Segregations-Prozeß erwähnt. Oxidische Kupfererze werden mit etwa 1%

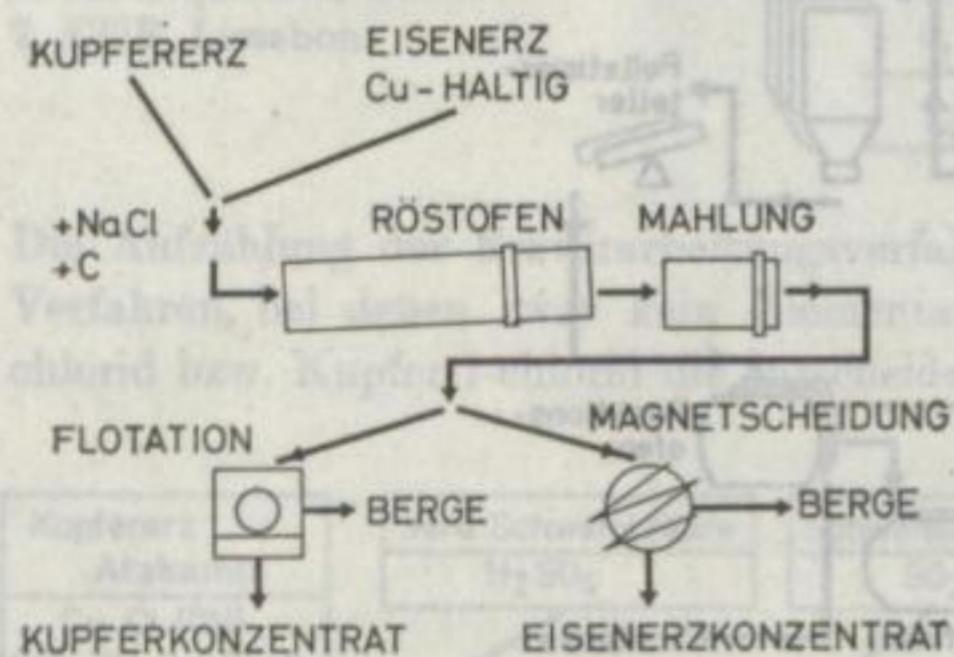


Bild 17. Verfahrensschema des Segregationsprozesses

Kochsalz und 1% Kohle auf Temperaturen um 800 °C erhitzt. Die dabei ablaufenden chemischen Umsetzungen stellt man sich in folgende drei Teilschnitte zerlegt vor:

1. aus Gangart und Kochsalz entsteht Salzsäure;
2. die Salzsäure reagiert mit dem Kupfer zu Kupferchlorid;
3. Kupferchlorid wird zum Metall reduziert, das in einer anschließenden Flotation in Form eines Konzentrates abgetrennt wird.

Nach Literaturangaben ist dieses Verfahren nicht nur für die Aufbereitung oxidischer Kupfererze versucht worden, sondern auch für die Aufbereitung kupferhaltiger Eisenerze. Bei der Röstung der Erze mit Kohle entsteht unter bestimmten Bedingungen

Magnetit, der durch Magnetscheidung von Gangart und Kohle abgetrennt werden kann. Auf der Kohle sollte sich jedoch das metallische Kupfer niederschlagen. Bisher scheint es jedoch, soweit bekannt geworden, gewisse Schwierigkeiten zu bereiten, ein Eisenkonzentrat zu erhalten mit Kupfergehalten, die von der Eisenhüttenindustrie toleriert werden können.

Zum Schluß kann gesagt werden, daß durch die Chlorchemie dem Hüttenmann einige interessante Verfahrenswege ermöglicht worden sind. Die Kupfergewinnung in Mantos Blancos und die Titandioxidgewinnung wird schon im großtechnischen Maßstab durchgeführt, und die dort gewonnenen Erfahrungen hinsichtlich Umgang mit Chlor und Chloriden, Wahl der entsprechenden Werkstoffe usw., werden sicherlich auch bei noch nicht zum Stand der Technik gehörenden Verfahren ihren positiven Niederschlag finden.

Literatur

- [1] *Kubaschewski, O. und E. Ll. Evans*: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London 1956
- [2] *Mc Intosh, A. B.*: The use of Chlorine in the Extraction of Metals for the Atomic Energy Program, *The Industrial Chemist* (1956) S. 195–199
- [3] *Holm, H., Jangg, G., Putz, L. und E. Schmiedel*: Investigation on the chlorination of Non-ferrous Metal Ores. *Progress in Mineral Dressing*, Almquist & Wiksell, Stockholm (1958) S. 683–703
- [4] *Scharma, R. A. und P. P. Bhatwaga*: Beneficiation of Ores by Chlorination. *Journal of Mines, Metals & Fuels* (1960) S. 121–128
- [5] *Nowak, R., Schuster, W. und M. H. Hoepfi*: Verfahren zur Gewinnung von reinem Eisen und/oder Eisenoxyd. Deutsches Patent 1 136 722
- [6] *Vincentz, K. W.*: Steigende Kapazitäten für TiO_2 in allen Ländern. *Farbe und Lack* 69 (1963) S. 139–143
- [7] TiO_2 sulphate process linked to chlorine route. *European Chemical News*, 27. März 1964, S. 26
- [8] Schweizer Patent 261 162 (1947), Deutsche Bundespatente 812 118 (1950), 816 017 (1949), 843 598 (1948), 846 016 (1942); Englisches Patent 631 585 (1947)
- [9] *Schackmann, H.*: *Stahl und Eisen* 74 (1954) S. 1468–1473
- [10] *Meyer, K. und H. Pietsch*: Deutsches Bundespatent 1 133 560
- [11] *Schwartz, W. und R. Michels*: Erzeugung von reinem Kupfer-I-chlorid mit anschließendem Reaktionsschmelzen. *Erzmetall* (1964) H. 3, S. 117–124
- [12] *Rampacek, C., W. A. Mc Kinney, und P. T. Waddleton*: Treating Oxidized and Mixed Oxide-Sulfide Copper Ores by the Segregation Process. Bureau of Mines, Report No. 5501, 1959
- [13] *Mc Kinney, W. A., und L. G. Evans*: Segregation of Copper Ores by Direct-Firing Methods Bureau of Mines, Report No. 6215, 1963
- [14] *Rey, M.*: L'enrichissement des minerais de cuivre de la mine d'Akjoujt en Manreterie. *Revue d'Industrie Minérale* 14 (1959) August, S. 667–669

Verwendung von Ammoniakgas für die Raffination von Kupfer

Von *Rudolf Henych*, Panenské Břežany

Die Kupferraffination stützt sich auf eine traditionelle Technologie, die aus folgenden Verfahren besteht: Schmelzen, Oxydation, Abziehen der Schlacke und Reduktion — sogenanntes Polen.

Die Oxydation des geschmolzenen Kupfers wurde in der technischen Praxis schon teilweise intensiviert und modernisiert durch das Einblasen von Luft, evtl. von mit Sauerstoff angereicherter Luft in das Metallbad. Polen blieb größtenteils noch bei dem klassischen Verfahren, d. h. bei der Verwendung von Holzstämmen.

Auf eine Tonne raffinierten Kupfers — bestimmt für das Gießen von Bolzen oder Blöcken — ist der nötige Verbrauch 0,11 bis 0,165 m³ Holzstämmen. Größtenteils wird Birken- oder Kiefernholz verwendet.

Aus technologischen Gründen werden nur starke und frische Baumstämme verwendet. Die Beschaffung dieses ziemlich großen Bedarfes an Holzstämmen wird immer schwieriger, und das Holz muß meistens aus großen Entfernungen transportiert werden. Außerdem ist Holz ein wertvoller Grundstoff für andere Wirtschaftszweige.

Aus Literaturquellen und Patenten ist zu ersehen, daß in vielen Staaten angestrebt wird, ein anderes Verfahren für das Polen des Kupfers auszufinden. Zum Beispiel beschreibt *E. V. Odegof* die Verwendung von Kohlenstaub für die Reduktion des Kupfers in der Kupferhütte in Norilsk: Der Kohlenstaub wird mittels Düsen mit Luftzuführung in das im Flammenofen geschmolzene Kupfer eingeblasen. Er erzielt eine Verminderung des Holzverbrauches auf ein Viertel. Es gelang ihm aber nicht, das Kupfer mit Kohlenstaub fertig zu polen und der Abschluß der Reduktion mußte wieder mit Holz durchgeführt werden.

Ein anderes Verfahren löst das Polen durch Einblasen von Dampf in das Kupfer bei einer starken Reduktionsatmosphäre im Ofen.

In anderem Falle wird das Einblasen von Heizölen, Naphtha und ähnlichen Brennstoffen in das Kupferbad vorgeschlagen.

Das Beenden des Polens mußte in allen diesen Fällen mit Holz durchgeführt werden. Außerdem besteht bei diesen Technologien die Gefahr der Verunreinigung des Kupfers mit Schwefel, Gasen und anderen Verbrennungsprodukten.

Gmelin beschreibt die Versuche mit der Verwendung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Naturgas und Gasgemischen von Kohlendioxid mit Kohlenoxid. Die erzielten Resultate waren aber nicht befriedigend.

In den USA haben sich einige Autoren mit den Versuchen der Reduktion des Kupfers mit Gasen befaßt. *F. E. Brantley* und *C. H. Schaeck* beschreiben Laborversuche der Kupferraffination mit Kohlenoxid, Wasserstoff und deren Gasgemischen, weiter mit Butan- und Propangas, Naturgas und konvergiertem Naturgas. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß das Polen mit Gasen unter gewissen Bedingungen erfolgreich sein könnte.

Nach dem US-Patent Nr. 2,989.397 von *C. R. Kuzel* wurde im Raffinationsbetrieb der Firma Phelps Dodge Corp. das Polen mit konvergiertem Naturgas mit guten wirtschaftlichen Effekten eingeführt.

Unsere Forschung und Arbeiten werden auf die Raffination des Kupfers und die Erzielung der nötigen Qualität zum Gießen der Bolzen und Blöcke für die Halbzeugfertigung eingestellt. Dieses Kupfer beansprucht eine gute Reinheit und Gasfreiheit, weiter die Verminderung des Sauerstoffgehaltes auf höchstens 0,05%. Für die Erzeugung von Anodenkupfer, welches durch Elektrolyse raffiniert wird, sind die Ansprüche wesentlich geringer. Die weiter behandelte Technologie kann aber mit gutem Erfolg auch für die Erzeugung von Anodenkupfer verwendet werden.

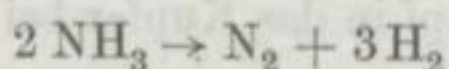
Verwendung von Ammoniakgas zur Reduktion des Kupfers

Auf Grund einer gründlichen Analyse eigener Versuche und der erzielten Resultate mit verschiedenen Reduktionsmitteln haben wir uns entschlossen, die Forschungsarbeiten auf die Verwendung von Ammoniakgas zu konzentrieren. Nach gründlichen Studien der neuesten technischen Literatur haben wir festgestellt, daß dieses Gas bei den Forschungsarbeiten in der Welt nicht beachtet wurde.

Das Spalten des Ammoniakgases im Kontakt mit geschmolzenem Kupfer auf seine Grundelemente – Wasserstoff und Stickstoff – und der Einfluß derselben auf das Metall schienen für den Raffinationsprozeß sehr vorteilhaft zu sein.

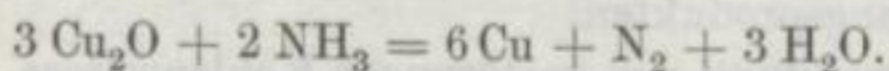
Der Wasserstoff wirkt als ein starkes und intensives Reduktionsmittel zum Entfernen des im Kupfer gelösten Sauerstoffes. Stickstoff verhält sich gegen Kupfer als inertes Gas, entwickelt ein lebendiges Durchmischen des Metallbades und intensiviert dadurch die Reduktion. Außerdem drängt Stickstoff zugleich den nicht verbrauchten Wasserstoff, evtl. auch andere Gase aus dem Metall heraus. Diese Gase hinterlassen im Kupfer keine für die Qualität des Kupfers schädlichen Reaktionsprodukte.

Nach der Formel:



entstehen aus 1 kg Ammoniak 830 g Stickstoff und 170 g aktiver Wasserstoff, bzw. aus 2 l Ammoniakgas entstehen 1 l Stickstoff und 3 l Wasserstoff.

Die Reduktion des in Kupfer als Cu_2O gebundenen Sauerstoffes verläuft nach folgender Formel:



Der Reduktionseffekt des durch Spaltung entstandenen Wasserstoffes ist viel intensiver als beim molekularen Wasserstoff, weil dieser in statu nascendi reagiert.

Der theoretische Verbrauch an Ammoniak zur Reduktion von 0,1% Sauerstoff in einer Tonne Kupfer, d. h. für 1 kg Sauerstoff, ist 0,71 kg Ammoniak.

Verlauf der Versuche

Um die Funktion des Ammoniakgases auf oxydiertes Kupfer auszuwerten, wurde in den Jahren 1956 bis 1958 eine Reihe von Laboratoriums- und Modellversuchen durchgeführt und ausgewertet. Es wurden Versuche in Tiegeln mit 10 bis 100 kg Kupferinhalt, weiter in Pfannen mit 700 bis 3000 kg Kupfer und in einem kleinen Trommelofen mit dem Fassungsinhalt von 1500 kg Kupfer durchgeführt.

Schon die ersten Versuche im Tiegel mit 10 kg Kupfer zeigten nach dem Einblasen von Ammoniakgas eine sehr intensive Reduktion des Sauerstoffes im Metall. Nach der Oxydation war der Sauerstoffgehalt in der übereutektischen Menge vorhanden. Nach dem Einblasen von Ammoniakgas sank nach der Dauer von 10 min der Sauerstoffgehalt auf 0,10% und nach weiteren 10 min auf 0,02%.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden Versuche im Tiegel mit 100 kg Kupfer durchgeführt. Für diese Versuche wurde oxydiertes Kupfer aus einem Kupferraffinierofen genommen. Der Ausgangssauerstoffgehalt war 0,39% O₂. Das Ammoniakgas wurde mittels einer Graphitdüse eingeführt.

Der Verlauf der Reduktion ist aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1. Verlauf der Reduktion

Muster	Sauerstoff-Gehalt nach der Oxydation	O ₂ -Gehalt [%] nach Einblasen von NH ₃			Gesamtverbrauch an NH ₃ [kg]
		7	10	15 [min]	
1	0,39% O ₂		0,035	0,02	0,8
2			0,03		0,3
3		0,09	0,05		0,3
4		0,08	0,045		0,25
5		0,12	0,08		0,25

Diese Versuche bewiesen das starke Reduktionsvermögen von Ammoniakgas auf oxydiertes Kupfer und einen intensiven Rückgang des Sauerstoffgehaltes schon nach einigen Minuten. Der durchschnittliche Verbrauch an Ammoniak war etwa 0,5 kg NH₃/100 kg Kupfer. Weiter zeigte sich, daß man mit Ammoniakgas die niedrigsten Grenzgehalte an Sauerstoff im Kupfer erzielen und das Polen bis zu Ende führen kann.

Um weitere Erfahrungen und teilweise auch ökonomische Kennziffern zu erreichen, wurden Versuche im größeren Maßstab direkt in einer Kupferraffinerie durchgeführt.

Das Kupfer wurde im Raffinierofen oxydiert und als oxidreiches Metall in eine Gießpfanne eingelassen in einer Menge von 300 und 700 kg. Das Kupfer wurde mit Holzkohle gedeckt und das Ammoniakgas aus einer Stahlflasche durch eine Graphitdüse eingeblasen.

Die Reaktion des Ammoniakgases im Kupfer war anfangs sehr stürmisch, sie verminderte sich jedoch im Laufe der Reduktion des Sauerstoffes.

Durchschnittliche Resultate sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Verlauf der Reduktion

Versuch	Dauer des Einblasens NH ₃ [min]	Sauerstoffgehalt		Verbrauch an NH ₃ [kg für 300 kg/Gu]
		Anfang	Ende	
1	8	0,54	0,05	0,8
2	12	0,41	0,02	0,9
3	10	0,26	0,02	1,2

Der ganze Verlauf des Polens und die Resultate haben erneut die Vorzüge von Ammoniakgas für das Polen des Kupfers gezeigt. Gegenüber dem theoretischen Ammoniakgasverbrauch war der wirkliche Verbrauch noch etwas niedriger. Das wird durch die Mitwirkung der Holzkohle bei der Reduktion erklärt.

Um gewisse Mängel in der Durchführung zu vermeiden, wie das starke Abkühlen des Metalls in der Pfanne und die Gefahr beim Einführen der Graphitdüse in das Metall mit der Hand, wurden weitere Versuche in einer großen Pfanne mit 3000 kg oxydiertem Kupfer durchgeführt.

Zur Einblasung von größeren Mengen Ammoniakgas wurde eine Zusatzeinrichtung nach Bild 1 verwendet.

Sie besteht aus einer Stahlplatte, in der einige Graphitdüsen fest eingesetzt sind. Jede Düse wird von eigener Gasflasche mit Ammoniakgas versorgt. Die Stahlplatte bedeckt

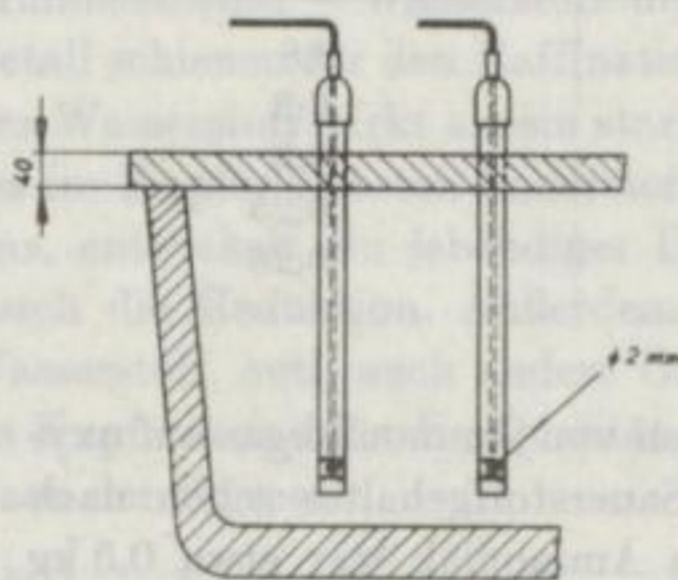


Bild 1. Zusatzeinrichtung zum Einblasen von größeren Mengen NH₃

die Pfanne, so daß das Kupfer nicht herauspritzen kann. Das oxydierte Kupfer war mit Holzkohle bedeckt. Der Sauerstoffinhalt betrug bei Beginn der Reduktion 0,4% O₂. Das Ammoniakgas wurde 15 min lang eingeblasen. In dieser Zeit sank der Sauerstoffgehalt auf 0,08% O₂. Der Gesamtverbrauch an NH₃ betrug 14 kg. Das entspricht 4,7 kg Ammoniak auf 1 t Kupfer.

Dieser Verbrauch nähert sich den Werten, die bei früheren Versuchen ermittelt wurden.

Der Verlauf der Reduktion ist auf dem Bild 2 angedeutet.

Für die weiteren Versuche wurde ein kleiner Trommelofen mit 800 mm Innendurchmesser und 1750 mm Länge verwendet (Bild 3).

Die Ausmauerung bestand aus Schamotte, die Heizung erfolgte mittels eines Ölbrenners. Die eingesetzte Kupfermenge betrug 1500 kg. Das Ammoniakgas wurde durch eine Graphitdüse eingeblasen, die durch die Ausgußöffnung in das Metall eingeführt war. Bei diesen Versuchen wurde Kupferabfall in der normalen Raffinationsqualität einge-

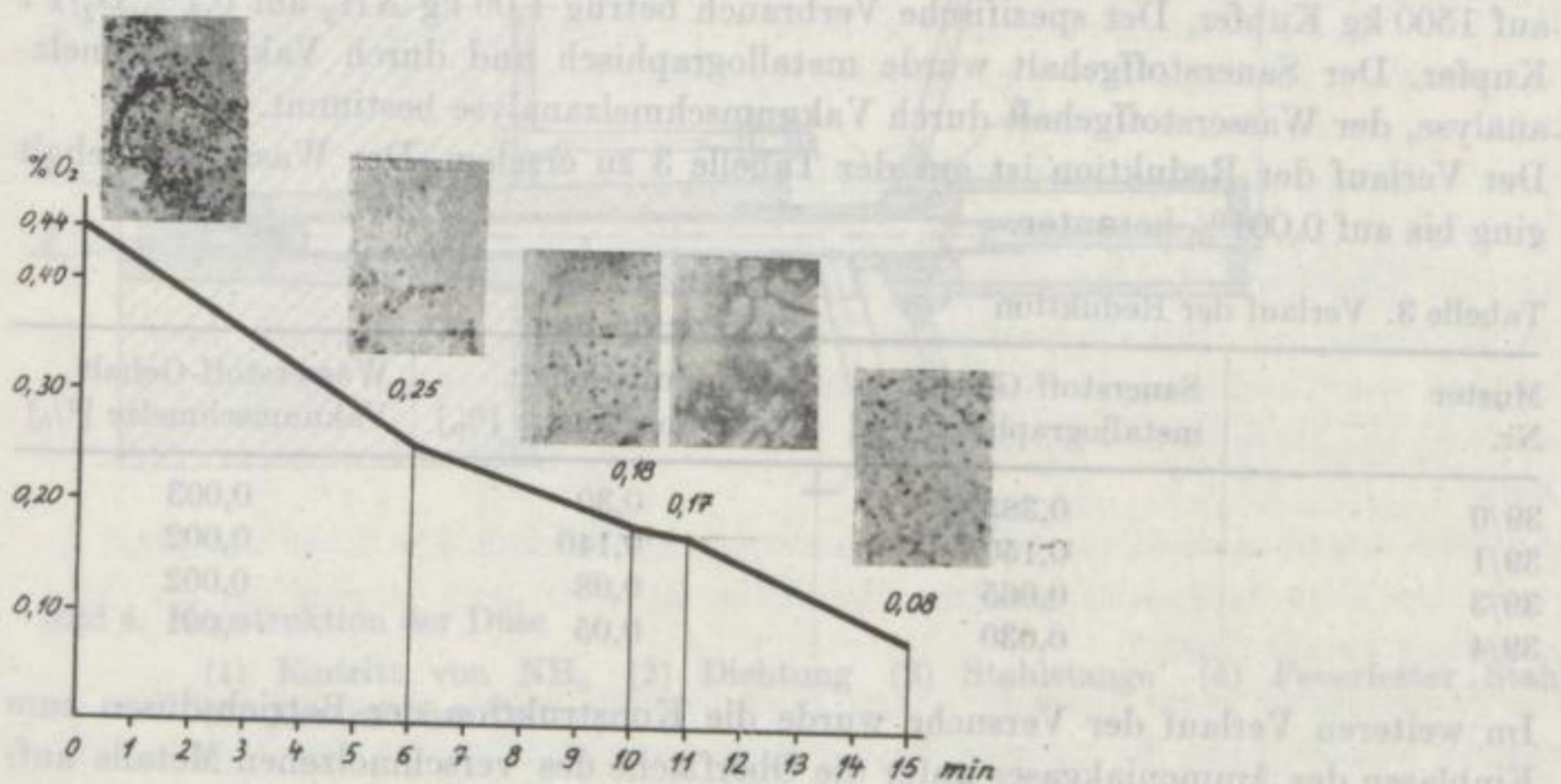


Bild 2. Verlauf der Reduktion

schmolzen und der ganze Raffinationsvorgang im Ofen durchgeführt. Während des Polens wurde die Heizung reduzierend geführt.

Außer dem Sauerstoffgehalt des Kupfers wurde auch der Wasserstoffgehalt verfolgt, um nachzuweisen, daß die Befürchtung, bei Verwendung von Ammoniakgas zur

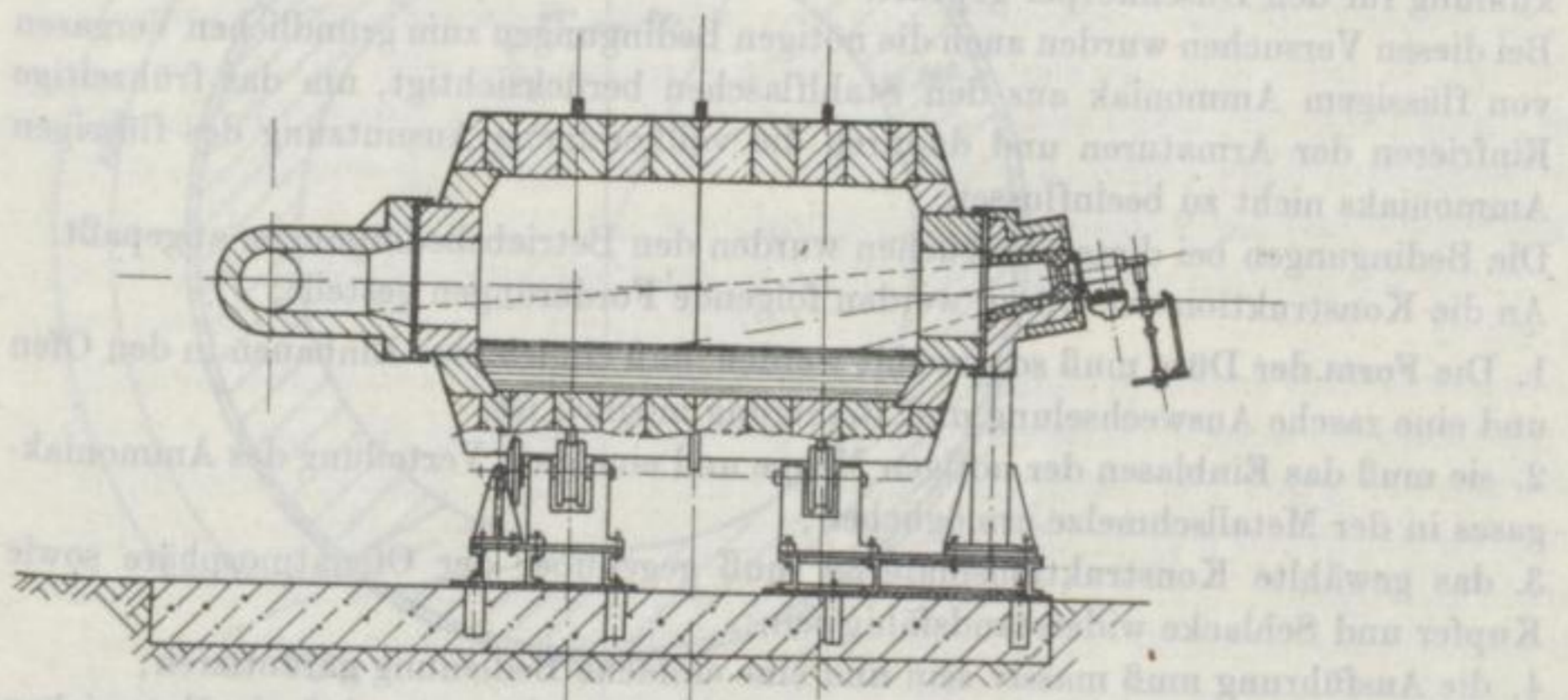


Bild 3. Trommelofen

Reduktion des Sauerstoffes könnte sich der Wasserstoffgehalt im Kupfer erhöhen, gegenstandslos ist.

Es wurde auch bewiesen, daß die physikalische Funktion des Stickstoffes ausreicht, um den Wasserstoff aus dem Metall zu verdrängen. Der eutektische Sauerstoffgehalt wurde beim Einblasen des Ammoniakgases mit einer Düse während einer Zeit von 60 min auf 0,03% herabgesetzt. Der Gesamtverbrauch an Ammoniak war 5,61 kg auf 1500 kg Kupfer. Der spezifische Verbrauch betrug 1,06 kg NH_3 auf 0,1% O_2 /1 t Kupfer. Der Sauerstoffgehalt wurde metallographisch und durch Vakuumschmelzanalyse, der Wasserstoffgehalt durch Vakuumschmelzanalyse bestimmt.

Der Verlauf der Reduktion ist aus der Tabelle 3 zu ersehen. Der Wasserstoffgehalt ging bis auf 0,001% herunter.

Tabelle 3. Verlauf der Reduktion

Muster Nr.	Sauerstoff-Gehalt metallographisch [%]	Sauerstoff-Gehalt Vakuumschmelze [%]	Wasserstoff-Gehalt Vakuumschmelze [%]
39/0	0,385	0,30	0,003
39/1	0,150	0,140	0,002
39/3	0,065	0,08	0,002
39/4	0,030	0,05	0,001

Im weiteren Verlauf der Versuche wurde die Konstruktion der Betriebsdüsen zum Einblasen des Ammoniakgases unter die Oberfläche des verschmolzenen Metalls aufmerksam verfolgt. Gleichzeitig wurde das Einbauen der Düse in die Ofenausmauerung und ihre Befestigung am Ofenmantel kontrolliert. Bei der Konstruktion der Düse wurde auf leichte Handhabung und einfache Reinigung der Öffnung und der Mündung der Düse Rücksicht genommen. Weiter wurde das Verhalten des zur Konstruktion gewählten Materials in engem Kontakte mit dem geschmolzenen Kupfer, der Schlacke und der Ofenatmosphäre beobachtet. Zugleich wurde die Notwendigkeit einer Zusatzkühlung für den Düsenkörper geprüft.

Bei diesen Versuchen wurden auch die nötigen Bedingungen zum gründlichen Vergasen von flüssigem Ammoniak aus den Stahlflaschen berücksichtigt, um das frühzeitige Einfrieren der Armaturen und dadurch die vollkommene Ausnutzung des flüssigen Ammoniaks nicht zu beeinflussen.

Die Bedingungen bei diesen Versuchen wurden den Betriebsbedingungen angepaßt. An die Konstruktion der Düsen werden folgende Forderungen gestellt:

1. Die Form der Düse muß so gewählt werden, daß ein leichtes Einbauen in den Ofen und eine rasche Auswechslung und Reinigung möglich ist;
2. sie muß das Einblasen der nötigen Menge und eine gute Verteilung des Ammoniakgases in der Metallschmelze ermöglichen;
3. das gewählte Konstruktionsmaterial muß gegenüber der Ofenatmosphäre sowie Kupfer und Schlacke widerstandsfähig sein;
4. die Ausführung muß massiv sein und eine einfache Bedienung garantieren;
5. die Dichtung der einzelnen Teile muß so durchgeführt sein, daß ein Entweichen von Ammoniak aus dem Ofen vermieden wird.

Entsprechend diesen Grundforderungen wurde die Konstruktion entworfen (Bild 4). Die Düse ist konisch geformt und aus normalem Kohlenstoffstahl gefertigt. Der Münd-

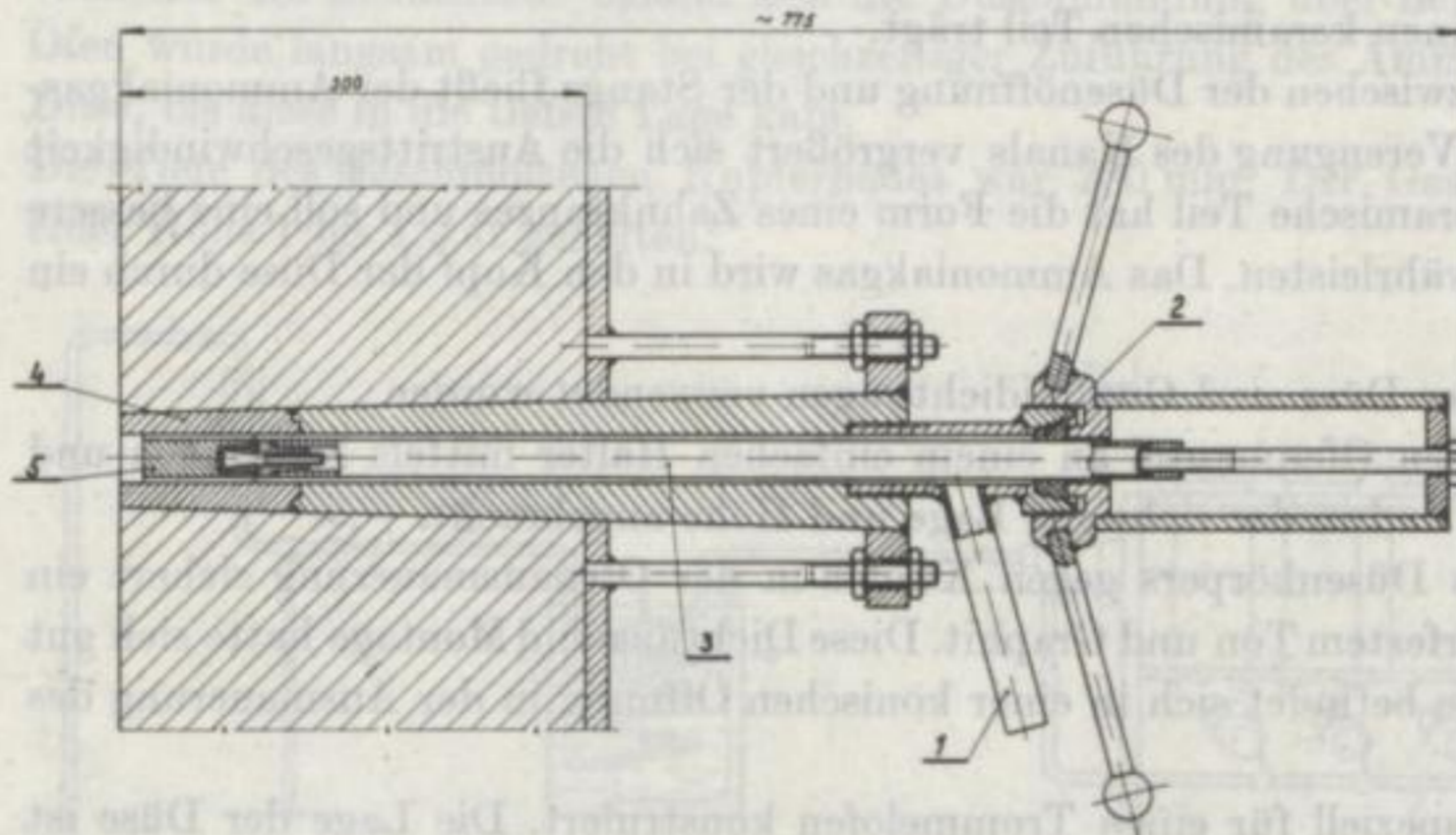


Bild 4. Konstruktion der Düse

- (1) Eintritt von NH_3 (2) Dichtung (3) Stahlstange (4) Feuerfester Stahl
- (5) Keramischer Teil

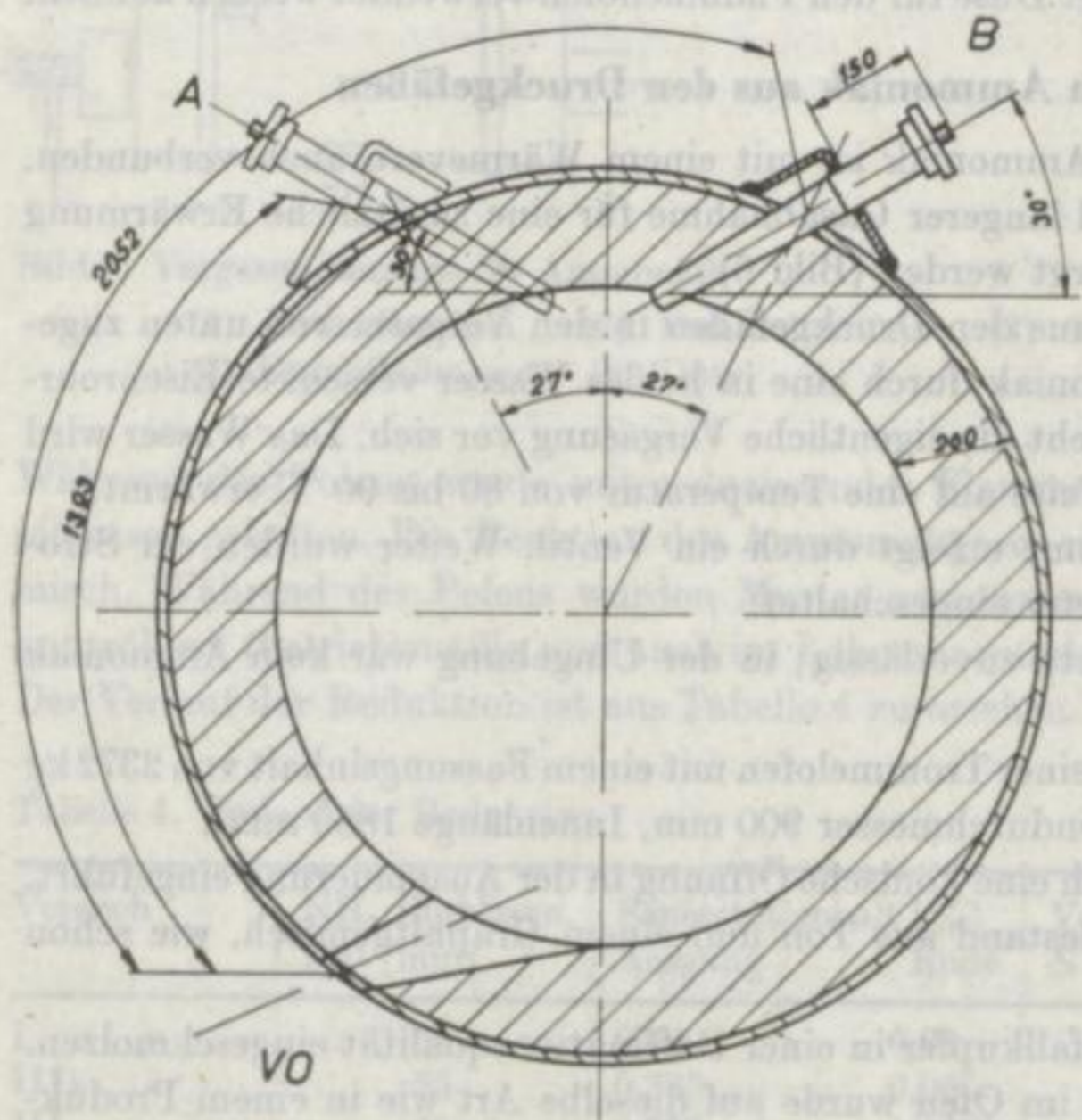


Bild 5. Einbau der Düse in den Ofen

zungsteil ist etwa 100 mm lang und besteht aus gegossenem feuerbeständigem Chrom- oder Chromnickelstahl. Dieser Teil ist an den Düsenkörper angeschweißt.

In der Mitte der Düsenöffnung befindet sich eine Stahlstange, die am Ende bei der Düsenmündung einen keramischen Teil trägt.

Durch den Spalt zwischen der Düsenöffnung und der Stange fließt der Ammoniakgasstrom. Durch die Verengung des Kanals vergrößert sich die Austrittsgeschwindigkeit des Gases. Der keramische Teil hat die Form eines Zahnkranzes und soll eine bessere Gasverteilung gewährleisten. Das Ammoniakgas wird in den Kopf der Düse durch ein Rohr eingeführt.

Zum Abdichten der Düse sind Gummidichtungen verwendet worden.

Die Düse ist an den Ofenmantel an einem einfachen Halter mittels Schrauben und Muttern befestigt und in der richtigen Lage und Höhe angebracht.

Die Dichtung des Düsenkörpers gegen Kupfer in der Ofenausmauerung sichert ein Gemisch von feuerfestem Ton und Graphit. Diese Dichtung und Montage hatte sich gut bewährt. Die Düse befindet sich in einer konischen Öffnung in der Ausmauerung des Ofens.

Die Düse wurde speziell für einen Trommelofen konstruiert. Die Lage der Düse ist gegen den Ofen tangential gehalten, die Mündung tritt etwa 10 mm aus der Ausmauerung heraus (Bild 5).

Die Konstruktion einer Düse für einen Flammenofen haben wir nicht verfolgt, da unserer Ansicht nach die meisten Erfahrungen mit der Düse für den Trommelofen auch bei der Konstruktion einer Düse für den Flammenofen verwendet werden können.

Das Vergasen von flüssigem Ammoniak aus den Druckgefäßen

Das Vergasen von flüssigem Ammoniak ist mit einem Wärmeverbrauch verbunden. Deshalb muß bei größerer und längerer Gasabnahme für eine zusätzliche Erwärmung des flüssigen Ammoniaks gesorgt werden (Bild 6).

Das flüssige Ammoniak wird aus den Druckgefäßen in den Vergaser von unten zugeführt. Weiter fließt das Ammoniak durch eine in heißes Wasser versenkte Eisenrohrschlange. In dieser Schlange geht die eigentliche Vergasung vor sich. Das Wasser wird mit Dampf oder auf andere Weise auf eine Temperatur von 80 bis 90 °C erwärmt.

Die Regulation der Gasabnahme erfolgt durch ein Ventil. Weiter wurden ein Strömungsmesser und ein Manometer eingeschaltet.

Die ganze Einrichtung arbeitete zuverlässig; in der Umgebung war kein Ammoniak zu spüren.

Zu den Versuchen wurde ein kleiner Trommelofen mit einem Fassungsvermögen von 2372 kg Kupferschmelze benutzt (Innendurchmesser 900 mm, Innenlänge 1850 mm).

Die Düse war in den Ofen durch eine konische Öffnung in der Ausmauerung eingeführt. Die Dichtung gegen Kupfer bestand aus Ton und einem Graphitgemisch, wie schon vorher beschrieben.

Als Einsatzmaterial wurde Abfallkupfer in einer Raffinationsqualität eingeschmolzen. Der ganze Raffinationsprozeß im Ofen wurde auf dieselbe Art wie in einem Produktionsbetrieb durchgeführt und kontrolliert.

Die Oxydation wurde bei einem Sauerstoffgehalt von 0,4% O₂ in Kupfer beendet.

Nach dem Abziehen der Schlacke wurde das Metallbad mit Holzkohle bedeckt und mit dem Polen mittels Ammoniakgas begonnen.

Während des Schmelzens befand sich die Düsenmündung über dem Metallbad. Der Ofen wurde langsam gedreht bei gleichzeitiger Zuführung des Ammoniakgases in die Düse, bis diese in die tiefste Lage kam.

Die Tiefe des geschmolzenen Kupferbades war 280 mm. Der Gasdruck wurde auf einer Höhe 1 bis 1,2 at gehalten.

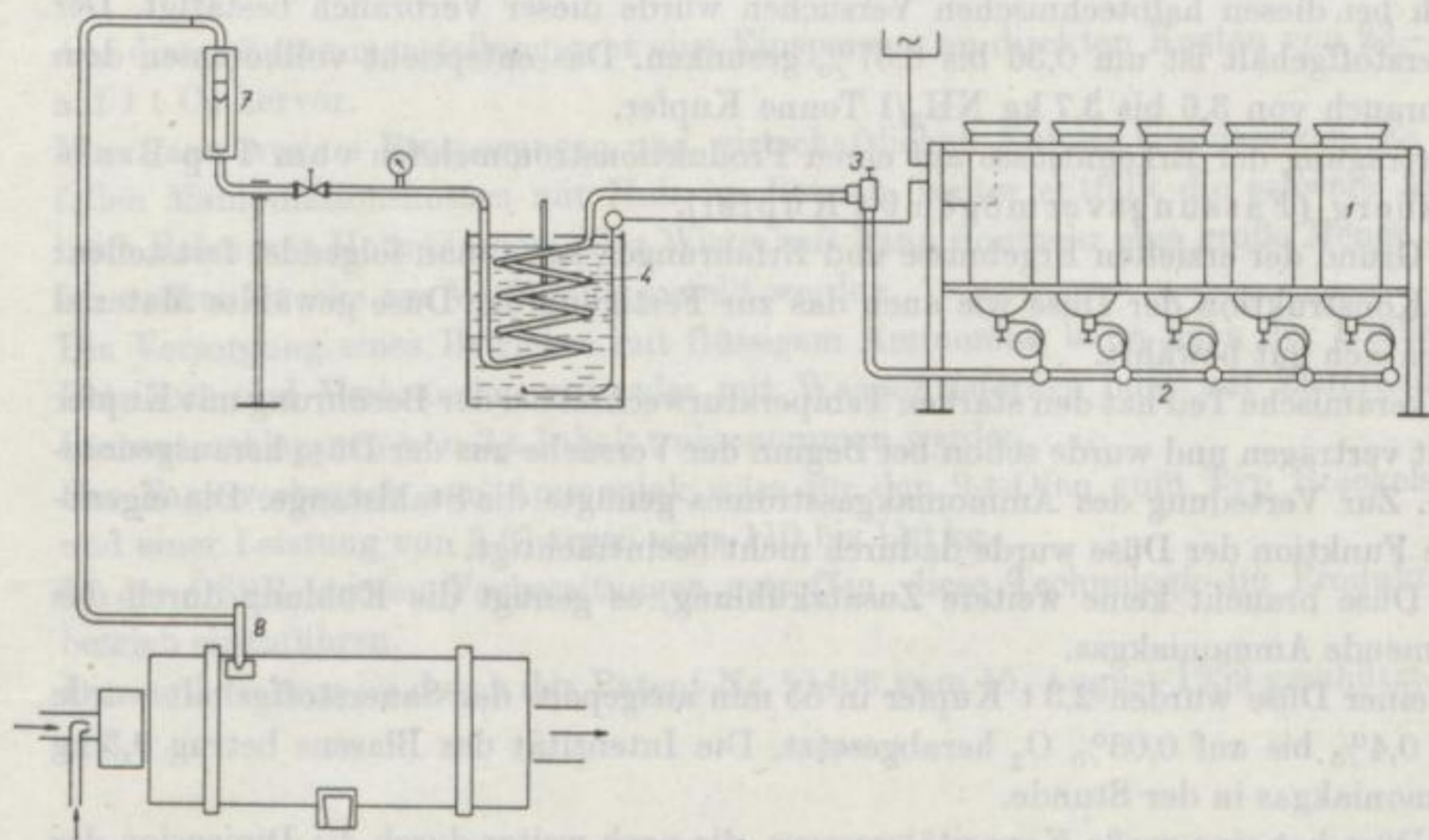


Bild 6. Vergasungsanlage für Ammoniak

- (1) Druckflaschen (2) Sammelleitung (3) Nadelventil (4) Rohrschlange
(7) Durchflußmesser (8) Düse

Während des Polens wurde mit reduzierender Flamme zugeheizt und der Ofen geschlossen gehalten. Die Reaktion des Ammoniakgases mit dem Metall war sehr stürmisch. Während des Polens wurden Muster genommen und deren Sauerstoffgehalt kontrolliert (betriebsmäßig und auch im Laboratorium).

Der Verlauf der Reduktion ist aus Tabelle 4 zu ersehen.

Tabelle 4. Verlauf der Reduktion

Versuch	NH ₃ Einblasen Zeit [min]	Sauerstoffgehalt [%]		Verbrauch NH ₃ [kg]	Druck NH ₃ [at]
		Ausgang	Ende		
I	55	0,40	0,03	7,2	1 — 1,2
II*)	55	0,385	0,065	9,8	1 — 1,2
III	50	0,385	0,0375	8,6	1 — 1,2

*) Versuch II ohne Holzkohle durchgeführt.

Auswertung der Resultate

Der Gesamtverbrauch an Ammoniak für drei Versuche war 25,6 kg NH_3 . Für eine Schmelze von 2,3 t Kupfer betrug der Durchschnittsverbrauch 8,5 kg NH_3 .

Für 1 t Kupfer wurden 3,7 kg Ammoniak verbraucht.

Den früher durchgeführten Versuchen nach war der Verbrauch von Ammoniak in der Praxis für die Verminderung des Sauerstoffgehaltes um 0,1% O_2 in 1 t Kupfer auf 1 kg Ammoniak festgelegt.

Auch bei diesen halbtechnischen Versuchen wurde dieser Verbrauch bestätigt. Der Sauerstoffgehalt ist um 0,36 bis 0,37% gesunken. Das entspricht vollkommen dem Verbrauch von 3,6 bis 3,7 kg NH_3 /1 Tonne Kupfer.

Übertragung der Erkenntnisse auf einen Produktionstrommelofen vom Typ Brakelsberg (Fassungsvermögen 9 t Kupfer).

Auf Grund der erzielten Ergebnisse und Erfahrungen kann man folgendes feststellen: Die Konstruktion der Düse wie auch das zur Fertigung der Düse gewählte Material haben sich gut bewährt.

Der keramische Teil hat den starken Temperaturwechsel bei der Berührung mit Kupfer nicht vertragen und wurde schon bei Beginn der Versuche aus der Düse herausgenommen. Zur Verteilung des Ammoniakgasstromes genügte die Stahlstange. Die eigentliche Funktion der Düse wurde dadurch nicht beeinträchtigt.

Die Düse braucht keine weitere Zusatzkühlung, es genügt die Kühlung durch das strömende Ammoniakgas.

Mit einer Düse wurden 2,3 t Kupfer in 55 min ausgepolt, der Sauerstoffgehalt wurde von 0,4% bis auf 0,03% O_2 herabgesetzt. Die Intensität des Blasens betrug 9,3 kg Ammoniakgas in der Stunde.

Die Düse hat eine große Kapazitätsreserve, die noch weiter durch die Dimension der Mittelstange reguliert werden kann. Die Konstruktion der Düse könnte noch vereinfacht werden.

Die Handhabung und die Reinigung der Düse sind auch während des Betriebes einfach und nehmen nur einige Minuten in Anspruch. Während der Versuche war die Düse und deren Mündung nicht beschädigt worden, das Kupfer oder die Schlacke haben die Mündung nicht verstopft.

Diese Eigenschaften entsprechen vollkommen den technischen Anforderungen.

Die Intensität des Gasstromes ist leicht zu regulieren.

Es hat sich nicht als zweckmäßig erwiesen, mit einem großen Überschuß an Ammoniakgas zu arbeiten, weil der Wasserstoff durch die starke Bewegung des Bades nicht genügend reagieren kann und über der Schmelze verbrennt.

Für den genannten Betriebsofen genügen normalerweise 4 Düsen der gleichen Konstruktion, wie sie bei den Versuchen verwendet wurden.

Im Produktionsofen kann die Dauer des Polens verkürzt werden; sie wird kürzer sein als beim Polen mit Holz. Das beruht einerseits auf der größeren Tiefe der Schmelze, andererseits darauf, daß durch eine Pendelbewegung des Ofens während der Reduktion dieselbe noch beschleunigt werden kann. Des weiteren trägt auch eine erhöhte Zufuhr von Ammoniakgas zur Verkürzung des Polens bei.

Ökonomische Betrachtungen

Beim Polen mit Ammoniakgas und beim Einhalten aller Arbeitszeiten auf gleicher Höhe wie beim Polen mit Holzstämmen ändern sich die Erzeugungskosten (Preisdifferenz des verbrauchten Holzes und Ammoniaks).

Preis von Ammoniak in Zisternen	1060 Kčs/1 t
Verbrauch an Ammoniak	4 kg/1 t Cu/0,4% O ₂
Preis des Ammoniaks für 4 kg	4,- Kčs
Preis des verbrauchten Holzes auf 1 t Cu	27,- Kčs

Aus dieser Zusammenstellung geht eine Einsparung an direkten Kosten von 23,- Kčs auf 1 t Cu hervor.

Man kann weitere Einsparungen und wirtschaftlichen Nutzen voraussetzen. Es entfallen Manipulationskosten mit Holz im Betrieb, weiter entfällt die schwere Arbeit beim Polen mit Holzstämmen. Der Wirtschaft kann nunmehr eine große Menge Holz für andere Zwecke zur Verfügung gestellt werden.

Die Versorgung eines Betriebes mit flüssigem Ammoniak kann nach der Größe des Betriebes und Verbrauches entweder mit Waggonzisternen oder mit Zisternen auf Lastautoschleppern von 3 t Inhalt vorgenommen werden.

Der Tagesverbrauch von Ammoniak wäre für den 9-t-Ofen vom Typ Brackelsberg und einer Leistung von 3 Chargen etwa 110 bis 150 kg.

In der ČSSR werden Vorbereitungen getroffen, diese Technologie im Produktionsbetrieb einzuführen.

Dieses Verfahren ist durch das Patent Nr. 91406 vom 15. August 1959 geschützt.

Ökonomische Betrachtungen

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Kosten für die Ammoniakgasbereitung in den verschiedenen Fabriken sehr verschieden sind. In der Fabrik von ... beträgt die Kosten für die Ammoniakgasbereitung ... In der Fabrik von ... beträgt die Kosten für die Ammoniakgasbereitung ...

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben. Die Kosten für die Ammoniakgasbereitung sind in der Tabelle ... angegeben.

Beiträge zur Theorie der destillativen Feinreinigung von Metallen

Von Siegfried Richter, Freiberg

Einleitung

Metallschmelzen können unter Ausnutzung der unterschiedlichen Sättigungsdrücke der Elemente dadurch gereinigt werden, daß man entweder die leichter flüchtigen Verunreinigungen ausdampft oder aber den größten Teil des Grundmetalls abdestilliert und damit die schwerer verdampfenden Fremdelemente im Rückstand anreichert. Eine wesentliche Verbesserung des Raffinationseffektes ist durch Anwendung der Rektifikation möglich. Die destillative Reinigung kann entweder bei Atmosphärendruck oder im Vakuum durchgeführt werden. In der Metallurgie finden diese Verfahren hauptsächlich bei der Zinkraffination Anwendung. Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau der Zink-Rektifikation nach dem New-Jersey-Verfahren [1]. Eine interessante Lösung des Problems der Zinkdestillation stellt die von der AMAX-Zinkraffinerie der Blackwell Zinc Co. entwickelte Anlage dar, die seit 1959 in Betrieb ist. Bild 2 bringt die schematische Darstellung der Aggregate, die einer Veröffentlichung von S. M. Enterline und J. F. Pierce [2] entnommen wurde. Die Hauptmenge des eingesetzten Rohzinks wird in einem von oben indirekt beheizten flammofenähnlichen Verdampfer verflüchtigt. Durch partielle Kondensation erreicht man im nachgeschalteten Bleiabscheider die Entfernung des Bleis aus der Dampfphase. Nach einer weiteren Teilkondensation gelangen die dabei entstandene Schmelze und der Dampfstrom gemeinsam in den Kadmiumabscheider, wo die Trennung in das reine Zink und eine kleinere Dampfmenge erfolgt, die das gesamte Kadmium enthält. Als Werkstoff wird in der Hauptsache dichtgebrannte Schamotte verwendet, während Karborund nur für Teile eingesetzt wird, die eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen müssen und nicht mit Rohzink in Berührung kommen, das einen hohen Eisengehalt aufweist.

Außer dem klassischen Beispiel der Zinkraffination gewinnt die Metalldestillation insbesondere im Zusammenhang mit den Forderungen der Elektro- und Halbleiterindustrie nach hochreinen Metallen an Bedeutung und es werden bereits mehrere Elemente wie Kadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Zinn, Selen, Tellur und andere nach diesem Verfahrensprinzip gereinigt. Das Ausdampfen von Verunreinigungen spielt auch bei der Raffination hochschmelzender Metalle im Vakuumlichtbogenofen, im Elektronenstrahl- und beim Zonenschmelzen unter Vakuum eine wesentliche Rolle. Die theoretische Behandlung des Gebietes der Metalldestillation ist noch relativ jung.

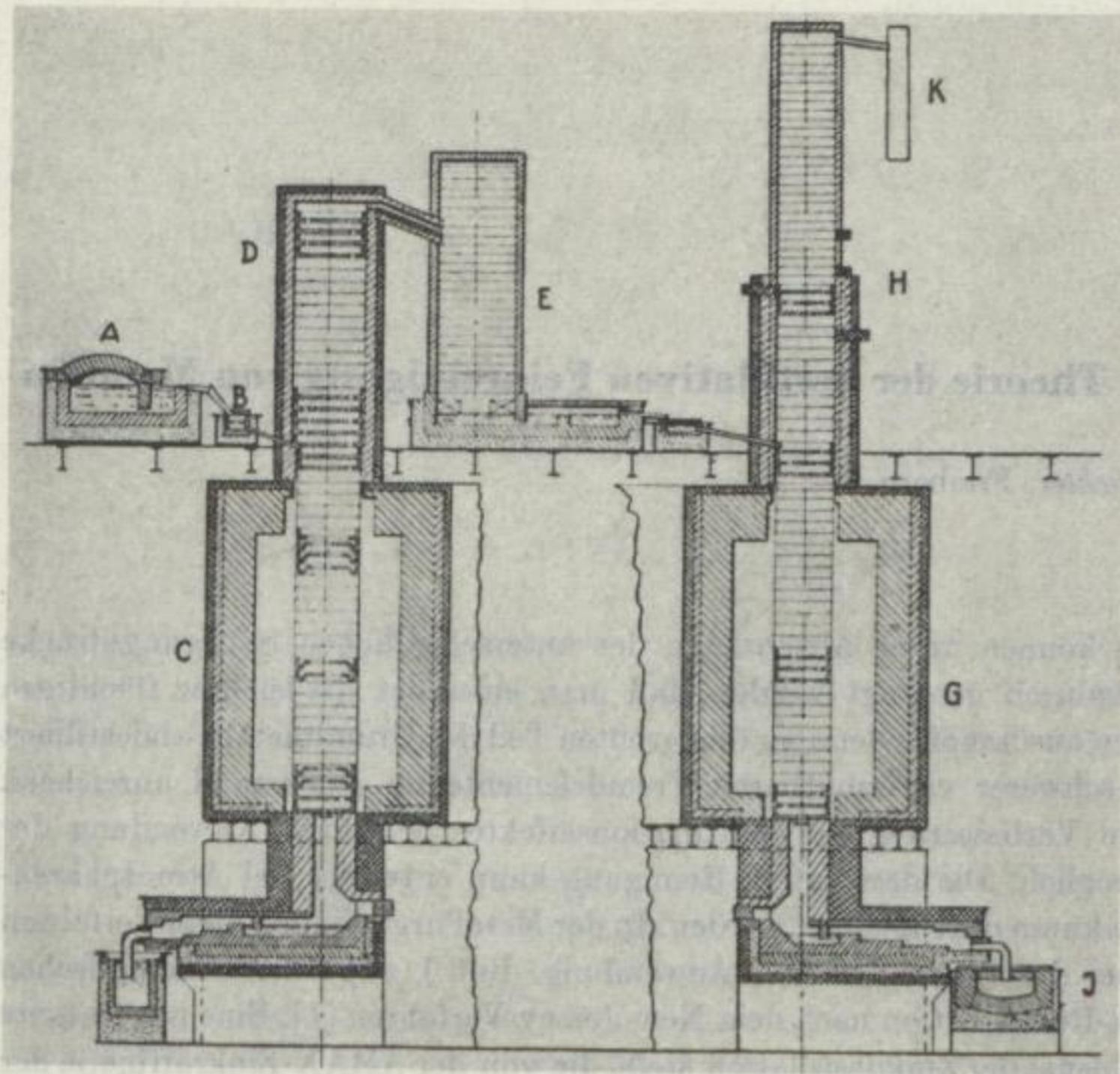


Bild 1. Zinkrektifikationskolonnen (schematisch) nach dem New-Jersey-Verfahren

Schnitt A-A

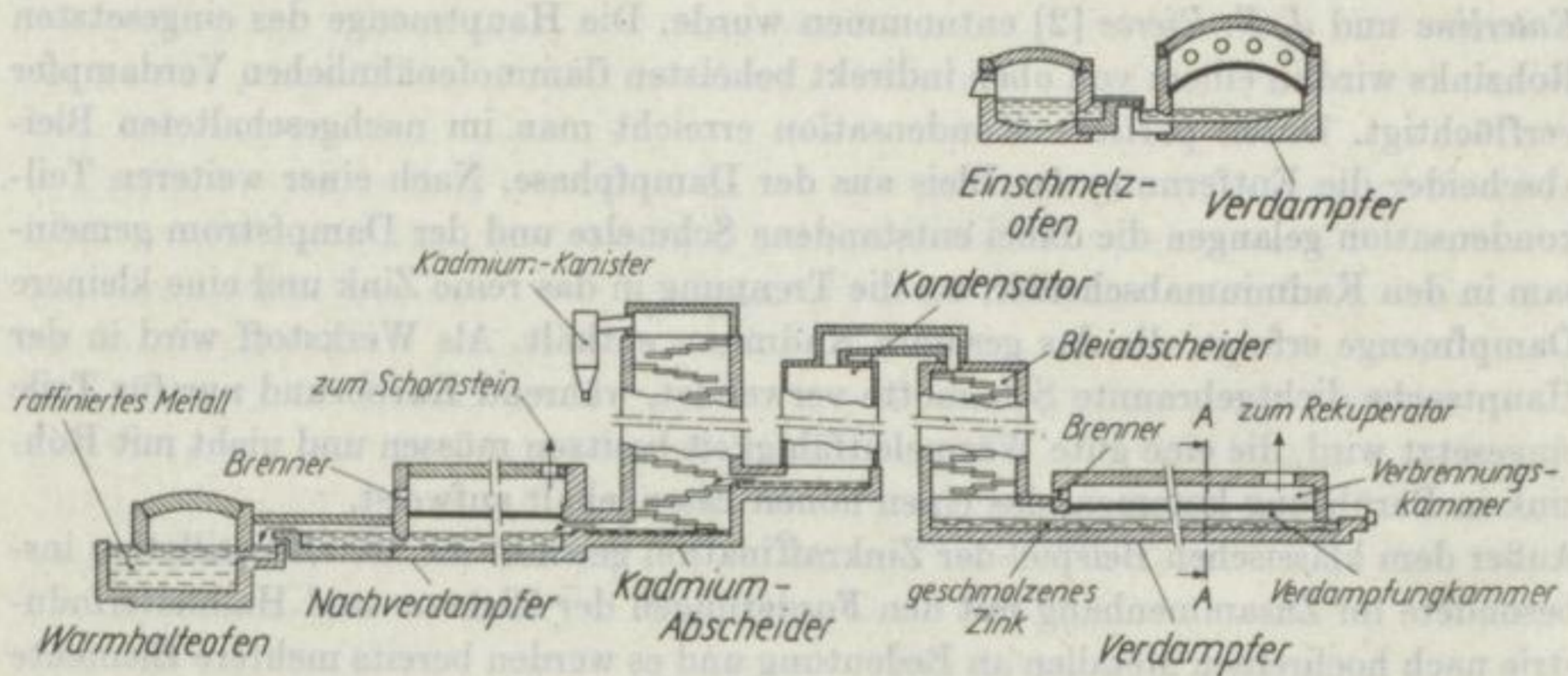


Bild 2. Anlage der AMAX-Zinkraffinerie (schematisch)

Von A. Krupkowski und H. Fik [3] wurde 1954 darauf hingewiesen, daß die sonst für die destillative Trennung niedrigsiedender Flüssigkeiten mit geringer Dichte gültigen Berechnungsmethoden, die Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit voraus-

setzen, für die Metalldestillation nicht angewendet werden können. Von den genannten Autoren wurde die Metallrektifikation in einer Säule durch den Begriff *Prinzip der Parallelströme* charakterisiert. Dieser besagt, daß Verdampfung und Kondensation praktisch unabhängig voneinander erfolgen und die Schmelze im Verdampfer jeweils nur mit dem momentan sich bildenden Dampf und nicht mit der Gesamtdampfmenge und die Dämpfe im Kondensator nur mit dem gerade entstehenden Kondensat im Gleichgewicht stehen. Außerdem wird eine isotherme Arbeitsweise der Säule angenommen. Der Stoffaustausch zwischen der Schmelze in den Tellern und der im Gegenstrom geführten Gesamtdampfmenge ist deshalb vernachlässigbar gering, weil eine Durchdringung von Dampf und Flüssigkeit fehlt und sich infolge der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit über der Schmelze eine Isolationsschicht des eigenen Dampfes ausbildet. Es wird angenommen, daß weder in der Dampf- noch in der Flüssigkeitsphase Entmischungen auftreten.

Für die mathematische Behandlung wurde der Destillationskoeffizient D eingeführt. Es ist der Quotient aus Molenbruch des Fremdelementes B in der Dampfphase und dem Molenbruch von B in der Flüssigkeit:

$$D = \frac{N_{BD}}{N_{BF}} \quad (1)$$

Der Kehrwert wird mit Kondensationskoeffizient bezeichnet:

$$K = \frac{N_{BF}}{N_{BD}} \quad (2)$$

Beide Werte sind temperatur- und konzentrationsabhängig, wurden aber für eine mittlere Destillationstemperatur im Verdampfer und Dephlegmator als konstant und damit konzentrationsunabhängig angenommen. Die einzelnen Metallmengen in der Rektifikationssäule sollen durch folgende Symbole bezeichnet werden:

Einlaufmenge	G_1 [mol/h]
Rücklaufmenge	G_2 [mol/h]
Ablaufmenge	G_3 [mol/h]
Verdampfte Menge	G_4 [mol/h]
Destillatmenge	G_5 [mol/h]

Die Berechnungen führten entsprechend der von *W. Rudorff* [4] gewählten Schreibweise zu folgenden Gleichungen.

Für die Ermittlung des Fremdelementgehaltes (Molenbruch) im ablaufenden Metall gilt die Formel

$$N_{B3} = \frac{\left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D \cdot \frac{G_1 N_{B1}}{G_3}}{\left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D + \left(1 - \frac{G_2}{G_4}\right)^K \left[1 - \left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D\right]} \quad (3)$$

Darin bedeutet N_{B1} den Molenbruch im Rohmetall.

Für die Konzentration der Verunreinigung im Destillat gilt:

$$N_{B5} = \frac{\left(1 - \frac{G_2}{G_4}\right)^K \left[1 - \left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D\right] \frac{G_1 \cdot N_{B1}}{G_5}}{\left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D + \left(1 - \frac{G_2}{G_4}\right)^K \left[1 - \left(1 - \frac{G_4}{G_1 + G_2}\right)^D\right]} \quad (4)$$

Mit Hilfe dieser von *A. Krupkowski* und *H. Fik* [3] abgeleiteten Beziehungen war es erstmalig möglich, den in Metalldestillationssäulen erzielbaren Trenneffekt vorauszuberechnen.

Theoretische Grundlagen und Besonderheiten der destillativen Feinreinigung von Metallen

Soll eine bestimmte Verunreinigung von seinem Grundmetall durch Destillation getrennt werden, gestattet ein Vergleich der Sättigungsdrücke der reinen Elemente nur eine grobe Abschätzung des Raffinationserfolges. Für eine genauere Vorausberechnung muß das thermodynamische Verhalten der einzelnen Komponente im System bekannt sein, das sich aus der Größe der zwischenmolekularen Kräfte ergibt. Um für reale Gase die für den idealen Gaszustand gültigen Beziehungen, z. B. die Funktion für das chemische Potential, anwenden zu können, wurde der Begriff der Fugazität oder Flüchtigkeit p^* eingeführt. Die Aktivität a eines Stoffes in einer gegebenen Lösung ist dann gleich dem Verhältnis der Flüchtigkeit p_i^* über der Lösung und der Flüchtigkeit p_{0i}^* des reinen Stoffes bei der gleichen Temperatur:

$$a_i = \frac{p_i^*}{p_{0i}^*} \quad (5)$$

Bei niedrigen Dampfdruckwerten und insbesondere unter den Bedingungen des Vakuums sind die Abweichungen vom idealen Gaszustand gewöhnlich zu vernachlässigen, und man kann anstelle der Flüchtigkeit mit den Partial- und Sättigungsdrücken rechnen:

$$a_i = \frac{p_i}{p_{0i}} \quad (6)$$

Der Zusammenhang zwischen Aktivität und Molenbruch ist durch Beziehung (7) gegeben:

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i \quad (7)$$

In Bild 3 sind einige mögliche Formen der Aktivitätskurven in einem binären System dargestellt. Bei idealem Verhalten liegen alle Werte a auf der Diagonalen, der sogenannten Raoultischen Geraden. Es gilt dann das Raoultische Gesetz:

$$a_i = N_i \quad (8)$$

Im allgemeinen weichen die Kurven jedoch je nach Art der zwischenmolekularen Kräfte nach oben oder unten ab, wobei sie sich mit zunehmender Temperatur der Raoultischen Geraden nähern. Weiter ist charakteristisch, daß bei Molenbrüchen nahe

I die Aktivitätskurve mit der Raoult'schen Geraden zusammenfällt, sich mit abnehmenden Konzentrationen von dieser löst und bei sehr kleinen Werten von N an eine

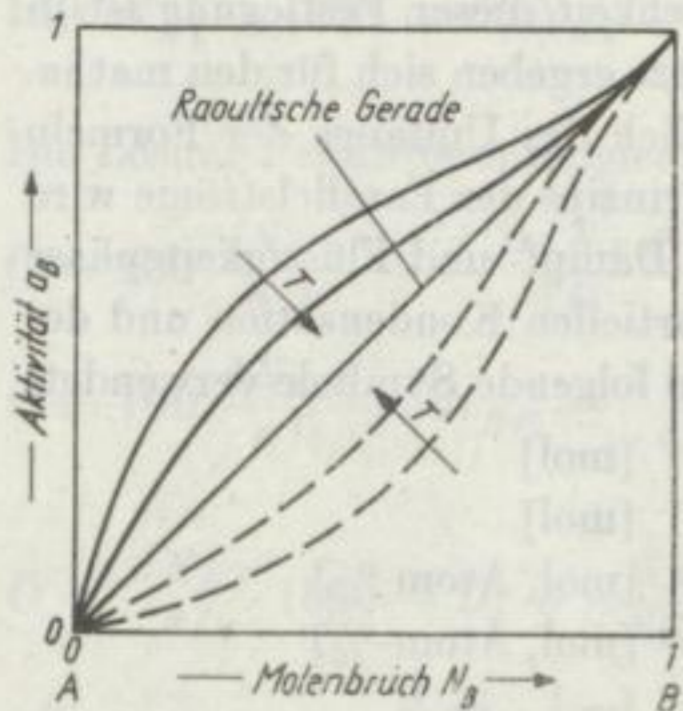


Bild 3. Die Lage von Aktivitätskurven im Verhältnis zur Raoult'schen Geraden

Tangente anschmiegt, die durch den Punkt $a = 0, N = 0$ verläuft. Für niedrige Konzentrationen gilt somit das Henry'sche Gesetz:

$$a_i = k_i \cdot N_i. \quad (9)$$

Der Wert k ist dabei gleich dem Anstieg der Tangente und wird als Henry'sche Konstante bezeichnet. Der Zusammenhang mit dem Aktivitätskoeffizienten ist durch Gleichung (10) gegeben:

$$k = \lim_{N \rightarrow 0} \gamma. \quad (10)$$

In einer Arbeit von *J. M. Dealy* und *R. D. Pehlke* [5] wurde eine große Zahl von Aktivitätskoeffizienten für binäre Schmelzen bei unendlicher Verdünnung zusammengestellt.

Bei Berechnungen zur destillativen Feinreinigung von Metallen sind einige Besonderheiten zu beachten. Als Ausgangsmaterial werden meist handelsübliche technisch-reine

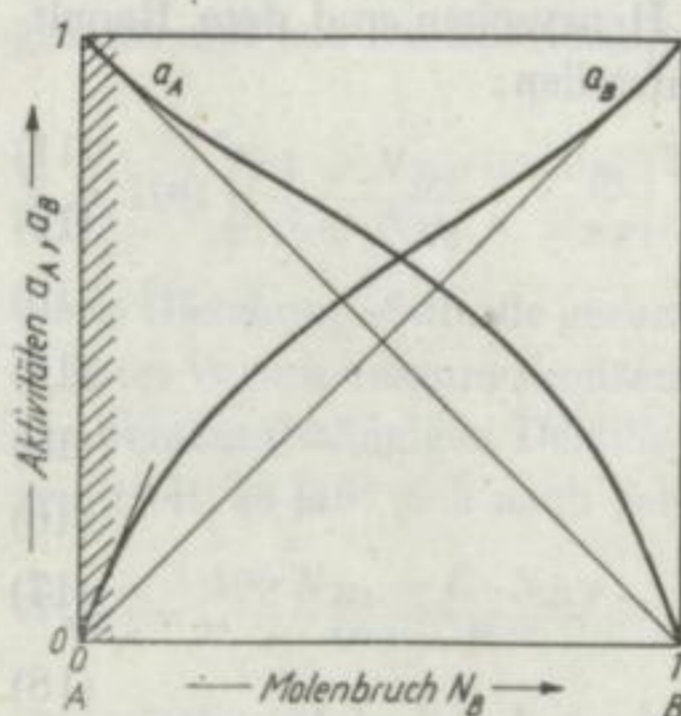


Bild 4. Aktivitätskurven binärer Gemische

Metallsorten von etwa 99,9% oder solche höherer Reinheit eingesetzt, um daraus die Qualitäten $\geq 99,999\%$ herzustellen. Die Konzentrationen der Fremdelemente sind

bereits relativ niedrig und liegen damit in einem Bereich, in dem für das Grundmetall die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes und für die Verunreinigungen die des Henry'schen Gesetzes angenommen werden kann. Die Möglichkeit dieser Festlegung ist in Bild 4 veranschaulicht. Unter Verwendung dieser Gesetze ergeben sich für den mathematischen Ansatz sowie bei der Ableitung und bezüglich des Umfangs der Formeln gewisse Vereinfachungen. Unter Zugrundelegung des Prinzips der Parallelströme wird versucht, die Verteilung eines Fremdelementes auf die Dampf- und Flüssigkeitsphase für die Bedingungen der offenen Verdampfung, der partiellen Kondensation und der Rektifikation in einer Säule abzuleiten. Es werden dazu folgende Symbole verwendet:

Grundmetall	A	[mol]
Fremdelement	B	[mol]
Dampf	D	[mol, Atom-%]
Flüssigkeit	F	[mol, Atom-%]
Molenbruch	N	[—]
mittlerer Molenbruch	\bar{N}	[—]
Henry'sche Konstante	k	[—]
Partialdruck	p	[Torr]
mittlere Atomzahl eines Dampfteilchens	z	[—]

Der Anfangsgehalt wird mit dem Index $_1$, der Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente mit dem Index $_0$ bezeichnet.

Offene Verdampfung und partielle Kondensation

Offene Verdampfung

Die offene Verdampfung ist dadurch charakterisiert, daß die entstehende Gasphase sofort von der Oberfläche der Schmelze entfernt wird. Deshalb befindet sich nur jeweils die augenblicklich gebildete und infinitesimal kleine Dampfmenge mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Ferner wird dabei eine isotherm verlaufende Verdampfung angenommen.

Für die Bedingung der offenen Verdampfung lassen sich eine Reihe von Ansatzgleichungen, bestehend aus Stoffbilanzgleichungen, dem Henry'schen und dem Raoult'schen Gesetz und der Summation der Molenbrüche, aufstellen:

$$F + D = 100 \quad (11)$$

$$100 N_{B1} = B \quad (12)$$

$$p_B = p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF} \quad (13)$$

$$p_A = p_{0A} \cdot N_{AF} \quad (14)$$

$$N_{AD} + N_{BD} = 1 \quad (15)$$

$$N_{AF} + N_{BF} = 1 \quad (16)$$

$$F \cdot N_{BF} + D \cdot N_{BD} = B \quad (17)$$

$$N_{BD} = \frac{z_B \cdot p_B}{z_A \cdot p_A + z_B \cdot p_B} \quad (18)$$

$$D \cdot \bar{N}_{BD} = \int_0^D N_{BD} \cdot dD \quad (19)$$

Durch Kombination dieser Beziehungen erhält man:

$$100 \cdot N_{B1} = (100 - D) N_{BF} + \int_0^D \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF}}{z_A \cdot p_{0A} (1 - N_{BF}) + z_B \cdot p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF}} dD. \quad (20)$$

Die Lösung der Differentialgleichung geschieht wie folgt:

$$0 = 100 \frac{dN_{BF}}{dD} - \frac{d(D \cdot N_{BF})}{dD} + \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF}}{N_{BF} (z_B \cdot p_{0B} \cdot k - z_A \cdot p_{0A}) + z_A \cdot p_{0A}}. \quad (21)$$

$$0 = 100 \frac{dN_{BF}}{dD} - N_{BF} - \frac{dN_{BF}}{dD} \cdot D + \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF}}{N_{BF} (z_B \cdot p_{0B} \cdot k - z_A \cdot p_{0A}) + z_A \cdot p_{0A}}. \quad (22)$$

$$0 = \frac{dN_{BF}}{dD} (100 - D) + \frac{N_{BF} (1 - N_{BF}) (z_B \cdot p_{0B} \cdot k - z_A \cdot p_{0A})}{N_{BF} (z_B \cdot p_{0B} \cdot k - z_A \cdot p_{0A}) + z_A \cdot p_{0A}}. \quad (23)$$

$$\int_0^D \frac{dD}{(100 - D)} = - \int_{N_{B1}}^{N_{BF}} \frac{1}{1 - N_{BF}} dN_{BF} - \frac{z_A \cdot p_{0A}}{z_B \cdot p_{0B} \cdot k - z_A \cdot p_{0A}} \int_{N_{B1}}^{N_{BF}} \frac{1}{N_{BF} (1 - N_{BF})} \cdot dN_{BF}. \quad (24)$$

$$- \ln \frac{100 - D}{100} = \ln \frac{1 - N_{BF}}{1 - N_{B1}} + \frac{z_A \cdot p_{0A}}{z_A \cdot p_{0A} - z_B \cdot p_{0B} \cdot k} \cdot \ln \frac{N_{BF} (1 - N_{B1})}{N_{B1} (1 - N_{BF})}. \quad (25)$$

Durch Umformung ergibt sich daraus:

$$F = 100 \frac{1 - N_{B1}}{1 - N_{BF}} \left[\frac{N_{B1} (1 - N_{BF})}{N_{BF} (1 - N_{B1})} \right]^{\frac{1}{1 - \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k}{z_A \cdot p_{0A}}}}. \quad (26)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird der für eine bestimmte Temperatur konstante Ausdruck

$$\frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k}{z_A \cdot p_{0A}} = C \quad (27)$$

gesetzt und mit Destillationsquotient bezeichnet.

$$F = 100 \left[\left(\frac{1 - N_{BF}}{1 - N_{B1}} \right)^C \frac{N_{B1}}{N_{BF}} \right]^{\frac{1}{1 - C}}. \quad (28)$$

Diese Gleichung stellt die gesuchte Abhängigkeit zwischen der Menge der Restschmelze F , ihrer Verunreinigungskonzentration N_{BF} , der Ausgangskonzentration N_{B1} und dem temperaturabhängigen Destillationsquotienten C dar. Hat man die Werte F und N_{BF} ermittelt, so läßt sich nach der Beziehung

$$\bar{N}_{BD} = \frac{100 N_{B1} - F \cdot N_{BF}}{100 - F} \quad (29)$$

der mittlere Molenbruch des Fremdelements in der Dampfphase errechnen. Die Gleichungen (28) und (29) sowie die folgenden Ableitungen gelten sowohl für die Abtrennung der leichter als auch schwerer flüchtigen Verunreinigungen. Für die Bedingungen

$p_{0A} \approx 0$ und $p_{0B} \approx 0$ ergeben sich aus der Beziehung (28) naturgemäß die einfachen Bilanzgleichungen für das Grundmetall bzw. das Fremdelement. Bereits in einer früheren Arbeit [6], in der auch die Formeln für die Berechnung der geschlossenen Verdampfung enthalten sind, wurden die abgeleiteten Beziehungen auf die destillative Abtrennung des Silbers von Wismut angewandt. Unter Verwendung der dort angegebenen Werte wurde der Silbergehalt des Destillates im System Bi-Ag für die Bedingungen der offenen Verdampfung und eine Temperatur von 900°C bei unterschiedlichen Silberausgangsgelalten errechnet. Sie sind in Bild 5 graphisch dargestellt. Es kann daraus abgelesen werden, wieviel Prozent des vorgelaufenen Metalls abdestilliert werden können, ohne daß ein bestimmter Verunreinigungsgehalt im Destillat überschritten wird. Bei eigenen experimentellen Untersuchungen wurden von Wismut, das etwa 25 g/t Ag enthielt, bis zu 99% der vorgelaufenen Menge abdestilliert. In allen Fällen lag der Silbergehalt im Destillat unterhalb der Nachweisgrenze von $0,3\text{ g/t}$. Dieses Ergebnis stimmt mit den errechneten und in Bild 5 dargestellten Werten überein.

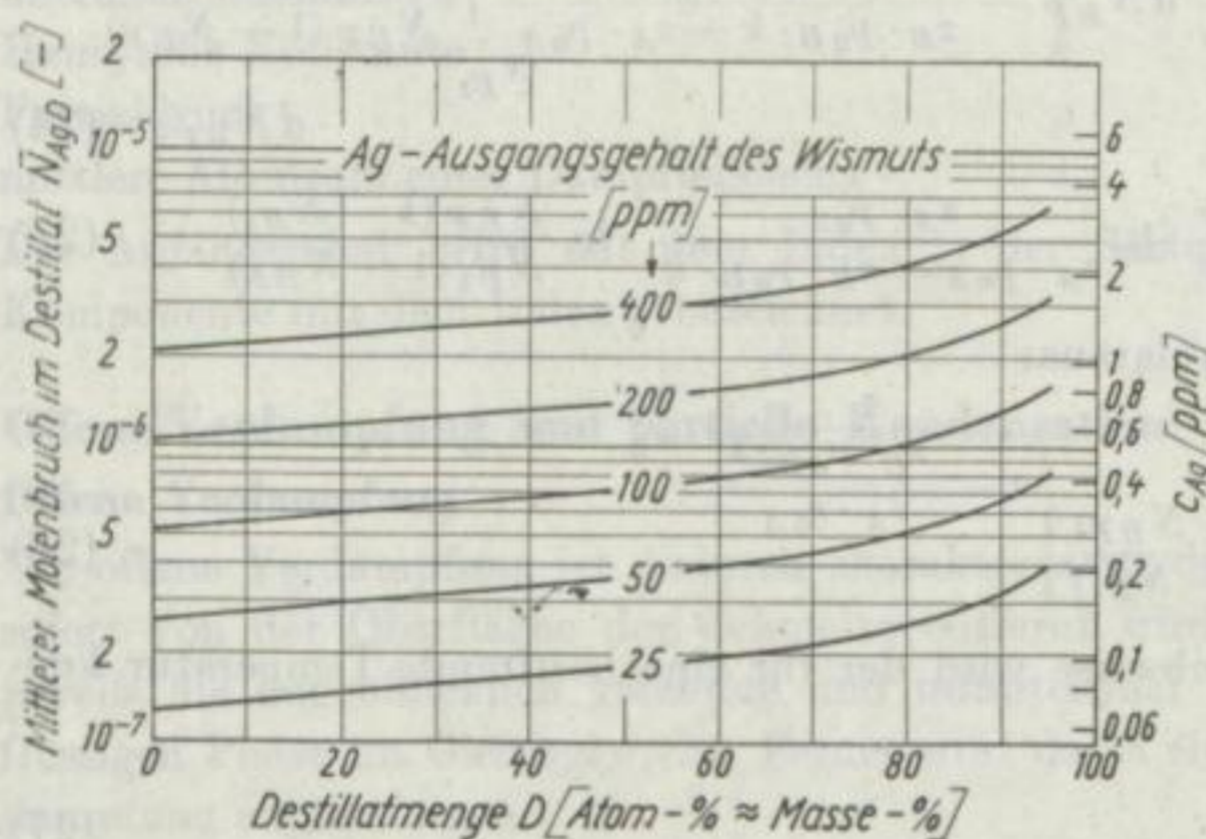


Bild 5. Ag-Gehalt des Destillates im System Bi-Ag für die Bedingungen der offenen Verdampfung und $t = 900^\circ\text{C}$

Als Beispiel für die Abtrennung einer leichtflüchtigen Verunreinigung soll das Ausdampfen von Wismut aus Zinn dienen. Dieser Prozeß wurde von *L. Müller* [7] untersucht. Dabei ist von Vorteil, daß bei den interessierenden Temperaturen von über 1000°C das System Zinn-Wismut praktisch ideales Verhalten zeigt. Die abgeleiteten Beziehungen sind deshalb nicht nur für niedrige Wismutgehalte, sondern auch für den gesamten Konzentrationsbereich anwendbar. Die Berechnungen wurden für eine Zinn-Wismut-Legierung mit $6,5\%$ Bi und eine Destillationstemperatur von 1200°C sowohl für die offene als auch für die geschlossene Verdampfung durchgeführt. Zunächst ist der Destillationsquotient C zu ermitteln.

$$\begin{aligned}
 t = 1200^\circ\text{C}: & \quad p_{0\text{Sn}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Torr} \\
 & \quad p_{0\text{Bi}} = 0,9 \quad \quad \quad \text{,,} \\
 & \quad z_{\text{Bi}} = 1,9 \quad \quad \quad \text{,,}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{\text{Sn}} &= 1 && \text{Torr} \\ k_{\text{Bi}} &= 1 && \text{,,} \end{aligned}$$

$$C = \frac{z_{\text{Bi}} \cdot p_{0\text{Bi}} \cdot k_{\text{Bi}}}{z_{\text{Sn}} \cdot p_{0\text{Sn}}} \quad (27a)$$

$$C = 15530.$$

Einem Wismutgehalt von 6,5 Masse-% entspricht ein Molenbruch $N_{\text{BiI}} = 0,038$. Die Beziehungen für die offene und die geschlossene Verdampfung lauten dann:

Offene Verdampfung:

$$F = 100 \left[\left(\frac{0,962}{1 - N_{\text{BiF}}} \right)^{15530} \cdot \frac{N_{\text{BiF}}}{0,038} \right]^{0,00006439} \quad (30)$$

Geschlossene Verdampfung:

$$F = \frac{100 \left[1 - 0,038 \left(1 + \frac{1 - N_{\text{BiF}}}{15530 \cdot N_{\text{BiF}}} \right) \right]}{1 - N_{\text{BiF}} \left(1 + \frac{1 - N_{\text{BiF}}}{15530 \cdot N_{\text{BiF}}} \right)} \quad (31)$$

Tabelle 1 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Berechnung.

Tabelle 1. Molenbruch des Wismuts im Zinn in Abhängigkeit vom Destillationsgrad

($N_{\text{BiI}} = 0,038 \hat{=} 6,5$ Masse-%, $t = 1200$ °C)

N_{BiF} [—]	[Masse-%]	D [Atom-%]	
		offene Verdampfung	geschlossene Verdampfung
$3 \cdot 10^{-2}$	5,2	0,83	0,83
10^{-2}	1,7	2,84	2,85
10^{-3}	0,17	3,73	3,94
10^{-4}	0,017	3,83	6,23
10^{-5}	0,0017	3,85	28,26
10^{-6}	0,00017	3,86	[248,50]

Die Werte wurden in Bild 6 im doppeltlogarithmischen Maßstab graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Kurven der offenen und der geschlossenen Verdampfung bei niedrigen Destillationsgraden zunächst zusammenfallen, dann in der Nähe des Wismutgehaltes des Ausgangsmaterials nach unten abbiegen und sich dabei trennen. Während die Kurve der offenen Verdampfung steil abfällt, zeigt die der geschlossenen Verdampfung eine wesentlich geringere Neigung. Die Darstellung macht deutlich, daß bei weitgehender Einhaltung der Bedingungen der offenen Verdampfung und der Homogenität der Schmelze eine starke Verringerung des Wismutgehaltes möglich sein muß. Voraussetzung ist, daß der notwendige Destillationsgrad erreicht, d. h., ein bestimmter Teil des Grundmetalls mit verdampft wird. Es erscheint notwendig, darauf hinzuweisen, daß allgemein der Raffinationseffekt eines Ausdampfprozesses im wesentlichen durch die Temperatur und die abdestillierte Metallmenge bestimmt wird.

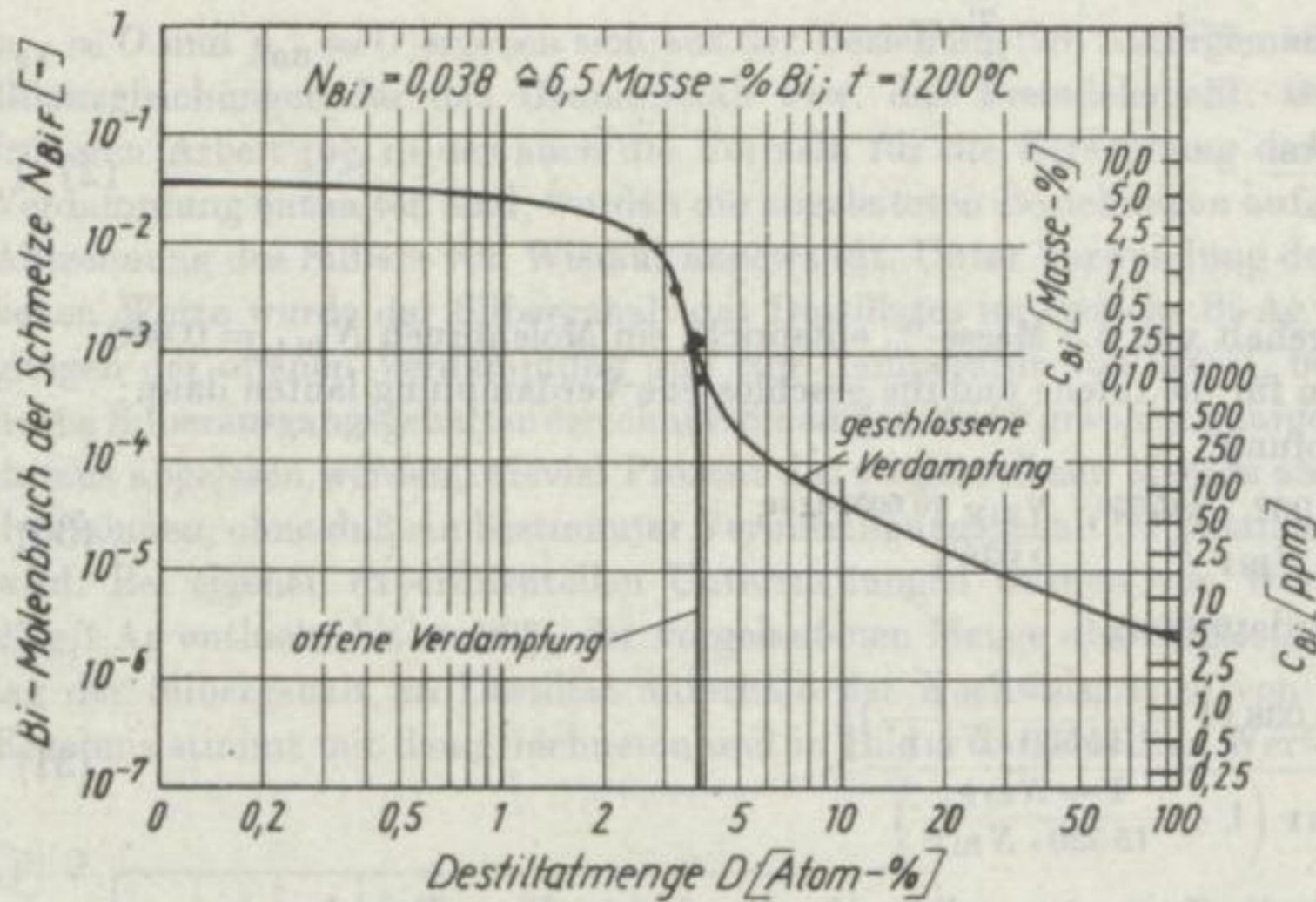


Bild 6. Bi-Gehalt in der Schmelze beim Ausdampfen von Wismut aus Zinn ($N_{Bi1} = 0,038 \triangleq 6,5$ Masse-% Bi, $t = 1200$ °C)

Von besonderem Interesse war die Überprüfung der Berechnungen anhand experimenteller Ergebnisse. In Tabelle 2 sind Versuchswerte zum Ausdampfen von Wismut aus Zinn, die der bereits erwähnten Arbeit von *L. Müller* [7] entnommen sind, zusammengestellt.

Tabelle 2. Versuchsergebnisse zum Ausdampfen von Wismut aus Zinn von *L. Müller* [7] Einsatzmenge 500 g, Bi-Gehalt 6,5%, Druck 0,03 bis 0,05 Torr

Vers.-Nr.	Temperatur [°C]	Destillatmenge		Bi-Gehalt im Rückstand	
		[Masse-%]	[Atom-%]	[Masse-%]	[Atom-%]
16	1150	6,24	3,66	0,20	0,0012
17	1150	6,30	3,76	0,25	0,0014
18	1200	4,32	2,54	1,98	0,0113
19	1200	5,52	3,25	0,83	0,0048
20	1200	6,24	3,78	0,23	0,0013
21	1200	6,36	3,90	0,11	0,0006
22	1200	6,34	3,87	0,22	0,0013

Trägt man diese Werte in Bild 6 ein, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu den berechneten Kurven.

Partielle Kondensation

Im folgenden sollen Gleichungen für die Berechnung der partiellen Kondensation von Dämpfen binärer Systeme abgeleitet werden. Dazu wird angenommen, daß ein binäres Dampfgemisch, das eine Komponente in sehr geringer Konzentration enthält, prak-

tisch isotherm kondensiert. Die entstehenden infinitesimal kleinen Flüssigkeitsmengen werden sofort von der Gasphase getrennt, so daß ein weiterer Stoffaustausch nicht möglich ist. Für diese Bedingungen lassen sich folgende Ansatzgleichungen formulieren. Die Ausgangsdampfmenge wird mit dem Index $_1$ gekennzeichnet.

$$D_1 \cdot N_{B1} = D \cdot N_{BD} + \int_0^{D_1 - D} N_{BF} \cdot dF. \quad (32)$$

$$F = D_1 - D. \quad (33)$$

$$dF = -dD. \quad (34)$$

$$p_B = p_{0B} \cdot k \cdot N_{BF}. \quad (35)$$

$$p_A = p_{0A} \cdot N_{AF}. \quad (36)$$

$$N_{AF} + N_{BF} = 1. \quad (37)$$

$$N_{BD} = \frac{z_B \cdot p_B}{z_A \cdot p_A + z_B \cdot p_B}. \quad (38)$$

Durch Kombination dieser Gleichungen erhält man die Beziehung:

$$D_1 \cdot N_{B1} = (D_1 - F) N_{BD} + \int_0^F \frac{N_{BD}}{N_{BD} + C(1 - N_{BD})} dF. \quad (39)$$

Die Differentialgleichung läßt sich wie folgt lösen:

$$0 = -N_{BD} + \frac{dN_{BD}}{dF} (D_1 - F) + \frac{N_{BD}}{N_{BD} + C(1 - N_{BD})}. \quad (40)$$

$$\int_0^F \frac{dF}{D_1 - F} = \int_{N_{B1}}^{N_{BD}} \frac{1}{N_{BD} - 1} \cdot dN_{BD} + \int_{N_{B1}}^{N_{BD}} \frac{C}{(1 - C)(N_{BD} - 1)N_{BD}} dN_{BD}. \quad (41)$$

$$\ln \frac{D_1}{D_1 - F} = \ln \frac{N_{BD} - 1}{N_{B1} - 1} + \frac{C}{1 - C} \ln \frac{(N_{BD} - 1)N_{B1}}{(N_{B1} - 1)N_{BD}}. \quad (42)$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$D = \frac{D_1}{\left[\frac{1 - N_{BD}}{1 - N_{B1}} \left(\frac{N_{B1}}{N_{BD}} \right)^C \right]^{\frac{1}{1 - C}}}. \quad (43)$$

Aus Gleichung (43) kann die Restdampfmenge D in Abhängigkeit vom Fremdelementgehalt N_{BD} , der Ausgangsdampfmenge D_1 , dem Ausgangsgehalt der Verunreinigung N_{B1} und dem Destillationsquotienten C berechnet werden. Die Kondensatmenge F und der momentane Verunreinigungsgehalt in dieser Schmelze sind nach folgenden

Beziehungen zu ermitteln:

$$F = D_1 - D. \quad (44)$$

$$N_{BF} = \frac{1}{1 + C \left(\frac{1}{N_{BD}} - 1 \right)}. \quad (45)$$

$$N_{BF} = \frac{D_1 \cdot N_{B1} - D \cdot N_{BD}}{F}. \quad (46)$$

Die Anwendung dieser Gleichungen soll am Beispiel der partiellen Kondensation von Wismutdampf, der wenig mit Silber verunreinigt ist, verdeutlicht werden. Die Ausgangsdampfmenge D_1 wird gleich 100 gesetzt, so daß man D in Atom-% erhält. Der Molenbruch des Silbers in Dampf soll $N_{Ag1} = 10^{-5}$ bzw. der Ag-Gehalt 5,2 ppm betragen. Für die partielle Kondensation bei 700, 900 und 1100 °C erhält man die in Tabelle 3 angegebenen und in Bild 7 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 3. Partielle Kondensation von silberhaltigem Wismutdampf ($N_{Ag1} = 10^{-5} \hat{=} 5,2$ ppm)

t [°C]	700	900	1100
C [—]	$6,23 \cdot 10^{-4}$	$26,77 \cdot 10^{-4}$	$96,09 \cdot 10^{-4}$
	D [Atom-% \approx Masse-%]		
$N_{AgD} = 10^{-6} \hat{=} 0,52$ ppm	99,86	99,38	97,79
$10^{-7} \hat{=} 0,052$ ppm	99,71	98,78	95,63
$10^{-8} \hat{=} 0,0052$ ppm	99,57	98,16	93,52
$10^{-9} \hat{=} 0,00052$ ppm	99,43	97,56	91,46

Die Darstellung im einfachlogarithmischen Maßstab führt zu Geraden, die von $D = 100$ und N_{Ag1} ausgehen und je nach der Kondensationstemperatur eine unterschiedliche Neigung besitzen. Im System Silber-Wismut ist die zur Erreichung eines bestimmten Silbergehaltes im Dampf notwendige Kondensatmenge um so kleiner, je niedriger die Temperatur ist. Variiert man bei konstanter Temperatur den Ausgangsgehalt an Silber im Dampf, so erhält man entsprechend Tabelle 4 und Bild 8 eine Schar paralleler Geraden. Die Bilder lassen erkennen, daß durch Anwendung der partiellen Kondensation ein guter Reinigungseffekt erzielt werden kann.

Tabelle 4. Partielle Kondensation von silberhaltigem Wismutdampf ($t = 900$ °C)

N_{Ag1} [—] [ppm]	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-1}
	52	5,2	0,52	0,052
	D [Atom-%]			
$N_{AgD} = 10^{-5} \hat{=} 5,2$ ppm	99,38			
$10^{-6} \hat{=} 0,52$ ppm	99,78	99,38		
$10^{-1} \hat{=} 0,052$ ppm	98,16	98,78	99,38	
$10^{-1} \hat{=} 0,0052$ ppm	97,56	98,16	98,78	99,38
$10^{-1} \hat{=} 0,00052$ ppm	96,96	97,56	98,16	98,78

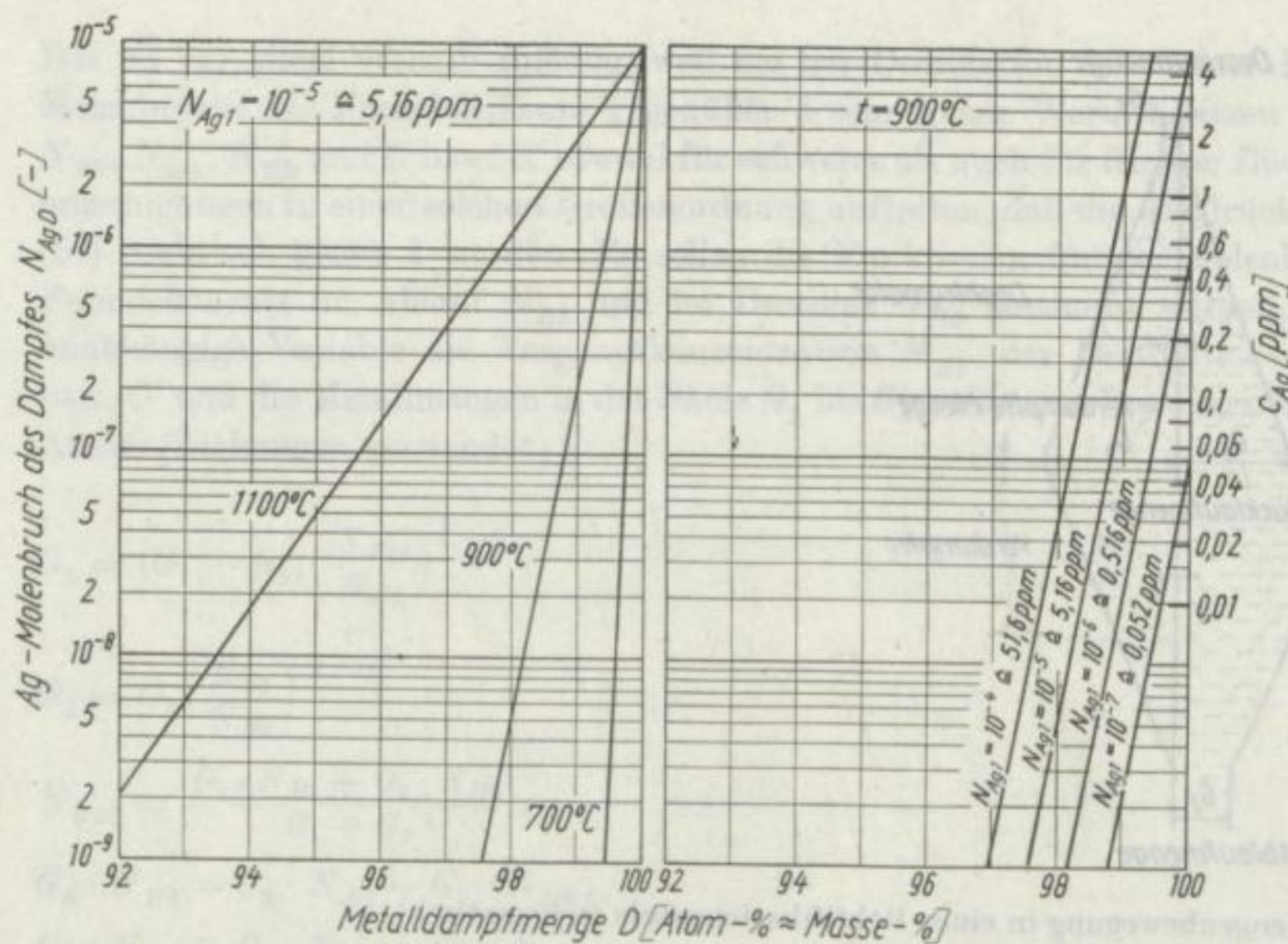


Bild 7. Partielle Kondensation von silberhaltigem Wismutdampf ($N_{Ag1} = 10^{-5} \hat{=} 5,2 \text{ ppm}$)

Bild 8. Partielle Kondensation von silberhaltigem Wismutdampf ($t = 900^\circ\text{C}$)

Metalldestillation in einer Säule

Eine Metalldestillationskolonne besteht aus einer großen Zahl von übereinander angeordneten Rektifiziertellern. Der untere Teil, der Verdampfer, wird von außen beheizt. Im oberen Teil, dem Dephlegmator, erfolgt die Teilkondensation der Dämpfe. Die Kondensationswärme wird nach außen abgeleitet. In Bild 9 ist die Mengenbewegung innerhalb einer Rektifikationskolonne schematisch dargestellt.

Das Rohmetall, bezeichnet als Einlaufmenge G_1 , fließt am oberen Ende des Verdampfers kontinuierlich in die Säule. Die Schmelze strömt in Form einer Zickzackbewegung über die einzelnen Teller, wobei die partielle Verflüchtigung erfolgt. Die am unteren Teil der Säule ausfließende Metallmenge, die den größten Teil der schwerflüchtigen Verunreinigungen enthält, wird als Ablaufmenge G_3 bezeichnet. Die gebildeten Dämpfe steigen im Gegenstrom zur Schmelze nach oben. Das den Verdampfer verlassende flüchtige Metallgemisch wird verdampfte Menge G_4 genannt. Beim Durchströmen des Dephlegmators kondensiert ein Teil der Dämpfe, es tritt eine weitere Reinigung von den schwerflüchtigen Fremdelementen ein. Der nichtkondensierte Dampf, identisch mit der Destillatmenge G_5 , tritt am oberen Ende der Säule aus. Die durch Teilkondensation entstandene Schmelze nimmt im Dephlegmator nach unten zu. Am Eintritt in den Verdampfer hat sie ihren größten Betrag, bezeichnet als Rücklaufmenge G_2 , erreicht und vereinigt sich mit dem zufließenden Rohmetall. Für die Berechnung soll entsprechend dem *Prinzip der Parallelströme* angenommen werden, daß Verdampfung

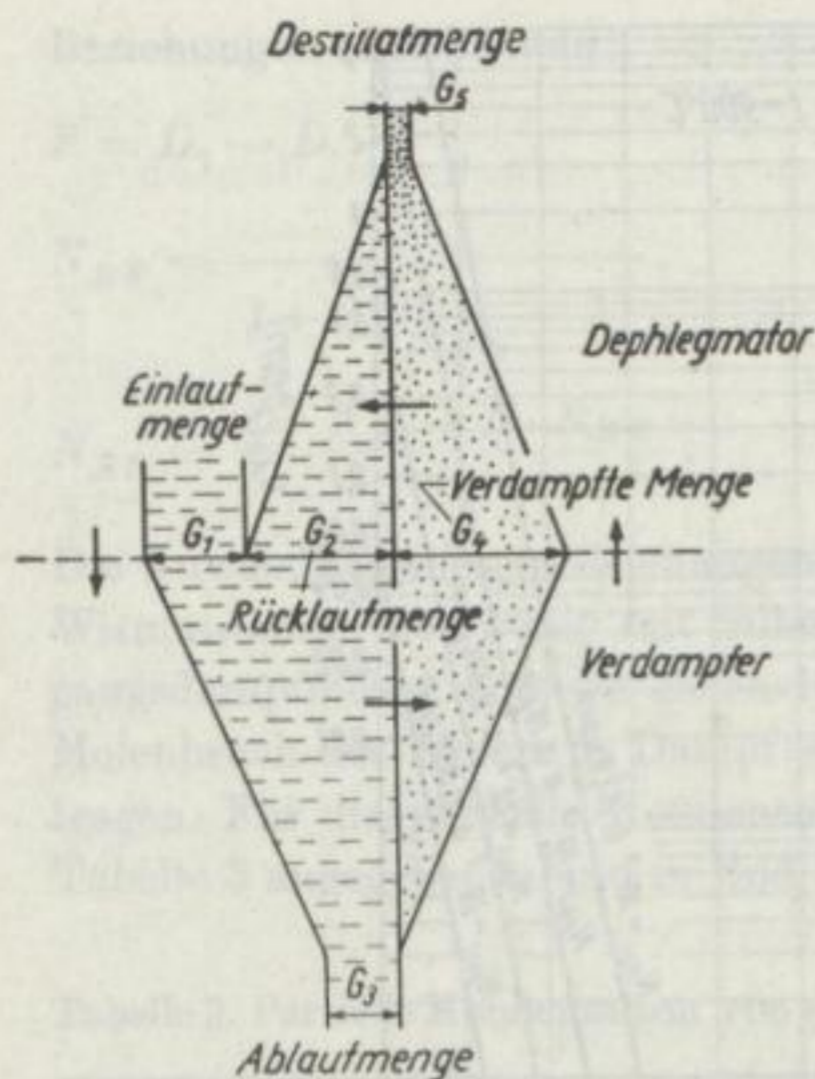


Bild 9. Mengenbewegung in einer Rektifikationssäule (schematisch)

und Kondensation unabhängig voneinander erfolgen. Es wird für Verdampfer und Dephlegmator je eine mittlere Destillationstemperatur angenommen, die über die Sättigungsdrücke der reinen Elemente nach Beziehung (27)

$$C = \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k}{z_A \cdot p_{0A}}$$

in die Größe C (Verdampfer) bzw. C' (Dephlegmator) eingeht. Setzt man in die Formel für die offene Verdampfung (26) die für die Säule festgelegten Symbole ein, so erhält man für den Verdampfer:

$$G_3 = (G_1 + G_2) \left[\left(\frac{1 - N_{B3}}{1 - N_{B12}} \right)^C \frac{N_{B12}}{N_{B3}} \right]^{\frac{1}{1-C}} \quad (47)$$

Dabei mußte statt 100 mol Ausgangsschmelze der Ausdruck $(G_1 + G_2)$ eingesetzt werden.

Für die partielle Kondensation erhält man aus Beziehung (43) die Gleichung

$$G_5 = \frac{G_4}{\left[\frac{1 - N_{B5}}{1 - N_{B4}} \left(\frac{N_{B4}}{N_{B5}} \right)^{C'} \right]^{\frac{1}{1-C'}}} \quad (48)$$

Für die weiteren Berechnungen werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

$$\left(\frac{1 - N_{B3}}{1 - N_{B12}} \right)^{\frac{C}{1-C}} \approx 1. \quad (49)$$

$$\left(\frac{1 - N_{B5}}{1 - N_{B4}} \right)^{\frac{1}{1-C'}} \approx 1. \quad (50)$$

Das ist vor allem deshalb zulässig, weil bei der Destillation sehr reiner Metalle die Molenbrüche des Fremdelements gegenüber 1 sehr kleine Werte besitzen und N_{B12} , N_{B3} , N_{B4} , N_{B5} und C bzw. C' sowohl für schwerer als auch für leichter flüchtige Verunreinigungen in einer solchen Größenordnung auftreten, daß die Ausdrücke (49) und (50) praktisch gleich 1 werden. Es sollen die Funktionen für die Molenbrüche des Fremdelements im Ablauf N_{B3} und im Destillat N_{B5} bestimmt werden, wobei als unabhängige Variable die Ausgangskonzentration N_{B1} , der Destillationsquotient C bzw. C' und die Metallmengen in der Säule G_1 bis G_5 auftreten. Dazu werden folgende Ansatzgleichungen verwendet:

$$G_3 = (G_1 + G_2) \left(\frac{N_{B12}}{N_{B3}} \right)^{\frac{1}{1-C}} \quad (51)$$

$$G_5 = G_4 \left(\frac{N_{B5}}{N_{B4}} \right)^{\frac{C'}{1-C'}} \quad (52)$$

$$N_{B12} = \frac{G_1 \cdot N_{B1} + G_2 \cdot N_{B2}}{G_1 + G_2} \quad (53)$$

$$G_4 \cdot N_{B4} = G_2 \cdot N_{B2} + G_5 \cdot N_{B5} \quad (54)$$

$$G_1 \cdot N_{B1} = G_3 \cdot N_{B3} + G_5 \cdot N_{B5} \quad (55)$$

Die Beziehungen (51) und (52) sind die vereinfachten Gleichungen der offenen Verdampfung und der partiellen Kondensation. Beziehung (53) gibt den mittleren Molenbruch des insgesamt in den Verdampfer eintretenden flüssigen Metalls wieder, und die Funktionen (54) und (55) stellen Bilanzgleichungen für die Verunreinigung dar. Zur weiteren Berechnung werden diese Beziehungen wie folgt verändert und kombiniert: (52):

$$N_{B5} = N_{B4} \left(\frac{G_5}{G_4} \right)^{\frac{1-C'}{C'}} \quad (56)$$

(56, 54):

$$N_{B5} = \frac{G_2 \cdot N_{B2} + G_5 \cdot N_{B5}}{G_4} \cdot \left(\frac{G_5}{G_4} \right)^{\frac{1-C'}{C'}} \quad (57)$$

$$G_2 \cdot N_{B2} = G_4 \cdot N_{B5} \left(\frac{G_4}{G_5} \right)^{\frac{1-C'}{C'}} - G_5 \cdot N_{B5} \quad (58)$$

(51):

$$\left(\frac{G_3}{G_1 + G_2} \right)^{1-C} = \frac{N_{B12}}{N_{B3}} \quad (59)$$

(59, 53):

$$\left(\frac{G_3}{G_1 + G_2} \right)^{1-C} = \frac{G_1 \cdot N_{B1} + G_2 \cdot N_{B2}}{N_{B3} (G_1 + G_2)} \quad (60)$$

(60, 58):

$$\left(\frac{G_3}{G_1 + G_2}\right)^{1-C} = \frac{G_1 \cdot N_{B1} + G_4 \cdot N_{B5} \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1-C'}{C'}} - G_5 \cdot N_{B3}}{N_{B3} (G_1 + G_2)} \quad (61)$$

$$N_{B3} (G_1 + G_2)^C \cdot G_3^{(1-C)} = N_{B5} \cdot G_5 \left[\left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}} - 1 \right] + G_1 \cdot N_{B1} \quad (62)$$

(55):

$$N_{B5} = \frac{G_1 \cdot N_{B1} - G_3 \cdot N_{B3}}{G_5} \quad (63)$$

(62, 63):

$$N_{B3} (G_1 + G_2)^C \cdot G_3^{(1-C)} = (G_1 \cdot N_{B1} - G_3 \cdot N_{B3}) \left[\left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}} - 1 \right] + G_1 \cdot N_{B1} \quad (64)$$

$$N_{B3} = \frac{\frac{G_1 \cdot N_{B1}}{G_3} \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}}}{\left(\frac{G_1 + G_2}{G_3}\right)^C + \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}} - 1} \quad (65)$$

Gleichung (65) stellt die gesuchte Funktion für den Molenbruch des Fremdelements im ablaufenden Metall dar. Durch Einsetzen der umgeformten Gleichung (63) erhält man außerdem die Beziehung für den Molenbruch des Fremdelements im Destillat:

$$N_{B5} = \frac{G_1 \cdot N_{B1}}{G_5} \left[1 - \frac{\left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}}}{\left(\frac{G_1 + G_2}{G_3}\right) + \frac{G_4}{G_5} \frac{1}{C'} - 1} \right] \quad (66)$$

Für vereinfachte Betrachtungen genügt es, nur mit einer Temperatur, der mittleren Säulentemperatur zu rechnen. Dann kann $C = C'$ gesetzt werden.

Diskussion und Anwendung der abgeleiteten Formeln

Mit Hilfe der abgeleiteten Beziehungen läßt sich für die Verhältnisse der Reinmetalldestillation relativ einfach der Molenbruch eines beliebigen Fremdelements im Destillat und im ablaufenden Metall berechnen. Im Vergleich zu den von *A. Krupkowski* und Mitarbeitern [3] angegebenen Formeln sind diese Gleichungen einfacher aufgebaut. Sie enthalten anstelle des Destillations- bzw. Kondensationskoeffizienten die entsprechend Beziehung (27) aus den Sättigungsdrücken, den mittleren Atomzahlen eines Dampfteilchens und der Henryschen Konstante gebildete Größe C , die als Destillationsquotient bezeichnet wird.

Für die Anwendung der Formeln müssen zunächst die Metallmengen bekannt sein. Während die Einlaufmenge G_1 , die Ablaufmenge G_3 und die Destillatmenge G_5 un-

mittelbar gemessen werden, ermittelt man die Rücklaufmenge G_2 und die verdampfte Menge G_4 bei technischen Anlagen durch Aufstellung der Wärmebilanz. Für die Bestimmung des Destillationsquotienten ist von Vorteil, daß die Sättigungsdrücke der reinen Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur relativ genau bekannt sind. Die Größen z_A und z_B , die mittleren Atómmzahlen eines Dampfteilchens, sind für die meisten Metalle gleich 1 und lediglich bei einigen Übergangselementen zu berücksichtigen. Die Genauigkeit, die an die Henrysche Konstante zu stellen ist, hängt vom Dampfdruckverhältnis zwischen Grundmetall und Verunreinigung ab. Bei größeren Unterschieden wird eine angenäherte graphische Ermittlung aus der Aktivitätskurve ausreichen. Ferner besteht die Möglichkeit, die Konstante C aus Werten der Gleichgewichtskurve für sehr niedrige Verunreinigungsgehalte zu ermitteln. Den mathematischen Zusammenhang gibt folgende Ableitung wieder:

$$N_{BD} = \frac{z_B \cdot p_B}{z_A \cdot p_A + z_B \cdot p_B} \quad (67)$$

$$N_{BD} = \frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k_B \cdot N_{BF}}{z_A \cdot p_{0A} (1 - N_{BF}) + z_B \cdot p_{0B} \cdot k_B \cdot N_{BF}} \quad (68)$$

$$N_{BD} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{z_B \cdot p_{0B} \cdot k_B \cdot N_{BF}}{z_A \cdot p_{0A} \cdot (1 - N_{BF})}} + 1}} \quad (69)$$

$$N_{BD} = \frac{1}{\frac{1}{C \frac{N_{BF}}{(1 - N_{BF})}} + 1}} \quad (70)$$

$$C = \frac{(1 - N_{BF}) \cdot N_{BD}}{(1 - N_{BD}) \cdot N_{BF}} \quad (71)$$

Für kleine Gehalte N_{BF} und N_{BD} kann

$$\frac{1 - N_{BF}}{1 - N_{BD}} \approx 1 \quad (72)$$

gesetzt werden, und es zeigt sich, daß die Konstante C mit dem von *A. Krupkowski* eingeführten Destillationskoeffizienten D zahlenmäßig praktisch identisch ist.

Bei der Berechnung einer Rektifikationssäule interessiert nicht nur die Ermittlung des Raffinationseffektes für einen bestimmten vorhandenen Betriebszustand, sondern auch insbesondere die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der einzelnen Betriebsgrößen die Leistung und den Reinigungseffekt der Säule zu verbessern. Wie auch aus den abgeleiteten Beziehungen hervorgeht, üben neben der Art der Elemente, der Höhe der Temperatur und der Ausgangskonzentration vor allem die Größen der einzelnen Metallmengen in der Säule einen wesentlichen Einfluß auf den Raffinationsverlauf aus. Auch diese Abhängigkeiten sind relativ einfach zu berechnen. Man kann dabei von Gleichung (65) ausgehen. Es gelten die Mengenbilanzgleichungen

$$G_1 = G_3 + G_5, \quad (73)$$

$$G_4 = G_2 + G_5. \quad (74)$$

Durch Kombination erhält man:

$$N_{B3} = \frac{\frac{G_1 \cdot N_{B1}}{(G_1 - G_5)} \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}}}{\left(1 + \frac{G_4}{G_1 - G_5}\right)^C + \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}} - 1} \quad (75)$$

Nimmt man G_1 , N_{B1} , C und C' als konstant an, so zeigt sich, daß der Raffinationseffekt nur von zwei voneinander unabhängigen Metallmengen, z. B. der verdampften Menge G_4 und der Destillatmenge G_5 , abhängt, während die anderen beiden Größen nach den Beziehungen (73) und (74) daraus zu ermitteln sind. Setzt man $G_1 = 100$, so geben G_4 und G_5 die verdampfte Metallmenge und die Destillatmenge in Atomprozent von der Einlaufmenge G_1 an:

$$N_{B3} = \frac{N_{B1} \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}}}{\left(1 - \frac{G_5}{100}\right) \left[\left(1 + \frac{G_4}{100 - G_5}\right)^C + \left(\frac{G_4}{G_5}\right)^{\frac{1}{C'}} - 1\right]} \quad (76)$$

Für den Molenbruch des Fremdelementes im Destillat gilt eine analoge Beziehung. Abschließend sollen die entwickelten Formeln auf die von *W. Rudorff* [4] angegebenen Betriebsverhältnisse einer Kadmiumpdestillationsanlage angewendet werden. Dieses Beispiel ist deshalb geeignet, weil der Kadmiungehalt des zulaufenden Metalls mit 0,0179 Atom-% (0,031 Masse-%) relativ niedrig liegt und somit die Bedingung geringer Fremdelementkonzentration erfüllt ist.

Die einzelnen Metallmengen betragen:

$$\begin{aligned} G_1 &= 432,6136 \text{ kmol/Tag} \triangleq 28\,288 \text{ kg/Tag} \\ G_2 &= 202,5492 \quad \text{,,} \quad \triangleq 28\,243 \quad \text{,,} \\ G_3 &= 429,0048 \quad \text{,,} \quad \triangleq 28\,049 \quad \text{,,} \\ G_4 &= 206,1580 \quad \text{,,} \quad \triangleq 13\,479 \quad \text{,,} \\ G_5 &= 3,6088 \quad \text{,,} \quad \triangleq 216 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

Außerdem wird angegeben:

$$D = 12,80 \quad K = 0,0794.$$

Setzt man diese Größen in die Gleichungen (65) und (66) ein, so erhält man folgende Ergebnisse:

	analyt. ermittelt	eigene Berechnung	berechnet nach <i>A. Krupkowski</i>
Cd-Geh. im Rohmetall $N_{Cd1} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right]$	0,000179		
„ „ Ablauf $N_{Cd3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right]$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
„ „ Dest. $N_{Cd5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right]$	0,02095	0,02126	0,02126

Die berechneten Werte stimmen befriedigend mit den analytisch ermittelten Gehalten überein. Sie sind außerdem mit den Zahlen identisch, die unter Verwendung der von *A. Krupkowski* angegebenen Formeln errechnet wurden.

Zusammenfassung

Bei Destillationsberechnungen für binäre Schmelzen mit sehr geringer Konzentration des Fremdelements kann vorausgesetzt werden, daß für die Verunreinigung das Henrysche und für das Grundelement das Raoult'sche Gesetz Gültigkeit besitzt. Für die Bedingungen der offenen Verdampfung wurden Funktionen zur Berechnung des Fremdelementgehaltes im Destillat und im Rückstand abgeleitet. Die für das Ausdampfen von Wismut aus Zinn berechneten Kurven stimmen gut mit experimentellen Daten überein, die in der Literatur angegeben sind. Es wurden Formeln für die partielle isotherme Kondensation aufgestellt und zur Ermittlung des Raffinationseffektes bei silberhaltigem Wismutdampf verwendet. Durch Kombination der Beziehungen für Verdampfung und Dephlegmation entsprechend dem Prinzip der Parallelströme konnten relativ einfache Funktionen zur Berechnung von Destillationssäulen für die Feinreinigung von Metallen gewonnen werden. Der für eine bestimmte Temperatur konstante Destillationsquotient C ist für geringe Fremdelementgehalte mit dem von *A. Krupkowski* eingeführten Destillationskoeffizienten D zahlenmäßig identisch. Die Anwendung der abgeleiteten Beziehungen auf einen in der Literatur beschriebenen Betriebszustand einer Kadmium-Säule der Zinkraffination ergab eine gute Übereinstimmung mit den analytisch ermittelten Werten.

Literatur

- [1] *Tafel, V.*: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Leipzig 1953
- [2] *Enterline, S. M.*, und *J. F. Pierce*: AMAX zinc refiner. *J. Metals* 14 (1962) 9, S. 653–656
- [3] *Krupkowski, A.*, und *H. Fik*: *Arch. Gorn. i Hutn. II* (1954) H III, S 243–348
- [4] *Rudorff, W.*: Über die Trennung von Zink und Cadmium nach dem New-Jersey-Raffinationsverfahren. *Z. f. Erzbergbau Metallhüttenwes.* XV (1962) 11, S. 557
- [5] *Dealy, J. M.*, und *R. D. Pehlke*: Activity coefficients in binary liquid metallic solutions at infinite dilution. *Trans. metallurg. Soc. AIME, New York* 227 (1963) 4, S. 1030–1032
- [6] *Müller, L.*, und *S. Richter*: Die Gewinnung von Reinwismut für Halbleiterzwecke. *Freib. Forsch.-H. B* 81 (1963) S. 131
- [7] *Müller, L.*: Beiträge zur destillativen Trennung von Metallen unter vermindertem Druck. *Freib. Forsch.-H. B* 33 (1958) S. 103
- [8] *Kubaschewski, O.*, und *E. L. Evans*: *Metallurgische Thermochemie*, Berlin 1959

Bild 1: Die Entwicklung der Halbleiterproduktion in den USA



Die berechneten Werte stimmen befriedigend mit den analytisch ermittelten Gehalten überein. Sie sind außerdem mit den Zahlen identisch, die unter Voraussetzung der von A. Kuznetsov angegebenen Formeln errechnet wurden.

Zusammenfassung

Bei Destillationsberechnungen für binäre Systeme mit sehr geringer Kondensation des Feindampfes kann vorausgesetzt werden, daß für die Verunreinigung des Hauptproduktes und für das Grundelement des Rücklaufes Gesetz Dühring'scher Reihe die Beziehungen der offenen Verdampfung zwischen Kurven zur Berechnung des Feindampfergehaltes im Destillat und im Rücklauf abgeleitet. Für binäre Systeme gelten von Wenzel aus zwei besondere Kurven, die mit experimentellen Daten überein, die in der Literatur angegeben sind, es werden Formeln für die partielle isotherme Kondensation aufgestellt und zur Ermittlung des Feindampfergehaltes der isothermen Wasserdampf verwendet. Durch Kombination der Beziehungen für Verdampfung und Dampfkondensation entsprechend dem Prinzip der Parallelität kann eine relativ einfache Funktion zur Berechnung von Destillationsverlusten für die Feinreinigung von Metallen gewonnen werden. Der für eine bestimmte Temperatur konstante Destillationsquotient λ ist für geringe Feindampfergehalte mit dem von A. Kuznetsov angegebenen Destillationsquotienten λ_0 näherungsweise identisch. Die Berechnung der isothermen Destillationsverluste mit einer Kurve, die aus experimentellen Beobachtungen einer Feinreinigung von Metallen abgeleitet ist, ist durch die Berechnung mit den analytisch ermittelten Werten sehr genau, da das Verhältnis der Destillationsverluste zu den analytisch ermittelten Werten 1,00 bis 1,02 beträgt.

Literatur

- (1) Wolf, F.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Leipzig 1923.
- (2) Kuznetsov, A. M., und V. K. Puzos: AMAZ, Sbornik, 7, Metall, S. 105-110, 1928.
- (3) Kuznetsov, A., und W. F. V. Arch. Chern. I, H. 11, S. 243-248, 1928.
- (4) Kuznetsov, A.: Über die Trennung von Zink und Cadmium nach dem Dühring'schen Gesetz, Z. Metallhüttenw., 27, (1923) 11, S. 557.
- (5) Dooly, A. M., und E. D. V. Arch. Chern. I, H. 11, S. 243-248, 1928.
- (6) Kuznetsov, A., und S. Fischer: Die Destillation von Metallen, Z. Metallhüttenw., 27, (1923) 11, S. 557.
- (7) Kuznetsov, A.: Beiträge zur destillativen Feinreinigung von Metallen unter veränderlichem Druck, Z. Metallhüttenw., 27, (1923) 11, S. 557.
- (8) Kuznetsov, A., und E. D. V. Arch. Chern. I, H. 11, S. 243-248, 1928.

Metall	Verunreinigung	λ_0	λ	Verhältnis λ/λ_0
Zn	Fe	0,000170	0,000170	1,00
Zn	Al	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,79
Zn	As	0,00010	0,00010	1,00

Herstellung von Reinstmetallen, die in der Halbleiterindustrie Verwendung finden

Von Klaus Hein, Freiberg

Einleitung

Die Bedeutung, die die Halbleiter für die elektronische Geräteindustrie besitzen, drückt sich aus in den Produktionszahlen der einzelnen Halbleiter produzierenden Länder. Anhand des Bildes 1 (nach R. G. Hibberd) ist die jährliche Produktion an Halbleiterbauelementen in den USA in Millionen Stück zu erkennen. Daraus ist ersichtlich, welche stürmische Entwicklung die Halbleiterproduktion in den letzten Jahren genommen hat. Der Umfang, in dem sich die Halbleiterindustrie maximal entwickeln kann, ist gegeben durch den Bedarf an Bauelementen. Dieser Bedarf hängt davon ab,

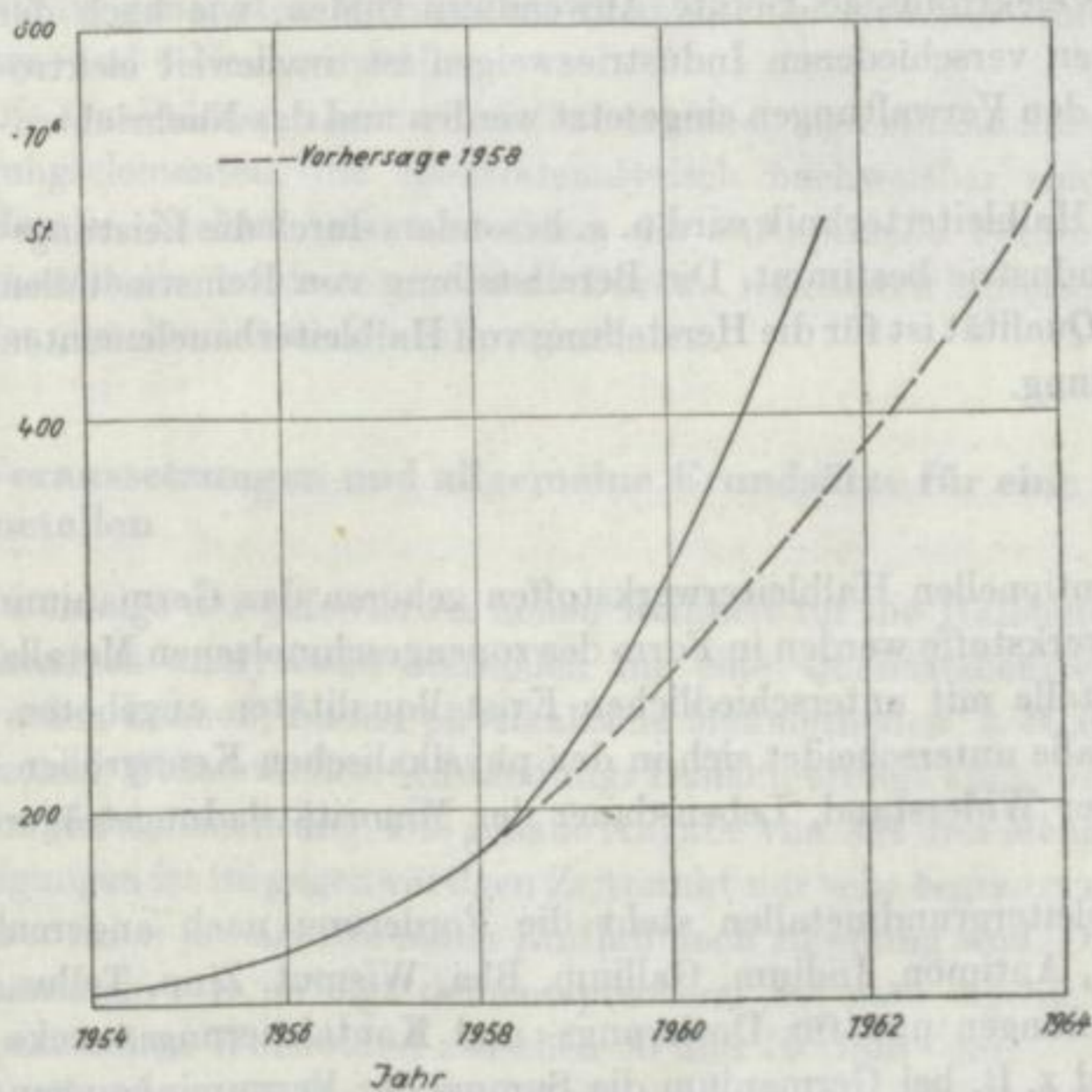


Bild 1. Die Entwicklung der Halbleiterproduktion in den USA



Tabelle 1. Produktionsprogramm des VEB Spurenmetalle (außer Germanium und Silizium)

Metall	Reinheit	Verunreinigungen in 10^{-4} %						
		Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Hg
As	5N	< 0,02	—	—	—	1	—	—
	5N5	< 0,02	—	—	—	0,1	—	—
Bi	5N	2	—	—	—	0,1	—	—
	6N	0,05	—	—	—	< 0,01	—	—
Ga	6N	—	—	< 0,02	—	0,1	—	0,2
In	5N	—	—	—	0,5	0,5	—	1,5
	5N5	—	—	—	< 0,1	< 0,2	—	0,5
	6N	—	—	—	< 0,1	< 0,2	—	< 0,1
Pb	5N	< 0,1	—	1	—	0,3	—	—
Sb	5N	< 0,02	3	0,2	—	1	< 0,3	—
	5N5	< 0,02	2	0,2	—	< 0,3	< 0,3	—
	6N	< 0,02	< 0,3	< 0,1	—	< 0,02	< 0,1	—
Sn	5N	< 0,2	—	0,3	< 0,04	< 0,4	< 1,0	—
Te	5N	1,3	< 0,2	< 0,1	—	0,7	—	—
Hg	hochrein	—	—	—	—	—	—	—

inwieweit in der Industrie elektronische Geräte Anwendung finden, wie hoch der Automatisierungsgrad in den verschiedenen Industriezweigen ist, inwieweit elektronische Rechenmaschinen in den Verwaltungen eingesetzt werden und das Nachrichtensystem entwickelt ist.

Der Entwicklungsstand der Halbleitertechnik wird u. a. besonders durch die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie bestimmt. Die Bereitstellung von Reinstmetallen hinsichtlich Sortiment und Qualität ist für die Herstellung von Halbleiterbauelementen eine wesentliche Voraussetzung.

Aufgabenstellung

Zu den sogenannten konventionellen Halbleiterwerkstoffen gehören das Germanium und Silizium. Beide Grundwerkstoffe werden in Form des zonengeschmolzenen Metalls bzw. als dotierte Monokristalle mit unterschiedlichen Kristallqualitäten angeboten. Das Sortiment der Einkristalle unterscheidet sich in den physikalischen Kenngrößen, wie Leitungstyp, spezifischer Widerstand, Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und der Versetzungsdichte.

Neben diesen beiden Halbleitergrundmetallen steht die Forderung nach anderen Reinstmetallen, z. B. Arsen, Antimon, Indium, Gallium, Blei, Wismut, Zinn, Tellur, die für halbleitende Verbindungen und für Dotierungs- und Kontaktierungszwecke verwendet werden. Während z. B. bei Germanium die Summe der Verunreinigungen $1 \cdot 10^{-7}$ % nicht überschreiten darf (bei Silizium $1 \cdot 10^{-10}$ %), handelt es sich bei den



In	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	Summe	Lieferform
—	0,4	2	1	—	0,5	—	4,92	Kristallbruch
—	0,2	0,5	0,4	—	0,3	—	1,52	
—	—	0,2	0,2	—	< 0,03	—	2,53	Barren
—	—	0,1	< 0,1	—	—	—	0,26	
0,03	—	0,15	—	—	—	—	0,50	kristalline Stücke
—	1	1,5	—	—	—	0,8	5,8	Barren
—	< 0,2	0,4	—	—	—	0,8	2,2	
—	< 0,2	< 0,2	—	—	—	< 0,2	1,0	
< 0,8	—	—	0,2	—	< 1,5	—	3,9	Barren
—	< 0,1	< 0,4	—	—	< 0,2	—	5,22	Barren
—	< 0,1	< 0,4	—	—	< 0,2	—	3,52	
—	—	< 0,3	—	—	—	—	0,84	
< 0,6	—	2	0,2	—	—	—	4,74	Barren
—	0,2	< 0,2	< 0,4	—	< 0,1	—	—	Barren
—	—	—	—	—	—	—	—	

zuletzt genannten Metallen um Elemente der Reinheitsstufe 5 und 6, d. h. um 5-Neuner- und 6-Neunermetalle.

Die Qualitätsangaben in Tabelle 1 beziehen sich einmal auf den Gehalt an Verunreinigungselementen, die spektralanalytisch nachweisbar sind, und zum anderen auf Metalle, Nichtmetalle und Gase, die auf spezielle Forderungen der Abnehmer hin quantitativ bestimmt werden. Daraus resultieren unterschiedliche Qualitätsatteste der einzelnen Reinstmetallproduzenten.

Voraussetzungen und allgemeine Grundsätze für eine Produktion von Reinstmetallen

Da infolge der geforderten hohen Reinheit für die Halbleitergrundmetalle Ge und Si chemisch analytische Methoden für eine Qualitätsbeurteilung nicht herangezogen werden können, finden physikalische Meßmethoden, z. B. die Bestimmung des spezifischen Widerstandes, Anwendung. Danach erfolgt auch die Auswahl für den Einsatz zur Kristallzüchtung. Die genaue Angabe von Art und Menge der zulässigen Verunreinigungen ist im gegenwärtigen Zeitpunkt nur sehr begrenzt möglich, da die Kenntnisse über ihren jeweils störenden Einfluß noch zu gering sind. Die Hochreinigung des Germaniums z. B. erfolgt dementsprechend bis zum eigenleitenden Metall mit einem spezifischen Widerstand zwischen 60 und 70 Ohm · cm.

Die Problematik der Hochreinigung soll durch folgende Erläuterung kurz charakterisiert werden [2].

Bei 300 °K beläuft sich die Trägerdichte auf $2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Wenn Eigenleitung erreicht werden soll, wobei $n = p = n_i$, muß die Konzentration der ionisierbaren Störstellen kleiner als $n_i \approx 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sein, weil jede Störstelle entweder ein Elektron oder ein Defektelektron liefert.

Da die Anzahl der Germaniumatome je cm^3 $4,25 \cdot 10^{22}$ beträgt, darf im Falle der Eigenleitung auf $1,8 \cdot 10^9$ Germaniumatome nur ein Fremdatom kommen.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Herstellungsprozesse unter genau definierten *kristallhygienischen* Umweltbedingungen durchgeführt werden müssen. Um die Verunreinigungen im Endprodukt bei Germanium z. B. unter 1 ppb ($= 1 \cdot 10^{-7} \%$) zu halten, muß unter Bedingungen größter Sauberkeit gearbeitet werden. Dazu ist es



Bild 2. Produktionshalle

erforderlich, daß jeder Produktionsbereich hermetisch gegen andere Produktionsabteilungen abgeschlossen wird. Die Zuluft muß durch eine entsprechende Filtration gereinigt werden. Weiterhin erfolgt eine Klimatisierung der Produktionshallen bei Überdruck. Es werden große Räume mit glatten Wänden bevorzugt, um generell Staubablagerungen zu vermeiden. Dabei verwendet man für den Anstrich nicht-mineralische Farbstoffe (Bild 2).

Die Arbeitsschutzbestimmungen schreiben u. a. das Tragen von Spezialkleidung vor. Der Zugang zu anderen Abteilungen des Betriebes ist untersagt. Die Berührung, Aufbewahrung und Verpackung von Reinstmetallen darf mit keinen Metallgeräten und nicht in Metallgefäßen erfolgen. Eine nachträgliche Verunreinigung durch das Hilfsmaterial und die Atmosphäre muß ausgeschlossen sein.

Über die Verwendung spezieller Werkstoffe für die Reaktionsprozesse und die erforderliche Reinheit der Hilfsstoffe wird anschließend noch ausführlicher berichtet.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Produktion von Reinstmetallen ist das Vorhandensein einer umfangreichen Qualitätskontrolle. Wie bereits angedeutet, untergliedern sich die Meß- und Untersuchungsmethoden entsprechend der geforderten hohen Reinheit für die Halbleitergrundelemente Germanium, Silizium und für die 5- und 6-Neunermetalle in physikalische und chemisch analytische Verfahren.

Zu den Routinemessungen gehören einmal die Bestimmung des spezifischen Widerstandes, des Leitungstypes, der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und der Versetzungsdichte.

Für die quantitative Bestimmung der Störelemente bei den 5- und 6-Neunermetallen gelangen moderne leistungsfähige Verfahren, wie Spektrographie, Polarographie und Spektralfotometrie, zum Einsatz.

Erarbeitung von Technologien für die Herstellung von Reinstmetallen

Die Analyse der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Störelemente, des Grundmetalls und deren chemischer Verbindungen, eine wesentliche Voraussetzung bei der Erarbeitung von Reinstmetalltechnologien

Bei der Erarbeitung von Technologien für Reinstmetalle wird man generell bestrebt sein, bei metallischem Vorliegen des Rohstoffs den Reinigungsprozeß so abzustimmen, daß möglichst der metallische Zustand erhalten bleibt. Handelt es sich jedoch bei den vorhandenen Ausgangsmaterialien um eine chemische Verbindung, so sollte der Reduktionsprozeß gleich welcher Art gleichzeitig ein entscheidendes Reinigungsverfahren sein.

Diese Verfahrensweise wird nicht nur aus rein wirtschaftlichen Erwägungen angestrebt, sondern hauptsächlich deshalb, weil viele Teilprozesse bei einer Reinstmetallproduktion Werk- und Hilfsstoffprobleme bedingen, die sich hinsichtlich der zu erreichenden Qualität negativ auswirken können.

Die eigentliche Problematik bei der Erarbeitung von Reinstmetalltechnologien liegt in der Kombination pyrometallurgischer, physikalisch-chemischer und physikalischer Verfahren. Entsprechend den Forderungen der Verbraucher ist dabei einerseits gezielt, auf die notwendige Abreicherung bestimmter störender Elemente hin zu arbeiten und andererseits bei Verunreinigungselementen, deren direkter Einfluß auf die Bauelementeigenschaften noch nicht bekannt ist, einen konstanten Verunreinigungspegel anzustreben. Dabei darf die Summe der Störelemente z. B. bei 6-Neunermetallen 1 g/t nicht überschreiten.

Die Zusammenstellung von Teilverfahren zu einer Technologie wird dabei von folgenden Faktoren beeinflußt:

1. von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Störelemente, des Grundmetalls und deren chemischer Verbindungen;
2. von der Konzentration der Verunreinigungselemente;
3. von der Qualität der zur Verfügung stehenden Hilfsstoffe;
4. von der Leistungsfähigkeit der einzelnen Teilverfahren.

Entsprechend dieser Disposition soll anhand von Beispielen, die sich auf Produktionsbedingungen und Verfahrenstechnologien des VEB Spurenmetalle beziehen, die Thematik erläutert werden.

Tabelle 2. Für die Durchführung der aufgezeigten Verfahren zu bezeichnende physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten

Pyrometallurgische Verfahren		Physikalisch-chemische Verfahren		Physikalische Verfahren	
Dem Verfahren zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit	Reinigungsverfahren	Dem Verfahren zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit	Reinigungsverfahren	Dem Verfahren zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit	Reinigungsverfahren
Unterschiedliche Affinität der Metalle zu Halogenen, Sauerstoff und Schwefel	z. B. Chlorieren, Oxidieren usw. in der Metallschmelze	Abhängigkeit der elektrischen Einzelpotentiale von der Art des Metalls und seiner Aktivität in der Lösung und in der festen Phase	Elektrolyse	Unterschiedliche Löslichkeit der Metalle bzw. Metallverbindungen in verschiedenen Phasen	Zonenschmelze
Unterschiedlicher Dampfdruck der Metalle – Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur	Ausdampfverfahren	Unterschiedlicher Siedepunkt der Metallverbindungen	Destillation		
Unterschiedlicher Siedepunkt der Metalle	Metalldestillation	Unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Metallverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln	Extraktionsverfahren		
		Unterschiedliche Verteilung von Metallen und Metallverbindungen in verschiedenen Phasen	Disproportionierungsreaktionen		
		Unterschiedliche Bindungsenergie von Ionen in der festen Phase und in der Lösung	Ionen-austauschverfahren		

In Tabelle 2 sind physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten den entsprechenden Verfahren zugeordnet, die für eine Beurteilung bei der Durchführung pyrometallurgischer, physikalisch-chemischer oder physikalischer Prozesse herangezogen werden.

Entsprechend dieser Einteilung kann man weiterhin feststellen, daß die pyrometallurgischen und physikalisch-chemischen Verfahren für Metalle bis zur Reinheitsstufe 5 N 5 eingesetzt werden können. Die physikalischen Verfahren dienen ausschließlich der Hochreinigung der 5-Neunermetalle zu 6-Neunermetallen bzw. der Halbleitergrundmetalle Germanium und Silizium.

Als Beispiel für die Kombination pyrometallurgischer Teilprozesse soll die Raffination von Wismut nach Müller, Richter [4] zu einem 5-Neunermetall angeführt werden. Die Halbleiterindustrie benötigt für Dotierzwecke ein Metall der genannten Reinheit. Dabei sollen wegen ihrer schädlichen Wirkung auf die Halbleitereigenschaften die Elemente Kupfer und Nickel möglichst fehlen. Für die Reinigung steht ein Rohwismut folgender Qualität zur Verfügung:

Ag	Pb	Cu	Sb	Fe	Ni
≈ 60 g/t	600 g/t	6,9 g/t	15,5 g/t	22 g/t	2,1 g/t

Entsprechend der Analyse der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Störelemente und des Grundmetalls bietet sich eine Destillation des Wismuts im Vakuum an.

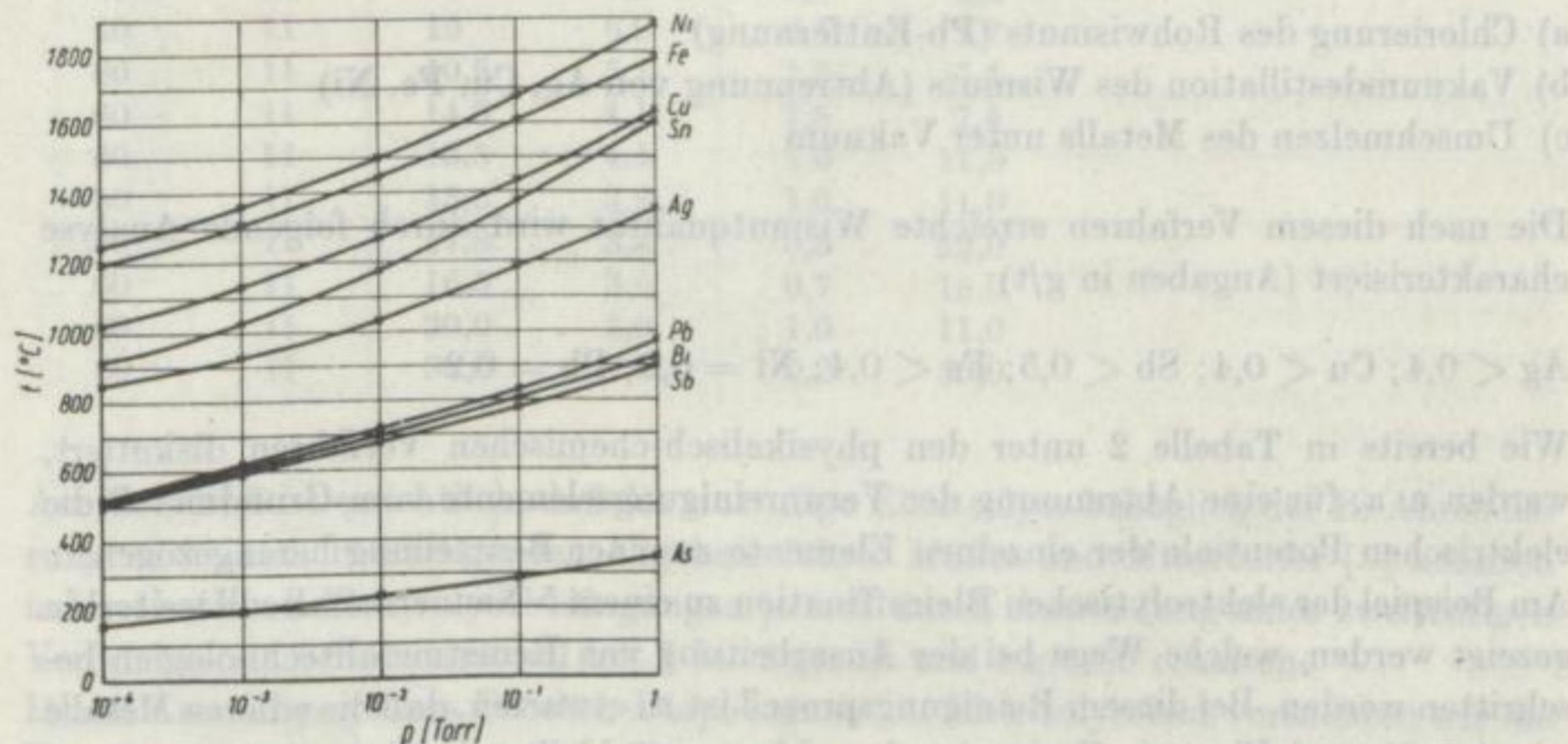


Bild 3. Sättigungsdrücke einiger Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur

An Hand der Siedepunkte und Sättigungsdrücke der Elemente kann annähernd auf ihr Verhalten bei der Destillation unter vermindertem Druck geschlossen werden. In Bild 3 sind die Sättigungsdrücke einiger Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Daraus ist zu erkennen, daß die Sättigungsdrücke der Metalle Nickel, Eisen, Zinn, Kupfer und Silber bei 900 °C so niedrig liegen, daß eine nahezu vollständige Abtrennung vom zu destillierenden Wismut möglich sein müßte. Im Gegensatz dazu ist ein Entfernen von Blei und Antimon nicht zu erwarten. Wie jedoch thermodynamische Berechnungen zeigen, muß eine Vorreinigung des Wismuts durch

Chlorieren zu einer weitestgehenden Abreicherung des Bleis durch Überführung in PbCl_2 führen.

Für 425 und 640 °C ergeben sich für die Chlorierungsreaktion, bezogen auf 1 mol Cl_2 , folgende ΔG° -Werte:

$$425 \text{ °C} \quad \Delta G^\circ \text{ PbCl}_2 = -60,8 \text{ kcal/mol Cl}_2$$

$$\Delta G^\circ \text{ BiCl}_3 = -39,5 \text{ kcal/mol Cl}_2$$

$$640 \text{ °C} \quad \Delta G^\circ \text{ PbCl}_2 = -54,7 \text{ kcal/mol Cl}_2$$

$$\Delta G^\circ \text{ BiCl}_3 = -36,3 \text{ kcal/mol Cl}_2$$

Daraus ist jedoch ersichtlich, daß mit steigender Temperatur die Differenz der ΔG° -Werte kleiner wird und dementsprechend große Grenzgehalte des Pb im Bi zu erwarten sind.

Durch die Berechnung der Gleichgewichte können die Grenzgehalte ermittelt werden, die erkennen lassen, bis zu welcher Konzentration eine Entfernung des Pb möglich ist. Es ergeben sich für 425 °C = 0,43 g/t, für 640 °C = 89 g/t. Entsprechend der Erarbeitung dieser theoretischen Grundlagen besteht die Technologie aus folgenden wesentlichen Teilschritten:

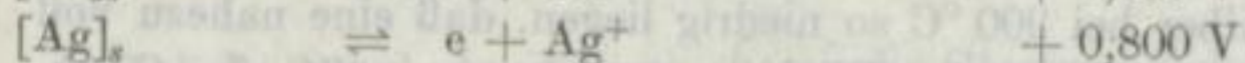
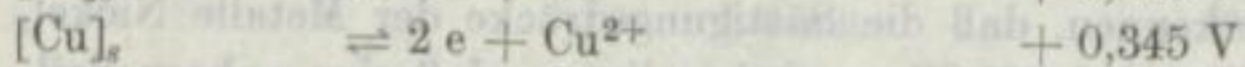
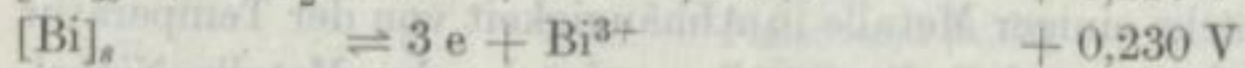
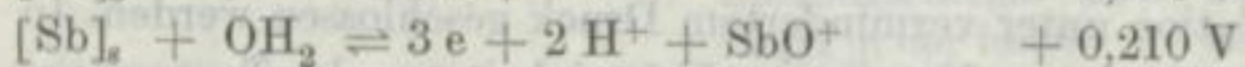
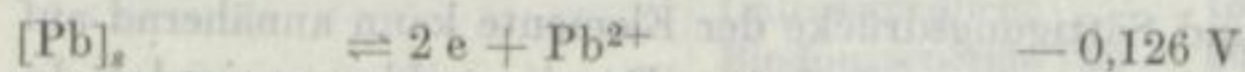
- Chlorierung des Rohwismuts (Pb-Entfernung)
- Vakuumdestillation des Wismuts (Abtrennung von Ag, Cu, Fe, Ni)
- Umschmelzen des Metalls unter Vakuum

Die nach diesem Verfahren erreichte Wismutqualität wird durch folgende Analyse charakterisiert (Angaben in g/t):

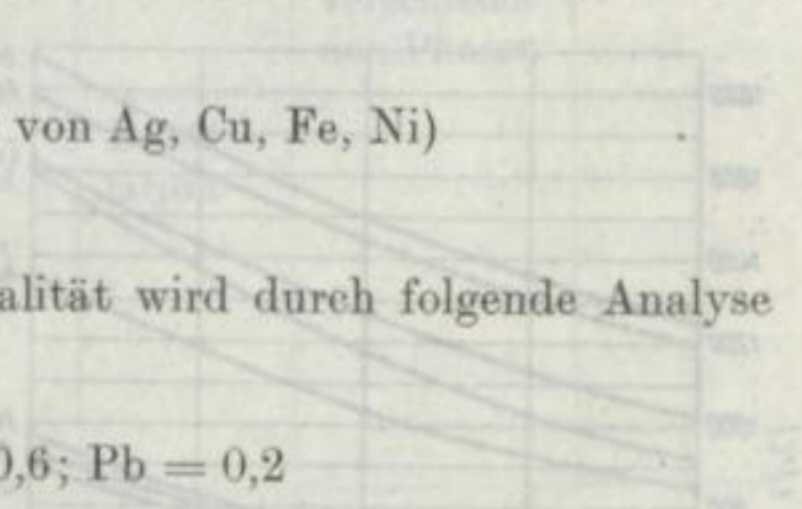
$$\text{Ag} < 0,4; \text{Cu} < 0,4; \text{Sb} < 0,5; \text{Fe} < 0,4; \text{Ni} = 0,6; \text{Pb} = 0,2$$

Wie bereits in Tabelle 2 unter den physikalisch-chemischen Verfahren diskutiert, werden u. a. für eine Abtrennung der Verunreinigungselemente vom Grundmetall die elektrischen Potentiale der einzelnen Elemente zu einer Beurteilung herangezogen.

Am Beispiel der elektrolytischen Bleiraffination zu einem 5-Neunermetall soll weiterhin gezeigt werden, welche Wege bei der Ausarbeitung von Reinstmetalltechnologien beschritten werden. Bei diesem Reinigungsprozeß ist zu erwarten, daß die edleren Metalle wie Ag, Sb und Bi sowie Cu im Anodenschlamm verbleiben bzw. zu einem gewissen Teil in Lösung gehen und an der Katode abgeschieden werden. Entsprechend den Normalpotentialen



dürfte der Abreicherung von Sb und Bi die größte Aufmerksamkeit zu schenken sein. Für die Herstellung von 5-Neunerblei stand folgendes Ausgangsmaterial zur Verfügung



(Angaben in ppm):

Ag 12 bis 18; As 1 bis 2; Bi 40 bis 70; Cu 10 bis 20; Fe 3 bis 5; Sb 10; Sn 3.

Die Elektrolysebedingungen waren folgende:

- a) Elektrolyt: Aminosulfonsäure mit Phenol + Sulfitlauge
(120 bis 140 g/l) 5 g/l 30 ml/l
80 bis 100 g/l Pb
- b) Anode: Elektrolytblei in Anodensäckchen eingehüllt
- c) Katodische Stromdichte: 100 A/m²
- d) Anodische Stromdichte: 100 A/m²

Tabelle 3. Einstufige Elektrolyse

Versuchsdauer: 1 Anodenreise

Anode		Katode			
Bi [g/t]	Sb [g/t]	Bi [g/t]	f _{Bi}	Sb [g/t]	f _{Sb}
60	11	8	7,5	2,5	4,4
60	11	10	6,0	6,5	1,7
60	11	10,5	5,7	1,5	7,4
60	11	14,5	4,1	1,5	7,4
60	11	13,5	4,4	1,0	11,0
60	11	15,5	3,9	1,0	11,0
60	11	17,8	3,4	0,5	22,0
60	11	16,5	3,6	0,7	16,0
60	11	30,0	2,0	1,0	11,0
60	11	30,0	2,0	0,2	55,0

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die einstufige Elektrolyse bezüglich der Bi-Abreicherung zu keinem befriedigenden Ergebnis führt. Müller und Mitarbeiter [5] konnten unter ähnlichen Elektrolysebedingungen jedoch durch Anwendung eines zweistufigen Verfahrens ein 5-Neunermetall mit 1 bis 2 g/t Bi und 1 g/t Sb erhalten.

Durch Anwendung eines Decelith-Diaphragmas im Elektrolysebad versuchten wir die Frage zu klären, ob Bi und Sb in Form von treibenden Schlämmen zur Katode wandern. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß keine Verbesserung in der Bi-Abreicherung eintrat. Damit war gleichzeitig der Hinweis gegeben, daß Bi als Ion zur Katode gelangt. Durch Einschalten eines Zementationsturmes, der mit Bleispänen gefüllt war, sollte untersucht werden, inwieweit eine Bi-Abreicherung im Elektrolyten durch Zementation möglich ist. Es ergaben sich gegenüber der Elektrolyse ohne Zementationsturm größere Abreicherungsfaktoren (2,5 bis 3,3 gegenüber 1,4 bis 1,9). Trotzdem konnten die erzielten Ergebnisse noch nicht befriedigen. Infolgedessen führten wir eine Elektrolyse mit Vorelektrolyse durch. Bild 4 zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung. Mit Hilfe der Vorelektrolyse konnte für Bi und Sb eine Abtrennung erzielt werden, die es gestattet, ein 5-Neunerblei zu gewinnen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Elektrolyse mit Vorelektrolyse des Elektrolyten; Wismut- u. Antimon-Abreicherung

Elektrolyt-Umlaufgeschwindigkeit 1 l/h
Stromstärke Vorelektrolysezelle 10 mA

Versuchsdauer: 549 h			Versuchsdauer: 793 h		
Anode	Katode		Anode	Katode	
Bi[g/t]	Bi [g/t]	f _{Bi}	Sb[g/t]	Sb [g/t]	f _{Sb}
47	1,9	25	50	1,2	42
47	2,2	21	50	1,2	42
47	4,9	9,6	50	1,1	46
47	4,6	10	50	0,8	63
47	2,4	20	50	1,1	46
47	3,5	13	50	1,3	38
47	3,6	13	50	1,2	42
47	4,3	11	50	1,9	26
47	3,6	13	50	1,7	30
47	1,5	32	50	2,0	25
47	2,3	21	50	1,0	50
			50	1,0	50

Tabelle 5. Bi- und Sb-Bilanz der Vorelektrolyse

	Bi	Sb
Anodisch in Lösung gegangen:	255 mg Bi = 100 %	93,5 mg Sb = 100 %
Katodisch abgeschieden:	14 mg Bi = 5,5%	1,2 mg Sb = 1,3 %
Anodenschlamm:	12 mg Bi = 4,7%	2,0 mg Sb = 2,1 %
In Vorelektrolysezelle abgeschieden:	187 mg Bi = 73,3%	52,5 mg Sb = 56,1 %
Filterturm 1:	—	—
Filterturm 2:	—	0,7 mg Sb = 0,8 %
Konzentrationszunahme im Elektrolyten:	—	14,8 mg Sb = 15,8 %
Fehlbetrag:	42 mg Bi = 16,5%	22,3 mg Sb = 23,9 %

Die Bi- und Sb-Bilanz des Prozesses (Tabelle 5) zeigt, daß beide Elemente praktisch quantitativ anodisch in Lösung gehen und zum größten Teil in der Vorelektrolysezelle abgeschieden werden. Das mit diesem einstufigen Prozeß gewonnene Reinstblei zeigt folgende durchschnittliche Verunreinigungsgehalte (Angaben in g/t):

Bi 1,2; Cu 0,3; In < 0,8; Sb 0,2; Sn < 1,5; Ag < 0,1

Dieses Beispiel zeigt außerdem, daß gegenüber den technologischen Prozessen zur Herstellung von Buntmetallen technischer Qualitäten (3- und 4-Neunermetalle) nicht nur verfahrensmäßig, sondern auch in apparativer Hinsicht oftmals völlig neue Wege beschritten werden.

Die Produktionsaggregate für die 5- und 6-Neunermetalle tragen teilweise wie beim Blei Laborcharakter. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die Qualität der verwendeten Werkstoffe. Für Elektrolysebäder kommt ausschließlich Vinidur zum Ein-

satz. Die relativ kleinen Bedarfs- und Produktionsmengen sowie die Forderung nach äußerster Sauberkeit verbunden mit dem Wert der Reinstmetalle für eine Bauelemente-Produktion rechtfertigen die Durchführung solcher Verfahrenstechnologien.

Wenn im Vorangegangenen von der Kombination technologischer Teilprozesse in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verunreinigungselemente gegenüber dem Grundmetall gesprochen wurde, so soll an dieser Stelle als ein weiteres Beispiel die fraktionierte Destillation von GeCl_4 erwähnt werden.

Der übliche Verfahrensweg zur Herstellung von eigenleitendem Ge führt über eine Umsetzung Ge-haltiger Rohstoffe mit HCl bzw. Cl_2 zu GeCl_4 . Nach der Hydrolyse

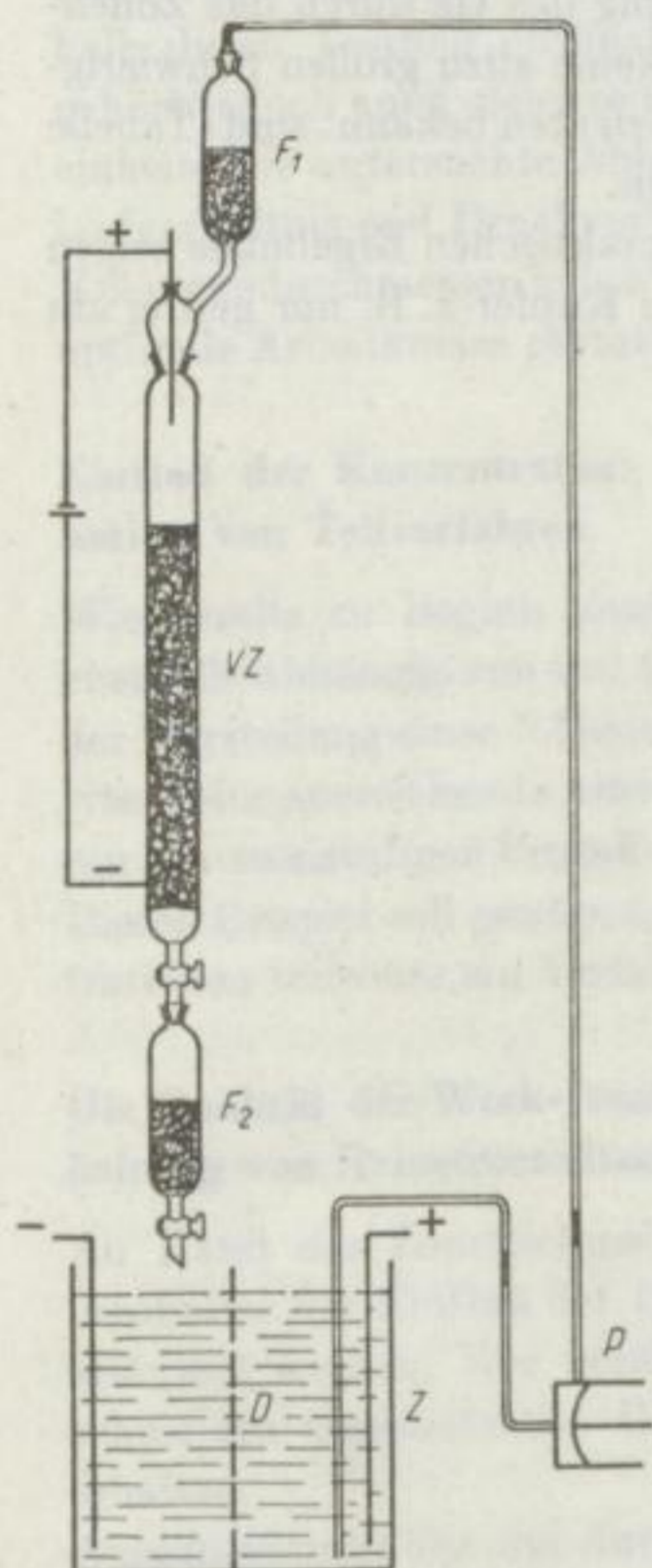


Bild 4. Aufbau der Versuchsanordnung

D = Diaphragma F_1, F_2 = Filterturm
 P = Dosierpumpe VZ = Vorelektrolysezelle
 Z = Elektrolysezelle

zum GeO_2 und der Reduktion zum Metall schließt sich als letzte Reinigungsstufe die Zonenschmelze an. Für die physikalisch-chemische Hochreinigung des Ge ist es dementsprechend erforderlich, das Grundmetall in eine chemische Verbindung zu überführen. Bei der Reinigung des GeCl_4 durch Destillation bedient man sich der unterschiedlichen Siedepunkte der einzelnen Metallhalogenide, die als Verunreinigung auftreten. Durch mehrfaches Destillieren unter Bedingungen größter Sauberkeit wird nach der Hydrolyse ein GeO_2 erhalten, das einen As-Gehalt $< 5 \cdot 10^{-5} \%$ aufweist. Spektralanalytisch dürfen keine Schwermetalle mehr nachweisbar sein.

Tabelle 6. Verteilungskoeffizienten verschiedener Elemente am Schmelzpunkt von Germanium

Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.
Li	$2 \cdot 10^{-3}$	Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Mg	—	B	17
		Ag	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$4 \cdot 10^{-4}$	Al	$7 \cdot 10^{-2}$
		Au	$> 1,3 \cdot 10^{-5}$	Cd	$> 1 \cdot 10^{-5}$	Ga	$9 \cdot 10^{-2}$
						In	$1 \cdot 10^{-3}$
						Tl	$4 \cdot 10^{-5}$

Wie bereits erwähnt, erfolgt die endgültige Hochreinigung des Ge durch das Zonenschmelzen. Theoretisch dürfte dieser Reinigungsprozeß keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten, da alle Elemente für die Verteilungskoeffizienten bekannt sind (Tabelle 6, nach Trumbore [6]) Verteilungskoeffizienten < 1 haben.

Eine Ausnahme machen Bor mit 17 und Si mit 5,5. Die praktischen Ergebnisse zeigen jedoch, daß sich trotz günstiger Verteilungskoeffizienten Kupfer z. B. nur gering am

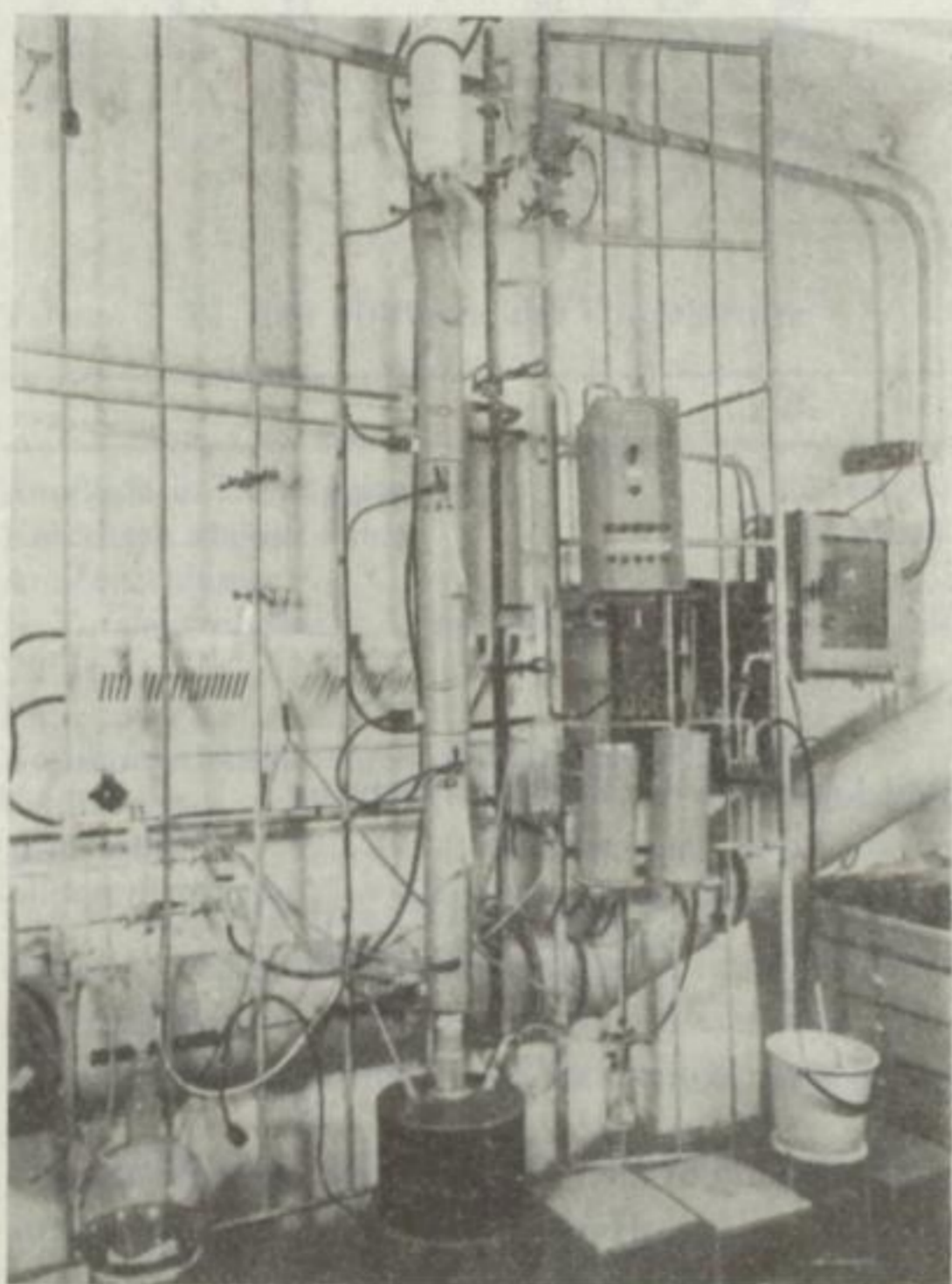


Bild 5. Trennsäulen

Ende des zonengeschmolzenen Stabes anreichert. Aus diesem Grund besteht die unbedingte Notwendigkeit, bereits den Ausgangsstoff für die Germaniumherstellung chemisch hochzureinigen.

Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.	Element	Vert.-koeff.
Si	5,5	N	—	O	—	V	$3 \cdot 10^{-7}$	Ta	—
Ge	1	P	$8 \cdot 10^{-2}$	S	—	Mn	10^{-6}	Pt	$5 \cdot 10^{-6}$
Sn	$2 \cdot 10^{-2}$	As	$2 \cdot 10^{-2}$	Se	—	Fe	$3 \cdot 10^{-5}$		
Pb	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Sb	$3 \cdot 10^{-3}$	Te	$\approx 10^{-6}$	Co	10^{-6}		
		Bi	$4,5 \cdot 10^{-5}$			Ni	$3 \cdot 10^{-6}$		

Die Abmessungen und die Fahrweise der Destillationskolonnen für GeCl_4 müssen deshalb durch Testung optimal festgelegt werden. Zu einer maximalen Trennleistung gehört jedoch auch gleichzeitig eine wirtschaftliche Ausbeute am Endprodukt je Zeiteinheit. Die untersuchte Abhängigkeit der Trennstufenzahl der Kolonnen vom Rücklaufverhältnis und Druckverlust sowie die Testung verschiedener Füllkörperarten und Kolonnendurchmesser haben im VEB Spurenmetalle zu Trennsäulen geführt, die eine optimale Arbeitsweise gestatten (Bild 5).

Einfluß der Konzentration der Störelemente im Vorlaufmaterial auf die Kombination von Teilverfahren

Wie bereits zu Beginn ausgeführt, ist die Kombination der einzelnen Teilprozesse ebenfalls abhängig von der Konzentration der Verunreinigungselemente. Am Beispiel der Herstellung eines 5-Neunerbleis konnte gezeigt werden, daß bei einfacher Elektrolyse keine ausreichende Abreicherung bei Bi und Sb zu verzeichnen war und demzufolge nur ein zweistufiger Prozeß bzw. eine Elektrolyse mit Vorelektrolyse zum Ziel führt. Dieses Beispiel soll genügen, um darzustellen, daß bei hohen Verunreinigungskonzentrationen teilweise ein Verfahrensschritt in mehreren Stufen erfolgen muß.

Die Qualität der Werk- und Hilfsstoffe — ein wesentliches Kriterium bei der Erarbeitung von Reinstmetalltechnologien

An Hand des Zonenschmelzens von Germanium soll nun durch eigene Versuchsergebnisse der Einfluß der Qualität der Hilfsstoffe auf die Reinheit des Endproduktes erläutert werden. Wie bereits erwähnt, ist es grundsätzlich möglich, durch Zonenschmelzen eigenleitendes Ge mit einem Störstellengehalt von $< 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ zu erhalten.

Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen war die Tatsache, daß bei einem Einsatz von bereits doppelzonengeschmolzenem Ge mit einem spezifischen Widerstand von $p \geq 50 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ in die Zonenschmelze eine Ausbeute $\leq 85\%$ erhalten wurde. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß selbst bei sorgfältigster Arbeit laufend Verunreinigungen eingeschleppt werden. Als Quellen der Verunreinigungen darf man die Ätzung des Ge, das Spülen, das Tiegelmaterial und das verwendete Inertgas ansehen. Unsere Untersuchungen richteten sich dabei besonders auf den Einfluß des verwendeten Tiegelmaterials und des Inertgases. In einem Quarzrohr wurde mittels induktiver Heizung das eigenleitende Material (10 + 15 Durchgänge) entweder im

Vakuum oder unter Inertgas unter Verwendung verschiedener Tiegelmaterialien niedergeschmolzen und die Schmelze ≈ 15 min stehengelassen. Das eingesetzte Germanium wurde stets einer konstanten Vorbehandlung unterzogen, und zwar durch Ätzen in CP-4-Lösung (5 ml Br_2 , 20 ml CH_3COOH , 330 ml HNO_3 , 200 ml H_2F_2 40proz.), Abspülen mit deionisiertem Wasser und anschließendes 3maliges Kochen in deionisiertem Wasser.

Tabelle 7. Germanium-Einschmelzversuche

Anz. der Versuche	Atmosphäre	Tiegelmaterial	Material des Reaktionsrohres	Heizungsart	Widerstand vor dem Schmelzen	Widerstand nach dem Schmelzen	Abfall [%]
10	Vakuum	Graphit neu	Quarzglas	induktiv	67	29	57
3	"	" alt	"	"	77	54	30
3	"	" engl.	"	"	77	65	16
6	"	Quarzglas unberuht	"	"	74	74	0
6	"	" beruht	"	"	76	54	29
6	Argon	" unberuht	"	"	71	68	4,5
4*)	Vakuum	" "	"	"	78	60	23

*) Chemische Vorbehandlung verändert.

Tabelle 7 gibt über die erzielten Ergebnisse Auskunft. Daraus ist deutlich der Einfluß der einzelnen Graphitsorten auf die Qualität des zonengeschmolzenen Germaniums zu erkennen, zumal im Vakuum gearbeitet wurde.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der englische Graphit die günstigsten Durchschnittswerte zeigt. Die positiven Werte bei der Verwendung benutzter Tiegel gegenüber neuem Graphit der Sorte VO 303 dürften daraus zu erklären sein, daß der Graphit in seinen oberen Schichten im Laufe der Zeit vom Germanium sauber gespült wird. Bei der Verwendung unberuhter Quarzglasiegel tritt keine Qualitätsverschlechterung des Germaniums ein. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß

1. Quarztiegel bei der Schmelztemperatur des $\text{Ge} = 958^\circ\text{C}$ keine Verunreinigungen an das Einsatzmaterial abgeben und
2. die intensive Ätzung des Ge keinen Einfluß auf die Qualität ausübt.

Wird jedoch nach dem Ätzen und Spülen mit deionisiertem Wasser das 3malige Kochen des Ge in deionisiertem Wasser weggelassen, so zeigt sich entsprechend den Ergebnissen in Tabelle 7 ein wesentlicher Abfall im spezifischen Widerstand. Es ist damit zu rechnen, daß noch Säurereste und damit Fremdelemente adsorbtiv gebunden sind, die zusätzlich eine Qualitätsverschlechterung bedingen.

Um den Einfluß von Inertgasen zu testen, wurde das Einschmelzen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Für diese Zwecke stand ein Gas folgender Zusammensetzung zur Verfügung:

N_2	50 bis 100 ppm
O_2	30 ppm
H_2O	30 mg/m ³
CH_4	4 ppm

Zusätzlich wurde die Reinigung des Argons über folgendes Gasreinigungssystem vorgenommen:

- a) Aktivkohle (tiefgekühlt)
- b) Meyer-Ronge-Turm (170 °C)
- c) Blaugel
- d) Glaswolle
- e) Kühlfalle leer (tiefgekühlt)

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Einfluß des vorgereinigten Inertgases nicht festgestellt werden kann.

An Hand dieser Darlegungen ist festzustellen, welchen Einfluß Gefäßmaterialien und Hilfsstoffe auf die Qualität des Endproduktes haben.

Deshalb werden als Gefäßmaterialien in den Endstufen entsprechend der jeweiligen Reaktionstemperatur bevorzugt Kunststoffe wie Vinidur, Polyäthylen und Teflon bzw. Quarzglas und VA-Stähle bevorzugt.

Beim Zonenschmelzen des Si ist man durch eine entsprechende Entwicklung den Weg des tiegelfreien Schmelzens, bekannt als Zonenfloatingprozeß, gegangen. Bei Verwendung technischer Gase wie H_2 , N_2 und Ar muß zusätzlich eine Reinigung im Betrieb erfolgen. Die Bereitstellung reiner Chemikalien ist eine Forderung, die sich ebenfalls aus den o. a. Darlegungen ableitet.

Forderungen an die Leistungsfähigkeit der Teilverfahren

Diese grundsätzlichen Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, um qualitätsgerechte Produkte herstellen zu können, bestimmen den Produktionscharakter einer Reinstmetallherstellung. Dies drückt sich aus in der Konstruktion und Größe der Produktionsaggregate sowie in der Ausgestaltung der Produktionshallen (s. Bild 2).

Bei der Einschätzung und Beurteilung einer Reinstmetallproduktion ist der relativ hohe Aufwand, bedingt durch eine notwendige umfangreiche Qualitätskontrolle sowie durch die speziellen Gewinnungs- und Reinigungsverfahren, zu berücksichtigen. An die Leistungsfähigkeit der einzelnen Teilverfahren werden deshalb folgende Forderungen gestellt:

1. Es sollen in einer Stufe möglichst viele Störelemente abgereichert werden;
2. der Abreicherungsgrad soll so groß sein, daß die Anwendung eines mehrstufigen Verfahrens entfallen kann;
3. das Ausbringen bei grundmetallintensiven Materialien, z. B. Ge, Ga und In, muß ein Maximum erreichen;
4. die Chargengrößen, die Kapazität und der Automatisierungsgrad der Produktionsaggregate sind im Hinblick auf eine qualitativ einwandfreie Produktion, einen minimalen Aufwand an Bedienungspersonal und minimale Kosten für die Qualitätskontrolle wirtschaftlich zu gestalten.

Zusammenfassung

Entsprechend dem Einsatz von Halbleiterbauelementen in der modernen Technik, wurde eine wesentliche Voraussetzung, nämlich die Bereitstellung von Reinstmetallen entsprechender Qualität am Produktionsortiment des VEB Spurenmetalle, erläutert.

An der Darstellung des Reinheitsbegriffes für eigenleitendes Germanium konnten die grundsätzlichen Voraussetzungen für eine Reinstmetallproduktion, wie staubfreie Atmosphäre, spezielle Arbeitskleidung, scharfe bauliche Trennung und äußerst saubere Produktionsbedingungen, abgeleitet werden. Es wurde weiterhin versucht, an Hand von Beispielen aus der Produktion die Problematik bei der Erarbeitung von Technologien zur Reinstmetallgewinnung aufzuzeigen. Dabei liegt die Problematik entsprechend den Qualitätsforderungen besonders in einer zielgerichteten Kombination pyrometallurgischer, physikalisch-chemischer und physikalischer Verfahren. Eine exakte Analyse der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Störelemente und des Grundmetalls sowie die Beachtung der Konzentration der Verunreinigungen sind für ein erfolgreiches Arbeiten eine wesentliche Voraussetzung. Der Einfluß der Reinheit der Reaktionsgefäßmaterialien und der Hilfsstoffe auf die Qualität des Endproduktes konnte an Hand eigener Versuchsergebnisse dargestellt und daraus die Forderung nach reinsten Werk- und Hilfsstoffen abgeleitet werden. Der spezielle Produktionscharakter einer Reinstmetallgewinnung wird bestimmt durch die Erfüllung der angeführten notwendigen Voraussetzungen, zumal außerdem nur leistungsfähige Verfahren eine wirtschaftliche Produktion gewährleisten.

Literatur

- [1] *Auth*: Die Technik 6 (1963).
- [2] *Gastinger, E.*: Österreich. Chem. Zeit. 59 (1958) H. 5/6, S. 70.
- [3] *Hadamovsky*: IHT-Mitteilungen, November 1963.
- [4] *Müller und Richter*: FNE Freiberg, Forschungsbericht Reinst-Bi.
- [5] *Müller*: FNE Freiberg, Forschungsbericht Reinst-Pb.
- [6] *Trumbore*: Bell Syst. Techn. Journ. 1960, S. 205.
- [7] Unveröffentlichte Forschungsberichte des VEB Spurenmetalle Freiberg.

Eine Methode zur Auswertung und Darstellung des Grundmaterialflusses bei einem mehrstufigen Verfahren zur Herstellung von zonengeschmolzenem Germanium

Von *Hans Friebe*, Freiberg

Die Gewinnung zonengeschmolzenen Germaniums erfolgt nach einer 13stufigen Technologie. Durch den hohen Grundmaterialwert ist eine Weiterverarbeitung sämtlicher aufarbeitungswürdigen Nebenprodukte erforderlich. Gleichzeitig entsteht durch die komplizierte Technologie ein wertmäßig hoher Anlagenstock, der zugleich in einem ungünstigen Verhältnis zum Durchsatz steht. Der vollständige Verfahrensprozeß wird durch einfache Bilanzschemata erfaßt.

Die mit Hilfe des elektronischen Rechenautomaten ZRA I erhaltenen Werte gestatten die graphische Darstellung und Auswertung in einem Sankay-Diagramm. Die maschinelle Auswertung wird dabei so ausgeführt, daß die erhaltenen Werte als Kennziffern für die Produktions- und Kapazitätsplanung sowie für die Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse über Faktoren und Faktorenbilanz verwendbar sind.

Im VEB Spurenmetalle wird neben anderen hochreinen Metallen zonengeschmolzenes Germanium produziert. Als Primärvorlaufmaterial diente dazu ein etwa 1- bis 2proz. Tanninfällschlamm des VEB Nickelhütte Aue. Ab Anfang 1964 wird ein über ein Ionenaustauscherverfahren hergestelltes hochprozentiges Rohgermaniumdioxid verwendet. Zum anderen werden die Schrotte der Halbleiterindustrie, wie Barren- und Einkristallreste und -abfälle, etwa 60% Germanium enthaltende Schleifschlämme und etwa 25% Germanium enthaltende Läpprückstände chemisch und geeignete Einkristallreste physikalisch aufgearbeitet. Diese drei Verfahrensarten sind von bestimmten Verarbeitungsstufen an chargen- und mengenmäßig nicht mehr getrennt zu verfolgen. Bei der sich durch ständiges Rezyklieren germaniumhaltiger Neben- und Zwischenprodukte komplizierenden Technologie entstehen in 7 Produktionsgruppen, die sich in insgesamt 13 Produktionsstufen weiter aufteilen lassen, etwa 50 verschiedenartige Zwischenprodukte, Rückläufe und Fraktionen, die je nach ihrem Charakter in einer der 13 Stufen eingesetzt werden können.

Durch den hohen Grundmaterialwert ist eine Weiterverarbeitung sämtlicher aufarbeitungswürdiger Nebenprodukte bis zu etwa 50 mg Germanium/l herunter erforderlich. Bei einer Durchlaufdauer vom Einsatzmaterial bis zum versandfertigen Germanium von etwa 50 Tagen entsteht monatlich ein Metallstock von etwa 200% gegenüber dem

Produktionsausstoß und stellt somit ein denkbar ungünstiges Verhältnis dar. Dieser Anlagenstock bildet zu den Stichtagen einen Wert von etwa 750000,— MDN. Die exakte Erfassung und Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse ist für die Selbstkostenrechnung und für die technische Überwachung die bestimmende Größe. Mit der Erfassung und Bewertung des Germaniumflusses durch den Betrieb steht der Fehler der technischen und ökonomischen Abrechnung im direkten Zusammenhang.

Im allgemeinen stellt die Metallbilanztechnik keine besondere Aufgabe dar. Der Fehler der jeweils aufzustellenden Bilanz wird dabei ausschließlich von der Exaktheit der Metallerfassung bestimmt. Die Bilanztechnik wird aber zu einem echten Problem, wenn eine derartige grundmaterialintensive Produktion wie bei der Herstellung von hochgereinigtem Germanium vorliegt. Zirka 80% der gesamten Produktionsselbstkosten sind dabei Grundmaterialkosten. Noch komplizierter wird dieses Problem durch das schon erwähnte ungünstige Verhältnis von Anlagenstock zu Produktionsausstoß. Die Erfassung und Bewertung dieses Anlagenstockes stellt also eine technische und eine buchhalterische Aufgabe dar. In der nicht sehr reichhaltigen modernen Literatur zu diesen Fragen werden mehrere Methoden und Wege beschrieben. Die wichtigsten Arbeiten stammen dabei von *Keshler*; *Lehmann*, *Scholten* und *Wagner* sowie von *Laermann*. Eine Überprüfung dieser und anderer Arbeiten ergab, daß sie den von uns gestellten Forderungen für die Bilanzierung und Auswertung nicht genügen.

Die offenstehenden Probleme sollen mit wenigen Worten zum Verständnis des Ausgangsstandpunktes charakterisiert werden. Üblicherweise wird so bilanziert, daß zum Neuvorlaufen der Plus- oder Minusbetrag aus dem Anfangs- und Endbestand addiert wird. Die erhaltene Summe bildet die Basis, der der Produktionsausstoß und der Verlust gegenübergestellt werden. Dieses Verfahren ist exakt, wenn es sich um absolute Werte, z. B. Mark, handelt. Zu verwenden ist es aber nicht, wenn mit einer Vielzahl von verschiedenwertigen Zwischenprodukten in Kilogramm gerechnet werden soll. Man sollte annehmen, daß sich während eines längeren Produktionsprozesses Bestandswerte herausbilden, die nicht allzuweit von einem Mittelwert entfernt liegen und damit das erstgenannte Bilanzierungsverfahren rechtfertigen, oder aber, daß durch die Differenz von Anfangs- und Endbestand und die daraus resultierende Basis durch einen entsprechend hohen oder niedrigen Produktionsausstoß der Fehler der Bilanz in angemessenen Grenzen zu halten ist. Die Praxis erwies aber, daß die Bestandsveränderungen wesentlich weniger in den Mengen abweichen, d. h. die Bestände in Kilogramm nicht sehr streuen, dafür aber die Standorte und Charaktere der Bestände vollkommen verschieden und daher nicht vergleichbar sind. Eine einfache Aufrechnung der absoluten Germanium-Gehalte verschleiert also die tatsächliche technologische Arbeit im Berichtszeitraum. Diese Probleme komplizieren natürlich die Produktions- und Kapazitätsplanung und alle damit zusammenhängenden Probleme beträchtlich.

An die Arbeitsgruppe Stoffwirtschaft wurden deshalb folgende Aufgaben gestellt, die unter Mitwirkung von Dipl.-Math. *Müller* aus dem Rechenzentrum des Zentralinstitutes für Automatisierung Dresden gelöst wurden:

1. Aufteilung des Produktionsprozesses in kleinste bilanzierungstechnische Einheiten;
2. Schaffung eines Protokoll- und Erfassungssystems für den Grundmaterialfluß;

3. Ermittlung von Faktoren zur Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse und Aufstellung einer Faktorenbilanz;
4. Errechnung von Kennziffern für das Gesamtausbringen, bezogen auf den Einsatz der verschiedenen Grundmaterialien;
5. Tabellierung und grafische Darstellung des Grundmaterialflusses als Sankay-Diagramm für die Aufstellung des Produktionsplanes bei gleichzeitiger Kopplung mit den Materialverbrauchsplänen;
6. Berücksichtigung der Eigenfraktionen der Stufen zur Ermittlung der jeweiligen Durchsatzleistungen und Aufstellung von Kapazitätsplänen;
7. Möglichkeiten zur maschinellen Auswertung der gesammelten Werte mit Aritma- oder elektronischen Rechenautomaten.

Von den vorher gemachten Betrachtungen über die bilanztechnische Bedeutung der Bestände ausgehend, wurde die gesamte Germanium-Abteilung in kleinste technologische Einheiten aufgeteilt und für diese ein einheitliches Bilanzschema entwickelt. Die Bilanzierung dieser Produktionsstufen gestattet die Vernachlässigung der Bestände und ermöglicht damit eine Erfassung des tatsächlichen technologischen Ablaufes. Dabei mußte das Bilanzschema so aufgebaut werden, daß im Vorlaufen nur die eingesetzten Mengen aufgeführt und diese als Basis betrachtet werden. Dieser Basis sind dann die Mengen gegenüberzustellen, die effektiv aus dem vorgelaufenen Material ausgebracht wurden. Somit ist nur die durchgesetzte Menge bilanziert worden. Die Bestände an nicht eingesetztem Vorlauf- und an noch nicht weitergegebenem, ausgebrachten Material werden in einer der Bilanz angegliederten Inventurliste aufgeführt. Zur monatlichen Aufstellung der Bilanz dient ein Protokoll- und Erfassungssystem, welches in jeder Stufe die Änderungen des Grundmaterialflusses widerspiegelt. Vom Brigadier werden alle Werte, wie Materialerfassung, -empfang und -abgabe sowie die Chargenprotokolle, gesammelt. Der Nachweis der technologischen Tätigkeit der Stufe bedeutet dann nur ein Zusammenfassen der Werte in dem Bilanzschema und eine Abstimmung der Bestände gemäß den Lieferscheinen und der Bestandsaufnahme.

Diese Vorarbeiten sind notwendig, um mit den technologischen Kennziffern der Stufe ein Faktorensystem aufzubauen, das die Bilanzierung des Gesamtsystems sowie die Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse zuläßt. Der Faktor gibt dabei auf der Basis der technologischen Kennziffern des Berichtszeitraumes den wahrscheinlichen Fertigproduktinhalt der Zwischen- und Nebenprodukte für den Folgeberichtszeitraum in Prozent an. Mit Hilfe der Faktoren wird die Technische Leitung einerseits in die Lage versetzt, aus dem Bestand an verschiedenartigsten unvollendeten Erzeugnissen Maßnahmen für den Folgeberichtszeitraum abzuleiten, und zum anderen kann die Abteilung Betriebswirtschaft auf der Grundlage des wahrscheinlichen Ausbringens an Fertigerzeugnissen und des noch erforderlichen Lohn- und Hilfsmaterialaufwandes die Zwischen- und Nebenprodukte exakt bewerten.

Zur Ermittlung dieser Faktoren mußte ein Modellfall der Germanium-Abteilung geschaffen werden. Es wurde dazu angenommen, daß zum Beginn des Berichtszeitraumes alle Stufen ohne jegliche Grundmaterialbestände sind und daß das eingesetzte Grund-

material restlos zu Fertigerzeugnissen aufgearbeitet wurde, so daß sich zum Ende des Berichtszeitraumes wiederum kein Grundmaterial in den Stufen befindet. Es treten also keine Bestände auf, so daß die technologischen Kennziffern, die nach dem vorher beschriebenen Bilanzschema ermittelt wurden, verwendet werden können.

Der manuelle Rechengang wurde so durchgeführt, daß die 13 Stufen wie Konten betrachtet werden und jede durchzusetzende Menge mit den entsprechenden technologischen Kennziffern zu multiplizieren ist. Das Direktausbringen wird nach der technologischen Forderung der folgenden und die Rückläufe den entsprechenden zurückliegenden Stufen gutgeschrieben, wo wiederum eine Multiplikation mit den Kennziffern durchgeführt wird. Die Mengen werden solange rezykliert, bis die jeweils weiterzugebenden Ausbringensanteile $< 0,1\%$ und sämtliche Bestände aufgearbeitet sind. Es ist eine etwa 10malige Wiederrückführung in den Prozeß erforderlich, wenn mit dem Einsatz von Grundmaterial = 100% als Bezugsbasis für den gesamten Rechengang begonnen wird. Die Aufaddition des an den Versand gegebenen Fertigproduktes ist der Ausbringensfaktor für das eingesetzte Grundmaterial. Die Faktoren sind nach dem gleichen Rechenverfahren für jeden der 13 möglichen Einsatzorte der Zwischen- und Nebenprodukte zu ermitteln. Die Faktoren nähern sich 1, je weiter der Produktionsprozeß fortgeschritten ist, d. h. wie groß oder klein der noch zu erwartende Verlust bis zum Fertigprodukt ist. Bei der Ermittlung der Faktoren für die drei verschiedenen Einsatzorte des Grundmaterials ergeben sich gleichzeitig durch die gesamte Aufrechnung aller Teilschritte Kennziffern, die den gesamten Produktionsablauf für die drei Verfahrensmöglichkeiten widerspiegeln. Die Tabellierung dieser Werte ist identisch mit dem Produktionsplan. Da diese Werte in Prozent angegeben sind, genügt eine einfache Multiplikation des Einsatzes an Grundmaterial mit diesen Kennziffern, um den gesamten Produktionsdurchlauf zu erhalten. Die Einführung der bilanzmäßig nicht ausgewiesenen Eigenfraktionen in das Rechenschema bei den jeweiligen Stufen ermöglicht die ebenso kurzfristige Fertigstellung des Kapazitätsplanes. Dabei entstehen vielfach Werte, die über 100% hinausgehen. Das besagt, daß durch mehrfaches Rezyklieren eine entsprechende Kapazität, bezogen auf die Basis Neueinsatz = 100% , zum Durchsatz vorhanden sein muß.

Die Produktions- bzw. Kapazitätspläne lassen sich als Sankey-Diagramm sehr einfach darstellen und als Rechengrundlage verwenden.

Das Bild 1 zeigt den Mengenfluß beim Einsatz von Primärvorläufen. Zur Vereinfachung werden die 13 Produktionsstufen zu 7 Produktionsgruppen zusammengefaßt. Es ist deutlich der gerade Weg Rohdestillation, Zwischenreinigung, Feinstreinigung, Reduktion und Zonenschmelze mit einem immer geringer werdenden Anteil aus dem ersten Durchgang und einem zunehmenden Anteil aus der Rezyklierung von Nebenprodukten zu erkennen. Der Verlust ist mit V gekennzeichnet.

Zur Gruppe Rücklaufaufarbeitung gelangen aus allen Stufen vorlaufende Materialien. Das Ausbringen dieser Stufe wird neben den Fraktionen der Feinstreinigung in die Stufe Chlorstromdestillation der Gruppe Zwischenreinigung eingesetzt.

Die Stufe Chlorierung erhält ihr Einsatzmaterial von den Gruppen Reduktion und Zonenschmelze. Das Ausbringen dagegen wird über die Stufen Chlorstromdestillation und Entchlorung an die Gruppe Feinstreinigung weitergegeben.

Bestimmte Rückläufe der Gruppe Zwischenreinigung werden in der Gruppe Rohdestillation eingesetzt.

Eigenfraktionen, das sind Rückläufe bzw. Fraktionen, die in der gleichen Stufe oder Gruppe wieder eingesetzt werden, gibt es in den Gruppen Zwischenreinigung, Chlorierung, Feinstreinigung und Zonenreinigung.

Für das chemisch aufzuarbeitende Sekundärvorlaufen ist der Einsatzort die Chlorierung und für das physikalisch aufzuarbeitende Material die Zonenschmelze. Durch die

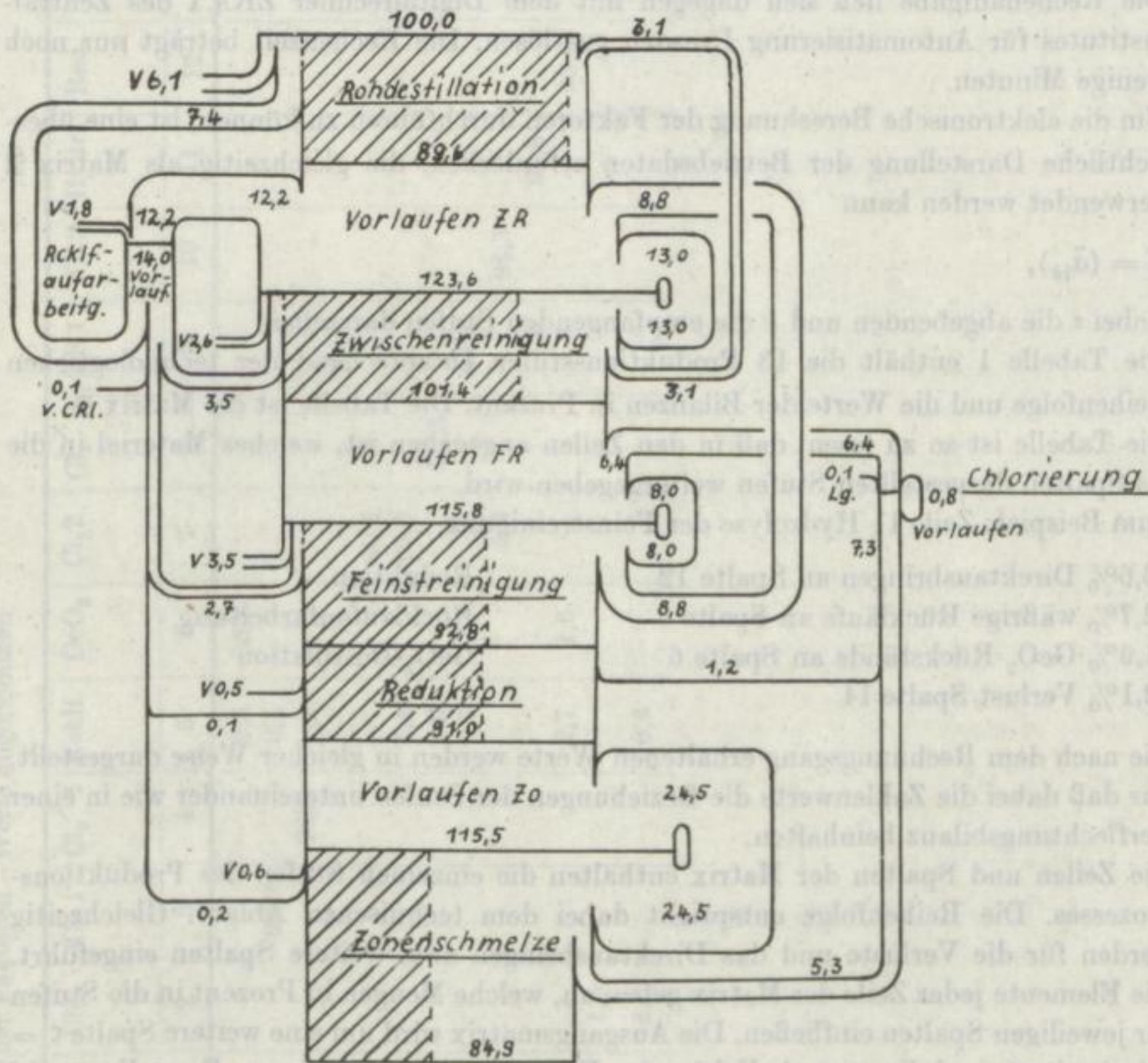


Bild 1. Germaniummengenfließbild Primärvorlaufen - Zahlenwerte angenommen -
0,5 mm = 1,0 %

Technologie werden bei jedem der drei Verfahren alle 13 Stufen, allerdings mit verschiedenen großen Anteilen, angesprochen. Deshalb mußte für die Bilanzierung und Auswertung ein neuer Weg gesucht werden.

Die praktische Durchführung dieser Aufgaben einschließlich der Bilanzierung erforderte von den zwei ausführenden Ingenieuren eine große Anzahl von Rechenoperationen, die in unserem Falle mindestens sechs Arbeitstage in Anspruch nahmen, so daß

eine derartige Bilanzierung nur halbjährlich durchgeführt werden konnte. Die Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse wurde deshalb mit den bei der Aufstellung der Plankennziffern angefallenen Faktoren durchgeführt.

Der große manuelle Rechenaufwand gab Veranlassung, sich mit Möglichkeiten der maschinellen Datenauswertung zu befassen. Die mit der Aritmaanlage des VEB Bergbau- und Hüttenkombinates Albert Funk, Freiberg, durchgeführten Untersuchungen endeten mit negativem Ergebnis.

Die Rechenaufgabe ließ sich dagegen mit dem Digitalrechner ZRA I des Zentralinstitutes für Automatisierung Dresden gut lösen. Die Rechenzeit beträgt nur noch wenige Minuten.

Um die elektronische Berechnung der Faktoren durchführen zu können, ist eine übersichtliche Darstellung der Betriebsdaten erforderlich, die gleichzeitig als Matrix $\bar{\mathfrak{A}}$ verwendet werden kann

$$\bar{\mathfrak{A}} = (\bar{a}_{ik}),$$

wobei i die abgebenden und k die empfangenden Stufen darstellen.

Die Tabelle 1 enthält die 13 Produktionsstufen entsprechend der technologischen Reihenfolge und die Werte der Bilanzen in Prozent. Die Tabelle ist die Matrix $\bar{\mathfrak{A}}$.

Die Tabelle ist so zu lesen, daß in den Zeilen angegeben ist, welches Material in die als Spalten dargestellten Stufen weitergegeben wird.

Zum Beispiel: Zeile 11 Hydrolyse der Feinstreinigung

93,6% Direktausbringen an Spalte 12	Reduktion
2,7% wäßrige Rückläufe an Spalte 5	Rücklaufaufarbeitung
1,6% GeO ₂ -Rückstände an Spalte 6	GeO ₂ -Destillation
2,1% Verlust Spalte 14	

Die nach dem Rechnungsgang erhaltenen Werte werden in gleicher Weise dargestellt, nur daß dabei die Zahlenwerte die Beziehungen der Stufen untereinander wie in einer Verflechtungsbilanz beinhalten.

Die Zeilen und Spalten der Matrix enthalten die einzelnen Stufen des Produktionsprozesses. Die Reihenfolge entspricht dabei dem technischen Ablauf. Gleichzeitig werden für die Verluste und das Direktausbringen zwei weitere Spalten eingeführt. Die Elemente jeder Zeile der Matrix geben an, welche Mengen in Prozent in die Stufen der jeweiligen Spalten einfließen. Die Ausgangsmatrix wird um eine weitere Spalte $\mathfrak{c} = (c_i)$ erweitert, und diese ist als Vektor der Kennzahlen zu bezeichnen. Diese Kennzahl gibt den Spaltenindex desjenigen Elementes jeder Zeile an, das mit der Prozentzahl des Direktausbringens übereinstimmt, und beinhaltet gleichzeitig die Nummer der nächsten Stufe, die im technologischen Prozeß durchlaufen wird. Weiterhin werden die Elemente, die mit dem Direktausbringen übereinstimmen, in der Ausgangsmatrix durch Nullen ersetzt und alle Elemente, außer der letzten Spalte, durch 100 dividiert. Die so erhaltenen Matrix wird mit \mathfrak{A} bezeichnet.

$$\mathfrak{A} = (\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \dots, \mathfrak{a}_{n+2}, \mathfrak{c}),$$

wobei \mathfrak{A}_i und \mathfrak{c} die Spaltenvektoren der Matrix sind.

Tabelle 1. Matrix zur Ermittlung der Faktoren – Werte angenommen

Bezeichnung alles in %	RD	Chl.	Cl ₂ 1	Cl ₂ [↗] 1	Reklf.	GeO ₂	Cl ₂ 2	Cl ₂ [↗] 2	FR1	FR2	Hydr.	Red.	Zo	Ver- lust	Direkt- aus- bring.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Rohdestillation	1				9,5	85,8								4,7	85,8
Chlorierung	2	0,5	99,0		0,4									0,1	99,0
Chlorstromdest. 1	3	0,4		98,7	0,1									0,8	98,7
Entchlorung 1	4	0,1							95,4					4,5	95,4
Rücklaufaufarbeit.	5						90,2							9,8	90,2
GeO ₂ -Destillation	6				4,4		93,3							2,3	93,3
Chlorstromdest. 2	7				1,0			98,3						0,7	98,3
Entchlorung 2	8				0,7				98,8					0,5	98,8
Feinstreinig. 1. St.	9						5,3			94,3				0,4	94,3
Feinstreinig. 2. St.	10								7,8		91,8			0,4	91,8
Hydrolyse	11				2,7	1,6						93,6		2,1	93,6
Reduktion	12		1,0										98,5	0,5	98,5
Zonenschmelze	13		4,6		0,4									0,1	94,9

Versand

Wird auf einer beliebigen Stufe die vorhandene Menge = 100% gesetzt, so sammelt sich in den folgenden Stufen des Prozesses eine Menge an, die durch Multiplikation der einzelnen Durchsatzfaktoren erhalten wird. Diese Faktoren charakterisieren den technologischen Prozeß und bilden ein feststehendes System. Sie werden in einer Matrix \mathfrak{B} zusammengefaßt. Es enthält die i -te Spalte die Faktoren, die einem Prozeßbeginn in der i -ten Stufe entsprechen. Für das i -te Element in der i -ten Stufe wird 1 gesetzt, für alle freibleibenden Felder der Matrix der Wert 0.

Wird mit dem Prozeß in der 1. Stufe begonnen, so fallen in den einzelnen Stufen nach dem 1. Durchlauf folgende Mengen bzw. Teilprozente an:

$$M_i^{(1)} = b_1 a_i \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Wird bei der k -ten Stufe begonnen, so ergibt sich

$$M_i^{(k)} = b_k a_i \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Es bedeuten b_1 und b_k Durchsatzfaktor der 1. bzw. k -ten Stufe und a_i der Vektor der Stufe i . Der obere Index charakterisiert die Anzahl der Durchgänge.

Diese Teilprozente sind zu Beginn des 2. Durchganges als Anfangswerte der einzelnen Stufen aufzufassen. Zur Ermittlung der Mengen der einzelnen Stufen nach dem 2. Durchgang sind die Größen $M_i^{(k)}$ zunächst mit den Elementen b_{ik} der Faktorenmatrix \mathfrak{B} und schließlich zeilenweise mit den Elementen der Matrix \mathfrak{A} zu multiplizieren. Durch spaltenweise Addition der einzelnen errechneten Anteile ergeben sich Teilprozentsätze, die nach dem 2. Durchgang in den entsprechenden Stufen anfallen. Diese sind wieder als Anfangswerte für den nächsten Durchgang einzusetzen. Diese Rechnung ist so lange zu wiederholen, bis alle Teilprozente kleiner als eine vorgegebene Zahl $\varepsilon < 0,0005$ sind.

Für die Mengen nach dem v -ten Durchlauf gilt folgende Beziehung:

$$S_{ik}^{(e)} = a_{ik} (b_{ie} + A^* b_e d_i).$$

Dabei bedeuten:

i = Zeilenindex = Stufe des technologischen Prozesses

k = Spaltenindex

$S_{ik}^{(e)}$ = Menge, die bei Beginn auf der e -ten Stufe von der i -ten Stufe in die k -te Stufe einfließt

a_{ik} = Element der Ausgangsmatrix

b_{ie} = Element der Faktorenmatrix \mathfrak{B}

b_e = e -ter Spaltenvektor der Faktorenmatrix \mathfrak{B}

$$A^* = \sum_{k=0}^v A^k \quad v \text{ ist so zu wählen, daß } A^v < \varepsilon$$

$$A = \sum_{j=1}^n a_j b_j \quad a_j \text{ Spaltenvektor von } a$$

$$d = \sum_{j=1}^n b_{ij} a_j$$

Weiterhin wird die Summe der in den einzelnen Durchläufen anfallenden Anteile je Element der Matrix \mathcal{M} bzw. die gesamte Menge des Direktausbringens von Germanium ermittelt. Dabei können vom Automaten sämtliche Einzelwerte oder nur die Faktoren nach der gleichen Ausführungsreihenfolge der Zeilen und Spalten in der Matrix so ausgedruckt werden, daß die empfangenden Stufen senkrecht untereinander stehen. Anschließend folgt der Verlust als Zeile 14 und nochmals das Direktausbringen als Zeile 15. Werden sämtliche Einzelwerte für Fließbilder benötigt, ist das Ergebnis in 13 in der gleichen Reihenfolge untereinanderstehenden Blöcken auszudrucken. Die Auswertung des Rechenstreifens geschieht, indem die Werte der entsprechenden Stufe in der vorgegebenen Reihenfolge in das Mengenfließschema eingetragen werden. Durch die erhaltenen Faktoren kann jeden Monat eine exakte Bilanzierung durchgeführt werden. Gleichzeitig ist es möglich, durch die Bewertung der unvollendeten Erzeugnisse mit den Plan- und Istfaktoren den technologischen Prozeß monatlich zu erfassen und einzuschätzen.

Mit Hilfe der rechnerisch ermittelten Faktoren ist es uns möglich geworden, innerhalb sehr kurzer Zeit Produktions- und Kapazitätspläne aufzustellen und damit exakte Aussagen über technische Möglichkeiten zu geben. Gleichzeitig wurde der Technischen Leitung ein Kontrollinstrument in die Hand gegeben, das es gestattet, unmittelbaren Einfluß auf die Produktion zu nehmen.

Zum anderen wurde die Abteilung Betriebswirtschaft in die Lage versetzt, die unvollendeten Erzeugnisse zu bewerten und verbindliche Kalkulationen anzufertigen. Die Abteilung Planung dagegen kann präzise Aufschlüsselungen der Produktionspläne auf die Stufen und Zeiträume je nach Vorlaufen vornehmen und die einzelnen Stufen mit echten Kennziffern beauftragen.

Gleichzeitig können alle technologischen Veränderungen in jeder beliebigen Stufe des Prozesses durch den Plan Neue Technik oder durch Neuerervorschläge ohne großen Aufwand eingearbeitet und das Ergebnis kurzfristig erhalten werden.

Für kürzlich angestellte Betrachtungen zur Rationalisierung des Prozesses erwies sich dieses System als bestens geeignet, da Mengenflüsse, Kapazitäten, Bestände und deren Einfluß auf die Technologie und Ökonomie des Rationalisierungsvorhabens sowie der Einsatz der Arbeitskräfte schnell zu errechnen und untereinander in Beziehung zu bringen waren. Ebenfalls konnten mit Hilfe der Mengenfließbilder Kostenbewegungen und Kostenanteile für die drei Verfahrenswege zur Herstellung von hochgereinigtem Germanium rechnerisch ermittelt und durch die Praxis bewiesen werden.

Das Ergebnis der stoffwirtschaftlichen Tätigkeit läßt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Erfassung und Bilanzierung aller Produktionsstufen nach einem einheitlichen System ohne Berücksichtigung der Bestände ergibt Kennziffern, die einmal die technologische Arbeit der Stufen charakterisieren und zum anderen eine maschinelle Auswertung gestatten.
2. Die schnell erhaltbaren Faktoren beinhalten den wahrscheinlichen Fertigproduktanteil der Zwischenprodukte in Prozenten. Somit ist eine Bewertung der Bestände durch Reduzierung auf eine einheitliche Basis und ein exakter Plan-Ist-Vergleich durch eine Faktorenbilanz möglich.

3. Die Faktorenbilanz ist eine Gegenüberstellung der Bewertung der Zwischenprodukte mit Plan- und Ist-Faktoren und dem tatsächlichen Ausbringen. Das Ergebnis wird dabei als eine Differenzmenge zum Planausbringen ausgewiesen. Diese Menge ist der Ausdruck der gesamten technologischen Arbeit der Abteilung.
4. Die gleichzeitig anfallenden Produktions-, Kapazitäts- und Materialverbrauchspläne gestatten jederzeit einen Überblick über den gegenwärtigen technologischen Stand, die Auslastung von Kapazitäten und Arbeitskräften sowie den erforderlichen Materialaufwand- und -bedarf.

Dieses System wurde nach der bestandenen Funktionsprobe in der Abteilung Germanium in alle Stufen und Bereiche unseres Betriebes eingeführt, und die damit erreichten Erfolge rechtfertigen einen insgesamt $2\frac{1}{2}$ jährigen stoffwirtschaftlichen Aufwand.

Literatur:

- [1] Keshler, H.: Metallbilanz und Metallstocknachweis in Metallhütten. Freiburger Forschungshefte B 6 (1954), S. 46—60.
- [2] Laermann, W.: Der Arbeitsbereich der Betriebswirtschaftsstelle eines größeren Hüttenwerkes. Stahl und Eisen 71 (1951) 20, S. 1044—1049
- [3] Lehmann, K., Scholten, H., u. Wagner, O.: Aufbau und Arbeitsweise einer betriebsunabhängigen Stoffwirtschaftsstelle. Stahl und Eisen 74 (1954) 18, S. 1113—1032
- [4] Pflug, A.: Probleme der Stoffwirtschaft in den NE-Metallhüttenbetrieben. Neue Hütte 8 (1963) 4, S. 208—213

Einsatz der Emissionsspektralanalyse für die Qualitätskontrolle von Reinstmetallen

Von Wolfgang Beckert und Hans-Peter Schramm, Freiberg

Einige Zweige von Forschung und Produktion erfordern heute die Anwendung von Metallen hoher Reinheit. Während Hüttenerzeugnisse eine Reinheit von 2 bis 4 Neuner erreichen, genügen diese Erzeugnisse für diese speziellen Verwendungszwecke nicht mehr. Metalle, die eine Reinheit von 4 Neuner überschreiten, werden unter Bedingungen erzeugt, die wesentlich von den Arbeitsbedingungen einer Metallhütte abweichen. Diese Produkte werden im Weltmaßstab als reine Metalle, Reinstmetalle oder hochreine Metalle bezeichnet. Bedingt durch die im allgemeinen verhältnismäßig geringe Produktion, die besonders aufwendig ausgerüsteten Produktionsstätten und die komplizierten Technologien sind die Preise für Reinstmetalle beträchtlich – im Bereich von 50,- bis 5000,- MDN je kg – und steigen mit den gestellten Reinheitsforderungen. Wenn der Verbraucher einen hohen Preis für die Qualität des Erzeugnisses zahlen muß, hat er selbstverständlich das Recht, eine Garantie der geforderten Reinheit zu erhalten. Die Reinstmetallproduktion steht und fällt demnach mit einer zuverlässigen Qualitätskontrolle.

Bei Metallen bis zu 3 Neuner Reinheit kann die Qualitätsgarantie durch die analytische Bestimmung des Grundmetallgehaltes gegeben werden. Daneben ist seit langem die Angabe der Konzentration der Beimengungen eine übliche Qualitätscharakterisierung. Dieses Verfahren hat zwar eine Schwäche darin, daß theoretisch alle natürlich vorkommenden Elemente im Grundmetall vorhanden sein können, der analytische Aufwand für ihre Bestimmung allerdings ins Uferlose steigen würde. Man beschränkt sich deshalb auf eine begrenzte Anzahl von Verunreinigungselementen. Ihre Auswahl erfolgt entsprechend den Forderungen der Verbraucher, danach, ob die betreffenden Elemente im Ausgangsmaterial in nachweisbarer Konzentration vorliegen oder ihr Einschleppen während des Herstellungsprozesses möglich ist, und schließlich nach ihrer analytischen Nachweisbarkeit.

Ein 5-Neuner-Antimon, kurz Antimon 5 N genannt, ist nach dieser Definition ein Metall, in dem die Summe der Verunreinigungen, z. B. an Arsen, Silber, Kupfer, Blei, Wismut, Zinn, Eisen und Nickel, weniger als 10 g/t, bei einem 6-N-Metall entsprechend weniger als 1 g/t beträgt.

Die für die Qualitätskontrolle der Reinstmetalle verwendeten Analysenmethoden müssen deshalb überaus empfindlich sein, d. h., sie müssen gestatten, noch 1 bis 0,1 g/t

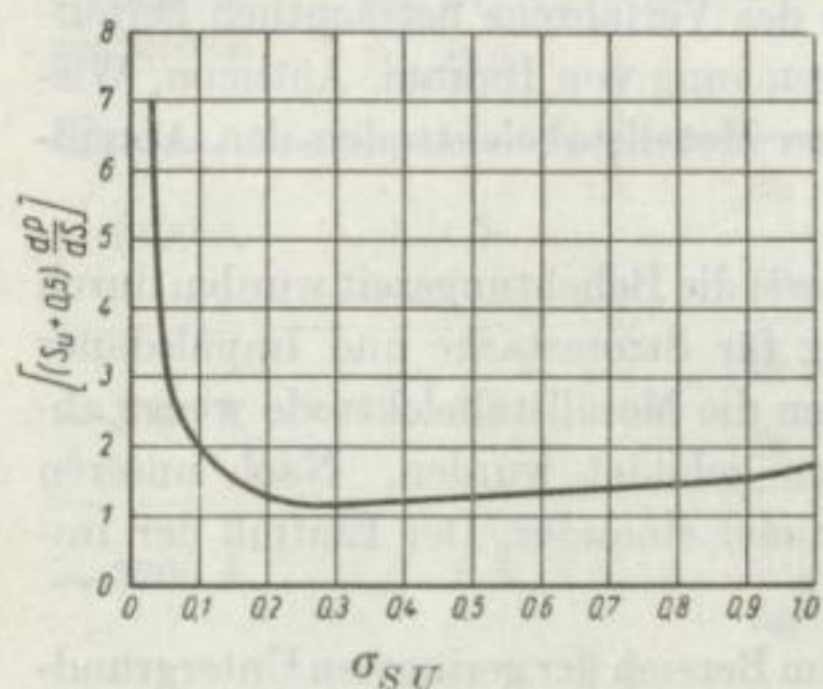
nachzuweisen. Für noch reinere Metalle, z. B. Halbleitergermanium, werden keine analytischen Verfahren, sondern physikalische Messungen zur Qualitätscharakterisierung herangezogen.

Das Analysenverfahren sollte außerdem geringe Kosten verursachen, da die Chargengrößen relativ klein sind und dadurch der Analysenkostenanteil hoch wird. Es sollte wenig Material verbrauchen, und deshalb die selektive Bestimmung mehrerer Verunreinigungselemente gleichzeitig möglich sein. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit ist zu fordern, wobei selbstverständlich keine Genauigkeiten notwendig sind, wie beispielsweise bei der Analyse der Hauptbestandteile von Legierungen, bei denen relative Konzentrationsabweichungen von unter 1% die Materialeigenschaften wesentlich verändern können. Schließlich ist es wünschenswert, die Analyse verschiedener Reinstmetalle in ein und demselben Raum durchführen zu können, ohne daß die Bestimmung eines Elementes als Verunreinigung durch die gleichzeitige Untersuchung des Elementes als Grundmetall gestört wird. Im VEB Spurenmetalle werden zur Zeit folgende Reinstmetalle erzeugt: Indium 5 N und 6 N, Antimon 5 N und 6 N, Wismut 5 N und 6 N, Blei 5 N, Zinn 5 N, Tellur 5 N, Arsen 5 N und 6 N und Gallium 6 N. Ist die letztgenannte Forderung nicht realisierbar, so müssen für die Qualitätskontrolle acht Laborräume mit der entsprechenden Ausrüstung zur Verfügung stehen.

Die Emissionsspektralanalyse ist ein seit langem für die Metallanalyse angewandtes Analysenverfahren. Ihre bekannten Vorzüge sind geringe Kosten, geringe Analysenzeiten und geringer Materialverbrauch. Des weiteren können mit jeder Aufnahme zahlreiche Elemente erfaßt werden, wobei durch Auswahl geeigneter Analysenlinien eine hohe Selektivität erreicht werden kann. Somit erfüllt die Spektralanalyse eine Anzahl der Forderungen, die an ein Verfahren zur Qualitätskontrolle von Reinstmetallen gestellt werden. Inwieweit die übrigen Forderungen, insbesondere die nach ausreichender Empfindlichkeit, erfüllt werden, war Gegenstand unserer Untersuchungen.

Zunächst ist es notwendig, für die Empfindlichkeit eines Verfahrens eine einheitliche durch das angewandte Meßverfahren zugängliche, mathematisch fixierte Größe festzulegen. Ein Maß für die Empfindlichkeit ist der kleinste exakt erfaßbare Verunreinigungsgehalt. Übertragen auf die bei der Spektralanalyse erhaltenen Meßergebnisse bedeutet das, daß die Schwärzung der dem Verunreinigungsgehalt zuzuordnenden Spektrallinie sich eindeutig aus dem Schwärzungsuntergrund abhebt. Während nach *Schließmann* dazu eine Schwärzungsdifferenz von 0,1 vorhanden sein muß, dürfte jedem Spektralanalytiker einleuchten, daß dabei die Empfindlichkeit des Verfahrens bei weitem nicht ausgeschöpft ist, da auch Spektrallinien, die bei nicht zu hoher Untergrundschwärzung gegenüber diesen eine Schwärzungsdifferenz von 0,02 aufweisen, noch eindeutig bei visueller Betrachtung des Spektrums erkennbar sind. Die oben erhobene Forderung, daß die gewählte Größe tatsächlich die Grenze des Analysenverfahrens repräsentieren soll, erfüllt die Definition nach *Kaiser* (Bild 1), nach der der Schwärzungsunterschied zwischen Linie und dem Untergrund $3\sqrt{2}$ größer sein muß als die Standardabweichung der Untergrundschwankung σ_{SV} . Der Faktor 3 resultiert aus der Forderung nach einer 99,7proz. statistischen Sicherheit, der Faktor $\sqrt{2}$ daraus, daß die zu gewinnende Größe durch Differenzbildung zweier Meßgrößen mit der

gleichen Standardabweichung σ_{SU} entsteht. Die Bestimmung von σ_{SU} erfolgt nach drei Methoden: 1. Messung einer Linie an zwei übereinanderliegenden Stellen, 2. Messung des Untergrundes in gleichmäßigen Abständen und Messung der Abweichungen zum Mittelwert und 3. Messung des Untergrundes an zwei übereinanderliegenden Stellen (Bild 2).



Aus diesen Betrachtungen haben wir neben einer eindeutigen Festlegung für die Nachweisgrenze eine Forderung für die Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit erhalten, nämlich die, daß die Untergrundschwärzung größer als 0,2 betragen soll.

Bild 1. Zur Nachweisgrenze „nach Kaiser“

$$Y_{UN} = 3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{P} \cdot s(0,5) (S_U + 0,5) \cdot \frac{dP}{ds}$$

Eine weitere Bedingung für optimale Empfindlichkeit ist die, daß für die Schwärzungsmessung eine Linie ausgewählt wird, die unter den verwendeten Anregungsbedingungen die größte Intensität besitzt, von Linien des Grundmetalls nicht gestört wird und in

		σ_{Su}	S_u	$\sigma_{Su(0,5)}$	λ -Intervall	N
I	$\sigma_{Su} = \pm \sqrt{\frac{\sum (S_1 - S_2)^2}{N}}$ <p>$N = \text{Anzahl der Einzelmess}$</p>	0,0039	0,17	0,0058	2800-3300 Å	250
II	$\sigma_{Su} = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta S^2}{N-1}}$	0,0027	0,23	0,0037	2800-3300 Å	331
III	$\sigma_{Su} = \pm \sqrt{\frac{\sum (S_1 - S_2)^2}{N}}$	0,0035	0,28	0,0045	2800-3300 Å	180

Bild 2. Ermittlung von σ_{SU} -Werten (auf Agfa-blau-extrahart-Platten)

einem Bereich möglichst gleichmäßiger Untergrundschwärzung liegt. Schließlich sollen auch die Anregungsbedingungen ein großes Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund garantieren. Bekanntlich ist in dieser Hinsicht die Funkenanregung der Anregung im Lichtbogen für die Spurenanalyse merklich unterlegen. Eine Anregung im Gleichstrom- oder Wechselstromdauerbogen setzt aber, da es sich bei den untersuchten Metallen sämtlich um niedrigschmelzende Metalle handelt, die Verwendung

einer hochschmelzenden Trägerelektrode voraus. Um das Metall in diese einbringen zu können, muß es zuvor zerkleinert werden. Sowohl die Trägerelektroden als auch die Zerkleinerungsprozesse führen jedoch häufig zum Einschleppen zu bestimmender Verunreinigungen, die dann die Nachweisgrenze des Verfahrens beträchtlich heraufsetzen können. Wir haben deshalb für die Untersuchung von Indium, Antimon, Wismut, Blei, Zinn und Tellur für die Anregung von Metallstabelektroden den Abreißbogen verwendet.

Stromstärke, Impulsfrequenz und Impulsdauer sowie die Belichtungszeit wurden durch Testaufnahmen optimiert. Als obere Begrenzung für Stromstärke und Impulsdauer ergaben sich jeweils die Bedingungen, unter denen die Metallstabelektrode weder abschmolz noch an der Brennfläche Schmelzperlen gebildet wurden. Nach unseren Erfahrungen bedingen Stromstärke und Impulsdauer einander. Der Einfluß der Impulsfrequenz ist gering.

Die Belichtungszeit wurde so gewählt, daß für das im Bereich der geringsten Untergrundschwärzung liegende Element eine Untergrundschwärzung von größer als 0,15 erzielt wurde.

Die anfangs mit dem Quarzprismenspektrographen Q 24 gemachten Untersuchungen zeigten eindeutig eine Begrenzung der spektralanalytischen Reinstmetalluntersuchung bei einer Reinheit von 5 N bis 5 N 5. Die Qualitätskontrolle von 6-N-Metallen erwies sich als nicht durchführbar. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung war nur möglich entweder durch Anwendung von Anreicherungsverfahren chemischer oder physikalischer Art oder durch Vergrößerung des Linienuntergrundverhältnisses über das optische System. Durch Anreicherungsverfahren verliert die Spektralanalyse die Vorteile der Schnelligkeit und des blindwertfreien Arbeitens. Eine wirksame Steigerung des Linienuntergrundverhältnisses ohne diese Nachteile ist dagegen durch Erhöhung der Dispersion des Spektrographen möglich. Die natürliche Breite von Spektrallinien ist um Zehnerpotenzen geringer als die durch das optische System des Spektrographen auf der Platte erscheinende Linie. Durch Erhöhung der Dispersion zeigt sich bei gleichbleibender Linienintensität eine etwa gleichbleibende Linienschwärzung, während gleichzeitig die Untergrundschwärzung im Verhältnis der Dispersion verdünnt wird. Umgekehrt steigt die Linienschwärzung bei gleichbleibender Untergrundintensität. Allerdings ist bei Erhöhung der Dispersion zur Erreichung einer gleichen Untergrundschwärzung, die ja, wie bereits gesagt, für optimale Empfindlichkeit über 0,2 liegen soll, eine wesentlich größerer Lichtmenge erforderlich. Um dies zu erreichen, muß man, da einer Veränderung der Anregungsbedingungen gegenüber den beim Q 24 gewählten, durch das Aufschmelzen der Proben Grenzen gesetzt sind, die Belichtungszeiten wesentlich verlängern (Tabellen 1 und 2).

Neben der Verlängerung der Belichtungszeit auf das 2- bis 3fache verlangt die größere Dispersion mehrere Aufnahmen, wenn die zu bestimmenden Elemente sich über einen großen Wellenlängenbereich verteilen und dadurch nicht mehr alle Linien auf eine Spektralplatte zu bringen sind.

Zur Erreichung einer ausreichenden Empfindlichkeit ist das Verdampfen und Anregen einer Mindestmenge der zu untersuchenden Probe erforderlich. Deshalb scheidet die

Tabelle 1. Gegenüberstellung – Auflösungsvermögen – Nachweisgrenzen bei Sb-Aufnahmen mit dem Q 24 und PG S 2

Wellenlängenbereich	$\frac{R_{th} \text{ PG S 2}}{R_{th} \text{ Q 24}}$	Element	Nachweisgrenze Q 24 ppm [g/t]	Nachweisgrenze PG S 2 ppm [g/t]	$\frac{U_N \text{ Q 24}}{U_N \text{ PG S 2}}$
~ 2800 Å	5	Pb	0,60	0,38	1,6
		Sn	0,34	0,20	1,7
~ 3000 Å	6,3	Bi	0,12	0,11	1,1
		Fe	0,43	0,10	4,3
~ 3200 Å	8,4	Cu	0,04	0,02	2
		Ag	0,05	0,02	2,5

Funkenanregung für die Spurenanalyse aus, obwohl sie bezüglich der erreichbaren Genauigkeit für die Metallanalyse im Bereich von $10^{-2}\%$ der zu bestimmenden Komponenten bevorzugt wird. Der Gleichstromdauerbogen, der große Mengen in relativ kurzer Zeit zu verdampfen und anzuregen gestattet, hat, wie bereits dargelegt, u. a. den Mangel, daß die Nachweisgrenze durch auftretende Blindwerte bestimmt wird. Jedoch könnte dieser Nachteil durch Arbeiten unter saubersten Bedingungen und Anwendung sauberster Kohlen eingeschränkt oder beseitigt werden. Im Rahmen der Festlegung optimaler Arbeitsbedingungen durchgeführte Untersuchungen zeigten jedoch bald einen weiteren Mangel des Verfahrens, der sich auf die Genauigkeit ungünstig auswirkt. Die Probe schmilzt sofort nach Zünden des Gleichstromdauerbogens ein und verdampft gleichmäßig aus der Kohle. Die unterschiedlichen Siedepunkte der enthaltenen Verunreinigungen führen zu einer Fraktionierung, indem Verunreinigungen mit einem dem Grundmetall ähnlichen Siedepunkt ein über die Brenndauer gleiches Intensitätsverhältnis der Spektrallinien des Verunreinigungselementes und des Grundelementes zeigen. Höher siedende Verunreinigungen werden zu Anfang, wenn die Substanz noch fest ist, wenig, dann überhaupt nicht und erst nach vollständigem Verdampfen des Grundmetalls in ihrer Hauptmenge angeregt. Die Anregungszeit für die Verunreinigungen ist sehr kurz. Dadurch machen sich kurzzeitige Stromschwankungen, unterschiedlicher Elektrodenabstand und die Lage des Lichtbogens, dessen Wandern im allgemeinen nicht völlig zu vermeiden ist, stark in der auf der Platte registrierten Intensität bemerkbar. Im Vergleich dazu ist beim Abreibbogen eine gleichmäßige Verdampfung zu erwarten, wenn ein Aufschmelzen der Probe und damit eine Fraktionierung ausreichend vermieden wird.

Verhalten sich Verunreinigungs- und Grundelement über die gesamte Anregungsdauer gleich, so kann man Schwankungen in den Anregungsbedingungen, im Plattenmaterial und den Entwicklungsbedingungen durch Bildung des Verhältnisses der Linienintensität der Analyselinie und einer mit dieser gut korrelierenden Grundmetalllinie ausgleichen. Diese Verfahrensweise setzt voraus, daß die Konzentration des Grundmetalls

Tabelle 2. Erreichte Nachweisgrenzen mit Q 24 und PG S 2 bei verschiedenen Grundmetallen

Q 24				PG S 2			
Grundmetall	bestimmte Elemente	Nachweisgrenze in ppm [g/t]	Σ der Nachweisgrenzen [ppm]	Grundmetall	bestimmte Elemente	Nachweisgrenze in ppm [g/t]	Σ der Nachweisgrenzen [ppm]
Sb (5 N)	Cu	0,04	1,49	Sb (5 u. 6 N)	Cu	0,02	0,84
	Ag	0,05			Ag	0,02	
	Bi	0,1			Bi	0,1	
	Fe	0,4			Fe	0,1	
	Pb	0,6			Pb	0,4	
	Sn	0,3			Sn	0,2	
Pb (5 N)	Cu	0,09	2,75	In (5 u. 6 N)	Pb	0,2	1,0
	Ag	0,06			Sn	0,2	
	Bi	0,4			Cd	0,1	
	Sn	1,6			Tl	0,2	
	In	0,6			Cu	0,1	
						Ni	
Sn (5 N)	Cu	0,4	3,34	Bi (5 u. 6 N)	Cu	0,01	0,06
	Ag	0,2			Ag	0,01	
	Bi	0,3			Pb	0,01	
	Fe	1,0			Sn	0,03	
	In	0,6					
	Pb	0,8					
	Cd	0,01					

Wolfgang Beckert und Hans-Peter Schramm

von der der Beimengungen unabhängig ist. Für Reinstmetalle ist eine derartige Annahme zulässig. Die geeignetste Grundelementlinie wurde jeweils durch Aufzeichnen von Streudiagrammen ermittelt. Einen Vergleich des zeitlichen Verhaltens der Linienintensitäten einiger Elemente im Reinstantimon im Gleichstromdauerbogen und Wechselstromabreißbogen zeigt Bild 3.

Aus der Messung von Schwärzungswerten kann man zunächst keinerlei Aussagen über die Konzentration der Verunreinigungen machen, da die Intensität wesentlich vom Grundmetall und den gewählten Anregungsbedingungen abhängt. Es ist deshalb ein Vergleich mit Standardproben ähnlicher Zusammensetzung notwendig. Zur Herstellung derartiger Standardproben haben wir aus den reinsten uns zur Verfügung stehenden Metallproben und Vorlegierungen mit etwa 0,1% an Verunreinigungen durch Schmelzen im Quarzschiffchen unter Wasserstoffatmosphäre Legierungen im Bereich von 0,1 bis 100 g/t hergestellt (Bild 4).

Durch Schreckabkühlung wurde eine gute Homogenität der Probe erreicht. Die durch Legieren erhaltenen Werte wurden mit spektrophotometrischen Analysemethoden kontrolliert. Eine Gegenüberstellung der beim Legieren zu erreichenden und der analytisch ermittelten Gehalte zeigt Tabelle 4.

Um eine quantitative Aussage über den Verunreinigungsgehalt einer zu analysierenden Probe machen zu können, können gleichzeitig Standardproben geringeren und höheren Gehaltes aufgenommen werden. Durch Interpolieren der Schwärzungswerte erhält man dabei das Analysenergebnis. Dieses Verfahren bedingt jedoch einen großen Verbrauch an Standardproben. Da letztere nur in kleinen Mengen homogen zu erhalten sind und das dazu erforderliche Reinstmetall sowie die nachchemische Kontrolle der Proben kostspielig sind, haben wir versucht, anstelle der leitprobengebundenen Auswertung ein leitprobenfreies Verfahren zu verwenden. Durch Berücksichtigung der durch Plattenmaterial und Entwicklungsbedingungen bedingten Neigung der Schwärzungskurve, der von der Wellenlänge abhängigen Abweichung der Schwärzungskurve von einer Geraden und Korrektur der oben genannten Schwankungen der Anregungsbedingungen durch Bildung des Intensitätsverhältnisses von Verunreinigungslinie zur Grundelementlinie gelangt man zu einer jederzeit reproduzierbaren Haupteichkurve. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Aufnahme von Standardlegierungen im Rahmen des innerbetrieblichen Kontrollsystems über mehrere Monate auf unterschiedlichen Plattenlieferungen und von vier verschiedenen Bearbeitern bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.

Allerdings erfordert diese Methode der leitprobenfreien Auswertung einen erheblichen Rechenaufwand. Durch Anwendung eines Rechengerätes, in unserem Falle des sehr handlichen Gerätes nach *Wadewitz* (Bild 5), kann der zeitliche Aufwand jedoch von 20 min je Analysenergebnis auf 4 min herabgesetzt werden (Tabelle 6).

Die Haupteichkurve zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Y und $\log C$. Sie wird nach oben begrenzt durch eine Verflachung im Bereich von Schwärzungswerten größer als 1,5, nach unten durch die Nachweisgrenze. Während bei höheren Konzentrationen die Varianz nahezu konstant ist, erreicht man an der Nachweisgrenze einen Wert, unterhalb dessen jede quantitative Aussage definitionsgemäß unzulässig ist. Selbstverständlich ist die Varianz eines Wertes in der Nähe der Nachweisgrenze, die

Tabelle 3. Gegenüberstellung der Genauigkeiten bei der Anregung im Gleichstromdauerbogen und Wechselstromabreißbogen bei sonst gleichen Aufnahmebedingungen

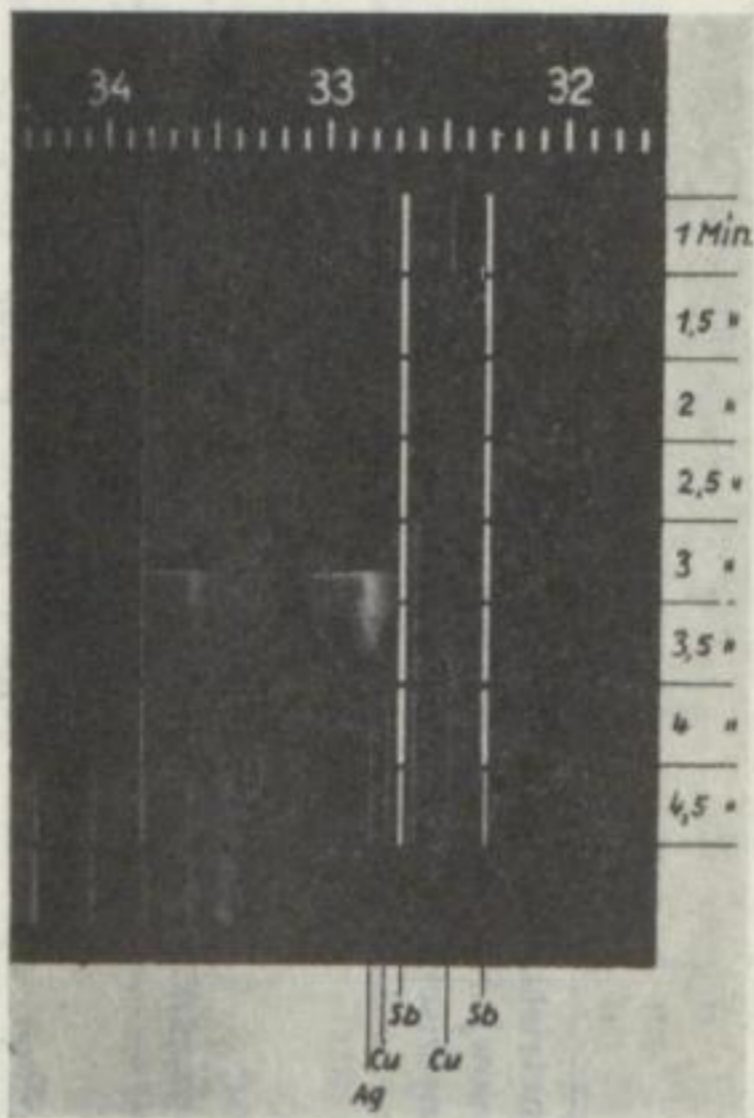
Grund- element	Bestandteil	Wellenlänge Analyselinie	Wellenlänge Vergleichsline	Gleichstromdauerbogen			Wechselstromabreißbogen		
				Gehalt	Stand.- Abw.	Varianz	Gehalt	Stand.- Abw.	Varianz
				ppm [g/t]	ppm [g/t]	[%]	ppm [g/t]	ppm [g/t]	[%]
Sb	Cu	3247,5 Å	2858 Å	11,3	4,9	43	9,1	0,55	6,1
	Ag	3280,7 Å	2858 Å	11	4,9	45	10	0,74	7,4
	Pb	2833,1 Å	2858 Å	32	7	22	28	1,5	5,4
	Sn	2839,9 Å	2858 Å	3,9	2,2	57	3,5	0,25	7,1

Tabelle 5. Gesamtstreuung leitprobenfrei ausgewerteter Spektralanalysen (von verschiedenen Laboranten an verschiedenen Tagen auf Platten mit unterschiedlichen Emulsionsnummern aufgenommen)

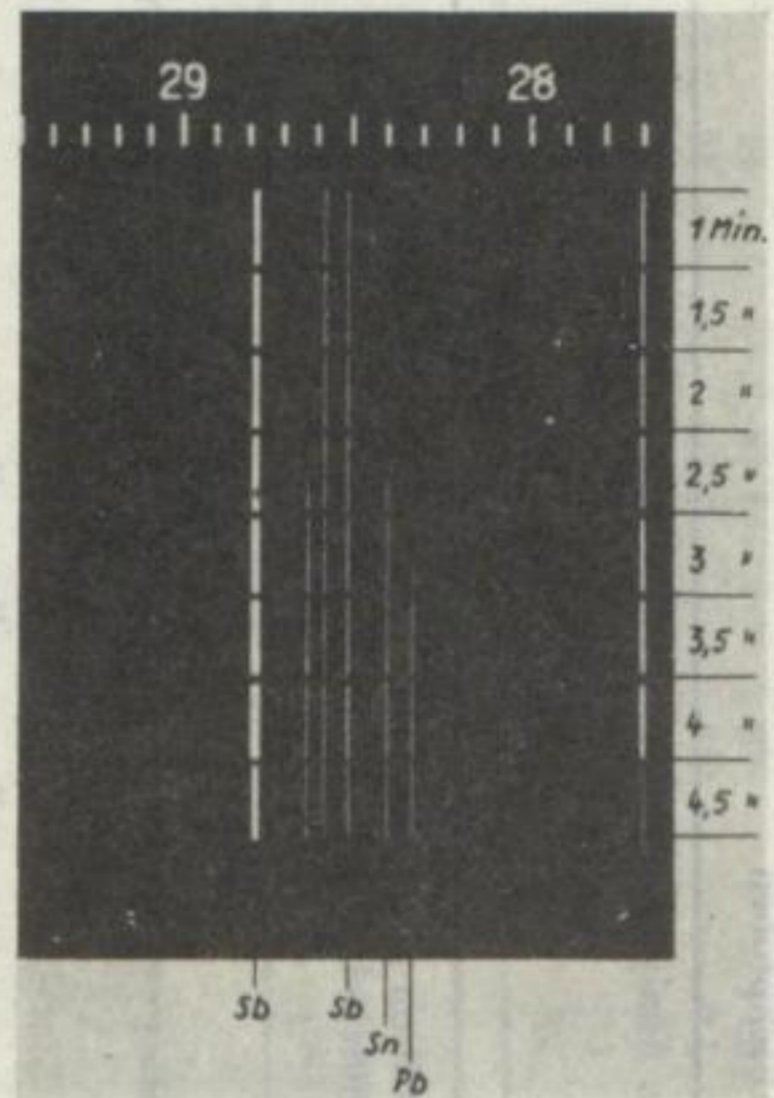
Grund- element	Begleit- element	mittlerer Gehalt in ppm [g/t]	Standard- abweichung ± ppm [g/t]	relative Standard- abweichung [%]	Grund- element	Begleit- element	mittlerer Gehalt in ppm [g/t]	Standard- abweichung ± ppm [g/t]	relative Standard- abweichung [%]
Sb	Ag	3,6	0,52	14	In	Ni	9,3	1,48	16
	Bi	2,8	0,22	8		Cu	2,8	0,81	29
	Fe	27,4	3,53	13		Sn	8,9	0,99	11
	Sn	11,3	0,93	8		Pb	9,8	1,20	12
	Pb	15,5	2,5	16		Tl	8,9	1,48	17

Tabelle 4. Gegenüberstellung der legierten und analytisch ermittelten Gehalte in den Eichproben

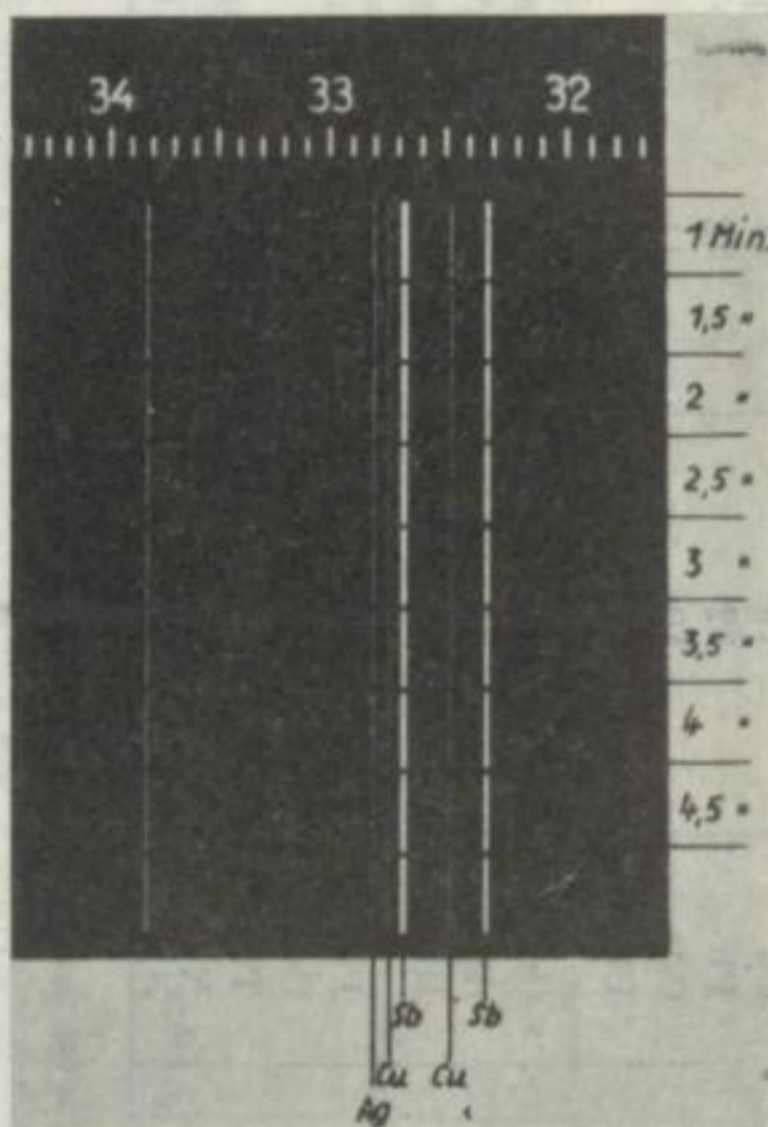
Grundmetall	legierte Elemente	Gehalte in ppm [g/t]		Art des angew. Analyseverfahrens
		nach Dotierung zu erwartender Gehalt	analys. Gehalt	
Sb	Ag	32	33	extraktive Titration mit Dithizon
	Cu	32	32	spektrophotometrische Bestimmung mit Dithizon
	Bi	32	32
	Pb	100	90
	Fe	200	192 o-Phenantrolin
Bi	Ag	32	28 Dithizon
	Ag	10	10
	Cu	32	33
	Cu	10	9
	Pb	100	101
	Pb	32	30
Sn	Ag	10	10,5	extraktive Titration mit Dithizon
	Cu	10	11	polarographisch durch anodische Voltametrie
	Pb	32	32
	Cd	10	11
	Bi	11	11
Pb	Cu	32	32	spektrophotometrische Bestimmung mit Dithizon
	Ag	22	23	Vergleich mit sowj. Standardlegierungen
	Bi	32	25	spektrophotometrische Bestimmung mit Dithizon
In	Pb	100	91
	Cd	32	29
	Tl	32	30
	Ni	32	31 Dimethylglyoxim
	Cu	32	35 Dithizon



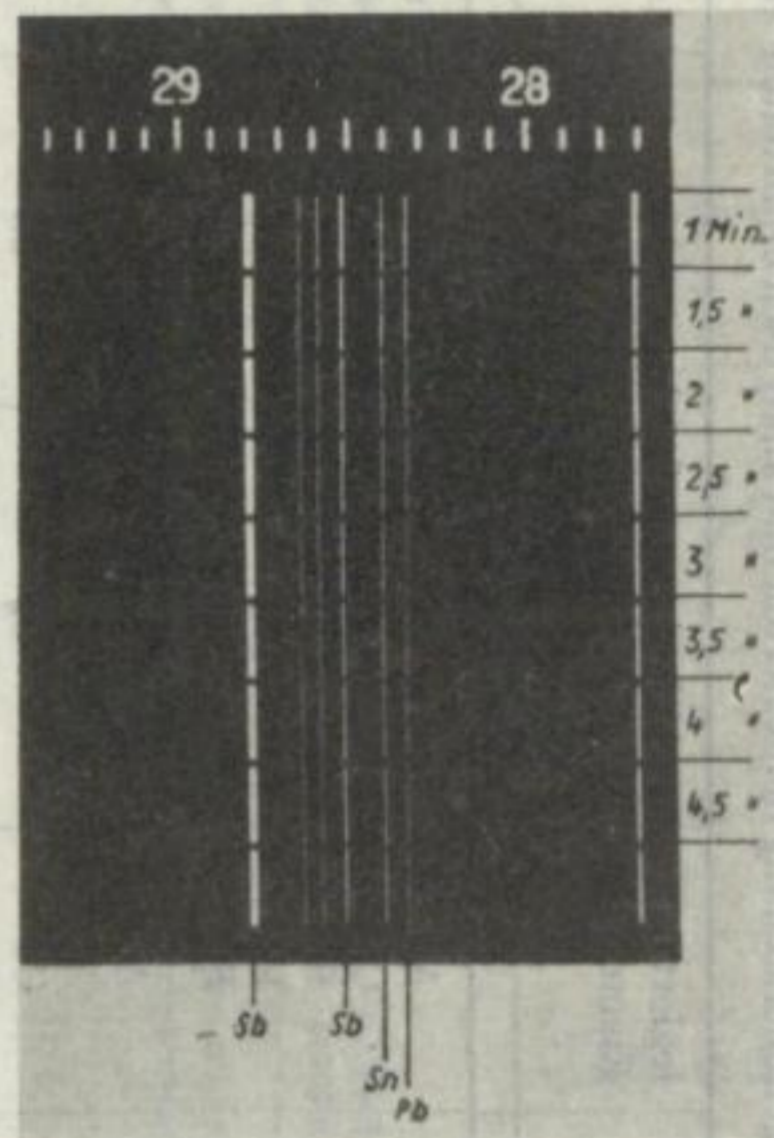
a) Gleichstromdauerbogen
6A katodisch



b) Gleichstromdauerbogen
6A katodisch



c) Wechselstromabreißbogen
6A 300 Imp./min



d) Wechselstromabreißbogen
6A 300 Imp./min

Bild 3. Sb-Fahrspektrogramme bei verschiedenen Anregungsarten

hier im wesentlichen durch die Streuung der Untergrundschwärzung bedingt ist, noch im Bereich von 50 bis 100% des Analysenwertes. Jedoch sind, wie eingangs schon

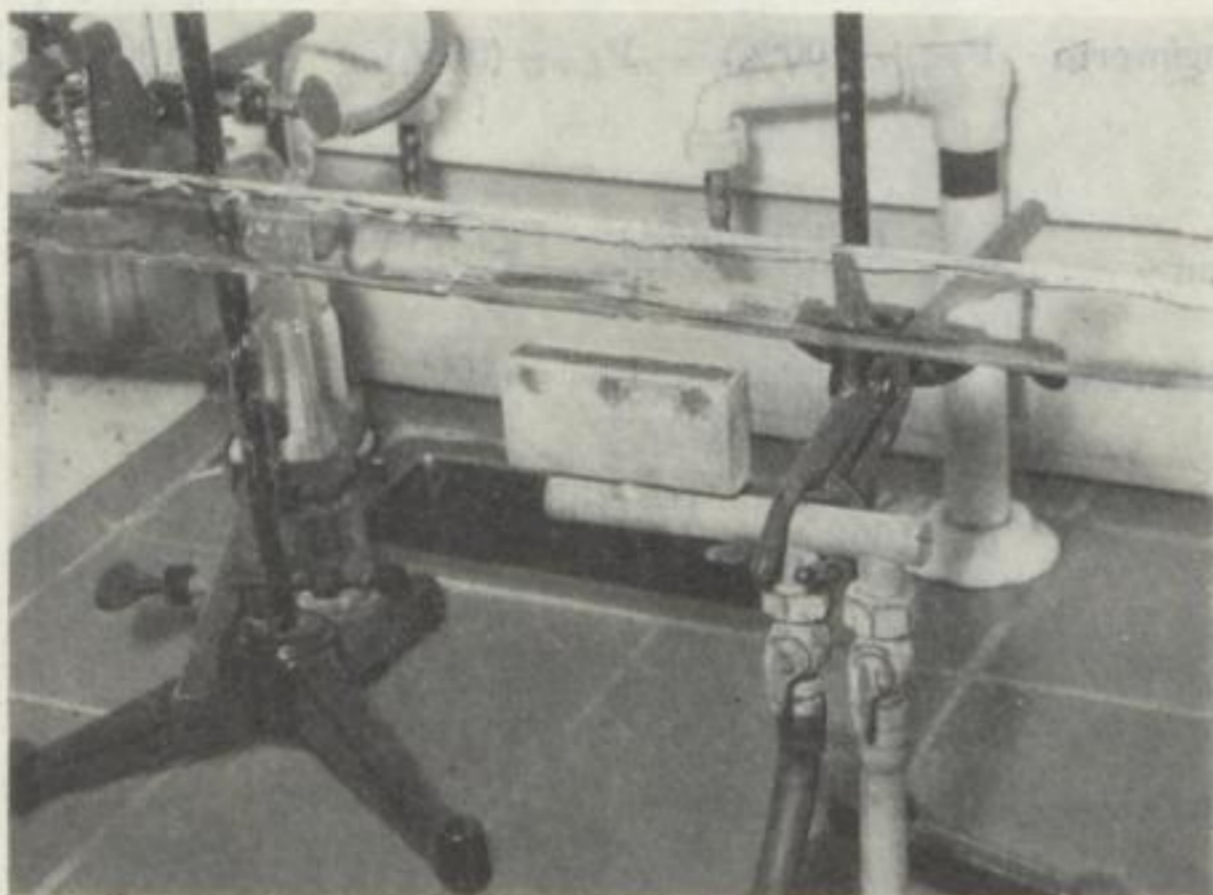


Bild 4. Schmelzen in Quarzschiffchen unter Wasserstoffatmosphäre

erwähnt, keine Beispiele bekannt, wo derartige Abweichungen die Verwendbarkeit des Materials beeinträchtigen. Interessant ist übrigens die Frage, in welchem Fall der

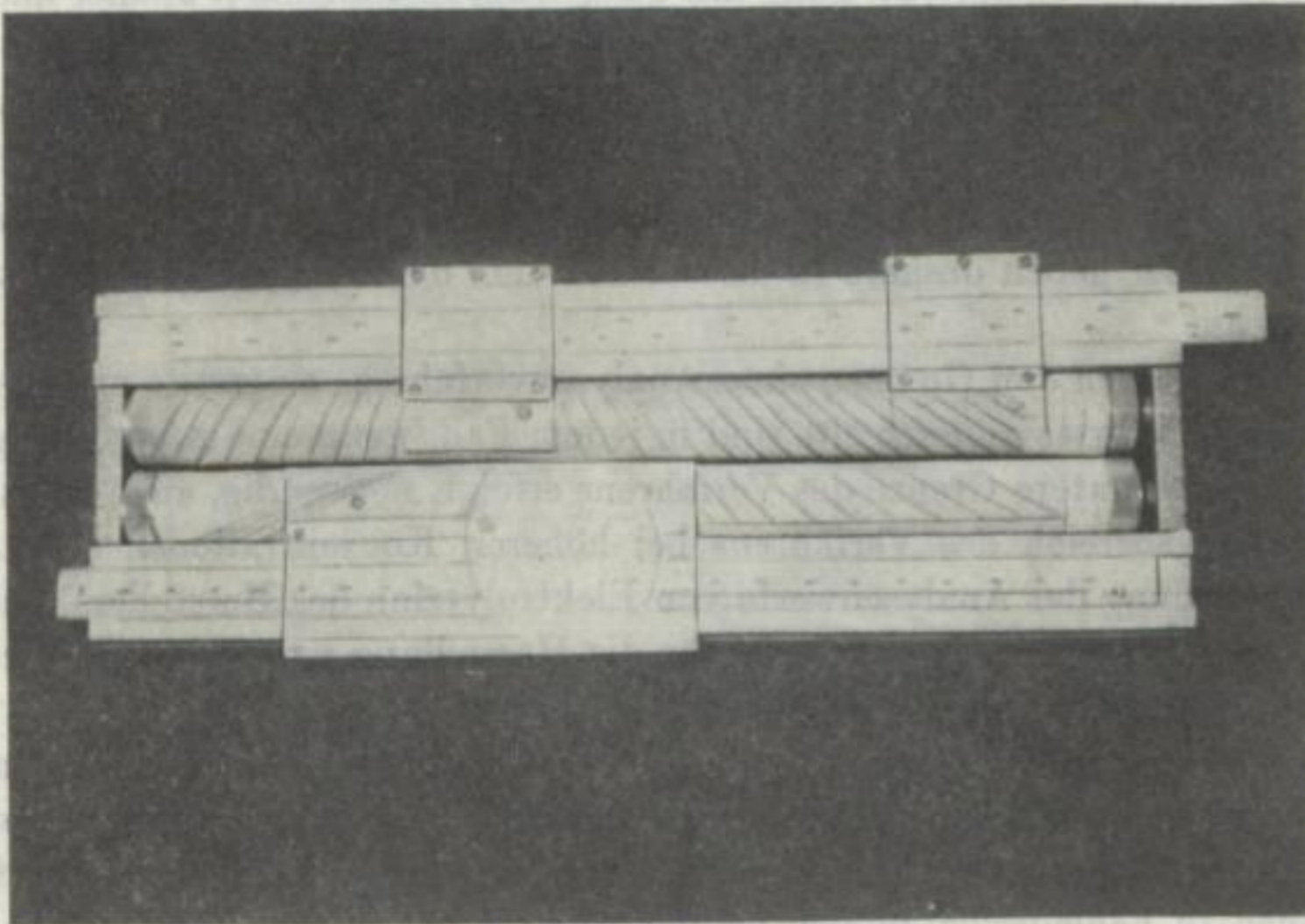


Bild 5. Rechengerät nach Wadewitz

Verunreinigungsgehalt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Wie *Nalimov* zeigt, ist die weitverbreitete Ansicht, daß für alle Meßwerte, die unterhalb dem der Nachweisgrenze entsprechenden liegen, die Konzentra-

Tabelle 6. Rechenoperationen bei der leitprobenfreien Spektrenauswertung

Schwärzungsmessung	$S_{L+U} (100\%)$	$S_{L+U} (50\%)$	$S_U (100\%)$ S_B
Transformation der Schwärzungswerte z. B. „P“-Transformation (Tabelle, Diagramm)	$P_{L+U} (100\%)$	$P_{L+U} (50\%)$	$P_U (100\%)$ P_B
Ermittlung der Plattengradation γ	$\gamma = \frac{P_{L+U} (100\%) - P_{L+U} (50\%)}{\lg 2}$		
Berechnung der log. Linienintensitäten (y -Werte)	$y_{L+U} (100\%) = \frac{P_{L+U} (100\%)}{\gamma}$		
	$y_U (100\%) = \frac{P_U (100\%)}{\gamma} \quad y_B = \frac{P_B}{\gamma}$		
Untergrundkorrektur über Subtraktionslogarithmen- D -Werte (Tabelle)	$\Delta y' = y_{L+U} (100\%) - y_U (100\%) \rightarrow D$		
	$y_{L+U} (100\%) - D = y_L$		
Bildung des log. Intensitätsverhältnisses aus Analysen und Bezugslinie	$\Delta y = y_L - y_B$		
Aufsuchen des Konz.-Wertes aus einer Eichkurve in den Koordinaten $\Delta y - \lg C$	$\Delta y \rightarrow \text{Konzentration } C \text{ [ppm]}$		

tion an der Nachweisgrenze unterschritten wird, falsch. Ein Meßwert, der der Konzentration der Nachweisgrenze entspricht, kann mit 50% Wahrscheinlichkeit kleiner und mit 50% Wahrscheinlichkeit größer als der der Nachweisgrenze entsprechenden Konzentration sein. Fordert man für die Aussage kleiner als Nachweisgrenze eine 95proz. Sicherheit, so muß der gefundene Meßwert $> S_U + \sigma_{S_U} \cdot \sqrt{2}$ sein. Ist der Meßwert jedoch zwischen $S_U + \sigma_{S_U} \cdot \sqrt{2}$ und $S_U + 3\sigma_{S_U} \cdot \sqrt{2}$, so ist die *kleiner-als*-Aussage nicht mehr zulässig. Wir geben deshalb in diesem Fall den der Nachweisgrenze entsprechenden Wert an.

Derartige Betrachtungen zu den Grenzen eines Analysenverfahrens einerseits und der Aussagekraft eines Meßwertes andererseits sind in jedem Fall, wenn eine Auswertung der Meßwerte bis an die untere Grenze des Verfahrens erfolgt, notwendig, auch dann, wenn der Anwendungsbereich des Verfahrens bei höheren Konzentrationen endet. Bei der Gegenüberstellung der Analysenwerte von Elektrolytzinn des Herstellers und unseres Labors, das wir als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Zinn 5 N verwendeten, ergaben sich die in Tabelle 7 dargestellten Werte.

Das Material ist also sauberer, als dem Analysenattest des Herstellers zu entnehmen ist. Die als tatsächliche Gehalte angegebenen und vom Technologen angenommenen Werte, die infolge des Streubereichs an der Nachweisgrenze um diesen Grenzwert schwanken, können zu Fehleinschätzungen bei der Analyse des technologischen Prozesses führen.

Von den eingangs gestellten Forderungen an das für die Reinstmetallanalyse zu verwendende Analysenverfahren ist noch festzustellen, inwieweit mehrere Elemente in einem Raum mit einem Gerät untersucht werden können. Während das optische System des Spektrographen hierbei außer Betracht gelassen werden kann, ist das

Tabelle 7. Gegenüberstellung der Analyseergebnisse von Elektrolytzinn (Gehalte in ppm [g/t])

Nr.	As		Bi		Fe		Pb		Cu	
	org. Anal.	Spume	org. Anal.	Spume	org. Anal.	Spume	org. Anal.	Spume	org. Anal.	Spume
1	110	22	280	> 100	120	< 3	280	370	120	57
2	150	16	110	> 100	110	< 3	140	240	110	55
3	130	26	220	> 100	150	< 3	130	145	90	48
4	130	22	120	100	140	< 3	140	165	70	49
5	130	18	130	100	150	< 3	90	99	60	25
6	130	18	100	44	120	23	140	155	110	14
7	170	157	250	> 100	150	59	300	> 400	100	29
8	120	17	100	39	160	38	80	89	60	40
9	120	19	100	60	160	38	120	102	140	31
10	120	23	100	60	140	61	90	59	90	31

Anregungssystem und seine Umgebung besonders gefährdet. Durch eine leicht zu säubernde örtliche Absaugung, die Verwendung getrennter Elektrodenhalter und deren

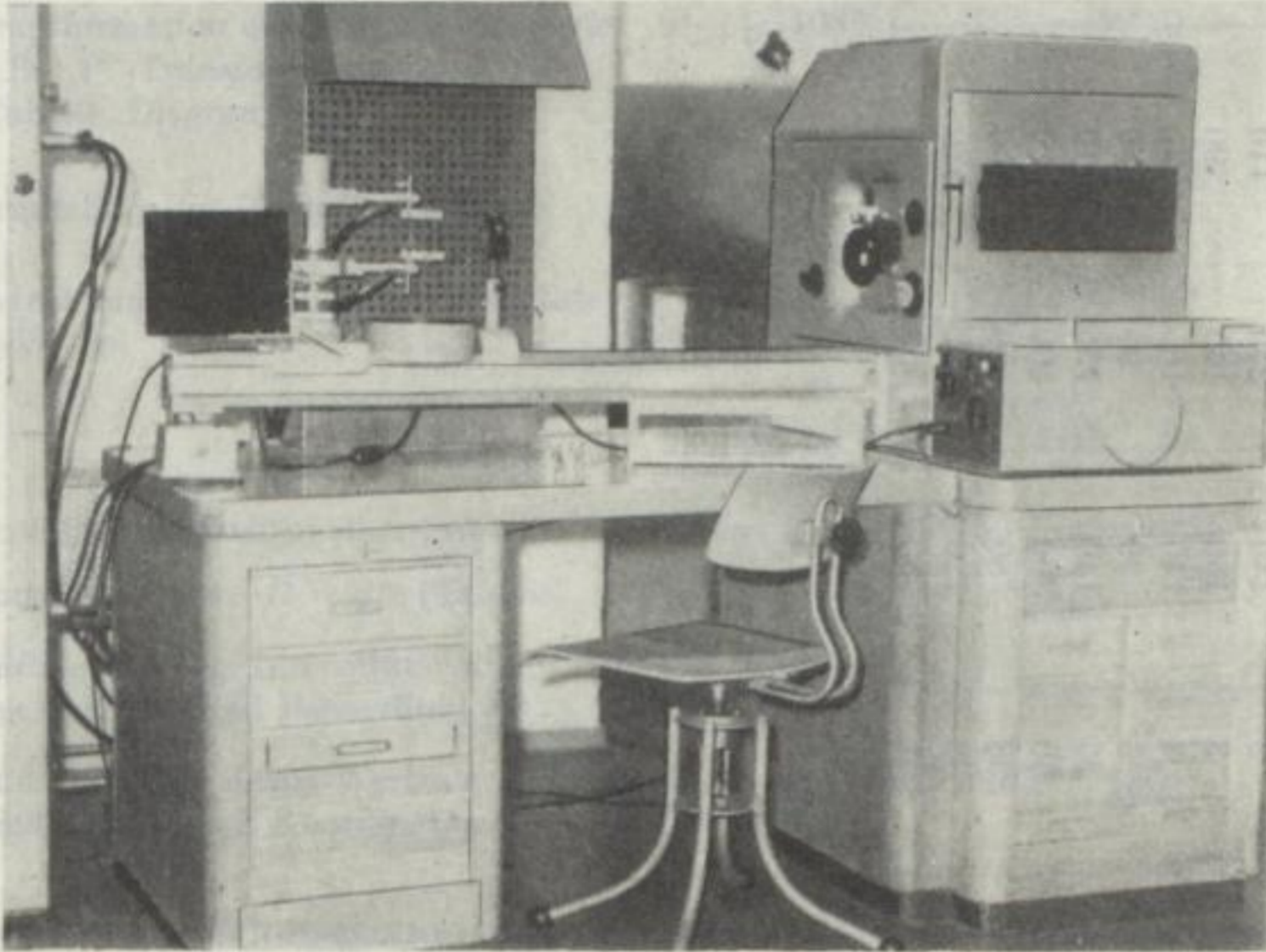


Bild 6 und 7. Analysenraum

getrennte Aufbewahrung unter saubersten Bedingungen gelang es, diese Forderung auch bei höchster Empfindlichkeit zu erfüllen (Bilder 6 und 7).

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung des eingangs Geforderten und des Erreichten zeigt folgendes:

1. Die Spektralanalyse gestattet, eine beträchtliche Anzahl von Verunreinigungselementen in den hier wiedergegebenen Untersuchungen 4 bis 7 gleichzeitig quantitativ zu bestimmen. Daneben ist der qualitative Nachweis von eventuell – außer den quantitativ bestimmten Elementen – vorhandenen Verunreinigungen aus den gleichen Aufnahmen möglich. Einige spektralanalytisch schlecht nachweisbare Elemente, wie Arsen, Selen und Antimon, sind jedoch nicht oder nur in wenigen Fällen zu erfassen (Tabelle 8).
2. Der Materialbedarf beträgt 5 bis 10 g, wobei der effektive Verbrauch unter 0,5 g liegt. Das restliche Material kann nach Ätzen der Reinstmetallproduktion wieder zugeführt werden.
3. Der Zeitbedarf vom Materialeingang bis zum fertigen Analysenergebnis beträgt für eine Analyse etwa 2 h. Bei Durchführung von Serienanalysen kann sich diese Zeit auf 6 h erhöhen. Jedoch sinkt dabei der Zeitbedarf je Analyse – 5 Elemente – auf etwa 90 min, d. h. für 1 Verunreinigung auf 18 min.
4. In einem Raum mit einem Analysengerät wurden gleichzeitig die Reinstmetalle Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Zinn, Indium und Tellur untersucht, ohne daß eine gegenseitige Störung durch auftretende aktive Blindwerte bemerkt wurde.
5. Die Empfindlichkeit des Q 24 ist für die Analyse von 5-N- bis 5-N-5-Metallen, die des PGS 2 mit einem Gitter 2. Ordnung für die Analysen von 6-N-Metallen ausreichend. Dabei erfordert die Erreichung einer optimalen Empfindlichkeit größere Belichtungszeiten und die Bestimmung möglichst vieler Elemente zum Teil die Durchführung zweier Aufnahmen bei Anwendung des PGS 2 (Tabelle 8).
6. Die relative Standardabweichung der Verfahren liegen zwischen 5 und 20%. Diese Genauigkeit ist bei Auswertung über Haupteichkurven über eine lange Zeit mit mehreren Laboranten erreichbar (Tabelle 8).

Abschließend möchte ich noch andere Verfahren, die ebenfalls zur Reinstmetallanalyse angewandt werden, der Spektralanalyse gegenüberstellen. Hinsichtlich der erforderlichen Empfindlichkeit kommen folgende Verfahren in Betracht: Die Massenspektrometrie mit einer relativen Empfindlichkeit von 10^{-3} g/t, die Aktivierungsanalyse bis 10^{-5} g/t, die Spektrophotometrie bis 10^{-1} g/t. Auf bisher weniger angewandte Methoden, wie katalytische, fluorometrische oder spezielle polarographische Verfahren, treffen im wesentlichen die gleichen Betrachtungen zu wie auf die Spektrophotometrie. Die beiden erstgenannten Verfahren sind empfindlicher als die Spektralanalyse und somit auch für die Untersuchung von reineren Stoffen, als der Reinheit 6 N entspricht, geeignet, bieten jedoch für die Untersuchung von 6-N-Metallen keinen Vorteil. Die Spektrophotometrie ist hinsichtlich der Empfindlichkeit der Spektralanalyse etwa gleichwertig.

Die Massenspektrometrie hat den Vorteil, daß Absolutbestimmungen sehr vieler Elemente möglich sind, allerdings ist der Aufwand groß. Ein Massenspektrometer zur Analyse von Festkörpern kostet einschließlich Zubehör etwa 300000,— MDN. Die Anwendbarkeit auf mehrere Grundmetalle stößt auf Schwierigkeiten, da ein Memory-



Tabelle 8. Übersicht über die Spektralanalytischen Analysenverfahren

Grund- element	Be- standteil	Spektro- graphentyp	Anregungs- art	Anwendungs- bereich ppm [g/t]	rel. Stand- abweichung [%]
Sb 5 N	Cu	Q 24	WAB	40 — 0,04	13
	Ag	"	"	40 — 0,05	13
	Bi	"	"	40 — 0,1	16
	Fe	"	"	300 — 0,4	27
	Pb	"	"	100 — 0,6	20
	Sn	"	"	100 — 0,3	19
Sb 6 N	Cu	PG S 2	WAB	10 — 0,02	—
	Ag	" "	"	10 — 0,02	14
	Bi	" "	"	30 — 0,1	8
	Fe	" "	"	70 — 0,1	13
	Pb	" "	"	30 — 0,4	16
	Sn	" "	"	30 — 0,2	8
Bi 5 u. 6 N	Cu	PG S 2	WAB	10 — 0,01	13
	Ag	" "	"	10 — 0,01	15
	Pb	" "	GDB	30 — 0,01	7
	Sn	" "	"	30 — 0,03	23
In 5 u. 6 N	Cu	PG S 2	WAB	30 — 0,1	29
	Ni	" "	"	100 — 0,2	16
	Sn	" "	"	100 — 0,2	11
	Pb	" "	"	100 — 0,2	12
	Ti	" "	"	100 — 0,2	17
	Cd	" "	"	100 — 0,1	—
Pb 5 N	Cu	Q 24	WAB	100 — 0,09	24
	Ag	"	"	100 — 0,06	13
	Bi	"	"	100 — 0,4	4
	Sn	"	"	30 — 1,6	5
	In	"	"	30 — 0,6	8
Sn 5 N	Cu	Q 24	WAB	100 — 0,4	8
	Ag	"	"	100 — 0,2	7
	Bi	"	"	100 — 0,3	13
	Fe	"	"	300 — 1,0	15
	In	"	"	10 — 0,6	9
	Pb	"	"	300 — 0,8	23
	Cd	"	"	100 — 0,04	33

Effekt nicht zu vermeiden sein wird. Bei kleinem Produktionsumfang wird diese Methode nicht geeignet sein.

Die Aktivierungsanalyse hat den Vorteil des blindwertfreien Arbeitens und der einfachen Eichung. Sie erfordert einen Geräteaufwand von etwa 80000,- MDN. Hinzu kommt, daß ein Isotopenlabor vorhanden sein muß, dessen Kosten wesentlich höher liegen als für andere Laboratorien. Da keine eigene Bestrahlungsquelle zur Verfügung steht, müssen Hin- und Rücktransport der Proben neben der Bestrahlungsdauer und

der eigentlichen Analysenzeit in Kauf genommen werden. Vor allem läßt letztgenannter Punkt das Verfahren für die Qualitätskontrolle einer Produktion als ungeeignet erscheinen.

Die Spektrophotometrie setzt einen Geräteaufwand von etwa 15000,- MDN voraus. Da dieses Verfahren, wie alle anderen, die chemische Vorbehandlung des Materials erfordern, eine strikte räumliche Trennung nach Grundmetallen oder nach den zu bestimmenden Verunreinigungen voraussetzt, ist der gegenüber blindwertfreien Verfahren erhöhte Aufwand, daß mehrere Laboratorien vorhanden sein müssen, hinzuzurechnen.

Einfacher als bei der Spektralanalyse ist allerdings die Eichung der Verfahren, da man leicht herstellbare Lösungen verwenden kann. Ein Vergleich der Analysenzeit, die sich bei der Spektrophotometrie unter Einbeziehung der notwendigen Blindwertuntersuchungen bei Serienanalysen auf 1,5 bis 3 h je Bestimmung belaufen, zeigt, daß die Spektralanalyse nur etwa den 10. Teil der Zeit benötigt. Die Spektrophotometrie ist demnach der Spektralanalyse als Serienanalysenverfahren unterlegen, obwohl sie für Einzelanalysen und spektralanalytisch nicht bestimmbar Elemente als wertvolle Ergänzung herangezogen wird.

Somit ist die Emissionsspektralanalyse nicht nur in den Bereichen der Metallanalyse, in denen sie bereits ihre Überlegenheit gegenüber anderen Verfahren demonstriert hat, sondern auch im Bereich der Reinstmetallanalyse ein für die Qualitätskontrolle der Reinstmetallproduktion geeignetes Verfahren.

Literatur:

- [1] *Kaiser, H.*: Die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit. *Spectrochim. Acta* 3 (1947/49), S. 40—67
- [2] *Nalimov, V. V., Nedler, V. V., u. Mensova, N. P.*: Metrologische Abschätzungen beim emissionsspektralanalytischen Nachweis kleiner Gehalte. *Zavodsk. Lab.* 27 (1961), S. 861—865
- [3] *Gergatsch, R., u. H. Scholze*: Der Einfluß des Auflösungsvermögens auf die Nachweisempfindlichkeit in der Spektralanalyse. *Jenaer Rundschau* 2 (1963), S. 89—94
- [4] *Holdt, G.*: Zur Korrelation der Intensitäten von Emissionslinien I. *Proc. Coll. Spectroscop. Intern. VI* (Amsterdam)
- [5] *Wadewitz, S.*: Eine spezielle, von der Schwärzung abhängige Schwärzungstransformation. *Acta Chim. Hung.* 31 (1962), S. 312—330
- [6] *Müller-Uri, G.*: Die Auswertung quantitativer Spektralaufnahmen mit einem neuen Rechengerät. *Experimentelle Technik der Physik* 8 (1960) 4, S. 177—187
- [7] *Wiessner, W., u. D. Kandler*: Universelles elektronisches Anregungsgerät für die Spektralanalyse. *Feingerätetechnik* 12 (1963) 5, S. 257—259



FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 99

Metallhüttenwesen

**Vorträge des XV. Berg- und Hüttenmännischen Tages vom
5. bis 8. Juni 1963 in Freiberg**

210 Seiten mit 83 Bildern und 49 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm

Kartoniert 41,20 MDN

Die Vorträge befassen sich mit zwei volkswirtschaftlich bedeutsamen Themen. Zunächst wird die erhöhte Gewinnung technisch wichtiger Neben- und Spurenelemente bei der Verarbeitung von Bunt- und Leichtmetallen behandelt und nach Wegen gesucht, diese Aufgaben durch Erarbeitung neuer Technologien zu lösen. Weiterhin wurde über die Erzeugung allgemein einsatzfähiger Sekundärmetalle aus Bunt- und Leichtmetallschrott und hüttenmännischen Zwischenprodukten referiert und die hier bestehenden Möglichkeiten aufgezeigt.



Taschenbuch für Metallurgen

Von einem Autorenkollektiv

Federführung: Dr.-Ing. *Hugo Barth*

280 Seiten mit 65 Bildern · Format 14,7 × 21,5 cm

Plasteinband 22,— MDN

In diesem Taschenbuch, das von der Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute herausgegeben wird, werden wissenschaftliche Kennziffern zusammengestellt, wodurch die tägliche Berufsarbeit erleichtert wird.

Der Leser findet u. a. Beiträge über gesetzliche Einheiten und allgemeingültige Formelzeichen, über Wärmewirtschaft, Wärmebehandlung von Metallen und Legierungen, über Roheisen- und Stahlerzeugung, über die Gebrauchseigenschaften der einzelnen Stahlmarken, über NE-Metalle und Seltene Metalle sowie über die in der metallurgischen Industrie verwendeten feuerfesten Erzeugnisse.

Der Stoff ist überwiegend in Tabellenform dargestellt. Bilder und Schemaskizzen aus den verschiedenen Fachgebieten ergänzen die textlichen Ausführungen.

Leser:

Studenten an Hoch- und Fachschulen, Dozenten, Fachlehrer, Konstrukteure, Laboranten, Ingenieure, Metall- und Eisenhüttenleute.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Abteilung für die Gebiete der Metallhüttenwesen

Taschenbuch für Metallurgen

Metallurgie der seltenen Metalle und der Spurenmetalle

von einem Autorenkollektiv

Herausgeber: Dr.-Ing. Hans Hahn

Vorträge und Diskussionen zum Kolloquium am 20. und 21. Februar 1964
in Freiberg

306 Seiten mit 179 Bildern · Format 16,5 × 23 cm · Kunstleder

37,50 MDN

Dieses Buch enthält die Referate und Diskussionsbeiträge, die anlässlich des vom Forschungsinstitut für NE-Metalle Freiberg veranstalteten Kolloquiums „Seltene Metalle und Spurenmetalle“ gehalten wurden. 22 Fachleute von internationalem Ruf berichten über die Forschungsergebnisse, die sie über neuartige Gewinnungsmethoden und bei der Erkundung von Eigenschaften sowie Verwendungsmöglichkeiten folgender Metalle erzielten: Indium, Gallium, Thallium, Zirkonium, Uran, Vanadium, Niob und Tantal.

Die aufgeführten Referate und Diskussionsbeiträge enthalten den neuesten Stand der hier behandelten Gebiete. Für Metallurgen, Physiker und Chemiker wird das Werk auf Grund seiner Aktualität von großem Interesse sein; aber auch Konstrukteure und Apparatebauer, vor allem in der Chemieindustrie und in der Kerntechnik, werden wertvolle Anregungen erhalten.

Werkstoffprüfung von Metallen

Von einem Autorenkollektiv Federführung: Dr. Karl Nitzsche

Band I: Mechanische Prüfverfahren

448 Seiten mit 454 Bildern · Format 16,5 × 23 cm

Leinen 45,— MDN

Band II: Metallographische Prüfverfahren — Chemische Prüfverfahren —
Physikalische Prüfverfahren; Statistische Auswertungen und
Prüfungen

620 Seiten mit 401 Bildern · Format 16,5 × 23 cm

Leinen 56,— MDN

Mit diesem zweibändigen Werk stellen wir der Fachwelt ein nach modernsten Erfahrungen entwickeltes Handbuch und Nachschlagewerk zur Verfügung, das von Spezialisten auf dem Gebiet der Werkstoffprüfung entwickelt wurde. Band I behandelt die mechanischen Prüfverfahren und bringt sowohl altbewährte als auch die neuesten mit Erfolg in der Praxis angewandten Prüfmethoden. Band II schildert die übrigen Prüfverfahren. Alle Verfahren werden ausführlich erläutert. Abbildungen der Versuchsapparaturen sowie Analysen und Diagramme zu den beschriebenen Untersuchungsverfahren ergänzen die textlichen Ausführungen. Ein umfangreiches Literaturverzeichnis gibt Gelegenheit, tiefer in den einzelnen Spezialgebiete einzudringen. Methodisch ist das Buch so aufgebaut, daß es als Hochschul- und als Fachschul-Lehrbuch verwendet werden kann. Es ist im Hinblick auf die exakte Beschreibung der Prüfverfahren, und auf die Auswertung der Prüfergebnisse für die Betriebspraxis von größtem Wert.

Leserkreis:

Studenten an Hoch- und Fachschulen, Dozenten, Werkstoffprüfer, Konstrukteure, Laboranten, Ingenieure, Metall- und Eisenhüttenleute.

Prof. Dr. rer. nat. et -Ing. habil. *Hermann Schumann*

Metallographie

5., verbesserte Auflage · 621 Seiten mit 1033 Bildern, 76 Tabellen und
4 Farbtafeln · Format 16,5 × 23 cm · Kunstleder 38,— MDN

Die „Metallographie“ von Schumann ist als umfassendes Querschnittswerk auf diesem Spezialgebiet in der Fachwelt bereits gut bekannt. Den Anforderungen der Praxis entsprechend wird der Gefügebau der technischen Metalle beschrieben und an praktischen Beispielen gezeigt, wie die zahlreichen metallographischen Untersuchungsmethoden durchzuführen sind.

Ing. *Carl-Georg Nestler*

Verdienter Techniker des Volkes

Einführung in die Elektronenmetallographie

— Eisen und Stahl —

2., unveränderte Auflage

165 Seiten mit 82 Bildern · Format 16,5 × 23 cm · Kunstleder 32,— MDN

Nach einem einleitenden Kapitel über Aufgaben und Grenzen dieser Darstellung behandelt der Verfasser die Grundlagen der praktischen Elektronenmikroskopie unter besonderer Berücksichtigung von Eisen und Stahl. Sehr aufschlußreich sind die Ausführungen über Strahldurchlässigkeit, über Bildauflösung und vor allen Dingen über die Herstellung und die Eigenschaften von Trägerfolien. Im Anschluß daran werden die metallographischen Voraussetzungen erläutert und die Abdruck- und Präparationsverfahren beschrieben. Den Abschluß des Buches bilden Hinweise auf eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten. Sehr wertvoll für den Leser ist das reichhaltige Bildmaterial.

Unsere Fachbücher erhalten Sie durch jede Buchhandlung und das Buchhaus Leipzig, 701 Leipzig, Postfach 140.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**