Kapitel IX.

Zink.

1. Geschichtliches.

Der deutsche, in allen Kultursprachen wiederkehrende Name des Metalles (engl. zinc, span. cinc, ital. zinco) soll von dem persischen „seng" (Stein, Mineral) stammen; nach einer anderen Version bezeichnete man im Mittelalter mit „Zinck" oder „Zincken", und zwar offenbar zuerst in den Alpenländern, gewisse Erze von zackigem Aussehen, darunter auch Galmei, wodurch früher die Meinung aufkam, daß Paracelsus (1535) das Metall als solches bereits erkannt habe. Eine altindische Bezeichnung, „Spiauter", findet man in dem englischen „spelter"[1]) wieder. Eine bei den Arabern verbreitete Benennung für Zinkoxyd, „Tutia", kehrt in einem Namen für chinesisches Neusilber („Tutenag") wieder, während an den vom griechischen „Kadmeia"[2]) (*καδμεία*) abgeleiteten portugiesischen Ausdruck „Calaëm" der wissenschaftliche Name für Kieselzinkerz (Kalamin), und das deutsche „Galmei" erinnert; das direkt danach benannte Cadmium ist dagegen ein anderes, wenn auch dem Zink sehr nahe stehendes Metall.

Offenbar war das Zink als selbständiges Metall schon in den ältesten Zeiten den Chinesen und Indern bekannt, während die Griechen und Römer sowie das Mittelalter zwar die direkte Herstellung des schon zu Homers Zeiten zu Schmuck verwendeten Messings aus Kupfer und oxydischen Zinkerzen, nicht aber metallisches Zink kannten. Für das dabei auftretende Zinkoxyd hatten sie die Namen Pómpholyx (weißes staubförmiges ZnO) und Spódos (grauer Zn-haltiger Hüttenrauch, zinkische Ansätze u. dgl.). In Europa wird die metallische Natur des Zinkes zuerst von Löhneyß (Goslar 1617) ausgesprochen, der ihm offenbar auch den Namen gab und feststellte, daß es identisch sei mit dem „Konterfei" Agricolas, d. h. dem wesentlichen Bestandteil der zur Messinggewinnung aus Kupfer verwendeten „Erden". Seine erste Gewinnung erfolgte 1721 durch Henkel, doch hielt er, wie andere nach ihm, sein Verfahren geheim. Erst Marggraf legte 1746 die chemischen und physikalischen Grundlagen der Zinkgewinnung aus Galmei fest und machte so die Darstellungsmöglichkeit von Zink im Großen zum Gemeingut.

---

[1]) Der Engländer und Amerikaner versteht unter „spelter" das hüttenmännisch gewonnene unreine, unter „zinc" das reine Element sowie auch das verarbeitete Zink; doch werden beide Bezeichnungen häufig verwechselt.

[2]) Im Mittelalter bezeichnete man mit „cadmia" (s. Agricola, de re metallica, deutsche Übers. 1928, S. 239 Anm.) alle möglichen zinkischen Zwischenprodukte sowie Galmei.

Noch im 18. Jahrhundert kam das meiste Zink aus Indien nach Europa („indisches Zinn"); die erste größere Zinkgewinnungsanlage Europas wurde 1830 in England gebaut. Es folgten Schweden, Kärnthen und Schlesien, wo Galmei schon im 16. Jahrhundert zur Messingerzeugung gewonnen wurde. Hier erfand 1798 der fürstlich Pleßsche Hüttenmeister Ruhberg auf der Glashütte zu Wessola den Muffelprozeß, der bis in die neueste Zeit das einzige rationelle Gewinnungsverfahren blieb. In Belgien, wo Galmei bereits seit Anfang des 15. Jahrhunderts gewonnen wurde, beginnt die hüttenmännische Darstellung von Zink, wenn auch in kleinem Maßstabe, bereits 1807, im Rheinland Mitte des 19. Jahrhunderts, in den Vereinigten Staaten 1838; es folgt gegen Ende des vor. Jahrhunderts Australien und schließlich (1911) Japan.

Obgleich die Gewinnung von Zink aus Blende schon längere Zeit bekannt war (das erste Patent von John Champian stammt aus dem Jahre 1758), zog man doch noch lange die wesentlich billigere Verarbeitung von Galmei der von Blende vor, und so kommt es, daß Oberschlesien mit seinen reichen Galmeilagern bis 1870 den Weltmarkt beherrschte.

2. Vorkommen.

(s. Tafel IX.)

Zinkerze sind sehr verbreitet, jedoch nicht häufig abbauwürdig; meist sind sie mit mehr oder weniger silberhaltigem Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies in wechselndem Verhältnis vermischt. Die wichtigsten Lager befinden sich in den Vereinigten Staaten, so vor allem (als Blende) in paläozoischen Kalken und Dolomiten des Mississippitales, dessen Vorkommen im Joplin-Distrikt (südwestlich Missouri, Kansas und Oklahoma) neben Oberschlesien im vorigen Jahrhundert bereits die wichtigsten Zinkerzlagerstätten darstellte. Andere wichtige nordamerikanische Vorkommen finden sich in den Staaten Montana (Butte), Wisconsin, Colorado (Leadville, besonders Galmei), Utah, New Mexiko, Nevada, Idaho (Cœr d'Alene-Distrikt), New Jersey [Franklin Furnace[1]) und Ogdenburg].

In Europa ist weitaus am wichtigsten das oberschlesische metasomatische Vorkommen in dolomitischem Muschelkalk (Blende und Galmei) zwischen Tarnowitz, Miechowitz, Beuthen, Scharley und Gr. Dombrowka, das infolge der Aneignung des wertvollsten Teiles dieses Gebietes durch Polen zum größten Teil Deutschland verlorengegangen ist[2]). Wichtig ist ferner das Vorkommen in der Umgegend von Aachen (Welkenraedt, Buyff-Herbesthal, Lontzen, Altenberg), das sich mit Ausnahme der Grube Diepenlinchen östlich Stolberg Belgien angeeignet hat. Geringere Lagerstätten (zum Teil heute erschöpft) finden sich im Bergischen Land (Bensberg, Ramsbeck, Barmen, Schwelm, Iserlohn,

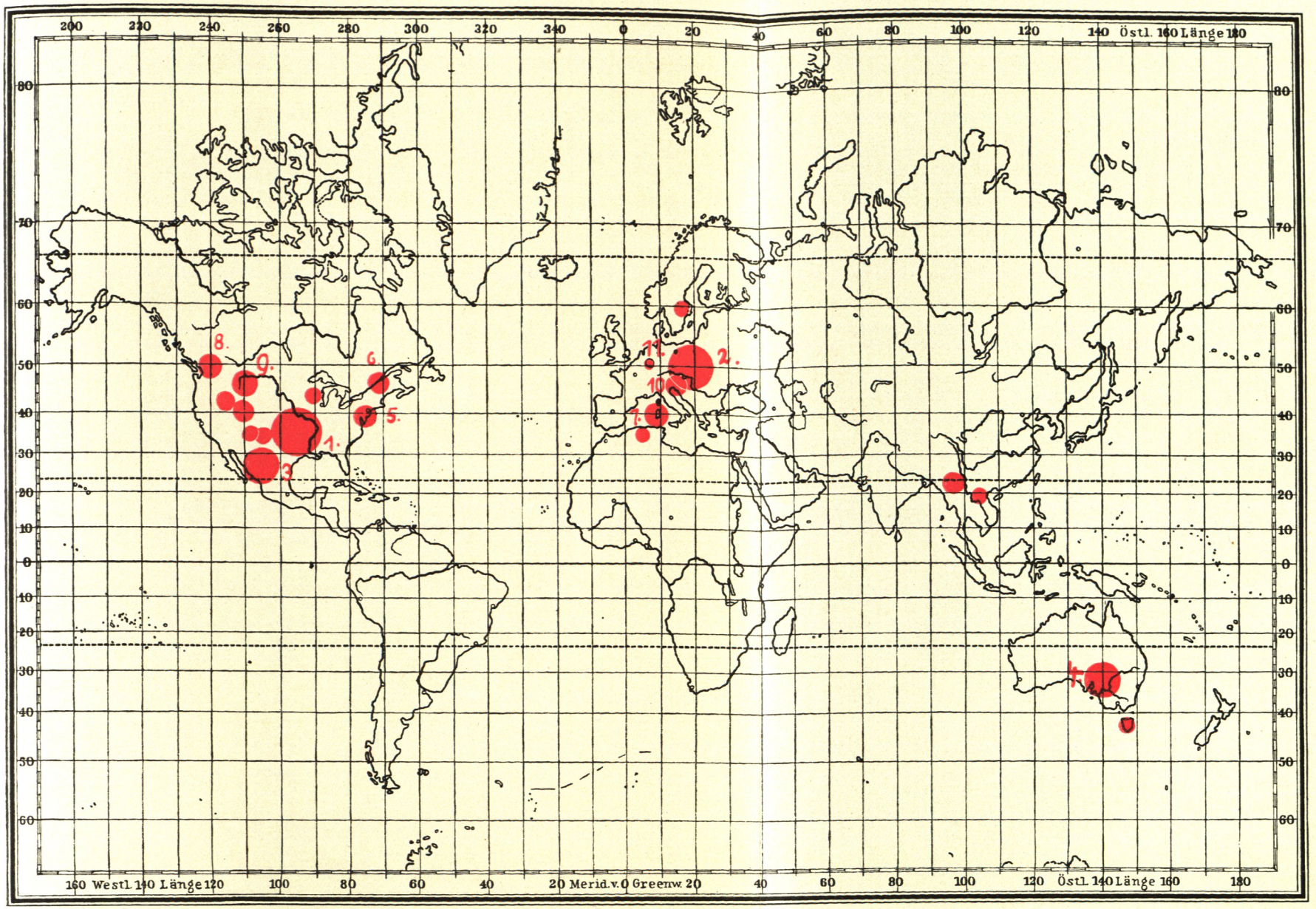
[1]) Das interessante Erz besteht zu etwa 50 % aus Franklinit, 20 bis 30 % Willemit, 2 bis 6 % Zinkit; Zn-Gehalt i. D. 20 %.

[2]) Bekanntlich hat Deutschland über 68 % seiner Zinkerzproduktion eingebüßt!

Geographische Verbreitung der wichtigsten Zinkerzvorkommen.

(Die Flächeninhalte der Kreise sind den Metallinhalten des Vorkommens ungefähr proportional.)

1. Joplin-Distrikt. 2. Oberschlesien. 3. Mexiko. 4. Broken Hill. 5. New Jersey. 6. Quebec. 7. Sardinien. 8. Brit. Columbien. 9. Butte. 10. Italien (früher Österreich). 11. Belgien (früher Deutschland).



Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Velbert, Ems und Holzappel) und in Baden (Wiesloch, Schauinsland) sowie im Harz (Clausthal) und im Erzgebirge.

In Europa kommen ferner in Betracht: Italien (Distrikt Iglesias mit Monteponi; Malfidano auf Sardinien; Raibl, Klausen und Sterzing im früheren Österreich), Polen (außer Oberschlesien die Distrikte Bendzin und Olkusz), Spanien (Carthagena, Mazarron, Santander), Schweden (Sala, Ammeberg), Österreich (Bleiberg in Kärnthen), Frankreich, England (Northumberland, Derbyshire, Flintshire u. a.), Griechenland (Laurion und Thasos).

Von außereuropäischen Vorkommen sind von Wichtigkeit Neu-Süd-Wales[1]) (Broken Hill), Mexiko (im Staate Nueva Leon), Canada (Brit. Kolumbien), Algier (Departement Constantine, Alger, Oran), Tunis, Nord Rhodesien, China (Provinz Jünnan und Kweitschou), Japan (Provinz Hida), Birma, Sibirien (Riddersk); ferner Kleinasien (Smyrna), Britisch-Indien, Tonkin und andere.

Manche dieser heute sehr wichtigen Vorkommen haben ihre Bedeutung erst gewonnen, seit es durch Anwendung der selektiven Flotation gelungen ist, die stark komplexen armen Erze zu trennen und anzureichern.

3. Produktion.

Über die Bergwerks- und Hüttenproduktion geben beifolgende, den Zusammenstellungen der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a. M., entnommene Zahlen Auskunft (s. auch Diagramm Fig. 88).

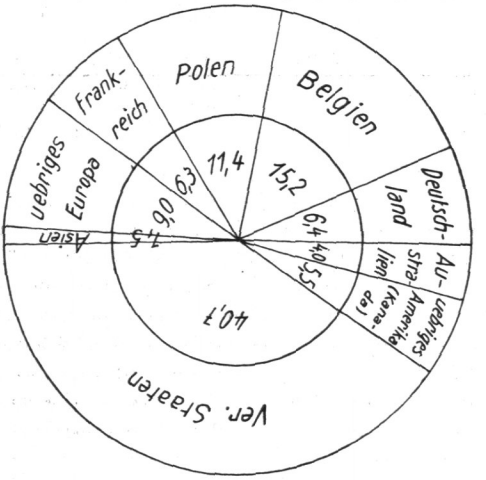


Fig. 88. Hüttenproduktion an Zink im Jahre 1927 in Prozent der Weltproduktion.

[1]) Das Erz enthält im Durchschnitt 12% Zn, 14% Pb, 220 g/t Ag; die Konzentrate wurden bis zum Kriege fast ausschließlich nach Deutschland (Rheinland) und Belgien geliefert.

	Bergwerks-Produktion an Zink in 1000 metr. Tonnen			Hütten-Produktion an Zink in 1000 metr. Tonnen		
	1913	1927	%	1913	1927	%
Deutschland	250,3	140,0	8,9	281,1	84,1	6,4
Belgien	—	—	—	204.2	201,6	15,2
Spanien	66,5	42,6	2,7	6,9	16,5	1,2
Italien	63,3	71,5	4,5	—	7,1	0,5
Rußland	31,4	2,5	0,2	—	2,5	0,2
Schweden und Norwegen	17,2	20,0	1,3	11,4	10,5	0,8
Frankreich	13,0	5,0	0,3	64,1	82,6	6,3
Griechenland	10,5	6,0	0,4	—	—	—
Großbritannien	5,9	1,3	0,1	59,1	50,4	3,8
Niederlande	—	—	—	24,3	26,3	2,0
Polen	—	132,0[1])	8,3	29,3	150,3	11,4
Übriges Europa	4,1	4,1	0,2		6,8[2])	0,5
Europa	462,2	425,0	26,9	680,4	638,7	48,3
Japan	15,8	10,0	0,6			
China	3,9	10,0	0,6			
Indochina	14,0	25,0	1,6			
Übriges Asien	2,3	31,8	2,0			
Asien	36,0	76,8	4,8	1,5	19,2	1,5
Algier	36,9	28,0	1,8			
Tunis	1,9	7,0	0,5			
Afrika	38,8	35,0	2,3	—	—	—
Ver. Staaten	368,7	649,5	41,1	314,5	537,5	40,7
Mexiko	6,8	136,5	8,6	—	6,4	0,5
Kanada	4,5	74,2	4,7	—	66,7	5,0
Übriges Amerika	2,1	14,1	0,9	—	—	—
Amerika	382,1	874,3	55,3	314,5	610,6	46,2
Australien	219,7	170,0	10,7	4,4	53,7	4,0
Gesamte Produktion	1138,8	1581,1	100,0	1000,8	1322,2	100,0
Wert in Millionen RM.				523,3	764,0	

Der Weltkrieg brachte eine starke Steigerung sowohl der Bergwerks-, als auch besonders der Hüttenproduktion der Ver. Staaten und Japans (Bergwerksproduktion der Ver. Staaten 1916 638000 t, 1917 647200 t, Japans 1916 51400 t, 1917 42300 t; Hüttenproduktion der Ver. Staaten 1916 606300 t, 1917 607400 t, Japans 1916 39000 t, 1917 55000 t), die in der Zeit nach dem Kriege wieder stark zurückging (Tiefstand der Bergwerksproduktion der Ver. Staaten 1921 mit 226800 t, Japans 1920 und 1921 mit 4600 t, der Hüttenproduktion der Ver. Staaten 1921 mit 181900 t, Japans 1920 mit 5000 t). Inzwischen sind viele der damals stillgelegten Hütten wieder in Betrieb gesetzt und neue errichtet worden, nicht zuletzt dank den Erfolgen der selektiven Flotation in der Zerlegung komplexer Blei-Zinkerze in reine Konzentrate.

[1]) Darunter Poln.-Oberschlesien mit 103000 t.
[2]) Tschechoslowakei und Jugoslawien.

4. Ausgangsmaterialien.

Das heute weitaus wichtigste Zinkmineral, wahrscheinlich auch das einzige primär vorkommende, ist die Zinkblende; daneben besitzen und besaßen vor allem in früheren Zeiten große Bedeutung: edler Galmei und Kieselgalmei, während den übrigen im folgenden angeführten Erzen höchstens lokale Bedeutung zukommt. Gediegenes Zink kommt so gut wie gar nicht vor.

1. Zinkblende, Sphalerit, ZnS (engl. blende), mit theoretisch 67,1% Zn, 32,9% S.

Farbe je nach Fe-Gehalt hellgelb („Honigblende") bis schwarz, meist schwarzbraun.

Kristallisiert regulär-tetraëdrisch. Härte 3 bis 4. Spez. Gewicht 3,9 bis 4,1.

Wichtigste Verunreinigungen: Fe, als FeS in isomorpher Mischung stets vorhanden, 0,3 bis über 20% (die Fe-reichsten Sorten heißen Marmatit, Christophit); häufig außerdem Sulfide des Pb, Cd, Mn, Cu; ferner, jedoch in oft sehr geringen Mengen, As, Sb, Sn, Bi, Co, Hg, In, Ga, Tl, Ge; fast stets Ag-, häufig auch Au-haltig.

1a. Wurtzit. Hexagonale Modifikation der vorigen. Häufig durch schalige oder strahlige Struktur ausgezeichnet („Schalen"-, „Strahlenblende").

2. Zinkspat, edler Galmei[1], Smithsonit, $ZnCO_3$ (engl. Smithsonite)[2]) mit theoretisch 52,1% Zn, 35,1% CO_2. Ein Teil des ZnO kann ersetzt sein durch FeO, MnO, PbO, CdO, CuO, CaO, MgO, so daß der Zn-Gehalt bis 20% sinkt. Als Verunreinigungen treten ferner auf SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3.

Farbe gelblich, rötlich bis braun, selten farblos.

Kristallisiert trigonal skalenoëdrisch, meist amorph oder in isomorpher Mischung mit anderen Karbonaten. Härte 5. Spez. Gewicht 4,3 bis 4,45.

Je nach den in größerer Menge auftretenden Verunreinigungen unterscheidet man Manganzinkspat (mit bis 15% $MnCO_3$), Eisenzinkspat (mit bis 53% $FeCO_3$), Kupferzinkspat (mit bis 6% $CuCO_3$), Zinkbleispat (bis 1% PbO), Cadmiumzinkspat (bis 7% $CdCO_3$-Wiesloch; der Cd-Gehalt ist meist höher als der der Blenden, in Oberschlesien beträgt er 0,3 bis 0,5%).

3. Kieselzinkerz, Kieselgalmei, Hemimorphit, Calamin, $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ (engl. calamine)[2]), mit theoretisch 54,3% Zn, 24,9% SiO_2, 7,4% Kristallwasser, das zur Hälfte beim Erhitzen auf 500° abgegeben wird, der Rest erst bei viel stärkerer Erhitzung.

Farbe gelb bis braun, selten farblos, grün oder blau.

Kristallisiert rhombisch pyramidal, meist derb, traubig oder erdig. Härte 4 bis 5. Spez. Gewicht 3,4 bis 3,5. Enthält an Verunreinigungen in der Hauptsache Fe; da flüchtige Metalle fehlen, so liefert es ein besonders reines Zink.

---

[1]) Unter „Galmei" faßt der Bergmann die häufigsten oxydischen, oft miteinander vergesellschaftet vorkommenden Zinkerze zusammen.

[2]) In der englisch-amerikanischen Literatur werden Smithsonite und calamine meist verwechselt.

4. Willemit, Zn_2SiO_4, mit theoretisch 58,7% Zn, 26,9% SiO_2.

Farbe weiß, gelb bis rötlich, grünlich, selten blau.

Kristallisiert rhomboëdrisch. Härte 5 bis 6. Spez. Gewicht 4 bis 4,2.

Verunreinigungen: FeO und MnO.

5. Franklinit, $(Zn, Fe, Mn)O \cdot (Fe_2, Mn_2)O_3$, mit im Durchschnitt 21% ZnO (entsprechend 16,9% Zn), 59% Fe_2O_3, 11% FeO, 8% Mn_2O_3, außerdem verunreinigt durch SiO_2, Al_2O_3, MgO.

Farbe eisenschwarz. Schwach magnetisch.

Kristallisiert regulär. Härte 5,0 bis 5,3. Spez. Gewicht 6,0 bis 6,5.

Spezifisch nordamerikanisches Zinkmineral, charakteristisch für das Vorkommen von New Jersey.

Metallurgisch von ganz untergeordneter Bedeutung sind ferner:

Zinkblüte, Hydrozinkit, $ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$, von schwankender Zusammensetzung, wahrscheinlich ein durch andere oxydische Zinkmineralien verunreinigtes bas. Karbonat von der Zusammensetzung $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$ mit theoretisch 57,6% Zn, 15,5% CO_2, 12,7% H_2O. Zersetzungsprodukt anderer Zinkerze, bildet meist einen erdigen Überzug auf diesen. Farbe weiß bis blaßgelb.

Rotzinkerz, Zinkit, ZnO, mit theoretisch 80,3% Zn, Farbe rot, auch grüngelb, charakteristischer Glanz. Krist. hexagonal hemimorph. Härte 4 bis 5. Spez. Gewicht 5,4 bis 5,7. Meist durch Fe und Mn verunreinigt.

Troostit, $(Zn, Mn)_2SiO_4$ mit wechselnden Mengen Mn-Silikat. Farbe gelblich bis rot und braun. Krist. rhomboëdrisch. Härte 6. Spez. Gewicht 3,9 bis 4,3

Außerdem gibt es Phosphate, Arseniate, Vanadate des Zn. Auch Zinkvitriol (Goslarit, Galizenstein, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$) findet sich in Grubenwässern und kristallisiert in trocknen Gegenden.

Die Gangart ist in weitaus den meisten Fällen Kalkstein und Dolomit; seltener findet sich Quarz; als Gangausfüllung spielen manchmal Schwerspat und Flußspat eine Rolle. Neben Blende tritt vor allem Bleiglanz auf, häufig so innig vergesellschaftet, daß eine Trennung durch Aufbereitung erst in allerletzter Zeit gelungen ist; man spricht dann von „komplexen" Erzen, die meist noch Eisen und Kupfer in geschwefelter Form und recht erhebliche Silbermengen enthalten und deren Verarbeitung zu den schwierigsten Problemen des Metallhüttenwesens gehört.

Die Gehalte der Zinkerze sind sehr schwankend und die untere Grenze der Verarbeitungswürdigkeit hängt besonders stark von dem angewendeten Verfahren ab bzw. dieses muß sich nach dem Metallgehalt der Erze richten. Während ein solcher bei Oxyderzen durch Aufbereitung nur in geringem Umfange verbessert werden kann, besteht bei Blende heute die Möglichkeit, insbesondere durch Anwendung der „selektiven" Flotation, eine so weitgehende Konzentration zu erzielen, daß die für den Muffelprozeß gültige untere Grenze von ca. 35 bis 40% Zn auch bei Verarbeitung komplexer Erze fast stets erreicht werden kann.

5. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Zinks und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Zink.

Schmelzp. 419,4°.

Siedep. 907°.

Infolge des niedrigen Siedepunktes spielt die Überführung von dampfförmigem in flüssiges Zn eine sehr wichtige Rolle. Näheres s. S. 327.

Kristallisiert hexagonal. Ob mehrere Modifikationen vorkommen, ist noch nicht einwandfrei festgestellt. Härte: 2,5. Spez. Gewicht: 6,9 bis 7,2 (gegossen); für flüssiges Zn gilt die Formel $D = 6{,}59 - 0{,}00097\ (t° - 419)$; spez. Gewicht des Dampfes (1400°; Luft = 1): 2,36 bis 2,41.

Vollkommen reines Zink läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur schmieden und walzen; für Handelszink liegt das Temperaturoptimum der Verformbarkeit, also die Temperatur, bei der es gewalzt werden muß, bei 100 bis 150°; bei weiterer Erhitzung wird es wieder spröde und läßt sich bei 250° pulverisieren. Über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Walzbarkeit s. S. 397.

Leitfähigkeit für den elektrischen Strom: 27,8% von der des Ag (20°); für Wärme: $\lambda = 0{,}270$ (0°), $= 0{,}138$ (500°). Spez. Wärme (t°): 0,9058 + 0,000044 t (fest); 0,121 (flüssig).

Schmelzwärme: 26 bis 28 cal./g. Verdampfungswärme bei 1 at: 436 cal./g.

Die Legierbarkeit mit anderen Metallen ist verschieden. In erster Linie interessieren hier Legierungen mit Pb, Cd, Fe, Ag, Au, in geringerem Maße solche mit Cu, Sn, Sb und Al.

Blei (s. Schaubild Bd. I, Fig. 45, S. 78): bildet mit Zn eine Mischungslücke im flüssigen Zustand, die sich beim Schmelzpunkt der Zn-reichen Legierung von ca. 1,5% bis ca. 98% Pb erstreckt; der Zn-Gehalt der bleireichen Schicht nimmt mit fallender Temperatur auf ca. 0,6 bis 1,2% ab. Die Mischungslücke wird bei Zusatz anderer Metalle, z. B. Cd, kleiner.

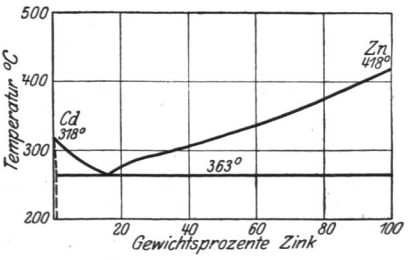


Fig. 89. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Cadmium. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

Cadmium (s. Fig. 89): vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustande, sehr beschränkte im festen (unter 0,25% Cd, 0,75 bis 1,0% Zn), die jedoch oberhalb der eutektischen Linie stark zunimmt. Keine Verbindung. Eutektikum mit 82,6% Cd, Schmelzp. 266°[1]).

Eisen (s. Fig. 90): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustande, vorwiegende Mischkristallbildung im festen; zwei nach der primären Kristallausscheidung entstehende Verbindungen: $FeZn_3$ (bzw. Fe_3Zn_{10}) und $FeZn_7$; der Schmelzpunkt des Zn wird bereits durch sehr geringe Fe-Zusätze sehr stark erhöht.

[1]) Die Angabe in Fig. 89 (363°) beruht auf einem Druckfehler.

Kupfer (s. Bd. I, Schaubild Fig. 120, S. 298); im flüssigen Zustande vollkommene Löslichkeit, eine Verbindung Cu_2Zn_3 wahrscheinlich, außerdem eine Reihe von Mischkristallen. Der Schmelzp. des Zn wird durch Cu stark erhöht. — Die Cu-Zn-Legierungen (Messing) sind technisch von größter Wichtigkeit.

Silber (s. Schaubild Bd. I, Fig. 42, S. 68): vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustande, beim Erstarren eine große Zahl von Mischkristallen bildend, außerdem eine Verbindung (Ag_2Zn_3, Schmelzp. 665°). Bekanntlich besitzt Zn für Ag ein größeres Lösungsvermögen als Pb (Zinkentsilberung!).

Gold: Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand; drei Verbindungen: Au_3Zn (scheidet sich bei 420° aus der festen Phase aus und zerfällt bei weiterer Abkühlung wieder), AuZn (Schmelzp. 744°) und $AuZn_3$ (scheidet sich bei ca. 500°

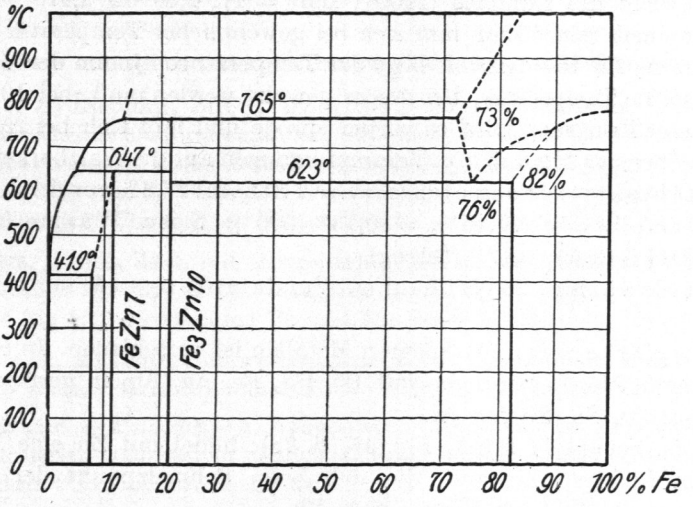


Fig. 90. Erstarrungsschaubild des Systems Zink-Eisen. Nach Ogawa u. Murakami.

aus der festen Phase aus); ein Au-AuZn-Eutektikum (Schmelzp. 670°) mit ca. 15% Zn.

Aluminium: Noch keine vollkommene Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse. Im flüssigen Zustand vollständige Löslichkeit; Eutektikum mit 5% Al, Schmelzp. 378 bis 380°. Wahrscheinlich sekundäre Ausscheidung einer Verbindung (Al_2Zn_3) bei 443°. Löslichkeit von Al in festem Zn sehr gering (0,5 bis 0,75%), die von Zn in Al bedeutend größer (23 bis 25%).

Zinn s. S. 178.

Antimon: Vollkommene Mischbarkeit im Schmelzfluß; primäre Ausscheidung von Zn_3Sb_2 (Schmelzp. 566°), sekundäre von ZnSb. Eutektikum Zn-Zn_3Sb_2 bei 2,2% Sb (Schmelzp. 412,5°); ein zweites Eutektikum mit 81% Sb schmilzt bei 505°.

Bei Besprechung der chemischen Eigenschaften des Zn ist zu unterscheiden zwischen absolut („spektroskopisch") reinem Zn und einem solchen von handelsüblicher Reinheit. Während ersteres durch Lösungsmittel so gut wie gar nicht angreifbar ist (ausgenommen HNO_3), ist handelsübliches Zink ein sehr reaktionsfähiger Stoff; dies hängt wohl damit zusammen, daß es als stark elektronegatives Metall mit den meisten seiner Verunreinigungen

Lokalelemente zu bilden vermag. Im folgenden sollen nur die Eigenschaften von Handelszink (und Zinkstaub) erwähnt werden.

Zink überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft mit einer dicht haftenden Schicht von wasserhaltigem basischem Karbonat, $ZnCO_3 . 3\,Zn(OH)_2$, welches das Metall vor weiteren Angriffen schützt. Beim Erhitzen erfolgt wegen der sehr starken Affinität des Zn zu Sauerstoff, welche der von Fe fast gleichkommt, lebhafte Oxydation zu ZnO; bei ca. 500° entzündet es sich und verbrennt mit blendender, charakteristisch blaugrün gefärbter Flamme zu sehr lockerem watteartigen Oxyd, das sich lange schwebend in der Luft hält („Zinkblumen", „hochdisperses Rauchgel" nach Kohlschütter, lana philosophorum, nihilum album der Alchimisten). Zinkstaub verbrennt an der Luft ohne zu schmelzen; dabei bildet sich neben ZnO wahrscheinlich auch ein Zinknitrid, Zn_5N_2.

Reines Wasser wird durch vollkommen reines Zn nicht zersetzt, doch genügen schon sehr geringe Mengen an Verunreinigungen, um eine Zersetzung und Oxydation herbeizuführen (s. auch weiter unten). Zinkdampf wird durch Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen oxydiert, indem die bei hohen Temperaturen von links nach rechts verlaufende Reaktion

$$ZnO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Zn$$

sich umkehrt. Fast genau ebenso verhält sich Zinkdampf gegenüber Kohlensäure unter Umkehrung der Reduktionsreaktion

$$ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2.$$

Damit Oxydation stattfinde, ist ein mit der Temperatur steigender Mindestgehalt an CO_2 notwendig; sie beginnt, wenn auch sehr schwach, bei 920° schon bei 1,42 % CO_2, bei 1200° bei 2,5 % CO_2 sich bemerkbar zu machen. Starke Oxydation tritt zwischen 500 und 700° bei einem CO_2-Gehalt von 5 % ein.

Auch Kohlenoxyd soll, wenn auch in geringem Maße, reduziert werden:

$$Zn + CO \rightleftharpoons ZnO + C.$$

Ob der im technisch erzeugten Zinkstaub stets gefundene Kohlenstoff auf diese Reaktion zurückzuführen ist, oder auf die Zersetzung von CO nach:

$$2\,CO \rightleftharpoons C + CO_2,$$

wobei met. Zn (analog dem Fe) als Kontaktsubstanz wirkt, ist noch zweifelhaft.

Chlorgas reagiert nur in Gegenwart von H_2O unter Bildung von $ZnCl_2$.

Schweflige Säure bewirkt in Gegenwart von CO eine Schwefelung von dampfförmigem Zn:

$$Zn + SO_2 + 2\,CO = ZnS + 2\,CO_2.$$

Mit Schwefel vereinigt sich Zn leicht zu ZnS. Das Vereinigungsbestreben ist geringer als das von Cu, Ni, Fe und Sn, stärker als das des Pb. ZnS entsteht auch bei Berührung von Zinkdampf mit Schwefelwasserstoff:

$$Zn + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2.$$

Über die Verwandtschaftsverhältnisse zu Arsen ist noch nichts bekannt.

Infolge seiner hohen Lösungstension vermag Zn die meisten Schwermetalle, auch Cd, aus ihren Salzlösungen auszufällen, wobei es selbst in Lösung geht (Laugenreinigung!). Es ist zwar elektronegativer als Wasser-

stoff, doch löst es sich in freie $H^{\cdot}$-Ionen enthaltenden Lösungen infolge der hohen Wasserstoffüberspannung an Zn (s. S. 420) nur in Gegenwart solcher Metalle, die eine geringere Wasserstoffüberspannung besitzen; von diesen genügen allerdings schon geringe Spuren. Handelsübliches Zink wird daher von Säuren auch in starker Verdünnung unter H_2-Entwicklung gelöst, dabei hängt die Lösungsgeschwindigkeit von Art und Menge der Verunreinigungen im Metall oder Lösungsmittel ab: Fe, Ni, Cu, Au, Ag, Bi, Pb und Sn, d. h. Metalle mit geringerer Überspannung, erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit mit Säuren ungefähr in der genannten Reihenfolge mit abnehmender Stärke; ähnlich wie Sn wirken auch As und Sb. Auch in basischen Lösungsmitteln (NaOH-, KOH-Lösung) ist unreines Zn unter H_2-Abspaltung löslich, wenn auch langsamer als in Säuren.

Von besonderer Bedeutung, auch in metallurgischer Hinsicht, ist das aus der Dampfform ausgeschiedene staubförmige Zink, der sog. Zinkstaub (meist auch in Deutschland, soweit es sich um ein Zwischenprodukt handelt, Poussiere genannt; das englische Wort „blue powder" bezeichnet jedoch außer dem Staub auch noch alle bei der trockenen Zinkgewinnung fallenden Zinkkrätzen). Er ist infolge der äußerst geringen Teilchengröße und der sich daraus ergebenden großen Oberfläche sehr reaktionsfähig, zerlegt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und dient daher auch zur Erzeugung von Wasserstoff; je nachdem, ob sich sein Korn kolloidaler Größenordnung nähert, kann er auch „pyrophore" Eigenschaften besitzen, d. h. sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entzünden[1]). Ein Gemisch von Zinkstaub mit Schwefelblumen verbrennt, angezündet, wie Schießpulver.

Da die einzelnen Teilchen des Zinkstaubes an ihrer Oberfläche mit einem Überzug von ZnO (vielleicht auch Zn-Nitrid) bedeckt sind, der ihre Vereinigung beim Schmelzen verhindert, so ist es unmöglich, Zinkstaub allein durch Erhitzen in flüssiges Zink überzuführen; dies erfordert entweder die Anwendung eines Verschlackungsmittels für das Oxyd, wozu sich Chloride am besten eignen, oder einer mechanischen Einrichtung, durch welche die Oberflächenschicht entfernt wird. (Siehe später Verarbeitung von Zinkstaub.)

b) Zinkoxyd, ZnO.

In der Natur als Rotzinkerz oder Zinkit vorkommend, durch Fe rot gefärbt; wichtigstes Zwischenprodukt von der Abröstung der Blende, dem Kalzinieren des Galmeis sowie der sog. Anreicherungsarbeiten. Künstlich erzeugt von weißer Farbe, in der Hitze (von 250° an) citronengelb werdend; doch verschwindet die Farbe beim Abkühlen wieder, falls die Erhitzung nicht wochenlang oder bei sehr hoher Temperatur durchgeführt wurde (wichtiges Unterscheidungsmerkmal gegenüber PbO). Der Farbenumschlag ist nicht an einen Umwandlungspunkt gebunden.

Wird technisch in großem Maßstabe hergestellt und dient als amorphes „Zinkweiß" als wertvoller, wenn auch nie vollwertiger Farbersatz für das

[1]) Ob hierbei ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Rolle spielt, ist noch nicht eindeutig aufgeklärt.

giftige Bleiweiß. Bei längerem Erhitzen auf mindestens 1000° erfolgt unter starker Volumabnahme Übergang in den kristallinen, gelblichen Zustand. Während der Schmelzpunkt des Zinkits zu 1260° ermittelt wurde, ist ein solcher von reinem ZnO nicht bekannt. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere Fe, findet jedoch bereits bei 1200 bis 1400° Sintern statt. Die Angaben über sein Verhalten beim Erhitzen auf hohe Temperaturen sind sehr widerspruchsvoll; Verdampfung tritt unterhalb 1000° jedenfalls noch nicht ein, erreicht im Luftstrom bei 1300 bis 1400° schon einen nennenswerten Betrag und erfolgt in Weißglut lebhaft; ihre Geschwindigkeit ist durchaus von der Erneuerung der Dampfphase abhängig, also im Gasstrom stärker als in ruhender Atmosphäre; der Sublimationspunkt wurde rechnungsmäßig zu 2350° ermittelt. Die Dissoziation ist unter den uns hier interessierenden Bedingungen so gering, daß sie keine Rolle spielt. Kristallisiert dihexagonal pyramidal, doch ist das durch Verbrennen von Zn bzw. Zn-Dampf sowie das durch Erhitzen von Zn-Verbindungen an der Luft entstehende Produkt fast stets amorph.

Spez. Gewicht je nach Herkunft und Beschaffenheit verschieden, schwankt zwischen max. 5,78 (krist.) und 5,38 (amorph). Das Litergewicht künstlich durch Verbrennen von Zinkdampf hergestellten amorphen Oxydes beträgt 0,4 bis 0,5 kg. Durch geeignete Maßnahmen, z. B. Erhitzen bei Gegenwart von Wasser oder schwachen Säuren, lassen sich daraus spezifisch schwerere Produkte mit einem Litergewicht von 1,8 bis 2 kg herstellen.

Spez. Wärme (t°): $0{,}1212 + 0{,}0000315\,t$.

Durch Reduktionsmittel, wie C, CO oder H_2, infolge der großen Affinität zwischen Zn und O_2 erst bei höheren Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit reduzierbar; dabei spielt praktisch die Reduktion durch CO die Hauptrolle:

$$ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2.$$

Diese Reaktion soll zwar bereits bei 300 bis 400° beginnen; sie verläuft jedoch zunächst in stärkerem Maße in umgekehrter Richtung und so langsam, daß sie vernachlässigt werden kann; erst bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Zn erreicht die Reduktionsgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck praktisch brauchbare Werte und verläuft dann um so rascher und vollkommener, je höher die Temperatur ist; dabei spielt die Gasgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die gasförmigen Reaktionsprodukte unter gleichzeitiger Störung des Gleichgewichtes entfernt werden, eine wesentliche, und zwar beschleunigende Rolle. Ferner ist die Form, in der das ZnO vorliegt, von Wichtigkeit, d. h. je feiner verteilt es ist, um so rascher erfolgt Reduktion; amorphes (z. B. durch Verbrennung von Zinkdampf entstandenes) Oxyd läßt sich rascher und bei niedrigerer Temperatur reduzieren als das wahrscheinlich in gröberen Kristallen von geringerer Oberfläche vorliegende Oxyd des kalzinierten Galmeis oder gar der Röstblende. Weiteres hierüber s. S. 324ff.

Auch solche Metalle, die, wie Al, Mg, Fe, in der Hitze ein größeres Vereinigungsbestreben mit O_2 besitzen als Zn, können reduzierend wirken; vor allem ist in dieser Beziehung das Fe von Bedeutung, gleichgültig ob als solches

zugesetzt oder intermediär in der Beschickung erzeugt, da es in vielen Erzen und Produkten vorhanden und verhältnismäßig leicht daraus reduzierbar ist.

Die Reduktionsgeschwindigkeit mit H_2 (Beginn 454°) ist der mit CO etwa gleich, unterhalb 1000° etwas geringer, oberhalb dieser Temperatur etwas größer; dagegen reduziert Methan (CH_4) wesentlich rascher als CO; so ist seine Reduktionswirkung bei 900° ungefähr bereits so groß wie die von CO bei 1200°. Der mit beiden Gasen entstehende Wasserdampf besitzt ebenso wie CO_2 die Eigenschaft, bei niedriger Temperatur und Überschreiten einer gewissen Mindestkonzentration Zn wieder zu oxydieren.

Mit SO_2 entsteht bei Gegenwart von Luft in schwacher Glühhitze $ZnSO_4$, desgleichen mit SO_3. Mit Chlorgas reagiert ZnO nur langsam nach

$$2\,ZnO + 2\,Cl_2 = 2\,ZnCl_2 + O_2;$$

zur vollständigen Chlorierung, die bei 250° beginnt und ihr Maximum ungefähr bei 750° (dem Siedep. des $ZnCl_2$) erreicht, ist ein Überschuß von 50 bis 75 % Cl_2 nötig.

Über das Verhalten gegenüber CaS s. ausführlich S. 337.

In Wasser ist ZnO praktisch unlöslich. Chemisch besitzt es amphoteren Charakter, d. h. es tritt starken Säuren gegenüber als (schwache) Base auf und ist daher in Säuren leicht löslich, starken Basen gegenüber zeigt es Säurecharakter und bildet mit ihnen „Zinkate".

Mit Fe_2O_3 entstehen von 620 bis 650° ab Ferrite verschiedener Zusammensetzung (s. unten S. 282). Ihre Bildungsgeschwindigkeit hängt weitgehend von der Größe der Berührungsflächen der Komponenten ab, da es sich um eine Reaktion zwischen 2 festen Körpern handelt; am intensivsten wirkt daher das in der Blende und im Galmei in isomorpher Mischung vorhandene FeS bzw. $FeCO_3$ nach Übergang in Fe_2O_3[1]).

In inniger Berührung mit SiO_2 entstehen bei Temperaturen nicht unter 800° sehr schwer schmelzbare Silikate (z. B. $ZnO \cdot SiO_2$, $2\,ZnO \cdot SiO_2$), die mit PbO schon von 650° ab leicht schmelzende Doppelsilikate bilden.

Löslichkeit. Mit H_2SO_4 entsteht Zinkvitriol, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, mit HCl Zinkchlorid, $ZnCl_2$, beide leicht in Wasser löslich.

In wässerigem NaOH löst sich ZnO ziemlich träge nach

$$2\,NaOH + ZnO = Na_2O \cdot ZnO + H_2O,$$

und zwar um so weniger, je höher die Erzeugungstemperatur des ZnO war; je nach der Konzentration der NaOH-Lösung entsteht auch Mononatriumzinkat, $NaHZnO_2 \cdot 4\,H_2O$.

Die Löslichkeit in NH_4OH wird durch Anwesenheit von Ammonsalzen, z. B. $(NH_4)_2CO_3$, begünstigt (maximales Lösungsvermögen bei 1,2 bis 1,4 kg NH_3 und 1,1 bis 1,3 kg CO_2 in 10 l Flüssigkeit):

$$ZnO + 2\,NH_4OH + 2\,CO_2 \rightleftharpoons ZnCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O.$$

---

[1]) Die eigentümliche Erscheinung, daß starke Ferritbildung dann eintritt, wenn Blende gleich zu Beginn der Röstung stark erhitzt wird, jedoch nicht, wenn diese Erhitzung erst nach der Röstung erfolgt, ist vielleicht auf folgenden Umstand zurückzuführen: wird ein Gemisch von ZnS und nicht isomorphem FeS (etwa aus Pyrit entstanden) erhitzt, so kann an den Berührungsstellen auch ohne Schmelzung ein gegenseitiger Lösungsvorgang stattfinden, durch welchen dieselben Verhältnisse geschaffen werden, wie wenn FeS und ZnS in isomorpher Mischung bzw. als Mischkrystalle vorliegen.

Beim Kochen einer solchen Lösung fällt ein basisches Carbonat:

$$2\,[ZnCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O] = ZnO \cdot ZnCO_3 + 4\,NH_3 + 3\,CO_2 + 4\,H_2O,$$

oder ein unlösliches Doppelsalz von $ZnCO_3$ und $(NH_4)_2CO_3$, das beim Trocknen und Erhitzen reines ZnO ergibt.

Auch reine Salze besitzen ein gewisses Lösungsvermögen für ZnO, so geschmolzene oder in Wasser gelöste Alkali- und Erdalkalichloride sowie $ZnCl_2$, wohl unter Bildung von Chlorzinkaten der Formel $nMeCl_2 \cdot mZnO$; solche dienen daher als Verschlackungsmittel für ZnO, z. B. beim Einschmelzen von Zinkstaub. In Ammonsulfat erfolgt Lösung nach

$$ZnO + (NH_4)_2SO_3 = ZnSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

b_1) Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$.

Entsteht beim Behandeln von Zinksalzlösungen mit wenig NH_4OH oder einem Alkali- oder Erdalkalihydroxyd als weißer, amorpher Niederschlag; beginnt schon bei 100° Wasser abzugeben und kann bei 125° fast ganz entwässert werden; die letzten Reste von H_2O entweichen allerdings erst bei Rotglut. Die übrigen Eigenschaften entsprechen mehr oder weniger denen des ZnO.

c) Zinksulfid, Schwefelzink, ZnS.

In der Natur als Zinkblende und Wurtzit vorkommend (s. S. 269). Farbe in reinem Zustande (künstlich dargestellt) weiß. Kristallisiert regulär und hexagonal (oberhalb 1020° stabil). Spez. Gewicht 4,1 (krist.); das des amorphen aus Lösung gefällten ZnS schwankt je nach der Temperatur der Nachbehandlung (geringster Wert: 2,25). Spez. Wärme (0 bis 100°): 0,1146.

Sublimiert ohne zu schmelzen beim Erhitzen von ungefähr 1180° an deutlich (nach anderen Angaben schon bei ca. 1000°), lebhaft in Berührung mit Kohle bei 1300 bis 1350° (vielleicht unter Bildung von CS_2:

$$2\,ZnS + C \rightleftharpoons 2\,Zn + CS_2),$$

im N_2-Strom bei 1100°. Beim Erhitzen an der Luft erfolgt Oxydation zu ZnO bzw. zu (wohl sekundär gebildetem) $ZnSO_4$. Beginn der Oxydation ungefähr bei 480°[1]). Da es sich um eine reine Oberflächenreaktion handelt, ist die Oxydationsgeschwindigkeit weitgehend von der Korngröße bzw. der Größe der Kornoberfläche abhängig; außerdem spielt natürlich auch die

[1]) Nach eigenen mit reinem ZnS ausgeführten Versuchen des Verfassers betrug die Menge des säurelöslichen Zn bei $^1/_2$ mm Korn und nach zweistündigem Erhitzen im Luftstrome auf

500°	3,0 %
550°	12,9 %
600°	68,6 %
700°	85,6 %
800°	92,6 % .

Man sieht (s. auch Fig. 91) deutlich die lebhafte Steigerung der Oxydation zwischen 550 und 600°, so daß hier wohl für die gen. Korngröße der Entzündungspunkt zu suchen sein dürfte. (Die Menge des unter den innegehaltenen Laugeverhältnissen löslichen ZnS ist überall abgezogen.)

Strömungsgeschwindigkeit der Gase, durch welche SO_2 abtransportiert wird, eine Rolle (s. später S. 288).

Der Röstvorgang nach der Gleichung

$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2 + 226{,}2\ Cal.$$

verläuft mit starker positiver Wärmetönung; dasselbe gilt von der zur Sulfatisierung führenden Reaktion:

$$ZnO + SO_3 \rightleftharpoons ZnSO_4 + 52{,}9\ Cal.$$

Diese wird durch alle die Überführung von SO_2 in SO_3 begünstigenden Umstände ebenfalls begünstigt; als optimale Sulfatisierungstemperatur wurde 600 bis 650° ermittelt[1]).

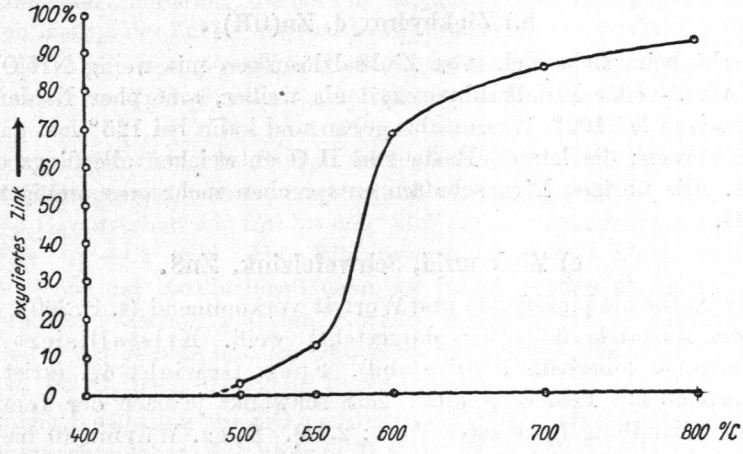


Fig. 91. Die Abröstung von ZnS ($^1/_2$ mm) im Luftstrom bei zweistündigem Erhitzen auf steigende Temperatur.

Die Reaktion mit SO_2 nach:

$$2\,ZnS + SO_2 = 2\,ZnO + 3\,S$$

verläuft nur sehr langsam.

Mit CO_2 erfolgt von 750° ab (bei 900 bis 950° lebhaft) Oxydation:

$$ZnS + 3\,CO_2 = ZnO + SO_2 + 3\,CO;$$

vielleicht findet daneben auch noch die Umsetzung

$$ZnS + CO_2 = ZnO + CO + S$$

statt.

Mit Chlorgas reagiert ZnS erst beim Erhitzen auf dunkle Rotglut:

$$2\,ZnS + 3\,Cl_2 = 2\,ZnCl_2 + S_2Cl_2.$$

Wasserdampf wirkt oberhalb 1300° nach

$$ZnS + H_2O \rightleftharpoons ZnO + H_2S.$$

---

[1]) Wahrscheinlich nimmt die Sulfatbildung so lange mit der Temperatur zu, bis die Dissoziationsgeschwindigkeit des Sulfates und von SO_3 so hohe Werte erreicht hat, daß sie die der Sulfatisierung übertreffen.

Mit $ZnSO_4$ erfolgt schon bei ca. 480° Reaktion, jedoch nur bei sehr inniger Mischung (2 feste Körper!):

$$ZnS + 3\,ZnSO_4 = 4\,ZnO + 4\,SO_2.$$

Mit ZnO erhitzt erfolgt Bildung eines Oxysulfurets ($mZnS \cdot nZnO$), möglicherweise in sehr untergeordnetem Maße auch Reaktion unter Erzeugung von met. Zn, die jedoch hier vollkommen bedeutungslos ist.

Mit Kohlenstoff soll sich ZnS nach

$$2\,ZnS + C = 2\,Zn + CS_2$$

umsetzen, jedoch unvollständig und erst bei sehr hohen Temperaturen.

Mit FeO erfolgt, wenigstens teilweise, Umsetzung nach

$$ZnS + FeO \rightleftharpoons FeS + ZnO,$$

mit Fe_2O_3, jedoch nur in oxydierender Atmosphäre, Oxydation zu ZnO:

$$\begin{aligned} 1.\quad & ZnS + 3\,Fe_2O_3 = ZnO + 6\,FeO + SO_2, \\ 2.\quad & 6\,ZnS + 6\,FeO \rightleftharpoons 6\,ZnO + 6\,FeS, \\ 1.,\,2.\quad & 7\,ZnS + 3\,Fe_2O_3 = 7\,ZnO + 6\,FeS + SO_2. \end{aligned}$$

In reduzierender Atmosphäre entsteht natürlich met. Zn.

Mit CaO energische Umsetzung, die bei 1100° fast quantitativ verläuft:

$$ZnS + CaO \rightleftharpoons CaS + ZnO.$$

Mit met. Fe (sowie mit Cu) erfolgt Umsetzung nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit:

$$ZnS + Fe \rightleftharpoons FeS + Zn;$$

auch diese Reaktion ist umkehrbar und verläuft praktisch nur bei großem Überschuß an Fe und erst bei ca. 1300° vollständig von links nach rechts, also weit oberhalb des Siedepunktes des Zn.

Löslichkeit nur in Mineralsäuren höherer Konzentration gut unter Platzwechsel von Zn und Wasserstoff, wobei giftiger gasförmiger Schwefelwasserstoff, H_2S, entweicht, z. B.:

$$\begin{aligned} 2\,HCl + ZnS &= ZnCl_2 + H_2S, \\ H_2SO_4 + ZnS &= ZnSO_4 + H_2S. \end{aligned}$$

Mit Salzlösungen des Sn, Sb, Cd, Bi, Cu, Ag und Hg setzt sich frisch gefälltes ZnS ganz oder teilweise um unter Bildung des betreffenden Metallsulfides, z. B.:

$$CuCl_2 + ZnS \rightleftharpoons ZnCl_2 + CuS.$$

In kalter Na_2S-Lösung ohne Gasentwicklung löslich, ferner in kochender Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

d) Zinksalze.

Sie sind stets farblos, wenn das Anion farblos ist, und enthalten das Zn immer zweiwertig. Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat leicht in Wasser, Alkalihydroxyd- und Karbonatlösungen löslich, die übrigen Salze in Mineralsäuren. Salze der flüchtigen Säuren ergeben beim Glühen ZnO.

Zn wird aus Salzlösungen metallisch (und als $Zn(OH)_2$) durch met. Mg gefällt; HO-Ionen erzeugen weißen $Zn(OH)_2$-Niederschlag, im Überschuß des Fällungs-

mittels löslich. Alkalikarbonate fällen weißes, je nach Temperatur und Konzentration der Lösung neutrales oder basisches Zinkkarbonat von wechselnder Zusammensetzung, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, löslich in $(NH_4)_2CO_3$-Lösung; in Gegenwart von Ammonsalzen erfolgt daher Fällung erst beim Kochen. $CaCO_3$ fällt Zn nicht, $BaCO_3$ und $SrCO_3$ nur beim Kochen. H_2S fällt aus essigsaurer Lösung Zn als ZnS quantitativ, aus neutraler Sulfatlösung nur bei starker Verdünnung (0,3 g $ZnSO_4$ in 100 ccm Lösung).

1. Zinksulfat, $ZnSO_4$, bzw. Zinkvitriol, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$.

In der Natur (Goslarit) sehr selten. Als Anhydrid häufiges Röstprodukt; das Hydrat entsteht durch Behandeln von Zn und Zn-Verbindungen mit verdünnter H_2SO_4.

Farbe: Durchsichtig, farblos, wasserfrei weiß; kristallisiert rhombisch. (Die rein weißen basischen Sulfate besitzen offenbar große Deckkraft, da sie die oft bei unreinem Zinkoxyd auftretende gelbliche Färbung verdecken können.)

Verliert sein Hydratwasser schon bei sehr niedrigen Temperaturen unter Übergang in niedrigere Hydrate[1]); das letzte H_2O-Molekül entweicht jedoch erst oberhalb 240° vollständig.

Bei weiterer Erhitzung Dissoziation:

$$ZnSO_4 \rightleftharpoons ZnO + SO_3 - 52{,}9\ \text{Cal.}$$

Beginn: ca. 530°, lebhaft im Luftstrom oberhalb 760°.

Ob sich dabei, wie beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß, zunächst basische Sulfate bilden, ist zweifelhaft, da die Zusammensetzung sich mit steigender Temperatur ständig, d. h. nicht sprunghaft, ändert.

Zerlegung durch Fe_2O_3 (> 700°) beschleunigt; eine solche durch SiO_2 spielt infolge der hohen Bildungstemperatur der Zn-Silikate (> 850°) keine Rolle. Auch stärkere Basen bewirken Zersetzung, so CaO (800 bis 850°) und PbO (Beginn ca. 500°):

$$ZnSO_4 + CaO \rightleftharpoons ZnO + CaSO_4$$

und

$$ZnSO_4 + PbO \rightleftharpoons ZnO + PbSO_4.$$

Reaktion mit ZnS s. oben.

Beim Erhitzen mit Kohlenstoff und CO erfolgt zunächst bei niedrigeren Temperaturen (von 528° ab) nur Reduktion von SO_3:

$$2\,ZnSO_4 + C = 2\,ZnO + 2\,SO_2 + CO_2;$$

mit steigender Temperatur findet in zunehmendem Maße Reduktion zu ZnS statt:

$$ZnSO_4 + 2\,C = ZnS + 2\,CO_2.$$

In Wasser sehr leicht löslich: bei 0° lösen 100 ccm H_2O 41,6 g, bei 100° 78,6 g $ZnSO_4$ bzw. 140 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 87,3 g $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Durch freie SO_4-Ionen wird die Löslichkeit stark herabgedrückt.

[1]) Auch beim Erhitzen einer wäßrigen Zinkvitriollösung erfolgt Umwandlung in andere Hydrate, so bei 39° in $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$, bei 70° in $ZnSO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Mit $PbCl_2$-Lösung erfolgt teilweise Umsetzung zu $ZnCl_2$:

$$ZnSO_4 + PbCl_2 \rightleftharpoons PbSO_4 + ZnCl_2.$$

Alkalikarbonat oder -bikarbonat fällt aus kalter $ZnSO_4$-Lösung amorphes neutrales Karbonat, $ZnCO_3$.

2. Zinkchlorid, $ZnCl_2$.

Bildet verschiedene Hydrate mit $1^1/_2$ bis 4 Mol. H_2O, aus denen man den Rest des Wassers auch nicht durch Schmelzen entfernen kann.

Farbe weiß, durchscheinend. Schmelzp. 365°; Siedep. 730°.

Außerordentlich hygroskopisch; das geschmolzene Salz geht daher beim Liegen an der Luft rasch in Breiform über. Beim Erhitzen wasserhaltigen Salzes wird HCl unter Bildung von basischen Salzen (Oxychloriden) abgespalten. Eine Zerlegung durch H_2 findet unterhalb des Siedepunktes nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Gehört zu den am leichtesten in Wasser löslichen Salzen: 100 ccm Wasser lösen bei 0° 67,5 g, bei 100° 86.0 g. Metallurgisch von ziemlich untergeordneter Bedeutung. Verwendung z. B. zum Imprägnieren von Holz und zu vielen anderen Zwecken.

2_1. Zinkoxychloride, bas. Zinkchloride.

Sie spielen hüttentechnisch eine wesentlich größere Rolle als das neutrale Salz, da sie bei der Verarbeitung der Laugen von der chlorierenden Röstung auf Zinkoxyd auftreten. Von den vielen besonders in der älteren Literatur angegebenen bas. Zinkchloriden sind offenbar nur $ZnCl_2 \cdot ZnO \cdot 1{,}5\,H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 4\,ZnO \cdot 6\,H_2O$ beständige Formen.

Die Zinkoxychloride im weiteren Sinne entstehen leicht nicht nur beim Eindampfen neutraler wäßriger $ZnCl_2$-Lösungen, sondern auch beim Fällen solcher mit Basen. Je nach der Art von deren Zugabe (rasch oder langsam, im Überschuß oder in unzureichender Menge) enthält der Niederschlag neben $Zn(OH)_2$ wechselnde Mengen von Cl_2, teils in Form wirklicher Oxychloride, teils wahrscheinlich als Additionsprodukte von $ZnCl_2$ an höher polymerisierte Zinkhydroxyde, was auf kolloidchemischem Wege festgestellt wurde.

Bei der großen Flüchtigkeit des $ZnCl_2$ und der Unbeständigkeit der Oxychloride in der Wärme gelingt es in der Praxis meist, solche Oxychloridmengen im technischen Zinkoxyd, die dessen Wert herabdrücken, durch Erhitzen auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, allerdings unter gleichzeitiger Verflüchtigung des entsprechenden Anteiles an $ZnCl_2$, das für sich wieder aufgefangen werden muß.

In Wasser, wie die meisten Oxysalze, nur schwer löslich; dagegen verhältnismäßig leicht in Salzlösungen, z. B. von $ZnCl_2$, $AlCl_3$ usw. Konzentrierte $ZnCl_2$-Laugen bilden, mit dichtem ZnO zu einem Brei angerührt, plastische, mehr oder weniger rasch erhärtende Massen, deren Hauptbestandteile bas. Zinkchloride sind. In dieser Form, evtl. noch vermengt mit neutralen Füllmitteln, finden die bas. Zinkchloride eine recht ausgedehnte Verwendung als Kunstmassen, Zahn- und Metallkitte sowie als Zemente für feinere Arbeiten (Mosaik) und als Anstrichmittel.

3. Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, und basische Zinkkarbonate.

In der Natur als Zinkspat (edler Galmei) und als Zinkblüte vorkommend.

Farbe weiß. Beginn der Dissoziation nach

$$ZnCO_3 \rightleftharpoons ZnO + CO_2$$

bei etwa 140°, bei 395° (künstlich) ist der Zerfall vollständig. Natürlicher Zinkspat zerfällt zwischen 407 und 452° bis zu 65% mit praktisch konstanter Geschwindigkeit; dann wird die Reaktion merklich langsamer und hört kurz vor dem Ende plötzlich auf.

Leicht löslich in Säuren, in Ammoniak nur in Gegenwart von Ammonsalzen (natürlich), z. B. in ammoniakalischer $(NH_4)_2CO_3$-Lösung. Mit Ätzalkalilösung entsteht ZnO nach

$$ZnCO_3 + 2\,NaOH = ZnO + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Künstliches, gefälltes $ZnCO_3$ geht beim Kochen mit Wasser vollständig in basisches Salz über.

4. Zinksilikate, $mZnO \cdot nSiO_2$.

In der Natur wasserfrei als Willemit, wasserhaltig als Kieselzinkerz (Calamin) vorkommend; wahrscheinlich auch Bestandteil der Muffelrückstände.

Die in der Natur vorkommenden Silikate lassen sich durch CO reduzieren, benötigen dazu aber einer höheren Temperatur als freies ZnO und weitergehender Zerkleinerung als Röstblende. Aus Schlacken kann man ZnO durch stärkere Basen, wie CaO oder FeO, verdrängen und so die Reduktion erleichtern.

Das Orthosilikat, Zn_2SiO_4, ist einschließlich der in der Natur vorkommenden Silikate in Säuren unter Abscheidung gallertartiger SiO_2 löslich, das Metasilikat, $ZnSiO_3$, nicht. Löslichkeit in Ammoniak besteht nicht, auch nicht in Gegenwart von Ammonsalzen.

5. Zinkferrite, $mZnO \cdot nFe_2O_3$.

Das wichtigste Ferrit hat die Zusammensetzung $ZnO \cdot Fe_2O_3$, daneben existieren noch, jedoch von geringerer Bedeutung, $2\,ZnO \cdot Fe_2O_3$ und $4\,ZnO \cdot Fe_2O_3$

In der Natur als Franklinit vorkommend. Ferrite entstehen schon von verhältnismäßig niedriger Temperatur (ca. 650°) an bei der Röstung eisenhaltiger Erze, und zwar in um so stärkerem Maße, je höher die Temperatur, je länger deren Einwirkung und je inniger sich die Komponenten berühren, in erster Linie also aus Blenden, die FeS, und aus Galmeisorten, die $FeCO_3$ in isomorpher Mischung enthalten.

Farbe gelblichbraun. Schwach magnetisch.

Über die Reduzierbarkeit gehen die Meinungen in der Literatur noch auseinander; indessen ist es zweifellos möglich, eine Aufspaltung und damit ein Freiwerden von ZnO durch alle solche Reduktionsmittel und bei Temperaturen zu bewirken, durch welche Reduktion von Fe_2O_3 erfolgt, z. B.:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + CO = ZnO + 2\,FeO + CO_2.$$

Durch SO_2 findet bereits bei 535° Reduktion und Überführung in $ZnSO_4$ statt:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + SO_2 = ZnSO_4 + 2\,FeO.$$

Stärkere Basen als ZnO (CaO, MgO) vermögen dieses zu verdrängen (bei 850° noch unvollständig):

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + CaO = CaO \cdot Fe_2O_3 + ZnO.$$

Zerlegung erfolgt auch durch Behandeln mit konz. $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lösung in der Hitze, wohl nach der Gleichung:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + 3\,CaCl_2 = ZnO + 2\,FeCl_3 + 3\,CaO.$$

In verdünnten Säuren (z. B. 10proz. H_2SO_4) und Alkalilösungen praktisch unlöslich, in stärkerer H_2SO_4 löslich.

e) Zinknitrid, Zn_3N_2.

Bildet sich bei Berührung von fein verteiltem met. Zink mit Stickstoff (?) und Ammoniak schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Zn, günstigste Bildungstemperatur ca. 600°. Oberhalb dieser Temperatur beginnt Zersetzung. Durch Behandeln mit Wasserdampf entsteht NH_3.

Von Verunreinigungen der Zinkerze interessieren in erster Linie das Cadmium und seine Verbindungen, die daher hier etwas eingehender behandelt seien, während über die sonst in Betracht kommenden Metalle und Verbindungen in den betreffenden, diese Metalle behandelnden Kapiteln sowie (bezüglich der Gangarten) in Bd. I bereits das Nötige gesagt ist.

f) Cadmium und seine Verbindungen.

1. Metallisches Cadmium.

Schmelzp.: 321°. Siedep.: 770° (Beginn der Verdampfung: 295 bis 300°). Härte: 2,0. Spez. Gewicht: 8,64. Spez. Wärme: 0,055 (18°). Schmelzwärme: ca. 13 cal/g. Verdampfungswärme: 190 bis 200 cal/g. Kristallisiert hexagonal.

An der Luft ebenso beständig wie Zinn; bei höherer Temperatur entsteht ein dichter, festhaftender, brauner Überzug von CdO, der das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Verbrennt bei der Temperatur des Siedepunktes mit tiefgelber Flamme. Leicht löslich in HNO_3, HCl und H_2SO_4, aus Lösungen durch met. Zn ausgefällt.

2. Cadmiumoxyd, CdO.

Farbe bräunlichgelb bis dunkelbraun. Kristallisiert regulär.

Spez. Gewicht: krist. 8,11 bis 8,18; sublim. 7,28; natürlich 6,15 bis 8,2.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß bei 900 bis 1000° Verflüchtigung oder Dissoziation (fraglich), kein Schmelzpunkt oder Siedepunkt festgestellt. Löslichkeit ähnlich der des $Cd(OH)_2$.

Reduktion im H_2-Strom beginnt bei 270°, bei 290 bis 300° vollständig; mit festem C von 767° an (Holzkohle) bzw. 813° (Koks) bzw. 849° (Graphit).

Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht CdS, in Gegenwart von kochendem Wasser CdS und $CdSO_4$.

2_1. Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$.

In Säuren leicht löslich, desgleichen in überschüssigem NH_4OH, in Alkalilösungen nur bei Anwesenheit von Ammonsalzen. Aus Lösung in NH_4OH durch Verdünnen und durch Alkalilösungen wieder ausgefällt.

3. Cadmiumsulfid, CdS.

In der Natur als Greenockit vorkommend mit theoretisch 77,8% Cd.

Farbe natürlich: honiggelb, halbdurchsichtig; künstlich: hell- bis braungelb, Strich orangerot; in der Hitze zunächst braun, dann karminrot. Kristallisiert hexagonal.

Schmilzt bei gewöhnlichem Druck nicht (bei 100 at in N_2-Atmosphäre bei 1750°). Siedep. unbekannt. Sublimiert bei ca. 980° ohne zu schmelzen; keine Dissoziation beobachtet.

Spez. Gewicht: 4,8.

Oxydation beim Erhitzen des kristallisierten Produktes an der Luft beginnt erst bei 550 bis 600°, des in der Kälte gefällten bei ca. 350°.

Durch H_2 nach

$$CdS + H_2 \rightleftharpoons H_2S + Cd$$

zerlegt, Reaktion bei niedrigen Temperaturen umkehrbar. Mit SO_2 bis 800° langsam in $CdSO_4$ übergehend:

$$CdS + 2\,SO_2 = CdSO_4 + 2\,S;$$

bei höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung des Sulfates.

In der Kälte schwer löslich in konz. HCl und HNO_3, leichter löslich in kochender verdünnter H_2SO_4, ferner in saurer konz. NaCl- und NH_4Cl-Lösung. Unlöslich in Alkalien, Alkalisalz- und Cyanlösungen. Im HCl-Strom entsteht $CdCl_2$.

4. Cadmiumsalze.

Nur solche des zweiwertigen Cd bekannt; das Chlorid, Sulfat und Nitrat in Wasser leicht löslich, die übrigen Salze in Mineralsäuren und Ammonsalzen. Salze leicht flüchtiger Säuren gehen beim Glühen in das Oxyd über.

Met. Zink fällt met. Cadmium aus seinen Salzlösungen; Alkalihydroxyde und NH_4OH fällen weißes $Cd(OH)_2$.

Cadmiumsulfat, $CdSO_4$.

Das wasserhaltige Salz $CdSO_4 \cdot 7\,H_2O$ zerfällt unter Wasserabgabe bei ca. 4° in $CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$, bei 74° in $CdSO_4 \cdot H_2O$, gibt seinen H_2O-Rest bei 160° fast vollständig ab. Farblos, die Hydrate monoklin, das Anhydrid rhombisch kristallisierend. Schmelzp.: 1000°; Beginn der Dissoziation: ca. 780° (700°).

Spez. Gewicht: 4,7.

6. Die Gewinnungsmethoden.

Wie wir gesehen haben, ist das weitaus wichtigste Zinkmineral die Blende, das Schwefelzink; daneben spielt noch der edle Galmei, das Zinkkarbonat, eine gewisse Rolle; die anderen Mineralien (Oxyd, Silikate, Ferrite) treten dagegen stark in den Hintergrund. Während die Blende, wie fast alle Schwefelmineralien, sich verhältnismäßig leicht durch Aufbereitung stark anreichern läßt, man es also hier meist mit ziemlich reinen und reichen Produkten zu tun hat, ist eine Anreicherung der Oxyderze auf diesem Wege nur in mäßigem Grade möglich.

Nach den früher (Bd. I, S. 165ff.) für Kupfererze aufgestellten Regeln, die grundsätzlich und allgemein gelten, ist daher für die das Zink ganz oder vorwiegend als Blende enthaltenden Erze und deren Aufbereitungsprodukte sowie für reiche Oxyderze der trockene Weg der gegebene. Er besteht in der Reduktion des aus der Blende durch einen Röstprozeß erzeugten Oxydes bzw. der bereits im Erz vorhandenen Sauerstoffverbindungen (als Karbonat, Silikate, Ferrite, Oxyd), während die direkte Gewinnung von Metall aus Blende über das Versuchsstadium noch nicht hinausgelangt ist. Für arme Oxyderze käme grundsätzlich der nasse Weg in Betracht, zumal die meisten oxydischen Verbindungen in verdünnten Säuren und anderen billigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Indessen liegen die Verhältnisse hier nicht ganz so einfach, und es ist nicht immer möglich, ohne weiteres den im gegebenen Falle zweckmäßigsten Arbeitsgang anzugeben. Denn einerseits ist die direkte Laugung der Oxyderze mit dem billigsten und bequemsten Lösungsmittel, der verdünnten Schwefelsäure, wegen des Kalkgehaltes des größten Teiles dieser Erze meist nicht möglich, andererseits ist der rein trockene Weg, wie wir sehen werden, auch heute noch recht kostspielig und verlustreich.

Es haben sich daher vielerorts nasse, vor allem das elektrolytische Verfahren auch zur Verarbeitung reicher Erze und Konzentrate herausgebildet, die jedoch eine vorhergehende Überführung der Blende in lösliche Form durch (oxydierende oder sulfatisierende) Röstung zur Voraussetzung haben. In anderen Fällen, vor allem wenn es sich um arme Oxyderze und Zwischenprodukte handelt, empfiehlt sich zunächst eine Anreicherung ihres Zinkinhaltes durch dessen Verflüchtigung und Auffangen als Oxyd, welches dann wie ein reiches Erz auf trockenem oder nassem Wege weiter verarbeitet werden kann.

Außer den wichtigsten, hier kurz angedeuteten Verfahren gibt es dann noch zahllose Prozesse von rein lokaler Bedeutung, vor allem zur Verarbeitung komplexer Erze sowie Vorschläge, welche aus dem Versuchsstadium nie herausgekommen sind und daher hier nur kurz, wenn überhaupt, behandelt werden können; zumal die Frage der Verarbeitung von Komplexerzen seit Einführung der selektiven Flotation viel an Bedeutung und Aktualität eingebüßt hat.

Da ferner das auf trockenem Wege erzeugte Zink noch einen Raffinationsprozeß durchzumachen hat, so muß sich an die Besprechung der Reduktions-

verfahren noch eine solche der Raffinationsmethoden anschließen, welche mit der Verarbeitung von Altzink vereinigt werden mag.

Da schließlich neben regulinischem metallischem Zink auch noch Zinkoxyd als Handelsprodukt auftritt, so haben wir uns auch noch mit den hierfür in Betracht kommenden Arbeitsweisen zu beschäftigen.

Aus dem Gesagten ergibt sich folgende Haupteinteilung des Stoffes:

A. Die Erzeugung von Handelszink.
   I. Der trockene Weg.
      a) Die vorbereitenden Arbeiten.
         1. Das Rösten der Blende.
         2. Das Kalzinieren des Galmeis.
         3. Die Anreicherungsarbeiten.
      b) Die Reduktion.
      c) Die Raffination des Rohzinkes.

      Direkte Methoden der Zinkgewinnung aus Blende.
   II. Der nasse Weg.
      a) Die vorbereitenden Arbeiten.
      b) Die Laugung.
      c) Die Fällung (durch Elektrolyse).

   Die Verarbeitung komplexer Erze.

B. Die Erzeugung von technischem Zinkoxyd.

Bis vor gar nicht langer Zeit wurde die Reduktion (direkt oder nach Röstung) noch als fast einzige Methode der Zinkgewinnung angewendet, doch geht man heute mehr und mehr zu nassen Prozessen über. Welchem dieser beiden Wege der Vorzug zu geben sei, ist Sache eingehenden Studiums von Fall zu Fall und hängt in weitgehendem Maße von den Preisen für elektrischen Strom, Brennstoffe, Arbeitskräfte usw. ab sowie natürlich von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Während heute noch allgemein reiche Röstblende und Galmei auf trockenem Wege zugute gemacht werden, neigt man in steigendem Maße dazu, die Rohoxyde der Anreicherungsarbeiten sowie zinkarme Röstprodukte, vor allem komplexer Erze, zu laugen und das Zn elektrolytisch aus der Lösung niederzuschlagen. Doch gibt es bereits genug ernsthafte Stimmen, welche empfehlen, auch normale Schwefelerze entweder direkt als Haufwerk (zur Einsparung der Aufbereitungskosten und -verluste) oder nach erfolgter Aufbereitung zu rösten und auf nassem Wege weiterzuverarbeiten.

Bei Beurteilung der uns europäischen Hüttenleuten immer wieder (meist von Nichtfachleuten) vorgehaltenen amerikanischen Verhältnisse im Vergleich zu europäischen, insbesondere denen der auf dem Gebiet der Zinkgewinnung auch heute noch führenden deutschen und im heutigen Polen liegenden Hütten ist zu berücksichtigen, daß die Ver. Staaten billige Brennstoffe und teure Löhne besitzen, während bei uns die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen.

An Brennstoffen kommen dort in Betracht:

1. Naturgas, mit dessen Versiegen ständig gerechnet werden muß; die auf seiner Verwendung basierenden Anlagen werden daher so billig wie möglich gebaut. Wegen des niedrigen Preises des Brennstoffes wird auf gute Wärmeausnutzung kaum Wert gelegt. Außerdem liegen die Gasquellen in Gegenden, in welchen

kein Markt für Schwefelsäure besteht, deren Preis ja bekanntlich einen weiten Transport nicht tragen kann. Die hier in Betracht kommenden Röstanlagen arbeiten daher, was in den Ver. Staaten noch möglich ist, ohne Unschädlichmachung der Röstgase.

2. Steinkohle. Die auf ihre Verwendung angewiesenen Hütten sind auf weite Sicht unter Aufwendung großer Kapitalien angelegt; die Öfen arbeiten mit guter oder wenigstens besserer Wärmeausnutzung als die Naturgas-Öfen und die Röstgase werden, da in den industriereichen Gegenden des Kohlenvorkommens stets ein Markt für Schwefelsäure besteht, auf solche verarbeitet.

Im Gegensatz zu Europa bzw. Deutschland liegt der stärkste Akzent aber stets weniger auf einer weitestgehenden Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Brennstoffe, als auf einer solchen der Menschenkräfte bzw. auf deren Einsparung durch sehr vervollkommnete Mechanisierung der Anlagen. (In den Ver. Staaten rechnet man z. B. bei dem trocknen Verfahren auf 1 t Rohblende $1^1/_4$ bis $2^1/_4$ t Kohle bei einem Zn-Ausbringen von 84 bis 88%, in Europa $1^1/_4$ bis $1^3/_4$ t Kohle, Ausbringen 88 bis 90% Zn.) Eine unmittelbare Übertragung amerikanischer Arbeitsmethoden auf deutsche Verhältnisse und umgekehrt ist daher, weil beide sich auf Grund der speziellen örtlichen Verhältnisse entwickelt und als am zweckmäßigsten herausgestellt haben, nicht möglich; wohl aber kann und soll der Hüttenmann des einen Landes von dem des anderen nach Möglichkeit lernen, und es kann hier mit Genugtuung festgestellt werden, daß, wenigstens auf dem Gebiete der trocknen Zinkgewinnung, der deutsche Hüttenmann auch heute noch eher der gebende als der nehmende Teil ist.

A. DIE ERZEUGUNG VON HANDELSZINK.

I. Der trockene Weg.

Hierher gehören die ältesten und auch heute noch wichtigsten Verhüttungsmethoden, nach denen die überwiegende Menge des heute erzeugten Zinkes aus reicher Blende und Galmei gewonnen wird.

a) Die vorbereitenden Arbeiten.

Um Blende in ZnO überzuführen, muß man sie einem Röstprozeß unterwerfen. Ist Galmei das Ausgangsmaterial, so sind seine flüchtigen Bestandteile durch einen Brennprozeß („Kalzinieren") zu entfernen. Will man aus irgendeinem Grunde den Zinkinhalt des Rohmaterials in einem Rohoxyd anreichern, so kann dies nur auf dem Umweg über das leicht verdampfende met. Zink geschehen; es muß daher dem Oxydationsprozeß ein Reduktions-, unter Umständen sogar diesem außerdem noch ein Röstprozeß vorausgehen: Anreicherungsprozeß. Dabei kann das zuletzt genannte Verfahren für sich oder im Zusammenhang mit einem der beiden zuvor genannten ausgeführt werden, je nachdem, ob es sich um ein armes oder reiches Erz handelt; denn auch bei reichen Erzen besteht die Möglichkeit, daß die Trennung von Metall und Gangart zum Zwecke der nachfolgenden Laugung des erzeugten Rohoxydes Vorteile bietet. Ob im einzelnen Falle auf vorhergehende Aufbereitung verzichtet werden kann, ist Sache der Kalkulation.

1. DIE ABRÖSTUNG DER ZINKBLENDE.

Die theoretischen Grundlagen.

Da ein grundsätzlicher Unterschied zwischen oxydierender und sulfatisierender Röstung nicht besteht, vielmehr beide Röstmethoden dieselben theoretischen Grundlagen besitzen und auch bei der praktischen Ausführung ineinander übergehen, so sollen hier beide im Zusammenhang behandelt werden.

Will man ein Schwefelmetall abrösten, so muß man es in Gegenwart von Luft erhitzen; es beginnt dann bei einer für die einzelnen Metalle verschiedenen Temperatur deren Vereinigung mit Sauerstoff unter gleichzeitigem Verbrennen des Schwefels zu SO_2, das entweicht („Röstbeginn"); da es sich um den mehr oder weniger gleichzeitigen Ablauf von exothermen Reaktionen handelt, wird dabei Wärme entwickelt[1]). Ist die so erzeugte Wärmemenge groß genug, d. h. verläuft die Oxydation mit einer so großen Geschwindigkeit, daß die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ausreicht, um das Röstgut ständig mindestens auf der Temperatur des Röstbeginnes zu halten, so verläuft der Prozeß ohne weitere Wärmezufuhr von außen selbständig weiter, vorausgesetzt, daß die nötige Oxydationsluft ständig in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Die hierzu notwendige Temperatur liegt mehr oder weniger oberhalb der Temperatur des Röstbeginnes, und man spricht dann, da die Oxydation nun unter Glüherscheinung verläuft, von der „Entzündungstemperatur". Während die Temperatur des Röstbeginnes füt jedes Metallsulfid charakteristisch ist und von den verschiedenen Affinitäten des Metalles zu Schwefel und Sauerstoff bzw. des Schwefels zu Sauerstoff abhängt, ist die Entzündungstemperatur — abgesehen von der Wärmetönung der Reaktion — noch von verschiedenen anderen Bedingungen abhängig, und zwar von der spezifischen Wärme des Ausgangsmaterials und von der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese wieder hängt außer von der Temperatur, von der Innigkeit der Berührung zwischen dem festen Röstgut und dem gasförmigen Luftsauerstoff ab, die um so bedeutender ist, je größer die Oberfläche der Metallsulfidteilchen (bzw. je geringer deren Korngröße) ist und je ungehinderter die Luft Zutritt zu dieser hat; ferner von der Dichte der erzeugten Oxydschicht bzw. von der Diffusionsgeschwindigkeit des Luftsauerstoffes durch diese, und schließlich von der Geschwindigkeit, mit welcher die gasförmigen Reaktionsprodukte, die den Fortgang der Reaktion zu stören bestrebt sind, abtransportiert werden. Daneben spielt natürlich noch die Möglichkeit, die erzeugte Reaktionswärme zusammenzuhalten, eine wichtige Rolle. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit, um so vollständiger wird unter gegebenenen Verhältnissen die Abröstung zu Metalloxyd sein.

---

[1]) Die Reaktion $2\,MeS + 3\,O_2 = 2\,MeO + 2\,SO_2$ kann man sich also zerlegt denken in die Teilreaktionen

1 a) $2\,MeS + O_2 = 2\,MeO + 2\,S$; oder 2 a) $2\,MeS + 2\,O_2 = 2\,Me + 2\,SO_2$;
1 b) $2\,S + 2\,O_2 = 2\,SO_2$; 2 b) $2\,Me + O_2 = 2\,MeO$.

Natürlich kann auch Dissoziation vorausgehen:

3 a) $2\,MeS \rightleftharpoons 2\,Me + 2\,S$; 3 b) $2\,Me + O_2 = 2\,MeO$; 3 c) $2\,S + 2\,O_2 = 2\,SO_2$;

doch muß dies nicht sein.

Da die Reaktion

$$2\,MeS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,MeO + 2\,SO_2$$

als nicht umkehrbar angenommen werden muß, so ist eine andere Reaktion dafür verantwortlich zu machen, wenn erfahrungsgemäß die Röstung ohne ständigen Abtransport der Röstgase unterhalb einer gewissen Temperatur rasch zum Stillstand kommt. Es handelt sich dabei um die meist ziemlich gleichzeitig mit der Abröstung einsetzende Sulfatisierung des Metalloxydes nach der umkehrbaren Reaktion

$$MeO + SO_3 \rightleftharpoons MeSO_4.$$

SO_2 hat unterhalb der Dissoziationstemperatur des SO_3 (Beginn ca. 500°) das Bestreben, sich mit überschüssigem Sauerstoff zu SO_3 weiter zu oxydieren, eine Reaktion, die für gewöhnlich sehr träge verläuft, aber durch gewisse Kontaktsubstanzen, zu denen auch die gebildeten Metalloxyde, in erster Linie das fast stets gegenwärtige Fe_2O_3, gehören, stark beschleunigt wird; je höher also die SO_2-Konzentration in den Röstgasen, um so mehr SO_3 und damit Metallsulfat wird — ceteris paribus — gebildet (s. auch das Bd. I, S. 354ff., über die sulfatisierende Röstung von Kupfererzen Gesagte), um so mehr Sauerstoff wird gebunden, bevor er zur Reaktion mit dem Sulfid kommt. Soweit das erzeugte SO_3 sich nicht mit MeO vereinigt, wirkt es allerdings selbst als Oxydationsmittel auf Sulfide[1]).

Will man ein Maximum an Oxyd erzeugen, so ist also die Röstung unter Bedingungen auszuführen, unter denen Sulfatbildung möglichst vermieden wird; d. i. eine die Dissoziationstemperatur des Sulfates übersteigende Temperatur, niedrige SO_3- bzw. SO_2-Konzentration in den Röstgasen und deren Abtransport vor Eintritt der Sulfatisierung. Läßt sich eine solche anfangs nicht vermeiden, so müssen die gebildeten Sulfate wieder zerlegt werden, was ebenfalls durch Steigerung der Temperatur und raschen Abtransport der gasförmigen Dissoziationsprodukte zu erreichen ist. Da bei Wiederzerlegung der Sulfate Wärme gebunden wird, so liegt Vermeidung ihrer Bildung im Interesse einer Ersparnis an Brennstoff (gleichgültig, ob es sich um solchen handelt, der im Ausgangsmaterial — als Schwefel — vorhanden ist, oder ob er von außen zugeführt wird); denn hat sich einmal bei der Röstung Sulfat gebildet, so ist die dabei erzeugte Wärmemenge für dessen spätere Zerlegung verloren und muß aus anderer Quelle beschafft werden; und das meist in einem Zeitpunkt, in dem die Hauptmenge des Schwefels bereits abgebrannt ist.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man beabsichtigt, vorwiegend Sulfat zu erzeugen; es muß dann für möglichst hohe SO_2- bzw. SO_3-Konzentration in den Gasen und für eine Temperatur gesorgt werden, die unterhalb des Dissoziationspunktes des Sulfates bzw. des SO_3 liegt („sulfatisierende Röstung").

---

[1]) Vielleicht bilden, wie Versuche erkennen lassen, manche der erzeugten Sulfate (z. B. $ZnSO_4$) eine Kruste, die eine weitere Abröstung des noch unveränderten Sulfides verhindert; bei höherer Temperatur wird diese allerdings in den Fällen wieder zerstört werden, in denen eine Reaktion

$$MeS + 3\,MeSO_4 = 4\,MeO + 4\,SO_2$$

stattfindet; dasselbe tritt bei der Dissoziationstemperatur des Sulfates ein.

Für die Abröstung von Zinkblende liegen nun die Verhältnisse insofern ungünstig, als die Temperatur des Röstbeginnes (ca. 480°) und die Entzündungstemperatur[1]) verhältnismäßig hoch sind; die bei Oxydation von 1 g ZnS zu ZnO und SO_2 erzeugte Wärmemenge von 1160 cal. ist zwar recht bedeutend (Cu_2S: 780 cal, $CuFeS_2$: ca. 1290 cal, FeS_2: 1660 cal), doch wirkt vor allem ungünstig, daß das erzeugte ZnO (und $ZnSO_4$?) einen außerordentlich dichten Überzug der Sulfidkörnchen bildet, durch welchen eine Diffusion von Sauerstoff oder SO_3 (als Oxydationsmittel) nur sehr langsam erfolgt; auch eine Reaktion zwischen ZnO und ZnS findet nicht statt. Die Röstung spielt sich daher bei reiner Blende fast ausschließlich auf der Oberfläche ab und schreitet nur bei sehr eisenreichen Erzen rasch ins Innere fort (s. Bd. I, S. 185 über den Einfluß des Fe).

Aus dem Gesagten ergeben sich für eine gute oxydierende Röstung (Totröstung) von Zinkblende (wie für die anschließende Reduktion erforderlich) folgende Bedingungen:

1. Weitgehende Zerkleinerung des Erzes, und zwar je nach dem Gehalt der Blende an FeS auf 1 bis höchstens $2^1/_2$ mm.

2. Intensive und ständige Durchdringung des Gutes mit einer genügenden Menge an Oxydationsluft (den schwefelärmsten, also schon weitgehend abgerösteten Beschickungsbestandteilen ist die Luft möglichst vorgewärmt zuzuführen, um trotz der geringen hier noch erzeugten Wärmemenge die Entzündungstemperatur aufrechtzuerhalten; wo dies so nicht möglich ist, muß besonders geheizt werden).

3. Eine angemessene Röstdauer, die sich nach der Natur des Erzes sowie nach der Erfüllungsmöglichkeit der vorigen Forderung richtet.

4. Rascher Abtransport der gasförmigen Röstprodukte, die möglichst wenig mit bereits abgeröstetem Gut in Berührung kommen sollen.

5. Rasche Steigerung der Rösttemperatur über den Dissoziationspunkt des $ZnSO_4$ (über 760°); beste Rösttemperatur ca. 900°.

Doch ist bei Verwendung von Krählöfen auf Anwesenheit leicht sinternder Beschickungsbestandteile Rücksicht zu nehmen und dann lieber etwas Bildung von Sulfat zu Beginn und höherer Brennstoffverbrauch zu dessen späterer Zerlegung in Kauf zu nehmen, da ein Zusammensintern der einzelnen Teilchen eine schädliche Kornvergröberung zur Folge hat. Ob für die folgende Reduktion Ferritbildung schädlich ist, also vermieden werden muß, ist noch nicht sicher gestellt[2]); eine solche von Zinksilikat ist bestimmt schädlich.

Es ist ferner der Vorschlag gemacht worden (Soc. metalurgica Chilena „Cuprum"), zur Beschleunigung der Abröstung ein Oxydationsmittel wie Salpeter (1% der Beschickung) in Lösung zuzusetzen.

---

[1]) Nach Untersuchungen von Friedrich ist die Entzündungstemperatur im Luftstrom für Blende von 0,1 mm 740°, von 0,1 bis 0,2 mm 810°, was zu hoch erscheint; den praktischen Erfahrungen näher zu kommen scheint das auf S. 277 Anm. 1 angeführte Ergebnis (550 bis 600° für 0,5 mm), sowie ein Resultat von Sadlon (520°).

[2]) Nachdem der Beweis erbracht zu sein scheint, daß — entgegen früheren Annahmen — Ferritbildung schon weit unter den gebräuchlichen Rösttemperaturen einsetzt.

Für die sulfatisierende Röstung (für die anschließende Laugung) ergeben sich folgende Bedingungen:

1., 2. und 3. wie oben.

4. Hohe SO_2- bzw. SO_3-Konzentration der Röstgase, erreicht durch geringe Gasgeschwindigkeit im Ofen und Vermeidung jeglichen unnötigen Luftüberschusses.

5. Möglichst innige und lange Berührung des Röstgutes mit den Röstgasen.

Man erreicht dies am besten dadurch, daß man die Gase nicht, wie sonst üblich, dem Erzstrom entgegen, sondern mit ihm gleichgerichtet durch den Ofen leitet (z. B. Verfahren von Coolbaugh, s. S. 409 und Bd. I, S. 357); man erzielt so gleichzeitig Zersetzung der bei der Laugung besonders schädlichen etwa bereits gebildeten Ferrite, z. B. nach

$$Fe_2O_3 \cdot ZnO + SO_2 = 2\,FeO + ZnO + SO_3.$$

6. Die Temperatur darf während der eigentlichen Abröstung 600° nicht übersteigen und ist nur gegen Schluß zur vollständigen Überführung von leichtlöslichem $FeSO_4$ in unlösliches Fe_2O_3 bis nahe an die Dissoziationstemperatur des $FeSO_4$ (680°) zu steigern.

Um trotz der niedrigen Temperatur gute Abröstung zu gewährleisten, ist die Röstdauer entsprechend zu verlängern (s. unter 3.).

Zur Erzielung möglichst großer Wirtschaftlichkeit ist bei beiden Röstmethoden ein gutes Zusammenhalten der erzeugten Reaktionswärme, vor allem gegen Schluß, notwendig; reicht sie nicht aus, so muß besonders geheizt werden. Zur Vermeidung unnötigen Wärmeverbrauches ist die Beschickung vor Eintrag zu trocknen. Außerdem ist, da jeder Luftüberschuß die rechnungsmäßig 1565° betragende Verbrennungstemperatur des ZnS herabsetzt, ein solcher zu vermeiden, soweit er nicht zum Zwecke einer Herabsetzung der Temperatur und für die Schwefelsäureerzeugung notwendig ist.

Verhalten der Beschickungsbestandteile bei der Röstung.

Zink: Wie wir bereits hörten, werden die Sulfide, also auch ZnS, je nach der innegehaltenen Temperatur und der Gaskonzentration mehr oder weniger vollständig in Oxyd bzw. in ein Gemisch von diesem und Sulfat verwandelt; $ZnSO_4$ darf die Röstblende nur dann enthalten, wenn sie gelaugt werden soll, während ihre Anwesenheit in totgeröstetem Gut auf fehlerhafte Röstung schließen läßt.

Reduktion zu met. Zn darf während der Röstung wegen des damit verbundenen Verdampfungsverlustes nicht erfolgen und findet auch höchstens noch bei der Sinterröstung unter dem Einflusse des Zündfeuers oder zugesetzten Kohlenstoffes statt[1]). Verdampfung von ZnS erfolgt nur bei fehlerhaft hoher Temperatur und stark forciertem Betrieb.

Der Verdampfungsverlust an Zink ist normalerweise verschwindend gering (max. 0,1%); höher ist im allgemeinen der Verstäubungsverlust.

[1]) Sie war bei der früher üblichen Verwendung von Röstöfen mit offener oder „halboffener" Feuerung, wobei stets Brennstoffteilchen mit der Beschickung in Berührung kamen, nicht zu vermeiden.

Beide Quellen ergeben einen Gesamtverlust von höchstens 1% (in der amerikanischen Literatur wird auch 3% genannt).

Cadmium verhält sich im wesentlichen wie Zn. Ein Teil des CdS (ca. 50%) sublimiert jedoch bereits bei den höchsten Rösttemperaturen unzersetzt und findet sich dann im Flugstaub der Kanäle. Eine schädliche Wirkung auf die Röstung oder das Röstgut besitzt Cd nicht.

Blei. Meist als PbS im Ausgangsmaterial vorhanden; ist in größerer Menge kein angenehmer Begleiter, da PbS sowohl unverändert als auch nach Oxydation zu PbO und infolge Bildung leichtschmelziger Silikate und Ferrite die Neigung der Beschickung zum Sintern stark erhöht. Außerdem geht es besonders leicht in $PbSO_4$ über und hält infolge der hohen Dissoziationstemperatur dieser Verbindung bzw. ihrer bei niedrigeren Temperaturen auftretenden basischen Dissoziationsprodukte Schwefel im Röstgut zurück, was für die anschließende Reduktion ungünstig ist. Ein nicht unerheblicher Teil verdampft, teils als Oxyd, teils als Metall (durch Reaktion von PbS bzw. ZnS mit PbO und $PbSO_4$ sowie durch Einwirkung eiserner Krähle auf PbS und PbO entstanden) und findet sich (meist als Sulfat) im Flugstaub sowie im Glover- und Kammerschlamm wieder, wirkt bei Gewinnung von Kontaktsäure vergiftend auf die Kontaktsubstanz. Pb ist also im Röstgut teils als Sulfat, teils als einfaches oder (säurelösliches) Doppelsilikat (mit MgO und CaO) vorhanden. Verdampfungsverlust: 8 bis 22%.

Silber. Gelangt als solches oder als Ag_2S in die Röstung; dieses dissoziiert in Ag und S und bildet zum Teil Sulfat, das in Berührung mit stärkeren Basen, wie CaO, MgO, PbO, schon bei recht niedrigen Temperaturen ebenfalls wieder zerfällt. Auffallend ist der starke, wahrscheinlich mit solchen Zerfallserscheinungen zusammenhängende Silberverlust beim Rösten, der bis zu 75% betragen kann; die Bleischlämme der Schwefelsäurefabriken enthalten daher bis zu 800 g/t Ag.

Kupfer neigt als Sulfür (Cu_2S) stark zum Sintern. Das Röstgut enthält es wohl im wesentlichen als Oxyd und, infolge S-Abgabe der übrigen Sulfide, als Sulfid.

Bei anschließender elektrothermischer Reduktion muß noch genügend S zur Bindung des Cu in einem Stein zurückbleiben.

Quecksilber, das in einigen Blenden vorkommt, verdampft vollständig und findet sich angereichert im Flugstaub und vor allem im Bleikammerschlamm wieder, aus dem es in manchen Fällen gewonnen werden kann.

Eisen, meist ursprünglich als Pyrit vorliegend, setzt die Entzündungstemperatur stark herab, erhöht die frei werdende Wärmemenge; andererseits begünstigt das entstehende Fe_2O_3 die SO_3-Bildung, also auch (wie der Zerfall von $FeSO_4$) die Entstehung von $ZnSO_4$ und wirkt so hemmend auf die Totröstung, fördernd auf die sulfatisierende Röstung; doch kehren sich die Verhältnisse bei höheren Temperaturen (über 700°) infolge Zerlegung von $ZnSO_4$ durch Fe_2O_3 wieder um:

$$ZnSO_4 + Fe_2O_3 = ZnO \cdot Fe_2O_3 + SO_3.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt und zu hoher Temperatur können größere Mengen von unverändertem FeS (Schmelzp. 1170°) Zusammenbacken der Beschickung hervorrufen.

Besonders gefürchtet ist bei der sulfatisierenden Röstung das in isomorpher Mischung mit ZnS vorliegende FeS (bzw. bei Galmeigehalt des Erzes ein isomorphes $FeCO_3$-$ZnCO_3$-Gemisch) wegen der dann schon bei recht niedriger Temperatur einsetzenden Ferritbildung (s. oben S. 282), die übrigens auch beim Totrösten zu unangenehmen Frittungen führt; auch Ferroverbindungen (z. B. Spateisenstein) können durch Bildung leichtschmelziger Silikate schaden.

Beim nachfolgenden Reduktionsprozeß in der Muffel ist unverändertes FeS wegen seines großen Lösungsvermögens in geschmolzenem Zustande für die Muffelmasse ganz besonders schädlich, doch kann auch das aus Fe_2O_3 in der Muffel reduzierte Fe ähnlich ungünstig wirken.

Mangan bildet Silikate, die noch leichter schmelzen als die des Fe; es neigt außerdem wegen seiner großen Affinität zu S stark zur Sulfidbildung in der Muffel und gilt als noch schädlicher als Eisen.

Arsen und Antimon werden zum größten Teil als niedrige Oxyde verflüchtigt und zwar bei der sulfatisierenden Röstung infolge der niedrigeren Temperatur wahrscheinlich in stärkerem Maße als beim Totrösten; sie verunreinigen dann die Kammersäure, As wirkt außerdem als starkes Kontaktgift. Die zurückbleibende Menge liegt als Arseniat bzw. Antimoniat im Röstgut vor, beide werden in der Muffel wieder reduziert, so daß As und Sb dann teils entweichen, teils das erzeugte Rohzink verunreinigen.

Kalkspat, $CaCO_3$, wird durch SO_2 und SO_3 bereits unterhalb seiner Dissoziationstemperatur (910°) zersetzt unter Bildung von $CaSO_3$ und $CaSO_4$, wobei er zugleich die Sulfatisierung von Zn verhindert, also je nach dem Zweck der Röstung günstig oder ungünstig wirkt. Das Sulfit geht in Rotglut in Sulfat und Sulfid über:

$$4\,CaSO_3 = 3\,CaSO_4 + CaS;$$

eine Zerlegung des Sulfates durch Dissoziation findet erst bei anormal hoher Temperatur (über 1000°) statt, eher schon durch SiO_2 oder unveränderte Sulfide (von 800° ab):

$$3\,CaSO_4 + MeS = 3\,CaO + MeO + 4\,SO_2;$$

doch wird zweifellos die Hauptmenge des so frei gewordenen CaO nachträglich wieder sulfatisiert[1]).

CaS wird durch SO_2 unter Abscheidung von S, der verbrennt, ebenfalls sulfatisiert:

$$CaS + 2SO_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2S,$$

[1]) In Oberschlesien hat man die Erfahrung gemacht, daß die an und für sich schwer reduzierbare kalkhaltige Blende nach längerem Lagern im Freien, besonders im Sommer, und nach häufigem Anfeuchten leichter zu reduzieren ist. Welches hierfür der Grund ist, kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Vermutlich findet eine Hydratisierung des ZnO und dadurch eine Gefügelockerung statt, was eine leichtere Reduzierbarkeit der Blenden zur Folge hat. Dieser Vorgang ist natürlich nur möglich, wenn in der Blende nach dem Rösten noch eine gewisse Menge Kalk als freies CaO vorhanden ist (vielleicht ist dieses Verhalten auch auf die Anwesenheit von MgO zurückzuführen).

so daß die Röstblende den Kalk in der Hauptsache als Sulfat enthält.

Da $CaSO_4$ beim Anfeuchten und an der Luft durch Wasseraufnahme in Gips, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, übergeht, so führt es bei längerer Lagerung der Röstblende zum Zusammenbacken und wirkt so schädlich (s. aber auch Anm. 1 auf vor. Seite); über das Verhalten in der Muffel s. unten S. 336.

Ein wenig angenehmer, wenn auch seltener Begleiter ist der Flußspat, CaF_2, wegen Bildung flüchtiger Flußsäure, HF:

$$CaF_2 + SO_3 + H_2O = CaSO_4 + 2\,HF,$$

welche die Füllungen der Glovertürme und das Blei der Kammern zerstört, außerdem ein gefürchtetes Kontaktgift ist.

Magnesit, $MgCO_3$, meist in isomorpher Mischung mit Kalkspat als Dolomit vorhanden, verhält sich ähnlich wie jener, doch enthält das Röstgut neben Sulfat stets nicht unerhebliche Mengen MgO.

Dissoziationstemperatur des $MgCO_3$ 570 bis 600° (481 bis 484°?), des Dolomits 730°, des $MgSO_4$ 1150°.

Baryt, Schwerspat, $BaSO_4$, bleibt bis 1500° unverändert und geht daher als solcher in das Röstgut.

Kieselsäure, SiO_2, kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Pb, $Fe^{\cdot\cdot}$ oder Mn (auch Cu) infolge Bildung leichtschmelziger Silikate schon beim Rösten zum Zusammenfritten der Beschickung führen und daher im Krählofen schaden.

Abröstungsgrad.

Das Röstprodukt, die sog. Röstblende, soll einen möglichst niedrigen Gehalt an Sulfidschwefel besitzen, da anzunehmen ist, daß dieser in erster Linie als an Zn gebunden[1]) vorliegt und da ZnS bei der Reduktion wenigstens zum Teil und bei der Laugung ganz in den Rückständen verbleibt. Soll die Reduktion des Zn elektrothermisch unter gleichzeitiger Erzeugung eines Steines zur Aufnahme von Cu erfolgen, so ist allerdings die Entschwefelung entsprechend weniger weit (2 bis 6% Sulfid-S) zu treiben.

Abgesehen von den bei der Röstung herrschenden Verhältnissen hängt der tatsächlich erreichte Abröstungsgrad nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der Gangart, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit des Erzes ab.

Als obere Grenze des zulässigen Gehaltes an Sulfidschwefel gilt (abgesehen von der oben erwähnten Ausnahme) allgemein 1%; eine weitergehende Abröstung würde, wenigstens bei Verwendung von Krählöfen, den Röstbetrieb

---

[1]) Wie weit Sulfidschwefel im Röstgut bei der Reduktion schädlich ist, und in welcher Form er in der Röstblende vorliegt, ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Wegen der leichteren Abröstbarkeit von FeS gegenüber ZnS ist anzunehmen, daß eine Bindung von S an Fe bzw. eine Abgabe des an Zn gebundenen S an Fe nur so weit erfolgen kann, als das Fe dem mit ZnS in isomorpher Mischung vorhandenen FeS entstammt (daher wohl die verschiedenen Befunde der Autoren). Ob ferner CaS bei der Reduktion einen Teil seines S an Zn abgibt, erscheint zweifelhaft bzw. kann bei dem großen Unterschiede der Affinitäten von Ca und Zn gegenüber S höchstens in geringem Maße der Fall sein. Doch führt seine Anwesenheit zu anderen Unzuträglichkeiten (s. unten S. 337).

unwirtschaftlich gestalten, da der Mehraufwand an Röstkosten in keinem Verhältnis zum Nutzen steht. Natürlich ist der Gesamtschwefelgehalt, der also auch den Sulfatschwefel umfaßt, meist höher und von der Anwesenheit solcher Basen abhängig, deren Sulfate bei der Rösttemperatur noch nicht dissoziieren (CaO, MgO, BaO, PbO) sowie natürlich von der Art der Röstung.

Bei Bezug der Röstblende von auswärts bzw. durch den Händler wird i. a. eine Schwefelklausel ausgemacht, die bestimmt, von welchem S-Gehalt an der Rösthütte Abzüge gemacht werden, sei es vom Röstlohn, sei es vom Zn-Gehalt der Röstblende. Gewöhnlich rechnet man als zulässigen, d. h. vom Gesamt-S abziehbaren Sulfat-S die Höchstmenge, welche an obengenannte Basen gebunden sein kann. Der Gesamt-S abzüglich (0,1546 Pb + 0,5715 CaO + 0,8 MgO + 0,2 BaO) soll dann 1,0 bis 1,25 % nicht übersteigen; für jede darüber gefundene Einheit (den sog. schädlichen Schwefel, fälschlich auch „Sulfidschwefel" genannt) werden 2 Einheiten Zn als voraussichtlicher Verlust in natura oder dem Werte nach abgezogen[1]).

Diese Formel setzt voraus, daß nicht nur alles CaO und BaO, sondern auch MgO und PbO in der Röstblende als Sulfate vorliegen, was sicher nur selten der Fall ist.

Der Gewichtsverlust beim Rösten, der sog. Röstverlust, richtet sich natürlich nach der Zusammensetzung des Erzes, da einerseits flüchtige Bestandteile (S, CO_2 usw.) entweichen, andererseits bei der Oxydation Sauerstoff aufgenommen wird. Er schwankt zwischen 10 und 20% und beträgt bei Totröstung durchschnittlich 15%. Infolge der bedeutenden Sulfatisierung von CaO ist er bei stark basischer Gangart meist bedeutend geringer.

Die praktische Ausführung der oxydierenden Röstung.

α) Die Vorbereitung der Beschickung.

In den weitaus meisten Fällen wird die Blende als bereits weitgehend, häufig mehr als dem Hüttenmann angenehm ist (Flotationskonzentrate), zerkleinertes Aufbereitungsprodukt angeliefert, das keiner weiteren Zerkleinerung bedarf. Wo eine solche noch notwendig ist, verwendete man früher vorzugsweise die nur wenig Unterkorn liefernden Walzenstühle; heute sind sie meist verdrängt durch die wesentlich leistungsfähigeren Dreiwalzenmühlen, z. B. die Maxecon-, Klöckner- und Remamühle (s. Fig. 92 u. 105, S. 344), die in Verbindung mit geeigneten Siebseparatoren ein gleichwertiges Mahlgut liefern. Die Zerkleinerung erfolgt meist auf $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ mm, doch kann auch eine solche auf 1 mm notwendig sein und bei sehr eisenreichen Blenden ist eine Korngröße von $2^1/_2$ mm noch zulässig. Eine weitergehende Ausmahlung als unbedingt notwendig ist zu vermeiden, nicht nur wegen der unnötigen Erhöhung der Kosten, sondern auch mit Rücksicht auf die steigenden Verstäubungsverluste bei der Röstung und die Gefahr einer örtlichen Überhitzung im Ofen und damit der Krustenbildung. Die Staubmenge (Unterkorn) soll

[1]) Andere Verträge sehen z. B. von 1,0 bzw. 1,25 bis 1,8% Sulfid-S einfachen, und erst für höhere Gehalte doppelten Abzug von Zn vor.

höchstens 5% des Einsatzes ausmachen; sie erhöht sich infolge des Dekrepitierens mancher Erzsorten im Ofen manchmal in recht unangenehmer Weise.

Die Trocknung sollte nicht, wie dies früher meist geschah, auf dem Gewölbe der Röstöfen erfolgen, da dies zu ständiger Staubbildung in der Rösthütte und damit zu Gesundheitsschädigungen der Arbeiter und zu Metallverlusten führt; außerdem leiden die Gewölbe, da das Bedecken mit einer wärmeisolierenden Schicht leicht Wärmestauungen hervorruft, die zu einer vorzeitigen Korrosion des Mauerwerkes durch die staubbeladenen heißen Gase führen. Am zweckmäßigsten verwendet man daher besondere, durch die Abhitze der Röstöfen geheizte Trockeneinrichtungen (z. B. Drehtrommeln); bei den mechanischen Öfen vom Typ des MacDougall- oder Wedge-Ofens dient der oberste (dann häufig offene) Herd zur Trocknung.

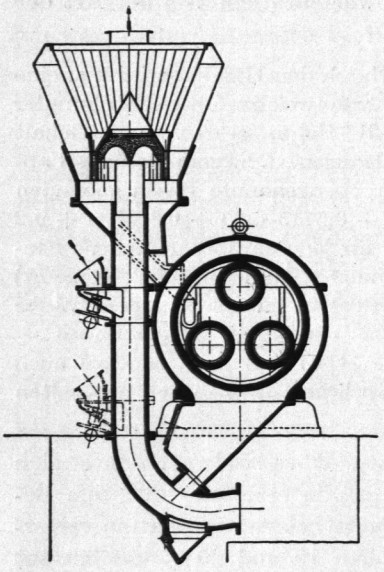


Fig. 92. Rema-Ringmühle (Schema) der Rhein. Maschinenfabrik, Neuß a. Rh., mit Windsichtung; für gröberes Korn wird sie mit einer Siebseparation verbunden.

Trotzdem das Verhalten der Blende beim Rösten sowie das des Röstgutes bei der Weiterverarbeitung für jede Erzsorte verschieden ist, findet ein Mischen vor Einsatz in die Röstöfen im allgemeinen nicht statt oder höchstens dann, wenn erhebliche Unterschiede im Schmelzpunkt der Gangart oder im Schwefelgehalt vorliegen; in den meisten Fällen genügt die im Röstofen selbst bewirkte Durchmischung, die noch dadurch unterstützt werden kann, daß die verschiedenen Erzsorten in kleinen Portionen und im gegebenen Verhältnis hintereinander eingetragen werden.

Die Beförderung des Mahlgutes in die Öfen erfolgt heute wegen der über diesen herrschenden Hitze und des nie ganz zu vermeidenden Austretens von SO_2-Gas und Staub an der Füllöffnung nach Möglichkeit automatisch, um eine Belästigung der Arbeiter zu vermeiden.

β) Die Röstapparate (s. auch die Zusammenstellung S. 302).

Außer den sich aus den bisherigen Überlegungen ergebenden Gesichtspunkten ist bei dem Bau der Röstapparate noch zu beachten, daß die entstehenden Röstgase in den meisten Fällen wegen des hohen Schwefelgehaltes des Ausgangsproduktes unschädlich gemacht werden müssen; dies geschieht am vollkommensten und wirtschaftlichsten durch Verarbeitung auf Schwefelsäure (in Deutschland werden z. B. Rösthütten ohne diese Möglichkeit nicht mehr konzessioniert). Häufig bildet die Rösthütte mit der Schwefelsäurefabrik eine unter besonderer Leitung stehende und auch (wenigstens in Europa) räumlich von der Reduktionshütte getrennte Einheit. In diesem Falle ist

zwischen Röst- und Reduktionshütte ein „Röstvertrag" mit Schwefelklausel (s. oben) abzuschließen.

Obgleich es in den letzten Jahren gelungen ist, auch ärmere Gase mit bis herab unter 1,5 Vol.-% SO_2 mit einigermaßen wirtschaftlichem Erfolg zu verarbeiten (Verfahren von Petersen, Schmiedel-Klencke), so kommt die Einrichtung derartiger Anlagen nur für neue oder solche Betriebe in Betracht, welche, wie z. B. Kupferbessemereien, nur arme Gase erzeugen können; ferner stellt sich die in den meisten Fällen ja ein notwendiges Übel bildende Schwefelsäurefabrikation wirtschaftlich um so günstiger, je reicher die Gase sind. Man war daher von jeher bestrebt, den SO_2-Gehalt nicht unter 5 Vol.-%, d. i. die untere wirtschaftliche Grenze beim alten Bleikammerverfahren, das auch heute noch in weitaus den meisten Fällen angewandt wird, sinken zu lassen. Dies läßt sich jedoch nur erreichen, wenn eine Vermischung von Feuerungs- und Röstgasen vermieden wird, d. h. der Röstofen muß in allen den Fällen, wo die Röstgase nicht ins Freie entlassen werden dürfen, als Muffelofen ausgebildet sein (eine Ausnahmestellung nehmen auch in dieser Beziehung die Sinterröstapparate ein, bei denen nur Zündung, nicht aber Heizung erfolgt und eine getrennte Gasführung sich daher erübrigt). Dem großen Nachteil des hohen Brennstoffverbrauches bei der indirekten Heizung der Mufffelöfen sucht man in vielen Fällen dadurch zu begegnen, daß man die Abhitze zur Vorwärmung der Oxydationsluft verwendet.

Soweit heute überhaupt noch der Betrieb von Röstöfen ohne Trennung von Heiz- und Röstgasen zulässig ist, sind sie wegen ihrer Billigkeit in der Anschaffung und im Betrieb (geringerer Brennstoffaufwand) und wegen der guten mit ihnen erzielbaren Abröstung trotz der höheren Zinkverluste vorzuziehen; ein Teil der Brennstoffersparnis wird allerdings durch den meist unvermeidlichen Luftüberschuß wieder ausgeglichen.

Die große Anzahl der heute in Betrieb stehenden Rösteinrichtungen läßt sich nach folgenden Gesichtspunkten einteilen:

I. Apparate, bei denen das Röstgut bewegt wird: „Krählöfen". Endprodukt feinkörnig.
   a) Die Bewegung des Röstgutes erfolgt von Hand: „Hand-Fortschauflungsöfen".
   b) Die Bewegung des Röstgutes erfolgt mechanisch: „mechanische Krählöfen"
      1. mit bewegten Krählen, Herd feststehend;
      2. mit bewegtem Herd, Krähle feststehend.

II. Apparate mit ruhender Erzschicht; die Oxydationsluft wird durch das Gut hindurchgesaugt: „Sinterröstapparate". Das Endprodukt bildet ein stückiges, poröses „Agglomerat".

Eine Röstung von stückigem Material scheidet hier, wie ohne weiteres verständlich, aus; Trommelöfen sind ebenfalls vollkommen ungeeignet, da ein Zusammenhalten der Reaktionswärme in ihnen ausgeschlossen ist und ihre Ausbildung als Muffelöfen eine übermäßig komplizierte, wenig betriebssichere

Bauart bedingt. Röstschachtöfen gestatten keine Trennung von Heiz- und Röstgasen und sind, wenigstens soweit die Verarbeitung von Feinerz in Betracht kommt, veraltete Flugstauberzeuger.

Um die unvermeidlichen recht erheblichen Flugstaubmengen der Schwefelsäureanlage fern zu halten, sind die Röstgase vorher durch Entstaubungseinrichtungen zu schicken. Als solche kommen mit Rücksicht auf die hohe Temperatur und den Säuregehalt der Gase nur elektrische Plattenapparate mit gemauerten Kammern in Betracht.

I. Die Krählöfen.

Bei ihnen erreicht man die Durchdringung der Beschickung mit Oxydationsluft in der Weise, daß das auf dem Herde eines Ofens ausgebreitete Gut, über welches die Luft hinwegstreicht, aufgerührt wird; es gelangen dadurch die tieferen Partien der „Röstpost" an die Oberfläche und in Berührung mit der Luft. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu erzielen, muß zugleich ein Weitertransport nach dem Austrag zu erfolgen.

Je niedriger die Schichthöhe und je häufiger das Aufwühlen stattfindet, je niedriger außerdem der Ofenraum und je länger der vom Gut innerhalb des Ofens zurückgelegte Weg (der „Röstweg"), um so besser ist die Ausnutzung des Luftsauerstoffes, um so intensiver ist — ceteris paribus — die Röstwirkung. Andererseits sucht man zur möglichst weitgehenden Ausnutzung des Ofens mit der Schichthöhe an die obere Grenze zu gehen; während man früher den Röstweg möglichst lang machte, was zu geradezu ungeheuerlichen Ofenabmessungen führte, sucht man heute den gleichen Erfolg durch intensiveres Rühren zu erzielen und gleichzeitig durch Abkürzung des Ofenweges an Transportkosten innerhalb des Ofens zu sparen, die Strahlungsverluste herabzusetzen.

Es ist also die Intensität der Rührung, welche in erster Linie für die Leistungsfähigkeit des Ofens maßgebend ist; die Art ihrer Durchführung bestimmt weitgehend dessen Bauart. Je nachdem, ob sie (und der Weitertransport) von Hand durch „Röstschaufeln" oder mechanisch durch eine Art Rechen, an dem die „Krähle" befestigt sind, erfolgt, unterscheidet man „Handfortschauflungsöfen" (auch nur kurz „Fortschaufler" genannt) und „mechanische Röstöfen".

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Abröstung von Blei- und Kupfererzen sind auch heute noch Handfortschaufler, wenigstens soweit es sich um das Totrösten handelt, trotz ihrer durch die schwere Handarbeit bedingten hohen Arbeiterlöhne und trotz der Abhängigkeit von der Geschicklichkeit und dem guten Willen der Arbeiter sehr verbreitet; dies ist darauf zurückzuführen, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, einen mechanischen Ofen zu bauen, der die Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure gestattet und zugleich mit Sicherheit eine gute Entschwefelung bei wirtschaftlichem Betrieb gewährleistet. Es hängt dies damit zusammen, daß die erforderliche Röstdauer und Rösttemperatur für jede Blendesorte verschieden ist, jedes Erz also individuell behandelt werden muß und ein beliebig langes Verweilen der Röstpost im Ofen bei jeder wünschenswerten Temperatur, wie es beim

Handfortschaufler möglich ist, sich in mechanischen Öfen nicht durchführen läßt. Wenn man andererseits bedenkt, daß in einem Krählofen Abröstung beinahe nur während des Rührens erfolgt, will man die Schütthöhe und damit den Durchsatz nicht auf ein unwirtschaftliches Maß herabdrücken, so erscheint die Verwendung eines (mechanischen) Ofens mit kontinuierlicher Krählung gegenüber einem solchen, bei dem oft jeder Einsatz nur in Abständen von mehreren Stunden bewegt wird, gerade hier als das Gegebene.

Es leuchtet ferner ein, daß der Zweck der Abröstung mit dieser Art von Öfen nur erreicht werden kann, wenn das Röstgut vollkommen feinkörnig bleibt und ein Zusammenfritten vermieden wird. Solche Bestandteile des Ausgangsmaterials, welche den Schmelzpunkt stark herabsetzen, sind daher vorher (zusammen mit solchen, die bei der Weiterbehandlung des Röstgutes schädlich sind) durch Aufbereitung weitgehend zu entfernen; wo dies nicht möglich ist, muß mit der Temperatur hierauf Rücksicht genommen werden, d. h. diese darf erst nach Umwandlung der Sulfide in Oxyde und Sulfate bis zur Zerlegung der letzteren, soweit eine solche erforderlich ist, gesteigert werden.

Alle hier in Betracht kommenden Öfen müssen die Möglichkeit bieten, den Eintrag rasch mindestens auf die Entzündungstemperatur, bei Totröstung sogar über die Dissoziationstemperatur des Sulfates, zu bringen; dies geschieht, wenn der Gehalt an Schwefel nicht hoch genug ist, um durch seine Verbrennung die Eintragstelle auf der erforderlichen Temperatur zu halten, entweder durch indirekte Heizung des obersten Herdes oder durch Zuführung stark vorgewärmter Luft. Ferner muß zum Schluß eine Steigerung der Temperatur auf das zulässige Höchstmaß möglich sein, um noch vorhandenes $ZnSO_4$ zu zerlegen; da hier der Brennstoffinhalt des Erzes bereits mehr oder weniger erschöpft ist, ja sogar im allgemeinen nicht einmal ausreicht, um die Entzündungstemperatur aufrechtzuerhalten, so kann auf besondere Heizung hier meist nicht verzichtet werden; eine andere Möglichkeit soll in der Zuführung von Roherz (s. Ordofen S. 311) oder Feinkohle in den untersten Herden bestehen, doch ist über den Erfolg dieser Vorschläge nichts Genaues bekannt; auch besteht bei Verwendung von Kohle die Gefahr eines Zinkverlustes. Im allgemeinen rechnet man damit, daß ungefähr $^1/_3$ des gesamten Wärmebedarfs durch fremden Brennstoff aufzubringen ist. Für die Heizung gilt als Grundregel, daß die Heizgase stets eine höhere Temperatur besitzen müssen als das zu heizende Gut.

Nach erfolgter Entzündung besteht bei der zur Totröstung erforderlichen reichlichen Luftzufuhr zunächst eher die Gefahr einer übermäßig hohen als einer zu geringen Temperatursteigerung, verbunden mit einem Zusammenfritten der Beschickung; dabei ist auch zu befürchten, daß infolge eines zu raschen Ablaufes des Röstprozesses an der Oberfläche die für das Eindringen der oxydierenden Gase in das Korninnere erforderliche Mindestzeit nicht innegehalten wird bzw. die Beschickung zu frühzeitig abkühlt; aus diesem Grunde ist während des ersten Teiles des Röstvorganges eher eine Kühlung als eine Erhitzung am Platze, was vorteilhaft durch Zufuhr kalter Oxydationsluft nach Erreichung der gewünschten Temperatur geschieht. Eine

andere Möglichkeit besteht darin, während dieses Abschnittes die Intensität des Krählens zu vermindern bzw., was auf dasselbe hinausläuft, mit ungenügender Luftzufuhr zu arbeiten; indessen tritt dann die Gefahr verstärkter Sulfatbildung ein, weshalb diese Arbeitsweise nur für die sulfatisierende Röstung in Betracht kommt. Vollkommen falsch ist es, die Oxydationsluft gegen Ende der Röstung kalt zuzuführen (Rhenaniaofen), da hierdurch eine übermäßige Abkühlung in einem Moment erfolgt, wo die Beschickung einer besonders hohen Temperatur bedarf und ihr eigener Brennstoffinhalt beinahe erschöpft ist. Außerdem besteht bei vorzeitiger Abkühlung der in ihren Zwischenräumen noch Röstgase enthaltenden Beschickung die Gefahr einer Rückbildung von $ZnSO_4$.

a) Handfortschauflungsöfen[1]).

Der erste, dem es (1882) unter dem Drucke der Gewerbeautsichtsbehörde gelang, einen wirklich brauchbaren Muffelofen zu bauen, war Liebig im Verein mit Eichhorn (Letmathe); seine ursprüngliche Bauweise erinnert stark an die des Malétra-Ofens (s. Bd. I, S. 193); der Ofen bestand aus bis zu 9 nebeneinander angeordneten Einheiten mit je 6 bis 7 Herden, durch 3 quer zu deren Längsrichtung ziehende gemeinsame Feuerzüge geheizt.

Es folgte (1884) der Ofen von Jul. Grillo (Hamborn) mit 4 Herden, zu je 2 übereinander angeordnet und in der Längsrichtung des Ofenmassivs, also parallel den gemeinsamen Heizzügen, verlaufend, durch seitliche Durchlässe miteinander verbunden; die Röstplatten des vorigen wurden, wie auch bei den folgenden, durch haltbarere Gewölbe ersetzt, die Leistung konnte durch die wesentlich größere Herdfläche bedeutend gesteigert werden.

In derselben Richtung bewegten sich die von Hasenclever bei der Chem. Fabrik „Rhenania" zu Stolberg (Rhld.) ausgeführten Versuche, die schließlich zu dem auch heute noch verwendeten „Rhenania"-Typ führten. Diese Art Öfen schließt sich also eng an die Form des ursprünglich allgemein verwendeten Fortschauflers mit offener Feuerung an („Freiberger Blenderöstofen" vom Typ des Bd. I, S. 190, abgebildeten).

Der Rhenania-Ofen besteht aus zwei, zum besseren Zusammenhalten der Wärme mit den Längsseiten aneinander gebauten, sonst unabhängigen Fortschauflern mit je drei (bis vier)[2]) Herden; von diesen wird nur der unterste von unten und der oberste von oben geheizt. Keine Vorwärmung der Oxydationsluft, diese tritt nur durch die Arbeitstüren ein; die unterste Sohle wird daher durch die kalte Luft stark abgekühlt und erfordert deshalb einen unverhältnismäßig hohen Brennstoffaufwand (24 bis 25% des Röstgutes).

Herdlänge (8 bis) 15 m, der von der Blende zurückgelegte Weg beträgt daher (24 bis) 45 m. Die Herdbreite soll bei diesen und ähnlichen Öfen 1,50 (höchstens 1,75) m i. L. nicht übersteigen, da sonst die Beschickung nicht mehr sorgfältig genug bearbeitet werden kann. Muffelhöhe (im Gewölbe-

[1]) Wegen der ständigen Verwechslungen in der Bezeichnung der deutschen Ofentypen sind hier die Ausführungen von Liebig („Zink und Cadmium", Leipzig 1913) zugrunde gelegt.

[2]) Vier Herde bringen keine Verbesserung der Röstwirkung, die im Verhältnis zu der Erschwerung der Arbeit stünde; man ist daher mit sehr geringen Ausnahmen wieder ganz davon abgekommen.

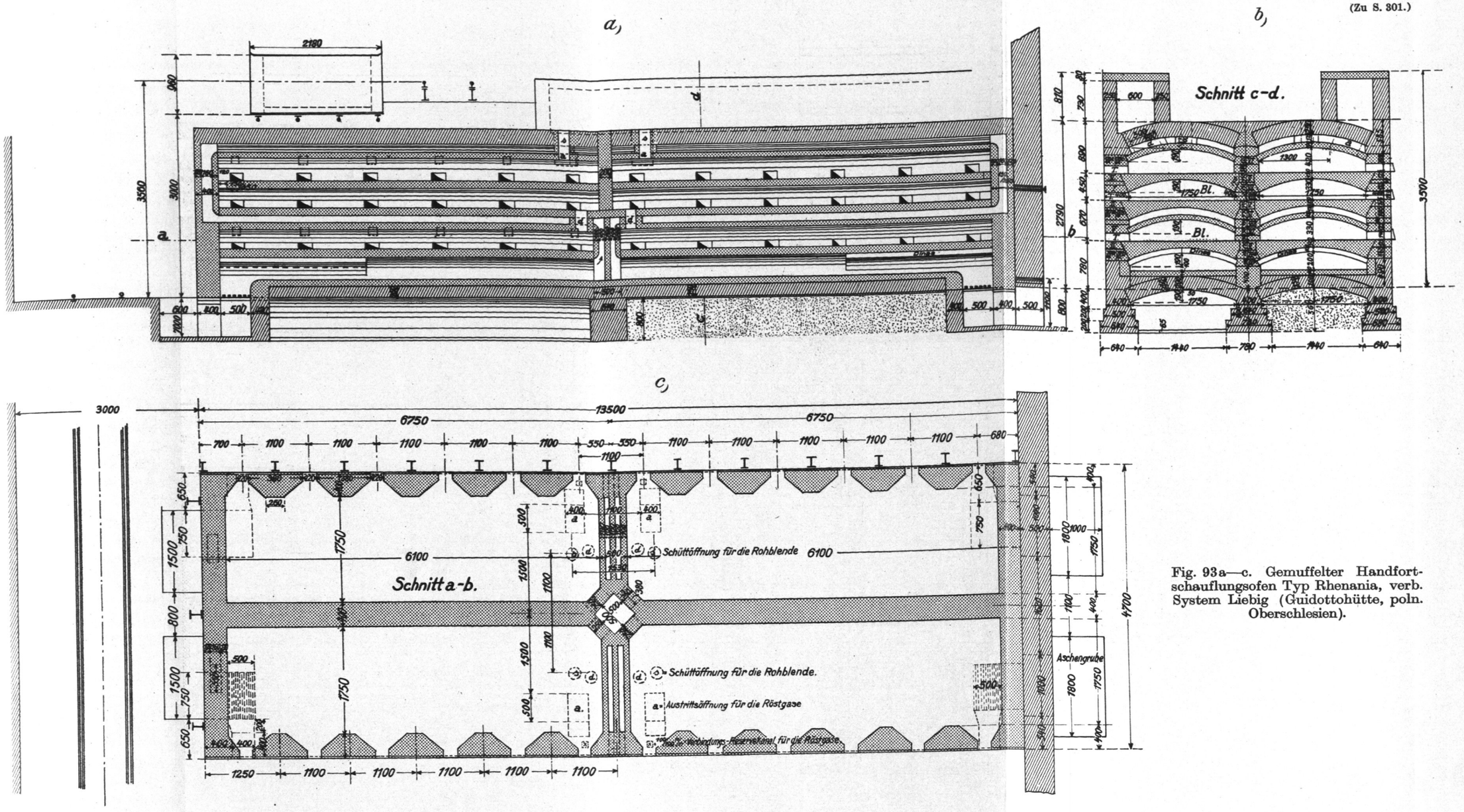


Fig. 93a—c. Gemuffelter Handfortschauflungsofen Typ Rhenania, verb. System Liebig (Guidottohütte, poln. Oberschlesien).

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Zusammenstellung der wichtigsten Blenderöstöfen

(die Angaben beziehen sich jeweils auf eine Einheit).

	Handfortschaufler			Mechanische Öfen				Sinterapparate	
	Rhenania-Ofen	Liebig-Ofen (Oberschlesien)	Delplace-Ofen	Hegeler-Ofen	Merton-Ofen	Spirlet-Ofen	Humboldt-Ofen (Vorröstung)	Dwight-Lloyd-Bandapparat (Bartlesville)	Dwight-Lloyd-Tischapparat (Nordenham)
Herd-: Anzahl	3	3	7	7	5	4	7	1	1
Herd-: Abmessungen m	15×1,50	6,10×1,75	3,56×1,40	23×1,85	je 20 qm	4—6 ⌀	5,90 ⌀	6,70×1,07	Dm. 8,00, Rostbreite 1,00
Herd-: Gesamtfläche qm	67,5	32	35	298	ca. 100	ca. 38—95	168	7,2	25,2 (wirks.: 18,7)
Muffelhöhe (innen) cm	28 (33)	33	16,5	ca. 38	34	16	?	—	—
Röstweg m	45	18	12,5	161	?	?	?	6,7	18,7
Brennstoffverbrauch % d. Prod.	24—25	25	9—16	(25—) 30	(15—) 20	8—15	—	11—15 cbm Gas je t	4,0—4,3 kg Braunkohlenteeröl je t
Bedienung Mann je Schicht	1	1	1/2	5	1/2	1	1	2	1
Produktion in 24 Std. t	3	1,8	1,3	15—20	ca. 12	3,5—6,0	65—75	77,5	75—80
Produktion je qm Herdfläche kg	44	56	37	50—67	ca. 120	63—92	385—445	10800	4000—4280
Produktion je Arbeitertag t	3,0	1,8	2,6	3,0—4,0	ca. 24,0	3,5—6,0	65—75	38—39	75—80
Kraftverbrauch PS	—	—	—	7,5	10	4—5	14—17	95	48
SO_2-Gehalt der Röstgase Vol.%	5—6	(6,7—8)	6,5—7	?	6	7,5—10	?	?	6 [1]

[1]) 80 bis 100 000 cbm / 24 Std. reiche Gase m. 6% SO_2, ca. 200 000 cbm / 24 Std. arme Gase m. 0,1—0,25% SO_2.

Brennstoffverbrauch: 21 bis 25% der Röstblende.

Belegschaft: 1 Mann in 12 Stunden, Durchsatz je Ofen bis zu 1,8 t in 24 Std. Bei einer Röstfläche von 32 qm entspricht dies einer Leistung von rd. 56 kg je qm.

Bei dem von Petersen abgeänderten Ofen besitzen je zwei Parallelöfen gemeinsame Feuerung; es soll dadurch die Gewölbereparatur einer Massivhälfte ohne Beeinträchtigung der Arbeit an der anderen ermöglicht werden. Die Heizgase strömen nacheinander unter den untersten Sohlen beider Parallelöfen hin und verteilen sich dann gleichmäßig auf beide Öfen.

Der Delplace-Ofen (Vertreter für Deutschland: Ing. Hugo Petersen, Berlin-Steglitz) ist die Fortbildung eines noch von Liebig verbesserten Liebig-Eichhorn-Ofens vom Malétra-Typ; er zeichnet sich durch besonders günstige Brennstoffausnützung aus und ist auch heute noch im Rheinland sehr beliebt, gilt als einer der besten Blenderöstöfen überhaupt (Fig. 94).

Er besteht aus 9 bis 27 (gewöhnlich 12) kleinen, zu einem Massiv vereinigten Einheiten mit je 5 bis 7 Etagen, die quer zur Längsachse des Ofenmassivs liegen. Die Bewegung der Blende erfolgt demnach in der für den Malétraofen charakteristischen Weise von vorn nach hinten und umgekehrt. Der Röstweg ist im Vergleich zu den sonstigen Handröstöfen sehr kurz ($12^1/_2$ m bei 7 Herden), denn das von beiden Seiten auf die oberste Sohle aufgegebene Gut wird jeweils nur über die halbe Muffellänge transportiert. Diese Arbeitsweise ermöglicht die Verwendung leichteren Gezähes und erleichtert die Krählarbeit. Da die kleineren Röstposten sich intensiver bearbeiten lassen, gestattet sie außerdem trotz des kurzen Röstweges eine vorzügliche Abröstung. Die niedrig gehaltenen Röstmuffeln gewährleisten eine gute Ausnutzung der Reaktionswärme; hierdurch und dank der Vorwärmung der Oxydationsluft läßt sich der Delplace-Ofen mit einem geringen Brennstoffverbrauch betreiben. Abröstung gut (unter 1 bis 1,25% Sulfid-S, auch bei schwierigen Blenden), Anlagekosten niedrig. Nachteilig sind dagegen die hohen Metallverluste infolge größerer Verstäubungsmöglichkeit und die Neigung des Ofens zur Bildung von Zinksulfat bei nicht sehr sorgfältiger Arbeit; der Ofen bedarf überhaupt zur Erzielung guter Ergebnisse eines tüchtigen Arbeiterstammes; wo ein solcher zur Verfügung steht, wie im Rheinland und in Belgien, sind die Resultate trotz verhältnismäßig hoher Arbeitskosten ausgezeichnet.

Je drei Einheiten besitzen eine gemeinsame Feuerung. Diese ist dem Gröbe-Lührmann-Generator nachgebildet und besonders zum Verbrennen minderwertiger Staubkohlen geeignet.

Die frisch eingetragenen Kohlen werden zunächst in der durch Abgase geheizten „Verkokungsmuffel" entgast und dann zur vollständigen Verbrennung auf den Planrost der eigentlichen Feuerung geschoben. Die Feuerungsgase heizen zuerst die unterste Muffel der über dem Generator liegenden Einheit und verteilen sich dann unter die der beiden rechts und links davon liegenden, entweichen schließlich durch den Rekuperator nach der Esse. Der Rekuperator besteht aus einem senkrecht stehenden Rohr, von Luftkanälen umgeben, in denen die Oxydations-

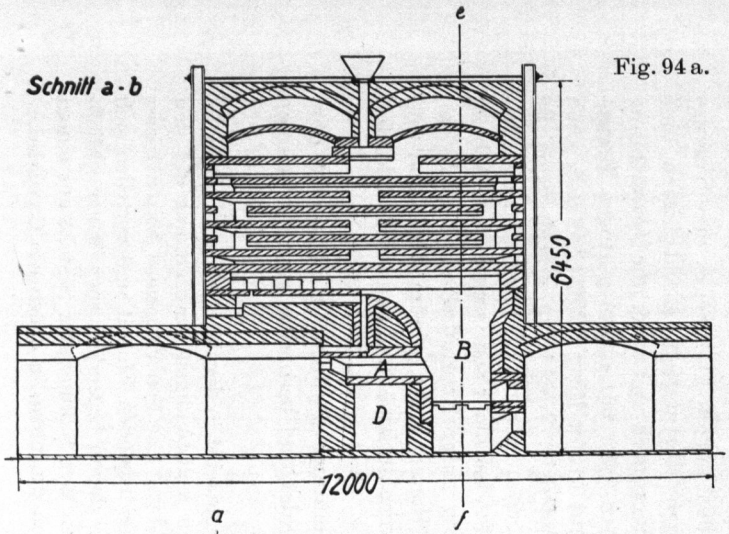


Fig. 94 a.

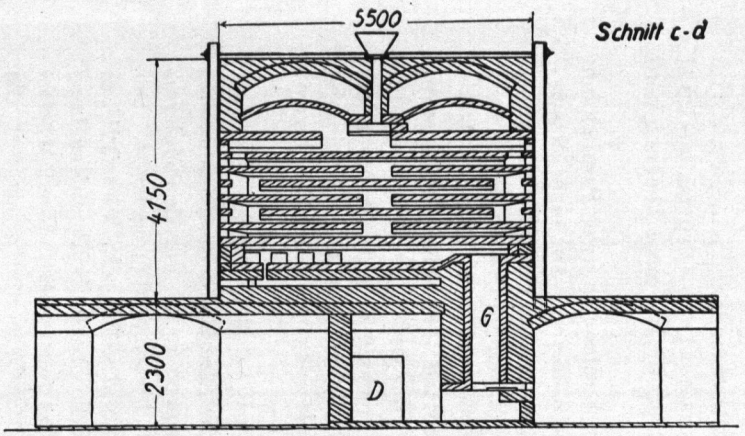


Fig. 94 b.

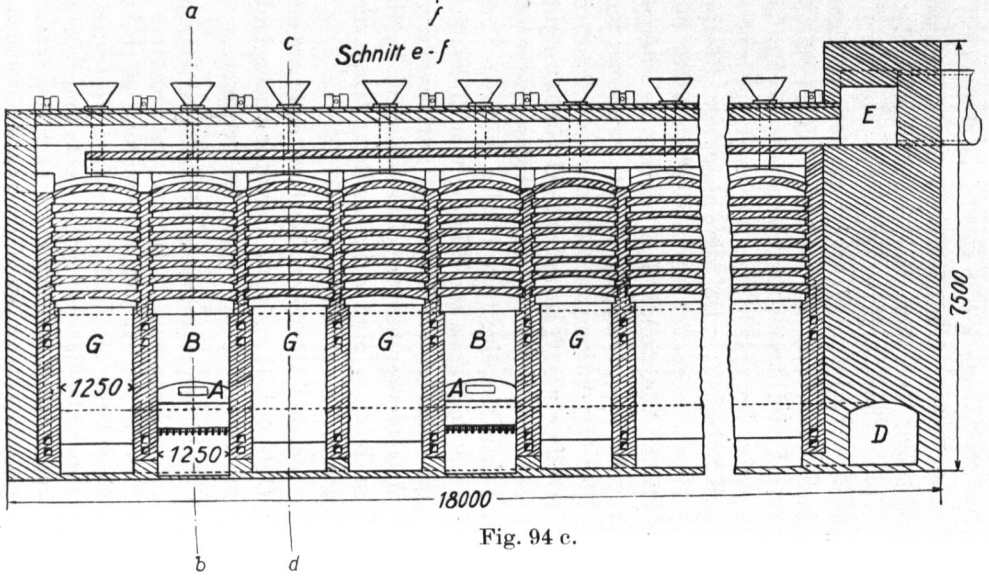


Fig. 94 c.

Fig. 94a, b, c. Delplace-Ofen.

a Schnitt durch die Feuerung; *b* Schnitt durch den Rekuperator; *c* Längsschnitt durch ein Ofenmassiv. Zum Teil nach Liebig, Zink und Cadmium. — *A* Vergasungsmuffel; *B* Feuerungsraum; *G* „Rekuperator" (Abfallschacht für die Heizgase nach dem Essenkanal *D*); *E* gemeinsamer Abzugskanal für die Röstgase.

luft für die Muffeln nach dem Gegenstromprinzip bis auf über 450° vorgewärmt wird.

Brennstoffverbrauch je nach Qualität der (meist minderwertigen Staub-) Kohle 9 bis 16% der Röstblende. Gesamte Herdfläche je Einheit bei einer Herdbreite von 1,40 m und 7 Herden: 35 qm; Muffelhöhe 16,5 cm.

Durchsatz einer Einheit: 1,3 t Röstblende in 24 Std., d. i. rd. 37 kg je qm Herdfläche. Die Röstgase sind reich (6,5 bis 7 Vol.-% SO_2).

Da ein Arbeiter 6 halbe Einheiten bedient, so ist die Belegschaft je Einheit in 24 Std. 1 Röster; hinzu kommt noch $^1/_2$ Helfer. Somit Arbeitsleistung je Arbeitertag 867 kg Röstblende[1]).

b) Mechanische Krählöfen.

Es ist verständlich, daß das Sinnen und Trachten der Zinkhüttenleute von jeher darauf gerichtet war, die kostspielige Handarbeit der Fortschaufler durch mechanische Einrichtungen zu ersetzen, und so kommt es, daß es wohl kaum einen besseren Rösthüttenchef gibt bzw. gab, der nicht wenigstens einen mechanischen Röstofen konstruiert oder verbessert hätte. Aus der erdrückenden Menge der Vorschläge und Patente seien nur diejenigen hier angeführt, welche sich praktisch bewährt haben und heute noch in Betrieb sind.

Der Ersatz der Rührung und Fortschauflung von Hand findet in folgender Weise statt: Eine Anzahl entsprechend geformter eiserner sog. Krähle, deren einfachste Form ein schräg gestelltes Flacheisen ist, wird an einem Querbalken befestigt, den man vermittels einer mechanischen Einrichtung langsam sich selbst parallel oder um eine Mittelachse rotierend durch das Röstgut hindurchbewegt; oder man bewegt den Herd und läßt die Krähleinrichtung in Ruhe. Je nach der Entfernung und Stellung der Krähle bewegt sich das Gut schneller oder langsamer fort. Da auch die Geschwindigkeit, mit welcher sich Krähle oder Herd bewegen, sowie die Schütthöhe geregelt werden können, so ist die Röstdauer innerhalb gewisser Grenzen beeinflußbar und kann der Natur des Erzes angepaßt werden; jede Unregelmäßigkeit in dessen Zusammensetzung oder Verhalten muß aber zu Unregelmäßigkeiten im Abröstungsgrad und kann damit leicht zu Metallverlusten bei der Weiterverarbeitung führen; denn eine plötzliche Anpassung wie bei den Handröstöfen ist hier nicht möglich. Bei diesen läßt man das an der Austragsöffnung ungenügend abgeröstet ankommende Röstgut noch so lange im Ofen, bis es den Anforderungen entspricht, während die mechanischen Öfen zwangsläufig austragen und schlechtes Röstgut den ganzen Ofen nochmals passieren muß.

Diesem Nachteil, der vor allem bei Hütten mit schmaler Schmelzbasis und häufig wechselnden Erzsorten ins Gewicht fällt, steht der prinzipielle Vorteil des Ersatzes der schweren Handarbeit durch Maschinenarbeit gegenüber, vor allem dort, wo Arbeitskräfte teuer und schwer zu beschaffen sind; ferner eine wesentlich bessere Regelung der Zufuhr an Oxydationsluft und ein

[1]) Nach persönlichen Mitteilungen; die Angaben in der Literatur sind zum Teil wesentlich günstiger, doch scheinen solche auf Mißverständnissen zu beruhen.

besseres Zusammenhalten der Wärme, und zwar infolge Vermeidung des Zutretens kalter Luft durch die Arbeitstüren und durch die Möglichkeit, sehr große Öfen mit relativ kleiner strahlender Oberfläche zu bauen; ein weiterer Vorteil ist der, daß einer beliebigen Vermehrung der Anzahl der Herde und damit einer Verlängerung des Weges innerhalb des Ofens ohne gleichzeitige Vergrößerung der Grundfläche prinzipiell nichts im Wege steht; und schließlich kann die Röstzeit bei der intensiven Durchkrählung des Gutes wesentlich abgekürzt werden, das Endprodukt ist, da es sich ständig in Bewegung befindet, feinkörniger, es enthält weniger zusammengebackene Partien, die abgesiebt werden und wieder in den Ofen zurückgehen müssen.

Andererseits verursacht gerade hier die Frage des Schutzes der bewegten Eisenteile vor den Angriffen der heißen sauren Gase Schwierigkeiten, da jedem Abtransport von Wärme durch Kühlmittel, wie bei den Kupferröstöfen angewendet, ein entsprechender Mehraufwand an Brennstoff entspricht. Auch sind durch Anbacken der Beschickung auf dem Herd und durch Klumpenbildung entstehende Störungen meist viel ernsterer Natur als bei den Handröstern und haben oft längere Stillstände und kostspielige Reparaturen zur Folge. Schließlich wächst die Menge des Flugstaubes mit der Anzahl der Herde, die Röstgase müssen daher noch intensiver gereinigt werden als bei den Fortschauflern.

Wie man sehen wird, existiert bis heute noch kein Ofen, der alle genannten Vorteile ohne die Nachteile vereinigt und damit dem Delplace-Ofen merklich überlegen ist.

1. Mechanische Krählöfen mit beweglichen Krählen.

Von den Öfen mit rechteckigem Grundriß, welche also die Grundform des Handfortschauflers beibehalten haben, seien hier erwähnt:

Der Hegeler-Ofen (Matthiessen & Hegeler Zinc Co., Lasalle, Ill. — 1889. Tafel XI. Fig. 96a—f). Zwei mit den Längsseiten aneinandergebaute Öfen mit für beide Herde jeder Etage gemeinsamer Krähleinrichtung; jeder Ofen besitzt 7 rechteckige Herde von 1,85 × 23 m entsprechend 298 qm, Weglänge 161 m[1]).

Die Krähleinrichtung jeder Etage besteht aus einem schlittenförmigen Eisenrahmen (Fig. 95), an dem 2 oder 3 Messer, mit der Schneide nach vorn, befestigt sind, welche die Aufgabe haben, die Beschickung von der Sohle abzuheben und umzuwenden; zur Fortbewegung und weiteren Aufwühlung des Gutes dient eine Anzahl von dahinter an einem Querarm befestigten dreikantigen Krählen. Der Schlitten wird mittels einer Eisenstange von der Länge des Ofens durch diesen hindurch gezogen und gelangt am Ende durch eine während der ganzen Rührdauer offenbleibende Schwingtüre auf ein außerhalb stehendes drehbares Fahrgestell, das nach dem Lösen der Zugstange um 180° gedreht und an das Ende des Parallelherdes geschoben wird; hier erfaßt den Schlitten wiederum eine inzwischen von der anderen Kopfseite her durchgeschobene Zugstange und zieht ihn in entgegengesetzter Richtung durch den Parallelherd bis ans andere Ende, wo sich das Spiel wiederholt. Das Gut jeder Ofenhälfte bewegt sich also in jeder

[1]) Der Ofen erscheint mit seinem ungeheuren Röstweg und seinen im Verhältnis zur Leistung geradezu vorsintflutlichen Abmessungen als ein Anachronismus.

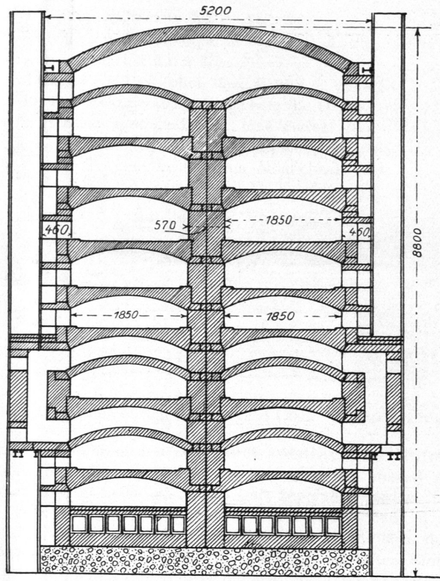


Fig. 96a.

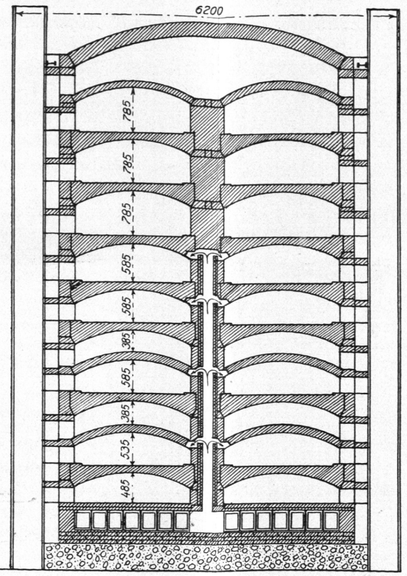


Fig. 96b.

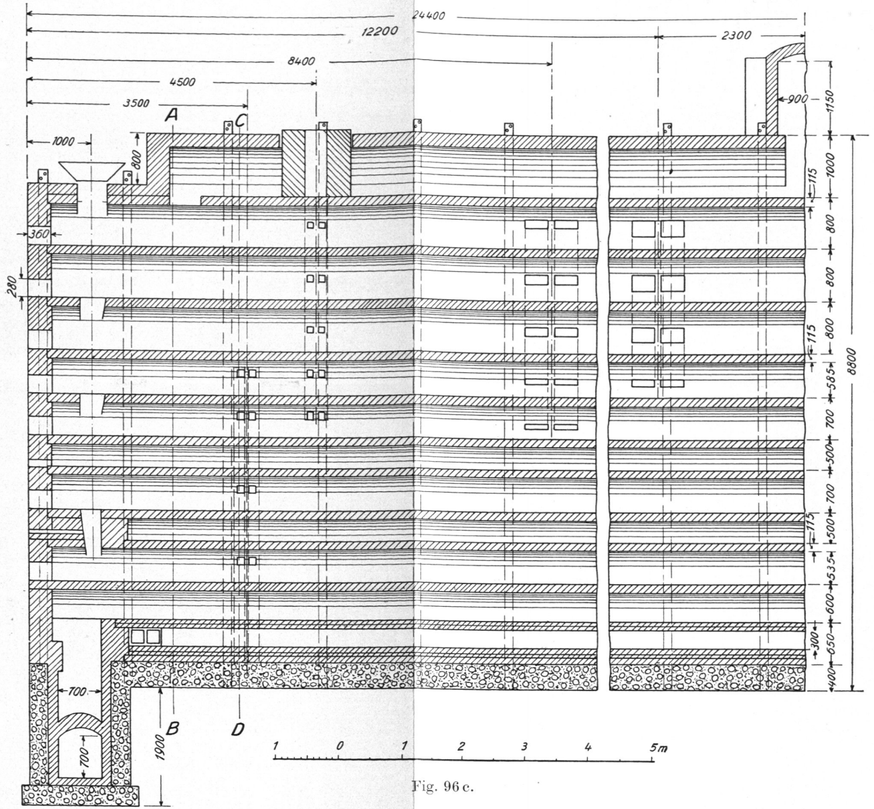


Fig. 96c.

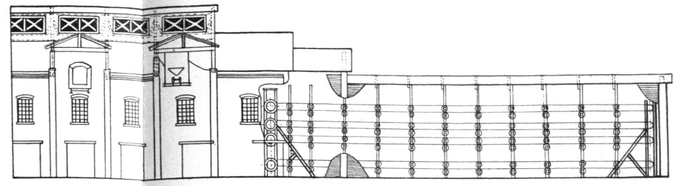


Fig. 96f.

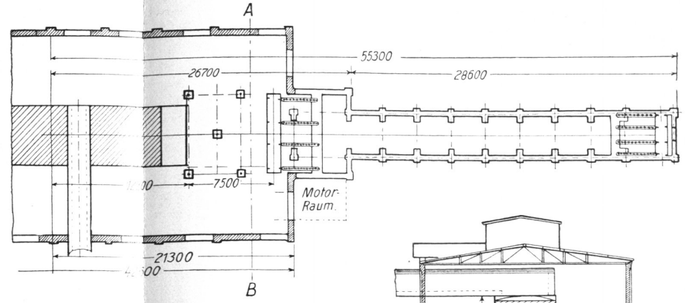


Fig. 96d.

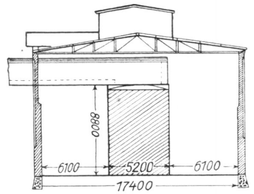


Fig. 96e.

Fig. 96a—f. Hegeler-Ofen. Nach Liebig, Zink u. Cadmium. — 96a. Querschnitt *A—B*; 96b. Querschnitt *C—D*; 96c. Längsschnitt durch das Beschickungsende; 96d. Grundriß des Ofenhauses; 96e. Querschnitt durch das Ofenhaus; 96f. Aufsicht des Ofenhauses. — Maße in mm.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Etage in entgegengesetzter Richtung. Schlitten und Zugstangen befinden sich in den Pausen außerhalb des Ofens zur Abkühlung; letztere ruhen auf an Eisengerüsten befestigten Rollen und werden durch am Ende angebrachte endlose Ketten, die über die Antriebsräder geschlungen sind, bewegt. An jedem Kopfende befinden sich also außer einem Fahrgestell die Eisengerüste von der Länge des Ofens und an deren Ende die Antriebsvorrichtungen. Die Bewegung des Schlittens erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 0,25 m je Sek., das Durchlaufen dauert je $1^1/_2$ Min., Rühren findet in Abständen von je $^1/_2$ bis 1 Std. statt.

Heizung jeder Ofenhälfte für sich durch Generatorgas; die Heizgase streichen zunächst unter dem untersten (7.) Herd hin, darauf zwischen diesem und dem 6. und zwischen dem 6. und 5., gelangen dann in einen außerhalb stehenden Rekuperator, in welchem die Oxydationsluft für die 3 bis 4 untersten Herde vorgewärmt wird; eine weitere starke Erhitzung erfährt die Luft vor Eintritt in die Muffeln in Kanälen, die unter dem untersten Heizkanal liegen. Außerdem besteht die Möglichkeit, den obersten 5 Herden kalte

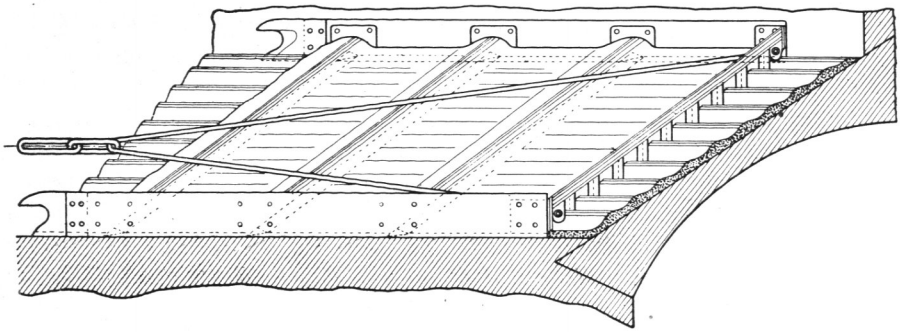


Fig. 95. Krählschlitten zum Hegeler-Ofen. — (Aus Liebig, Zink u. Cadmium.)

Luft zuzuführen, und zwar durch ebenfalls in der Mittelwand liegende, nach oben hin offene Schächte; es kann also der vierten und fünften Sohle je nach Bedarf heiße oder kalte Luft zugeführt werden.

Ausbringen je Doppelofen 30 bis 40 t/24 Std., d. i. je qm Herdfläche 50 bis 67 kg. Brennstoffverbrauch: 25 bis 30% des Röstgutes (unverhältnismäßig hoch, wohl infolge des ungehinderten Einströmens kalter Luft in die Muffeln während des Krählens). Kraftverbrauch: 15 PS. Arbeiterbedarf: 10 Mann je Schicht, d. h. es handelt sich nicht um einen rein mechanischen Ofen.

Infolge des langen Röstweges, der langen Röstdauer (die Blende bleibt 72 Std. im Ofen) und der häufigen Durcharbeitung des Gutes, die das 5fache von der im Rhenania-Ofen beträgt, ist die Abröstung gut (unter 1% Sulfid-S) und die Temperatur kann niedrig (800°) gehalten werden; man wäre also in der Lage, auch schwierigeres Material zu verarbeiten, wenn nicht durch das diskontinuierliche Krählen einer Bildung von Ansätzen Vorschub geleistet würde. Sobald ein Backen der Beschickung eintritt, sind die Schwierigkeiten sehr groß, wird die Abröstung sehr ungleichmäßig.

Vorteil: Unabhängigkeit von der Geschicklichkeit der Arbeiter, kann auch von ungelernten, geringer bezahlten Leuten bedient werden. Nachteile:

Feines Material (Flotationskonzentrat) läuft dem Krählrechen voraus und schießt dann wie Wasser aus dem Ofen heraus. Sehr hohe Anlage- und Betriebskosten, da trotz großer Dauerhaftigkeit des Ofens viele Reparaturen an der maschinellen Einrichtung; hoher Brennstoffaufwand. Ziemlich arme Röstgase. Kommt nur für amerikanische Verhältnisse, d. h. für sehr große Hütten mit breiter, gleichförmiger Schmelzbasis in Betracht (ein Ofen steht auf der heute der Giesche Spolka gehörigen Saegerhütte zu Rosdzin-Schoppinitz in Betrieb).

Der Merton-Ofen (Merton Furnace Co. Ltd., London; Vertreter für Deutschland: Lurgi, Ges. f. Chemie u. Hüttenw., Frankfurt a. M. — Seit 1904). — Die neueste Ausführung (s. Fig. 97, Tafel XII) zeigt 5 rechteckige Röstherde, von denen der letzte und vorletzte gemuffelt ist; außerdem werden die abziehenden Gase über den obersten Röstherd, also unter den Trockenherd geführt. Besonders charakteristisch ist die Krähleinrichtung, die, wie bei den im folgenden beschriebenen Telleröfen, aus an rotierenden Armen befestigten Krählen besteht; sowohl die (5) die Rührarme tragenden Hohlwellen als auch die Armköpfe werden zwangsläufig durch Luft gekühlt, welche als Oxydationsluft Verwendung finden kann.

Die auf dem obersten (offenen) Herd vorgetrocknete Blende wird am einen Ende durch eine einfache Tellervorrichtung aufgegeben. Jeder Herd besitzt an den Wellen direkt unter den Türen Durchlaßöffnungen, die mittels Schiebers verschlossen werden können; man ist somit in der Lage, durch Schließen bzw. Öffnen dieser Durchlaßöffnungen je nach Bedarf kontinuierlich oder diskontinuierlich zu arbeiten bzw. das Gut auf jedem Herd beliebig lange zu belassen.

Beheizung durch eine Delplace-Feuerung (s. oben) für die Verwendung von Schlammkohle; diese wird zunächst in dünner Schicht in besonderen Muffeln vergast, der so erzeugte Koks dann auf den Rost zur Nachverbrennung gestoßen. Von diesen Muffeln sind vier vorhanden, die abwechselnd über Kreuz beschickt werden, so daß die ausstrahlende Wärme der einen Muffel die Vergasung in der frisch beschickten bewirkt. Die Verbrennungsluft wird unter der ersten Muffelsohle vorgewärmt; auch im oberen Teil der Feuerung sind Sekundärluftzuführungen vorgesehen.

Leistung: etwa 12 t/24 Std. Röstblende. Kraftverbrauch: 10 PS. Brennstoffverbrauch: 20% der Röstblende (backende Kohle von 5000 Cal) bzw. 15% einer guten Kohle.

Arbeiterzahl: 1 Mann je Schicht bedient 2 Öfen (ohne Transporte).

Die für die Kupfererzröstung allgemein angewendeten

Mehretagentelleröfen (s. Bd. I, S. 195 ff.)

eignen sich im allgemeinen besser zur sulfatisierenden Röstung, bei welcher eine niedrigere Temperatur und kürzerer Röstweg verlangt wird, als zum Totrösten. Dies hängt damit zusammen, daß sie zur Erzielung eines langen Röstweges entweder einen sehr großen Durchmesser besitzen müssen oder unverhältnismäßig hoch werden. Im ersten Falle kann man mit wenig Herden und mit Heizung des untersten Herdes auskommen; indessen besteht die Ge-

Fig. 97 a

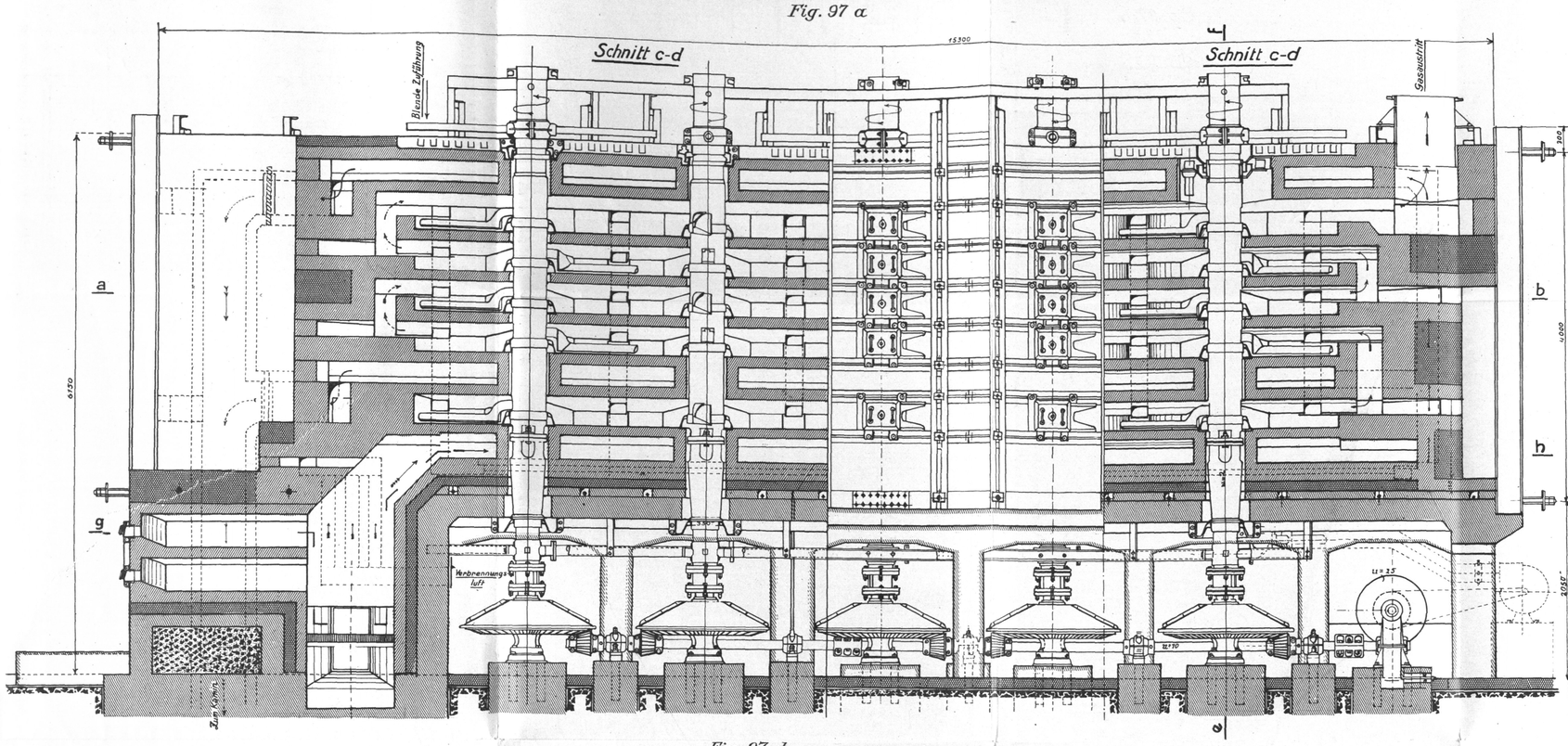


Fig. 97 b

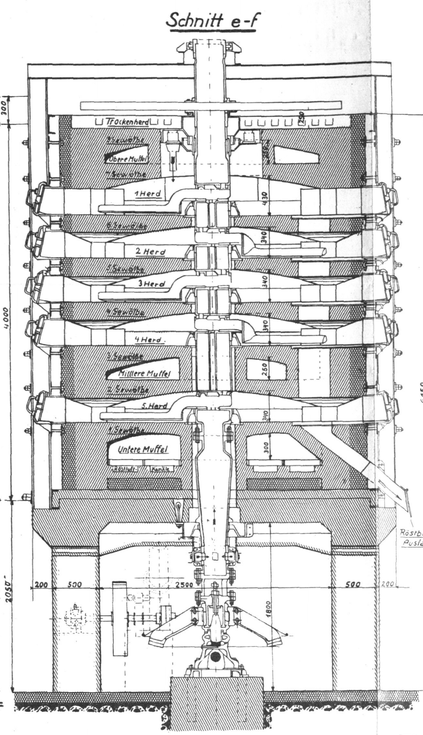


Fig. 97 c

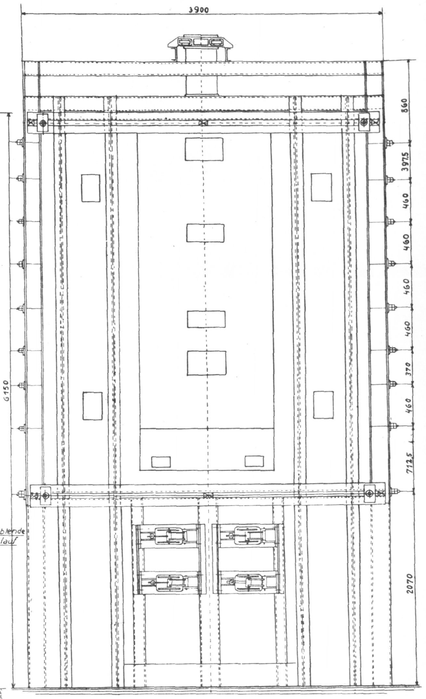


Fig. 97 d

Schnitt a-b.

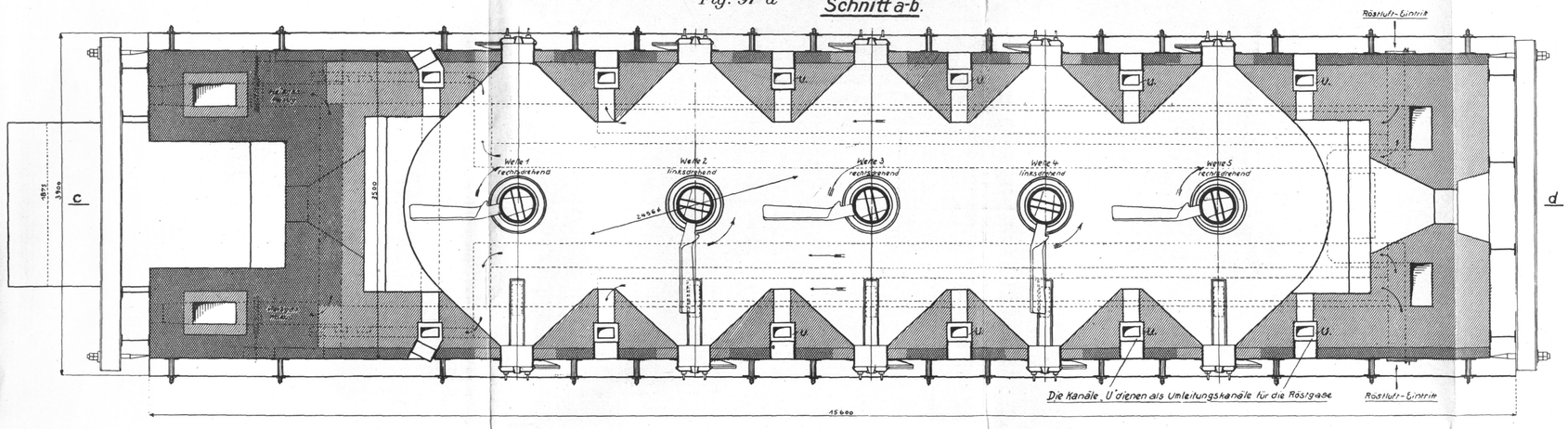


Fig. 97 e

Schnitt g-h

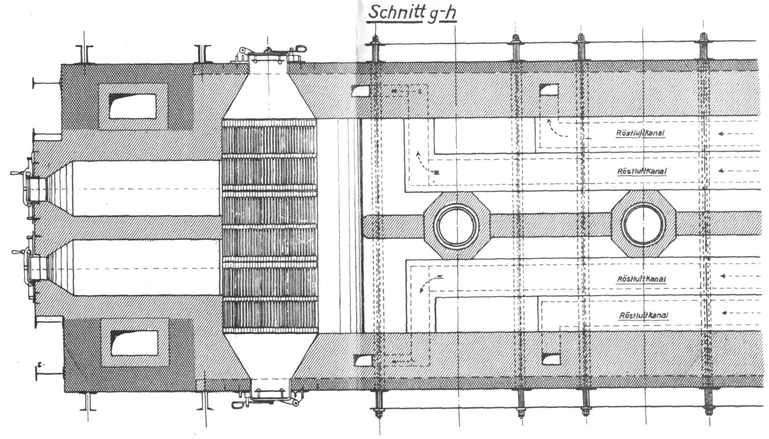


Fig. 97 f

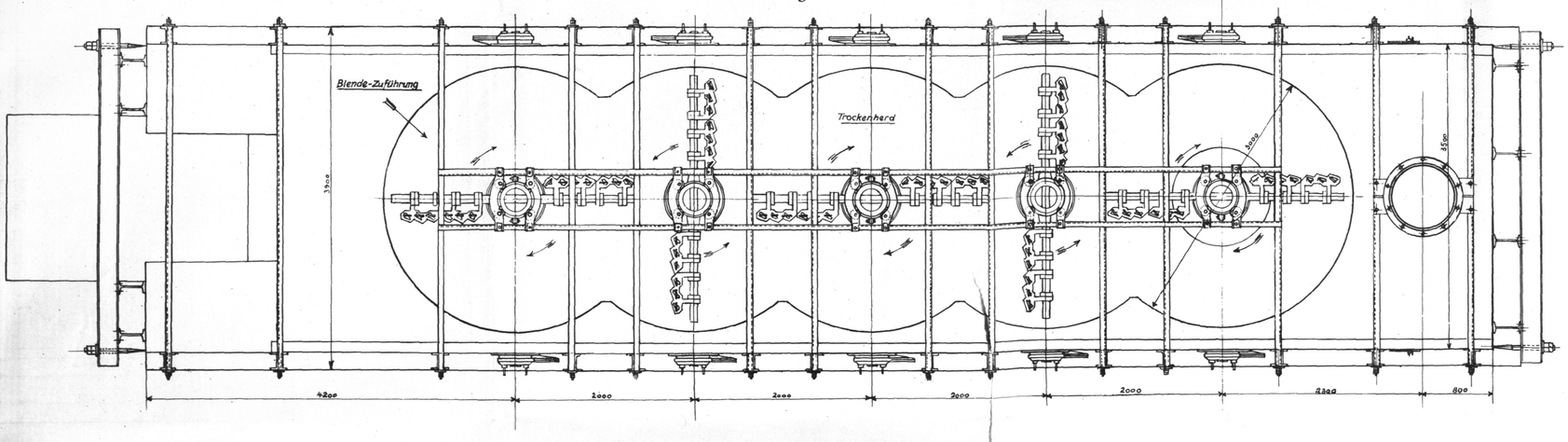


Fig. 97a—f. Merton-Röstofen (Erb. Lurgi, Ges. f. Ch. u. Hüttenw., Frankfurt a. M.).
97a. Längsschnitt durch die Mitte; 97b. Querschnitt durch eine Antriebswelle; 97c. Aufsicht von der Feuerungsseite; 97d. Horizontalschnitt durch den 3. Röstherd; 97e. Horizontalschnitt durch die Feuerung; 97f. Aufsicht auf den Trockenherd. — Maße in mm.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

fahr, daß die einzelnen (gewölbten) Ofenräume wegen des großen Durchmessers in der Mitte zu hoch werden, da ihre Höhe an der Peripherie durch die der Krähleinrichtung bestimmt wird; wir sind dann gezwungen, mit großem Luftüberschuß und verdünnten Röstgasen zu arbeiten, will man nicht Gefahr laufen, daß die Gasgeschwindigkeit und damit der Abtransport der gasförmigen Röstprodukte zu langsam wird; auch erfordert die Erhitzung eines großen Luftüberschusses unverhältnismäßig viel Brennstoff. Will man unter Beibehaltung der Gewölbeform die innere Höhe gleich der äußeren machen, so muß man auch die Herdsohle wölben, wodurch ein Auswechseln der Krählarme unmöglich wird; oder man ist zu Spezialkonstruktionen gezwungen, bei denen der Antrieb der Krähleinrichtung an der Peripherie des Ofens liegt (z. B. Balzofen). Gibt man den Öfen einen kleineren Durchmesser, so muß zur Erzielung eines genügend langen Röstweges die Anzahl der Herde vergrößert werden (man versucht heute schon Öfen mit 12 und 16 Etagen); dadurch entfernen sich die oberen Herde von dem untersten so weit, daß man mit dessen alleiniger Heizung nicht mehr auskommt; die Höhe solcher Öfen wird dann durch die erforderlichen Heizzüge übermäßig gesteigert, desgleichen steigen die Flugstaubverluste ganz bedeutend. Es ist daher der Versuch gemacht worden (z. B. Ofen von Zelewski), die Röstarbeit auf zwei oder mehrere Öfen zu verteilen, von denen der eine, auf die Schwefelsäurefabrik arbeitende, ohne Rücksicht auf einen genügenden Röstweg lediglich die Hauptmenge des Schwefels zu entfernen hat und in einen oder zwei direkt geheizte Öfen austrägt, in welchen das Gut bis zur vollständigen Totröstung verbleiben kann. Indessen haben sich derartige Konstruktionen wegen des hohen Brennstoffverbrauches nicht bewährt. Die einzige Bauweise, welche bis jetzt mit gutem Erfolg in die Praxis eingeführt werden konnte und sich zum Teil großer Beliebtheit erfreut, besitzt der

Spirlet-Ofen (Xavier de Spirlet; Vertreter für Deutschland: Erzröst-G. m. b. H., Köln. Fig. 98).

Charakterisiert durch vier abwechselnd drehbare und feststehende Gewölbe, in denen als Krähle Schamottesteine von geeigneter Form (neuerdings auswechselbar) befestigt sind; der Vorteil dieser Konstruktion besteht in der Möglichkeit, die Muffelhöhe sehr niedrig zu halten. Die gesamten Antriebsteile sind nach außen verlegt und so dem Einfluß der heißen Gase entzogen, ohne daß eine Wärme absorbierende Kühlung notwendig wäre.

Bewegt wird das Gewölbe des zweiten und vierten Herdes, während das des ersten und dritten feststeht; die Gewölbe stehen also mit den Seitenwänden nicht in starrer Verbindung. Abdichtung nach außen durch Sandrinnen. Entfernung und gegenseitige Lage der Krählsteine richtet sich, was sehr wichtig ist, nach der jeweiligen Natur der die Schmelzbasis bildenden Blende.

Nur der unterste Herd wird durch eine gut durchgebildete Halbgasfeuerung geheizt; die Abgase passieren ein als Rekuperator wirkendes Rohr, an dessen Außenwand die außerdem die Taschen für Aufnahme der heißen Röstblende durchstreichende Oxydationsluft auf 450 bis 500° vorgewärmt wird.

Herddurchmesser: 4 bis 6 m.

Leistung: 3,5 bis 6 t Röstblende in 24 Std. Brennstoffverbrauch: 8 bis 15% des Austrages. Kraftverbrauch: 1 bis 2 PS für den Ofen; hinzu kommen noch 3 PS für die automatische Beschickungseinrichtung.

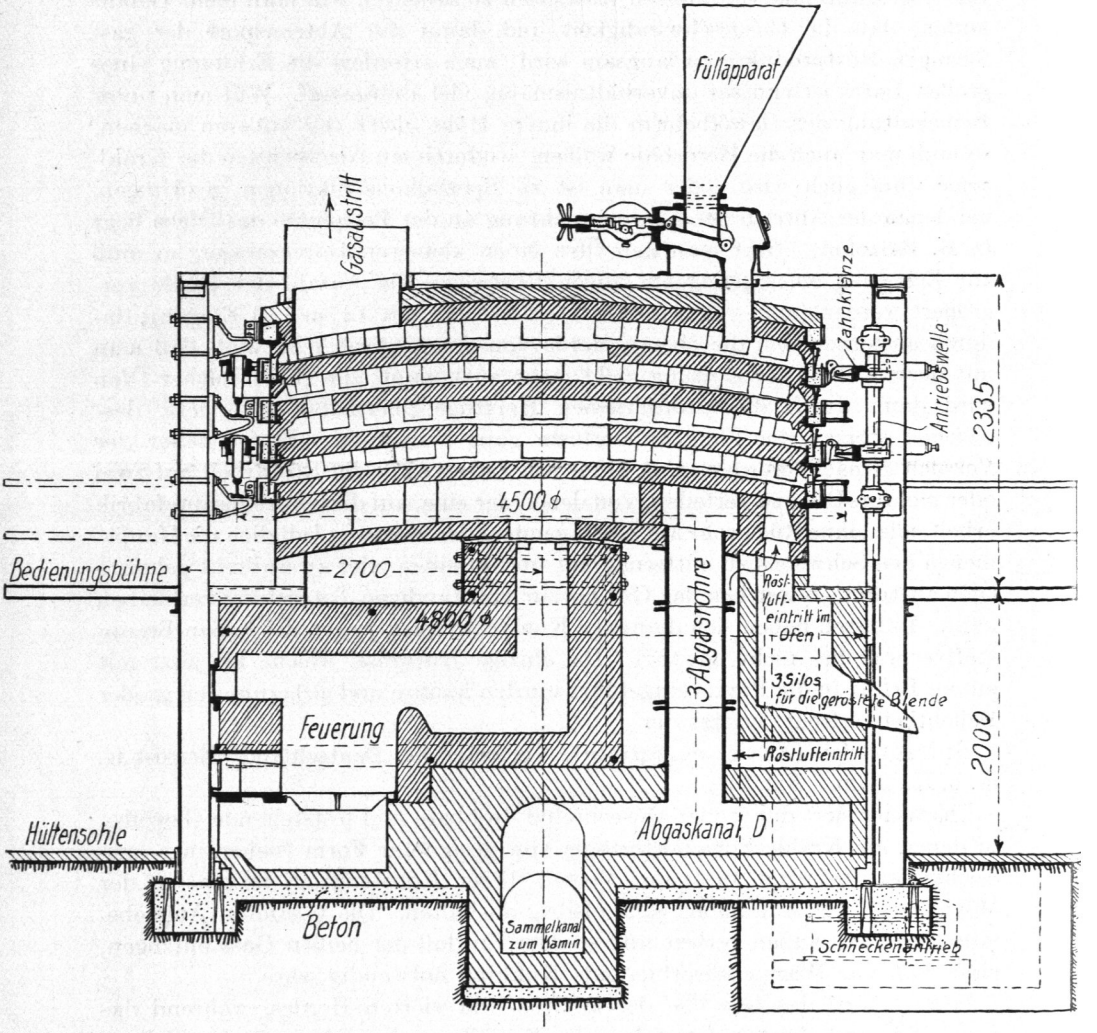


Fig. 98. Spirlet-Ofen (Erb. Erzröstges. m. b. H., Köln a. Rh.). Maße in mm.

Belegschaft: 1 Mann je Schicht, Leistung je Arbeitertag daher 3,5 bis 6 t Röstblende.

Vorteile: Infolge der geringen Muffelhöhe gute Ausnutzung der Reaktionswärme, geringe Staubentwicklung (allerdings durch den bei der geringen Ofenhöhe erforderlichen starken Zug zum Teil wieder kompensiert); gute Kontrolle der Luftzufuhr und damit gleichmäßig hoher SO_2-Gehalt der Röstgase (i. D. 8 Vol.-%). Geringer Brennstoffverbrauch, geringer Kraftbedarf, geringe Bedienungskosten. Gute Entschwefelung (bis unter 1% Sulfid-S).

Nachteile: Wegen der Wölbung der Herdoberfläche ist das Röstgut unregelmäßig gelagert, wodurch Überhitzungen und Zugstörungen der Röstgase hervorgerufen werden können. Infolge Deformierung der kreisförmigen Herdbandagen findet häufig eine sehr bedeutende Ausstreuung von Röstgut statt. Der geringe Durchsatz erfordert für große Betriebe Anschaffung einer großen Anzahl von Einheiten. Bei Verarbeitung sehr harter Blenden rasche Abnutzung der Krählsteine, damit rasches Sinken der Leistung, häufige Reparaturen (bei den neueren Öfen können die Gewölbe leicht durch einen 5-t-Kran abgehoben und durch neue, in Reserve angefertigte, ersetzt werden).

Als Material für die Krählsteine hat sich eine Mischung von ff. Ton und Chromeisenstein gut bewährt.

Der Balz-Ofen (Balz-Erzröstung G.m.b.G., Gleiwitz) bildet einen neuen, vielversprechenden Ofentyp. Bei ihm sind die Krähle an luftgekühlten Armen befestigt, die nicht nur an der zentralen Doppel-Hohlwelle, sondern auch noch an der Peripherie außerhalb des Ofens gelagert sind, und zwar so, daß ein Ausweichen nach oben ausgeschlossen ist; diese Bauart gestattet, die Höhe der einzelnen Muffeln sehr niedrig zu halten. Antrieb durch den äußeren, mit Zahnkranz versehenen Tragring. Der Durchgangsschlitz zwischen den einzelnen an einem eisernen Traggerüst aufgehängten Herdsohlen wird, wie beim vorigen, durch eine Sandrinne abgedichtet. Mittelwelle und Krählarme bestehen aus Spezialeisen, das durch die Röstgase auch bei hohen Temperaturen nicht angegriffen wird, die Auswechslung der Krählarme während des Betriebes bietet keine Schwierigkeiten.

Der Ofen besitzt eine Einrichtung, um den Stellen bester Röstung bzw. höchster Wärmeentwicklung kalte Oxydationsluft in genau regelbarer Menge zuzuführen (Patent Balz), was ja oben als zweckmäßig erkannt wurde. Die übrige Oxydationsluft wird in der Mittelwelle vorgewärmt.

Durch die eigenartige Stellung der Krähle ist die Blende gezwungen, bei guter Durcharbeitung länger auf den einzelnen Herden zu verweilen, als dies z. B. beim Spirlet-Ofen der Fall ist.

Betriebsergebnisse liegen vorläufig leider noch nicht vor.

Der in den Vereinigten Staaten eingeführte Ord-Ofen (Am. Zinc, Lead & Smelting Co., Columbus, Ohio) ist eine Art gemuffelter Wedge-Ofen mit einer Vorrichtung, die gestattet, einen Teil der Rohblende den unteren Herden direkt zuzuführen; dadurch soll es möglich sein, auf jeden zusätzlichen Brennstoff zu verzichten, da auf allen Herden gleichmäßig hohe Temperatur erzielt wird. Die zur Kühlung der Welle verwendete und dadurch vorgewärmte Oxydationsluft wird den Muffeln durch einen Teil der Krählarme zugeführt; für die hohen Temperaturen, denen diese besonders ausgesetzt sind, erwies sich Ferrochrom als geeignetstes Material, für die übrigen Arme mit normaler Luftzirkulation ein guter Grauguß.

Über Resultate im Dauerbetrieb ist nichts bekannt.

Öfen mit offener Feuerung, d. h. ohne Trennung von Heiz- und Röstgasen, dürfen, wie gesagt, in Deutschland nicht mehr gebaut werden. Man findet sie wohl noch in außereuropäischen Ländern, so in den Vereinigten Staaten. Außer den bereits in Bd. I, S. 194 beschriebenen Öfen von v. d. Ropp und Brown kommen hier in Betracht:

Der Cappeau-Ofen, ein abgeänderter Roppofen, der durch ein Eisengerüst um soviel höher gelagert ist, daß der bei diesem in einem unterirdischen Kanal laufende Krählwagen ebenerdig läuft. Der von Godshalk weiter verbesserte Ofen zeichnet sich durch verstärkte und besser kontrollierbare Luftzufuhr aus.

Cappeau-Godshalk-Ofen der Hütte der Bartlesville Co. zu Blackwell: Herdfläche 58,50 × 4,30 m = 253 qm, trägt in einen Kühlherd (3,65 × 4,30 m) aus. Krählgeschwindigkeit: 0,8 m/Sek. Röstet in 24 Std. 27 bis 36 t Blende von 26 bis 36 % S auf 0,5 bis 1,5 % Sulfid-S ab. Röstdauer 12 bis 18 Std. Heizung durch Naturgas (7 bis 10000 cbm/Tag); 1,5 bis 2,5 % Flugstaub. 5 Mann bedienen 2 Öfen in 24 Std.; Kraftbedarf 8 PS.

Der Zellweger-Ofen besitzt ebenfalls nur einen Herd; die Räder des Krählwagens laufen auf Schienen, die in zwei tiefen, neben dem Herd befindlichen Rinnen liegen. Da wegen der Höhe der Räder der Herdraum zu groß ist, hat diese Bauart sich infolge des zu hohen Brennstoffverbrauchs nicht bewährt. Bei dem Ofen von Rissmann & Ruebel sind daher 2 Herde auf gleicher Höhe nebeneinander gebaut und die Laufschienen in den Zwischenraum zwischen beiden verlegt.

2. Mechanische Krählöfen mit feststehenden Krählen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den wegen seines großen Durchsatzes und seiner einfachen Bedienung besonders billig arbeitenden rotierenden Herdofen vom Typ des Huntington-Heberlein-Rundofens (s. Bd. I, S. 201) auch zum Rösten von Blende zu verwenden. Eine Ausbildung des Herdes in Gewölbeform verursacht hier keine Schwierigkeiten, da ja die Krähle nicht an Armen befestigt sind, sondern an einem fest im Gewölbe sitzenden Rahmen, aus dem sie während des Betriebes leicht entfernt und ausgewechselt werden können. Indessen ist trotz guter Ausnutzung der an der Peripherie eintretenden Oxydationsluft ein Fertigrösten so nicht zu erreichen (maximale Abröstung: 3 % Sulfid-S), da diese nicht vorgewärmt werden kann, und auch die Ausführung als Muffelofen bietet sehr erhebliche Schwierigkeiten, die zwar nicht unüberwindlich sind, aber eine wesentliche Verteuerung zur Folge haben. Der von Heberlein & Hommel vorgeschlagene bzw. von Hommel noch weiter verbesserte Ofen, welcher ein anschließendes Totrösten in einem oder zwei angebauten direkt geheizten Öfen vorsieht, ist daher aus dem Versuchsstadium nie herausgekommen.

Die Prüfung der Röstblende.

Einige einfache Methoden, den Gehalt an Sulfidschwefel und damit den Abröstungsgrad festzustellen, gestatten den Arbeitern, ihre Arbeit selbst zu kontrollieren.

Die Chloratmethode.

2 g Kaliumchlorat, $KClO_3$, werden in einer Muffel eingeschmolzen und eine geringe Menge Röstgut aufgestreut; es erfolgt Entzündung des Sulfidschwefels. Bei gut abgerösteter Blende dürfen sich nur wenige Funken zeigen.

Die Salzsäureprobe (hauptsächlich im Rheinland angewendet).

Eine geringe Menge des Röstgutes wird in einem Reagensglas mit verd. Salzsäure unter Zugabe von met. Zink erhitzt; dabei entwickelt Sulfidschwefel Schwefelwasserstoff, welcher feuchtes Bleipapier, das an einem lose aufgesetzten Stopfen eingehängt wird, gelb bis dunkelbraun färbt. An der mehr oder weniger starken Bräunung des Bleipapiers gelingt es bei einiger Übung, den Sulfidschwefelgehalt auf ca. 0,25% genau zu schätzen.

II. Die Sinterröstapparate.

Die Sinterröstung (engl. blast roasting) stellt den neuesten Fortschritt auf dem Gebiete der Blenderöstung dar und ist zuerst Gilbert Rigg (Melbourne) gelungen, nachdem sie für Blei- und Kupfererze bereits lange in Gebrauch war. Näheres über das Prinzip s. S. 51 und Bd. I, S. 205ff. Infolge des hohen Schwefelgehaltes der Zinkerze kann auf Vorröstung hier nicht verzichtet werden.

Vorteile: Von den für eine erfolgreiche Totröstung S. 290 aufgestellten Grundsätzen sind hier in besonders weitgehendem Maße die unter 2. und 4. genannten erfüllt; d. h. die Luft wird dem Gut zwangsläufig und in gleichmäßiger Verteilung zugeführt und die gasförmigen Röstprodukte werden sofort nach Entstehen abtransportiert, ohne die Möglichkeit zu haben, mit bereits abgeröstetem Material in Berührung zu kommen. Die Apparate sind also zwar zum Totrösten hervorragend geeignet, nicht aber zum Sulfatisieren. Dabei ist interessant, daß infolge des raschen und vollständigen Abtransportes der Röstgase eine Sulfatisierung der sonst stets in Sulfat übergehenden Beschickungsbestandteile (CaO, MgO, PbO) nicht nur zu unterbleiben scheint, sondern die durch das unvermeidliche Vorrösten bereits gebildeten Sulfate werden offenbar, wohl infolge der hohen Temperatur[1]), wieder zersetzt; es soll daher tatsächlich möglich sein, auf diese Weise Gesamtschwefelgehalte von weit unter 1% zu erzielen. Andererseits ist eine Verminderung der Reduzierbarkeit des Röstgutes gegenüber dem in Krählöfen, also bei niedrigerer Temperatur hergestellten, nicht zu beobachten, ja, die Ferritbildung scheint wesentlich geringer zu sein[2]). Das erzeugte Produkt ist zwar grobstückig, aber vollkommen porös und kann daher in gröberer Form als andere Röstprodukte verarbeitet werden, was eine Erhöhung der Ladefähigkeit der Muffeln um 20 bis 25% zur Folge hat. Die sonst bei Verarbeitung von Flotationskonzentraten in der Muffel beobachtete Sonderung der Beschickungsbestandteile infolge Hindurchrieselns der feinsten Teilchen durch die gröberen, welche zu ungenügender Reduktion und stärkerem Muffelverschleiß führen kann, fällt hier vollkommen fort. Ein weiterer Vorteil ist der, daß eine Fertigröstung ohne zusätzlichen Brennstoff (außer für die Zündung) möglich ist, was nur infolge einer nahezu idealen Ausnutzung der Oxydationswärme erreicht werden kann. Der Hauptvorteil besteht aber in der außerordentlich großen Leistungsfähigkeit bei geringer Arbeiterzahl, welche die aller anderen Röstapparate übertrifft; so ergibt sich für den weiter unten be-

[1]) Vielleicht liegt hier auch eine Reduktionswirkung der Röstgase vor.
[2]) Auch die Laugbarkeit des Röstgutes ist besser.

schriebenen Apparat der National Zinc Co. zu Bartlesville eine Tagesleistung von 10,8 t je qm und bei einer Belegschaft von 2 Mann je Schicht eine solche von 38 bis 39 t je Arbeitertag. Und schließlich gestattet dieses Verfahren die günstigste Verarbeitung der den Erzmarkt mehr und mehr beherrschenden Flotationsprodukte, zumal wenn auch die Vorröstung auf dem Dwight-Lloyd-Apparat erfolgt.

Der Fortschritt besteht in diesem Falle darin, daß das Zusammenballen der nassen, äußerst feinen Konzentrate zu Knollen, die fast unzersetzt den Krählofen durchlaufen, weniger schadet; auch die dort häufig so unangenehme Eigenschaft dieses Materials, in der Hitze wie Wasser auseinanderzulaufen, ohne von den Krählen richtig erfaßt zu werden, spielt hier keine Rolle; und schließlich ist die Flugstaubbildung wesentlich geringer.

Den angeführten Vorteilen der Sinterröstung stehen gewisse Nachteile gegenüber: Die Beschickung muß, um ein zu starkes Sintern zu vermeiden, vorgeröstet werden, die Röstung findet also in zwei Abschnitten und in zwei getrennten Apparaten statt, was wegen des unvermeidlichen Zwischentransportes eine gewisse Verteuerung bedeutet. Ferner müssen die fertigen Agglomeratkuchen zerkleinert werden, um davon eine möglichst große Menge in die Muffeln laden zu können; der an sich bereits sehr hohe Energiebedarf wird dadurch noch wesentlich erhöht. Wegen der direkten Berührung vorgerösteten, also bereits ZnO enthaltenden Gutes mit der Zündflamme besteht, zumal da diese zur Erzielung einer guten Zündung sehr heiß sein muß, die Gefahr einer Reduktion und damit einer Verflüchtigung von Zn. Die Gefahr von direkten Verdampfungsverlusten schließt auch die 1000° sicher wesentlich übersteigende Temperatur ein, welche zur Erzielung eines guten Sinterkuchens erreicht werden muß.

Die Vorröstung.

Sie kann in mechanischen Krählöfen vom MacDougall- oder Wedge-Typ (s. Bd. I, S. 199) ohne besondere Heizung auf 7 bis 11% S (Rigg-Verfahren) erfolgen, so daß eine Verarbeitung der Gase auf Schwefelsäure möglich ist. Nach einem Verfahren der Vieille Montagne zu Baelen[1]) wird in mechanischen Öfen auf 2 bis 3% S vorgeröstet und das Röstgut für die Fertigröstung auf dem D.-L.-Apparat mit 5 bis 6% feinen Brennstoffs (Koks oder Kohle) gemischt; fraglich erscheint allerdings, ob nicht gerade hierdurch eine besonders starke Reduktion und Verdampfung von Zn erreicht wird. Die höheren Röstkosten sollen durch Ersparnisse beim Destillieren mehr als ausgeglichen werden.

Der hier (Fig. 99 und 100) abgebildete Humboldt-Ofen besitzt außer dem Trockenherd 7 Röstherde, die eine ringförmige wirksame Röstfläche von 5,90 m äußerem und 1,95 m innerem Durchmesser besitzen (wenn man von den Durchlässen absieht); gesamte Röstfläche: 168 qm. Bei einer Produktion von 65 bis 75 t (die höhere Zahl gilt für pyrithaltiges Erz) ergibt sich eine Leistung je qm von 385 bis 445 kg/24 Std. Abröstung von 26 bis 30% auf 8 bis 10% S. Luftmenge zum Kühlen der Krählarme: 120 cbm/Min. bei 125 mm WS. Kraftbedarf: Ofen 6 bis 7 PS, Ventilator 8 bis 10 PS.

[1]) „super grillage“, „Überröstung“.

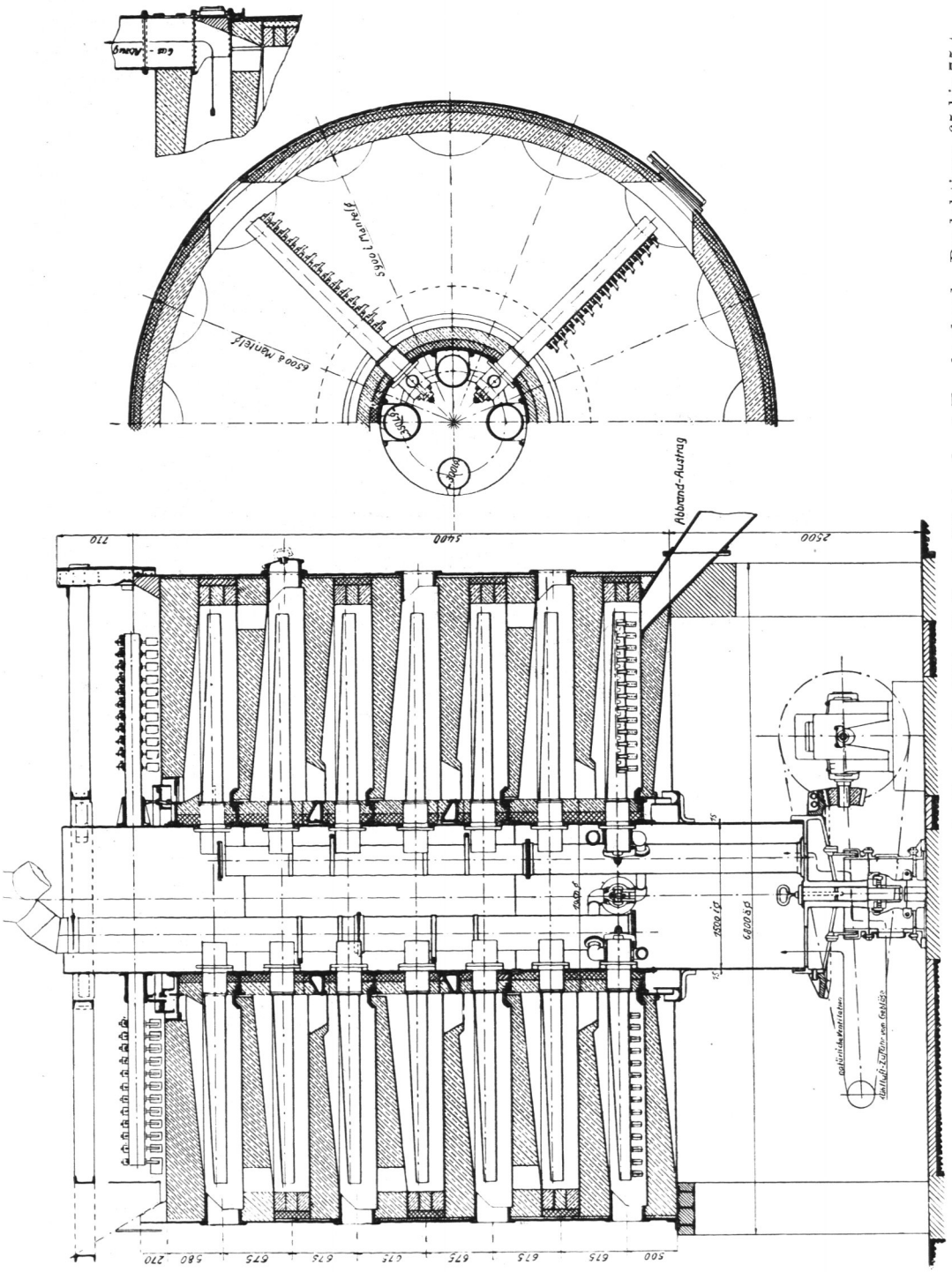


Fig. 99. Vorröstofen der Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk. 7 Röstherde, 1 Trockenherd. Produktion: 65 bis 75 t. Maße in mm.

Neuerdings wird, besonders für feinkörnige Flotationsblende, mit ausgezeichnetem Erfolg der D.-L.-Apparat selbst zum Vorrösten verwendet. Von Wichtigkeit ist dabei eine lockere Schüttung der häufig mit etwas granulierter Schlacke

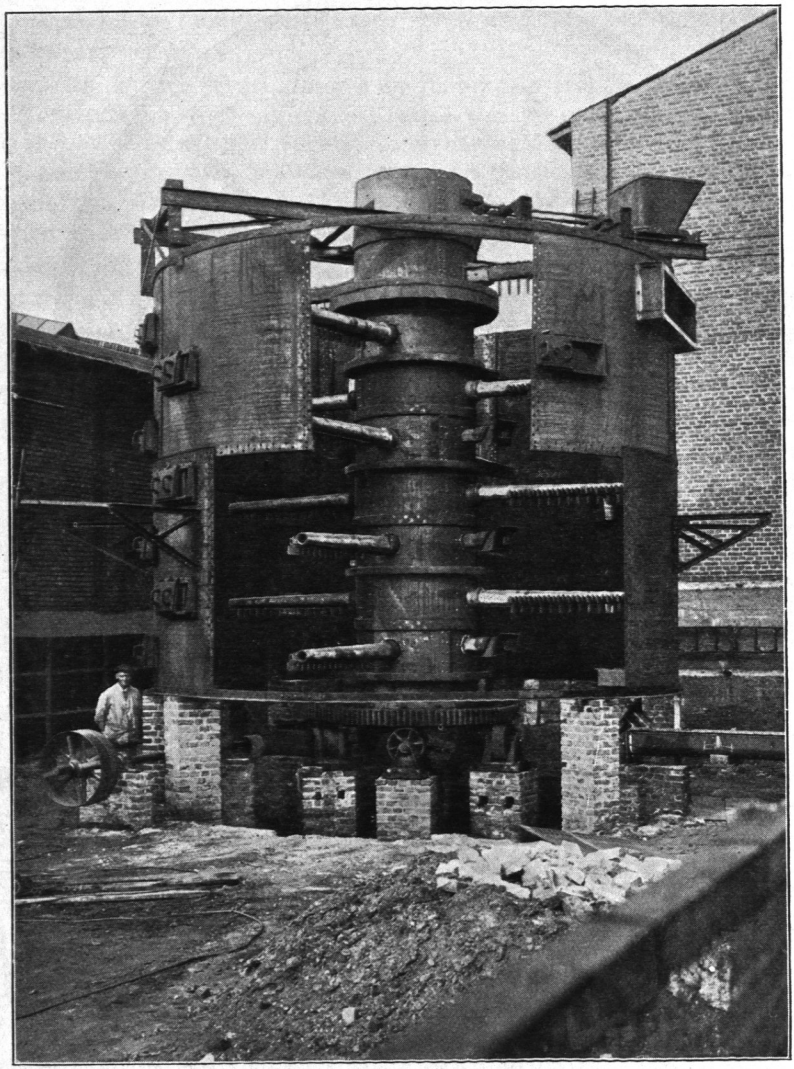


Fig. 100. Humboldt-Vorröstofen wie Fig. 99. Ansicht der Eisenkonstruktion ohne Herde und Innenausmauerung. Abtransport der Röstblende mittels Schnecke (rechts sichtbar).

gemischten und angefeuchteten Beschickung in nicht zu großer Höhe ohne Verwendung eines hohen Aufgabetrichters, dessen Erzsäule das Gut zu stark zusammenpreßt; ferner ein rascher Gang des Apparates und eine richtige Dosierung der durchgesaugten Luftmenge, so daß ein Teil der Röstgase auf

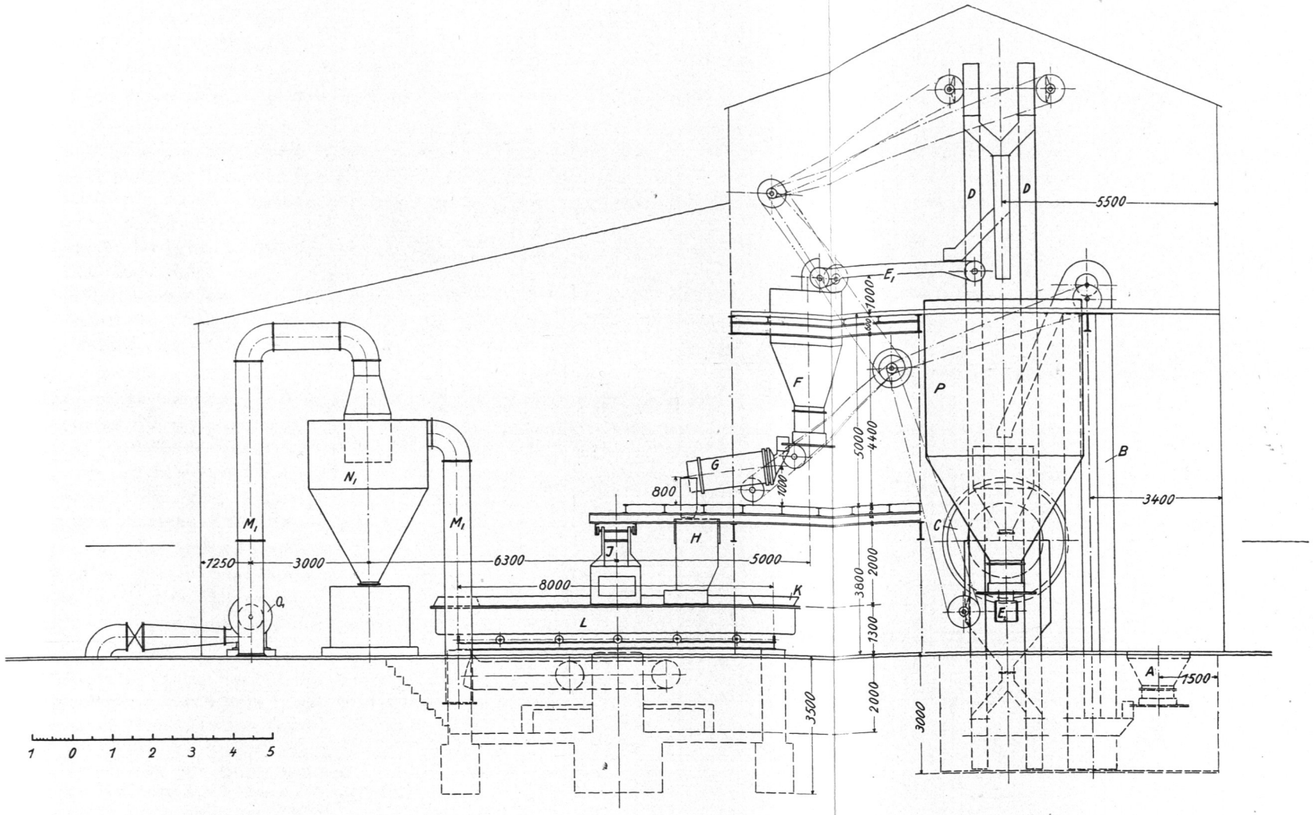


Fig. 102 a.

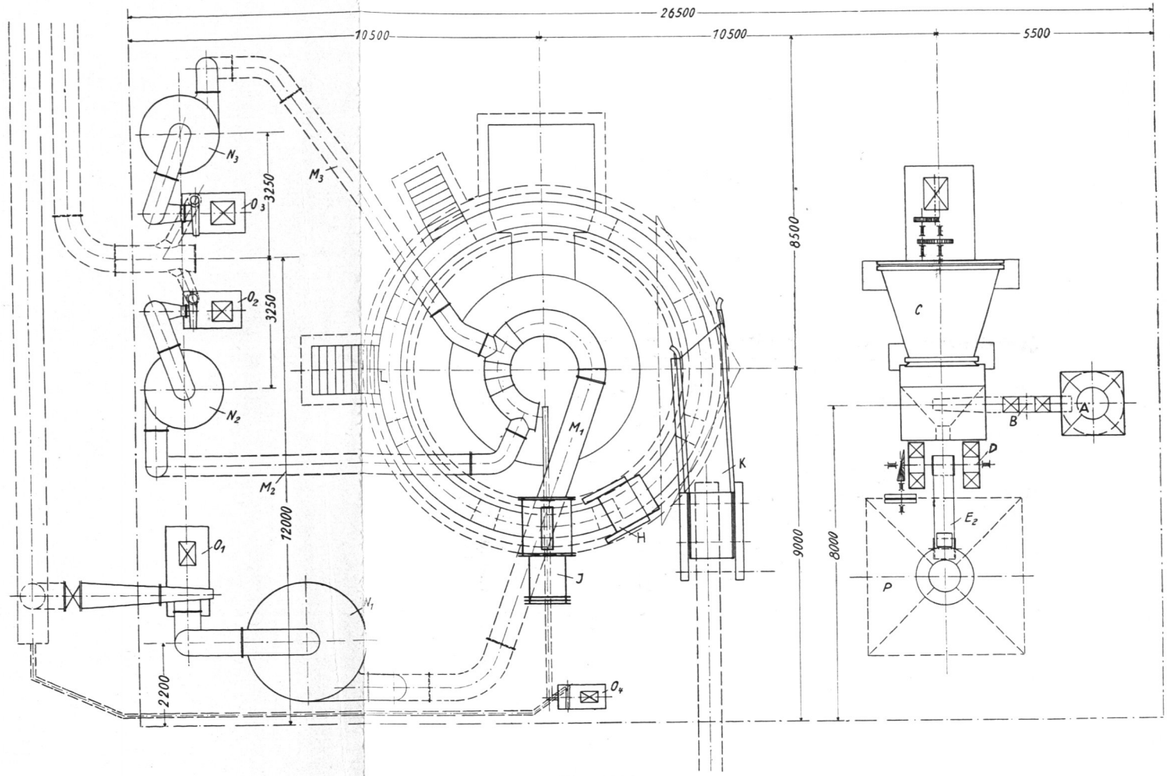


Fig. 102 b.

Fig. 102a, b. Übersichtszeichnung einer DL.-v. Schlippenbach-Anlage mit getrennter Absaugung der Röstgase (Erb. Lurgi, Ges. f. Chem. u. Hüttenw., Frankfurt a. M.).

A Aufgabebunker 1,6 m² mit Drehteller 1,5 m Durchm.; *B* Elevator 11,5 m; *C* Rapsmischer 10 m³; *D* 2 Elevatoren 16,5 m; *E* Transportbänder, $E_1 = 4{,}15$ m, $E_2 = 2$ m; *F* Erzmischer 2 m² mit Drehteller 1,5 m Durchm.; *G* Trommelmischer 800 Durchm.; *H* Aufgabetrichter; *I* Ölzündofen; *K* Abwurfpflug; *L* Sinterapparat 8 m Durchm., 1 m breit; *M* Rohrleitungen; *N* Staubabscheider, $N_1 = 3$ m Durchm., N_2, $N_3 = 2$ m Durchm.; O_1 Exhaustor für arme Gase; O_2, O_3 Exhaustor für reiche Gase; O_4 Exhaustor für arme Gase der Zündung; *P* Vorratsbunker 4 m² mit Drehteller 1,5 m Durchm.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Schwefelsäure verarbeitet werden kann. Ein Nachteil ist die notwendige Zerkleinerung des vorgerösteten Gutes auf 5 bis 10 mm, die meist in einem direkt angebauten Brecher erfolgt. Indessen ist das so gewonnene Material für die Fertigröstung wesentlich geeigneter, als das feine Produkt der Röstung im Tellerofen, so daß es möglich sein soll, ein fertiges Agglomerat mit bis herab zu 0,5% Gesamt-S in kürzerer Zeit zu erzielen.

Die Fertigröstung.

Das auf die eine oder andere Weise vorgeröstete Gut wird genau wie bei der Abröstung von Blei- oder Kupfererzen weiterbehandelt, also angefeuchtet und mit den zur Erzielung eines guten Agglomerates evtl. erforderlichen Zuschlägen innig gemischt. Als Apparat dient heute ausschließlich der (gerade oder runde) Dwight-Lloyd-Apparat (s. Fig. 101, 102, Tafel XIII, und 103). Die Zündung erfolgt wegen der hier erforderlichen hohen Temperatur am besten durch einen Gas- oder Ölbrenner und muß über eine größere Fläche stattfinden als bei anderen, leichter entzündlichen Erzen; zur Erleichterung der Zündung empfiehlt sich häufig ein Zusatz von etwas Rohblende.

Die eigentliche Entschwefelung erfolgt auf den ersten Abteilungen des Apparates, die von einem, evtl. auch zwei (für die anschließenden Abteilungen) besonderen Exhaustoren bedient werden; man erhält so außer den armen ins Freie zu entlassenden Gasen der zweiten zur Kühlung dienenden Hälfte Röstgase von verschiedener Konzentration (7 bis 8% und $1^1/_2$ bis 2% SO_2); auch die (armen) Zündgase werden bei manchen Apparaten noch durch einen besonderen kleinen Exhaustor abgesaugt.

Da man eine äußerst sorgfältige Trennung in gut und weniger gut entschwefeltes Röstgut vornehmen muß, so ist die Menge der wieder zurückgehenden sog. Rückfälle wesentlich größer als bei Verarbeitung anderer Erze. Auch hier gilt die Regel, daß nur ein gut agglomeriertes, festes Produkt auch gut entschwefelt ist.

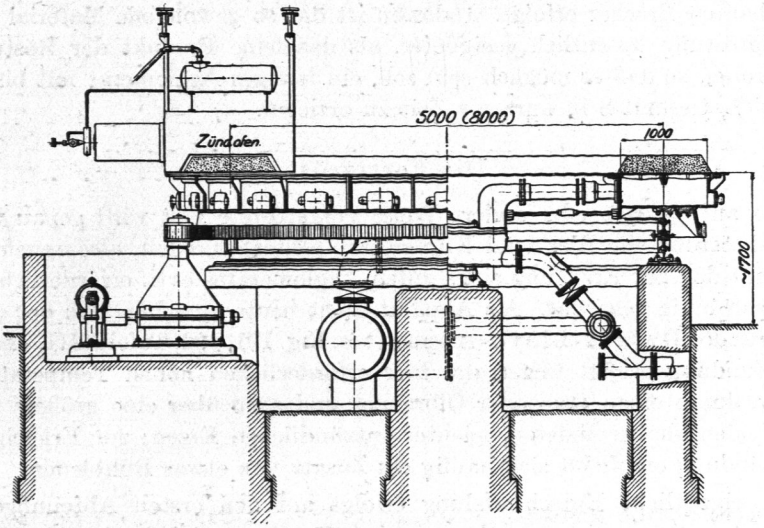
Beispiele: Hütte der National Zinc Co. zu Bartlesville[1]). Ein geradliniger Apparat von 6,70 m Länge, 1,07 m Rostbreite verarbeitet in 24 Std. rd. 120 t eines Gemisches von Roherz, schlechtem Röstgut eines Zellweger-Ofens und Rückfällen der eigenen Arbeit mit im Durchschnitt 7% S und 7% H_2O. Zur Vermeidung des Mitreißens feiner Beschickungsbestandteile wird zunächst auf den Rost eine 2 cm starke Schicht abgesiebten Röstgutes von 6 bis 20 mm Korngröße durch einen besonderen Trichter aufgegeben (8 t in 24 Std.). Beschickungshöhe insgesamt 12 bis 13 cm. Die Oberfläche der Beschickung wird vor der Zündung durch eine lose aufliegende Stahlbürste aufgerauht.

Zündung je nach der Natur des Erzes auf eine Strecke von 30 bis 60 cm durch Gas unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft mit 25 bis 35 cm Unterdruck. Die Zündeinrichtung, auf deren gute Zündung alles ankommt, enthält 30 Einzelbrenner (nach Art des Bunsenbrenners), die in einem Winkel von 45° gegen die Oberfläche der Beschickung geneigt sind. Gasverbrauch: 850 bis 1130 cbm/24 Std. Unterdruck 35 bis 70 cm WS.

---

[1]) Siehe E. Mg. J. Pr. **120** (25), S. 211 bis 215 (Buff).

Fig. 101 a.



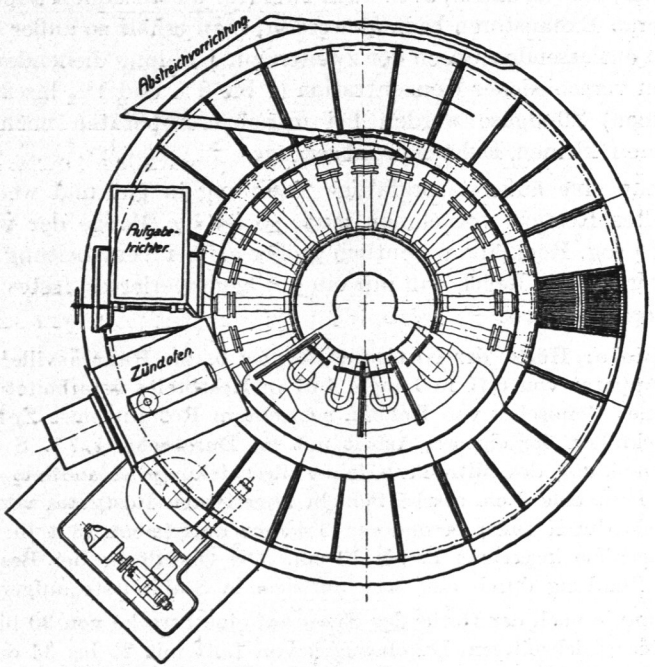


Fig. 101 b.

Fig. 101a, b. Dwight-Lloyd-v. Schlippenbach-Apparat (Erb. Lurgi, Ges. f. Chemie u. Hüttenw., Frankfurt a. M.). Moderne Ausführung mit Abzug der Röstgase nach unten.



Fig. 103. Ansicht der DL.-v. Schlippenbach-Anlage von Fig. 102, Tafel XIII.

Das fertige Agglomerat wird vor dem Austrag mit Wasser gekühlt und durch drei an der Peripherie mit Dornen versehene Walzen zertrümmert, so daß es beim Herabfallen leicht zerbricht; es fällt auf einen Zubringerrost, auf dem alles Korn unter 2 cm als Rückfall abgeschieden wird. Das Grobe gelangt in ein Stachelwalzwerk, von da in ein gewöhnliches Walzwerk (Zerkleinerung auf 1,3 cm), schließlich in ein Trommelsieb ($3^1/_2$ Maschen/Zoll), dessen Unterkorn in die Zinkmuffeln geht, während das Überkorn zusammen mit den abgesiebten groben Rückfällen als Rostbett für den D.-L.-Apparat dient; die feinen Rückfälle gehen in die Mischung zurück.

Austrag: 77,5 t gemahlene Muffelbeschickung mit 1% Gesamtschwefel[1]), 24 t feines und 8 t grobes Retourgut; Menge der Rückfälle: 25 bis 30% der Beschickung. Außerdem findet man in den Windkästen täglich ca. 1 t Feinerz und zwischen den Platten am Austragsende 2 bis 3 t durchgefallenes Agglomerat. Kraftverbrauch: Exhaustor 50 PS, Antriebs- und Beschickungsvorrichtung 15 PS, Zerkleinerungsanlage 30 PS. Da hier nur mit einem Exhaustor gearbeitet wird, eine Teilung der Röstgase also nicht stattfindet, ist deren SO_2-Gehalt sehr gering (1 bis 1,5 Vol.%); sie werden daher zur weiteren Anreicherung anstatt Oxydationsluft in die Vorröstöfen geleitet

Bei der Metallhütte „Berzelius" (Berg. Gladbach) erzeugt ein runder 8 m-Apparat von 1 m Rostbreite 75 bis 80 t Röstblende in 24 Std. Abgeröstet wird vorgeröstetes Material von 9% auf 0,30 bis 0,44% Gesamt-S. Kraftbedarf einschließlich Exhaustoren und Beschickungseinrichtung 35 kW = 48 PS. Ein Apparat von derselben Größe und Leistung befindet sich bei den Metallwerken Unterweser zu Nordenham (Oldenburg).

2. DAS BRENNEN (KALZINIEREN) DES GALMEIS.

Es bezweckt die Austreibung der Kohlensäure und des gebundenen Wassers (edler Galmei enthält theoretisch 35,1% CO_2, Hydrozinkit 12,7% H_2O, 15,5% CO_2, Kalkspat 44%, Dolomit 46 bis 50%, $FeCO_3$ 37,9% CO_2). Da (s. S. 273) Zinkdampf durch CO_2 und Wasserdampf in der Vorlage oxydiert wird, so liegt bei Reduktion ungebrannten Galmeis die Gefahr einer Wiederoxydation des Zinkdampfes vor; außerdem ist die Zerlegung der Karbonate und die Verdampfung des Wassers in der Muffel bedeutend kostspieliger als durch direkte Heizung, die Ausnutzung der teuren Muffel ist besser, wenn diese Verunreinigungen vorher entfernt wurden.

Heute indessen, wo die meisten Galmeiläger zum großen Teil erschöpft sind und man daher nur noch selten dieses wertvolle Material für sich verarbeitet und die geringen noch zur Verfügung stehenden Mengen ganz allgemein mit Röstblende mischt, wird fast überall (auch in den Vereinigten Staaten) auf ein Brennen verzichtet; wenn auch wohl geringe Mengen (bis zu ca. 18%) ohne erkennbaren Schaden in rohem Zustande mit Röstblende zusammen verarbeitet werden können, so mag diese Arbeitsweise zum Teil auch damit zusammenhängen, daß gebrannter Galmei (ebenso wie Kalk und Dolomit) beim Lagern aus der Luft wieder CO_2 und Wasser aufnimmt, eine längere Lagerung, wie sie unter den geschilderten Umständen unvermeidlich ist, die Vorteile des Brennens also wieder illusorisch macht.

---

[1]) Kann bei langsamem Gang sogar auf 0,5% gebracht werden.

Da es sich beim Kalzinieren lediglich um die Herbeiführung einer Dissoziation handelt, z. B. nach der Gleichung

$$ZnCO_3 \rightleftharpoons ZnO + CO_2 - 5{,}5 \text{ Cal.},$$

also nicht, wie bei der Röstung, um eine Reaktion zwischen einem festen und einem gasförmigen Körper, so ist eine besondere Zerkleinerung und ein Rühren des Gutes nur soweit zweckmäßig, als man dadurch ein rasches Eindringen der zugeführten Wärme in das Korninnere sowie einen besseren Abtransport der gasförmigen Dissoziationsprodukte und damit eine Beschleunigung des Vorganges erreicht. Die erforderliche Brenntemperatur ist für reines Zinkkarbonat und die Hydratwasser enthaltenden Oxyderze niedrig, da bei ca. 450° bereits in kurzer Zeit H_2O ganz und CO_2 bis auf einen unschädlichen Rest ausgetrieben werden kann; sie muß jedoch häufig mit Rücksicht auf die in der Gangart vorhandenen Karbonate erheblich höher gehalten werden (Dissoziationstemperatur des $CaCO_3$: ca. 910°, des $MgCO_3$: ca. 600°, des Dolomit: ca. 730°). Natürlich sucht man mit einer möglichst niedrigen Temperatur auszukommen, nicht nur wegen der Brennstoffersparnis, sondern auch, um die Bildung von Silikaten und Ferriten (insbesondere neigt $FeCO_3$ in isomorpher Mischung mit $ZnCO_3$ dazu) sowie die Reduktion und Verflüchtigung von Zn zu vermeiden. Die mit sinkender Temperatur und steigender Korngröße zunehmende Brenndauer ist so zu bemessen, daß die gesamte Beschickung bis ins Innere jeden Kornes die erforderliche Temperatur erreicht und auf dieser mindestens $^1/_2$ Stunde gehalten wird, eine Forderung, die man trotz ihrer Selbstverständlichkeit nur selten erfüllt sieht. Um die freiwerdenden Gase und Dämpfe rasch abführen zu können, ist außerdem für guten Zug Sorge zu tragen.

Sehr eisenreiche Feinerze werden wohl auch in reduzierender Atmosphäre, z. B. unter Zusatz von ca. 2% Kohlenklein, gebrannt; anstatt Fe_2O_3 entsteht dann magnetisches Fe_3O_4, das anschließend durch einen Magnetseparator entfernt werden kann. Man erreicht so unter Umständen recht bedeutende Anreicherung des Zn-Inhaltes.

Der durchschnittliche Gewichtsverlust beim Kalzinieren beträgt 30 bis 33%. Es ist daher grundsätzlich richtiger, das Brennen dort, wo der Transport von der Grube zur Hütte eine Rolle spielt, vor diesem auszuführen.

In weitaus den meisten Fällen wird der Galmei heute als feinkörniges Aufbereitungsprodukt anfallen und erfordert daher Öfen, welche zum Brennen solchen Materials geeignet sind. Als solche kommen in Betracht: einfache Handfortschaufler und mechanische Öfen jeglichen Systems; und zwar wird man solchen den Vorzug geben, die großen Durchsatz mit billigem Betrieb verbinden ohne Rücksicht auf besonders gute Krählwirkung. Sehr geeignet sind daher Drehtrommelöfen, und auch rotierende Herdöfen mit feststehenden Krählen erscheinen zweckmäßig, während die übrigen Konstruktionen im Betrieb zu kostspielig sein dürften. Da ferner eine Zerkleinerung von in Stückform angeliefertem Erz, soweit sie für die Weiterbehandlung des Brenngutes erforderlich ist, wegen der Gewichtsverminderung und Auflockerung, die es durch das Brennen erfährt, besser nach als vor dieser Operation erfolgt,

so kommen auch Einrichtungen zum Kalzinieren von Stückerz in Betracht; bei ihnen nimmt man also die wesentlich längere Brenndauer als das geringere Übel in Kauf. Am geeignetsten sind hierzu Schachtöfen nach Art der denselben Zweck verfolgenden Kalkbrennöfen, während die früher verwendeten Haufen und Stadel wegen der mangelhaften Brennstoffausnutzung wieder aufgegeben wurden.

α) Das Kalzinieren von Stückerz.

Wird grundsätzlich in Schachtöfen ausgeführt.

Anwendbar auf Stücke bis zu 15 cm Kantenlänge; bis zu 20 % Feines kann beigemischt werden. Sind die Erze blei- und eisenarm, also schwer schmelzbar, und stehen reine, aschearme Brennstoffe (Koks, Holzkohle) zur Verfügung, so werden diese in Lagen von ca. 15 cm Stärke abwechselnd mit dem Erz eingesetzt (Brennstoffersparnis!). Wenn das fertige Brenngut stets rechtzeitig gezogen und dadurch ein Hochgehen des Feuers vermieden wird, läßt sich bei genügender Luftzufuhr ein Verdampfungsverlust an reduziertem Zn vermeiden.

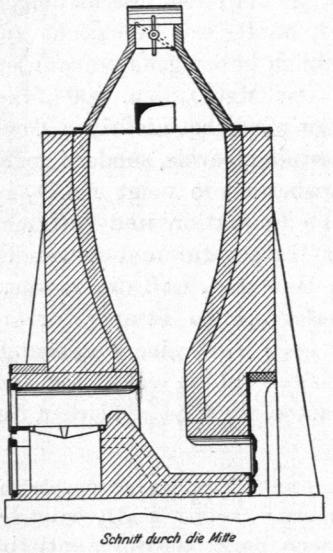


Fig. 104. Schachtofen zum Kalzinieren von stückigem Galmei mit angebauter Feuerung. (Aus Liebig, Zink u. Cadmium.) Maßstab 1 : 100.

Schacht von rundem Querschnitt, zylindrisch oder mit bauchiger Erweiterung und dann nach unten hin zusammengezogen; unten in der Mitte eine kegelförmige Rast, die das fertige Brenngut nach den Räumöffnungen am Grunde abrollen läßt. Luftzufuhr durch diese allein oder außerdem noch durch Öffnungen in der Kegelrast, der sie durch einen Kanal zugeführt wird. Durchsatz bis 25 t, Brennstoffverbrauch 3 bis 6 % des Eintrages.

Ein Ofen von 4,25 m Höhe und 2,60 m größtem Durchmesser faßt 35 bis 40 t Rohgalmei, setzt in 24 Std. 6 t durch. Brennstoffverbrauch: 3,2 bis 3,4 % des Einsatzes.

Besser und wegen der Unabhängigkeit von Qualität und Art des Brennstoffes und des Erzes vorzuziehen sind Öfen mit angebauter besonderer Feuerung (Fig. 104), bei denen auch die Verbrennungsluft vorgewärmt werden kann. Brennstoffaufwand naturgemäß größer (8 bis 9 %).

β) Das Kalzinieren von Feinerz.

Heizung durch Generatorgas, Halbgas oder gewöhnliche Rostfeuerung; früher verwendete man dazu auch die Abhitze der Reduktionsöfen, doch ist die so erzielbare Temperatur seit Einführung der Regenerativ- bzw. Rekuperativfeuerung nicht mehr hoch genug.

Die verwendeten Fortschaufler (s. Bd. I, S. 190) besitzen 1 bis 3 Herde von bis zu 2,50 m Breite, Länge 6 bis 7, höchstens 12 m; Gewölbehöhe: 50 bis 60 cm.

Durchsatz in 24 Std. 9 bis 10 t. Brennstoffverbrauch infolge Abkühlung durch die Arbeitstüren hoch: ca. 17 % des Einsatzes.

Eine Verbesserung bildet der Ferraris-Doppelofen (Monteponi, Sardinien) mit zwei mit den Längsseiten aneinandergebauten, zur Verminderung der Handarbeit um 18° gegen die Horizontale geneigten Herden von je 10×2 m. Durchsatz in 24 Std.: 20 t, Einzelgewicht eines Einsatzes 500 kg je Ofen. Brennstoffverbrauch: 15% des Eintrages.

Der Drehtrommelofen z. B. von Oxland & Hocking oder White & Howell (s. Bd. I, S. 121) gestattet das Brennen von Galmei mit einem Blendegehalt bis zu 10%. Eine Trommel von 10 m Länge i. L., 1 m Dm. setzt in 24 Std. 13 bis 15 t durch, bei Unterwindfeuerung bis zu 20 t. Verbrauch an Brennstoff je nach dessen Qualität 6 bis 15% des Eintrages. Die Beschickung bleibt 6 Std. im Ofen.

Sehr geringe Handarbeit (1 Mann an jedem Ende für drei Öfen), starke Flugstaubbildung.

3. DIE ANREICHERUNGSARBEITEN.

Wie schon oben S. 285 auseinandergesetzt, kommen sie in erster Linie für solche arme, in der Hauptsache oxydische Erze und Zwischenprodukte (Schlacken, Räumaschen) in Betracht, deren direkte Verarbeitung nach einem der Reduktions- oder Laugeverfahren nicht lohnt oder unmöglich ist und deren Aufbereitung ebenfalls nicht möglich oder mit zu großen Verlusten verknüpft ist. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie in Zukunft auch auf reiches Röstgut Anwendung finden werden, zumal sie in kontinuierlichem Betrieb ein für die Laugung mit anschließender elektrolytischer Ausfällung besonders geeignetes Produkt liefern.

Die Arbeiten selbst bezwecken eine Trennung des Zn von der Gangart durch dessen Verdampfung, wobei jedoch kein metallisches Zink, sondern Zinkoxyd gewonnen wird; es brauchen daher auch nicht die für die Gewinnung von Zinkmetall erforderlichen, in den folgenden Abschnitten näher beschriebenen kostspieligen Maßnahmen zur Verhinderung der Oxydation der Zinkdämpfe getroffen zu werden, die Verfahren zeichnen sich durch große Einfachheit und Billigkeit aus, weshalb sie für die Ausführung im Großbetrieb besonders geeignet sind. Da eine Verdampfung von ZnO als solchem zu hohe Temperaturen erfordern würde, so muß es vorher in Metall übergeführt werden, dessen Oxydation direkt anschließend erfolgt, so daß das leichte Oxyd durch den Strom der bewegten Oxydationsluft abtransportiert wird und außerhalb des Ofens in mehr oder weniger reinem Zustand aufgefangen werden kann.

Über die dabei angewendeten Verfahren und Öfen ist in einem besonderen Abschnitt (s. S. 444ff.) im Zusammenhang zu reden, da sie zum Teil identisch mit denen zur Erzeugung eines handelsfähigen Oxydes sind.

Die Verarbeitung des Zinkoxydes kann entweder in der Weise erfolgen, daß man es nach denselben Grundsätzen wie das aus Erz erzeugte Röstgut reduziert oder durch Behandeln mit einem Lösungsmittel (Schwefelsäure) und Ausfällen als Metall (elektrolytisch) oder als eine Verbindung. Die direkte Reduktion des Oxydes verursacht jedoch gewisse Schwierigkeiten; diese sind einmal darauf zurückzuführen, daß das Oxyd ein außerordentlich geringes

Raumgewicht besitzt, also sehr voluminös ist, und daß daher die Muffeln nur eine geringe Menge davon aufnehmen können. Ein anderer Übelstand besteht darin, daß durch die Zinkdämpfe relativ viel von dem leichten Material in die Vorlagen mitgerissen wird; die Folge ist, daß — wohl infolge mechanisch festgehaltenen und im Metall suspendierten Oxydes — das daraus gewonnene Zink spröde ist und sich nicht gut walzen läßt. Man hilft sich daher in der Weise, daß man das lose Zinkoxyd vor der Verarbeitung „sintert", d. h. durch einen Trommelofen bei 1000 bis 1200° hindurchschickt, wobei, wohl unter dem Einfluß darin enthaltener Verunreinigungen, ein Zusammenballen zu harten, haselnuß- bis eigroßen Knollen erfolgt. Die Verarbeitung dieses „Sinteroxydes" in der Muffel macht keine Schwierigkeiten.

b) Der Reduktionsprozeß.

Die theoretischen Grundlagen.

Als Sauerstoffverbindungen des Zinks sind im Ausgangsmaterial vorhanden: in erster Linie ZnO als Produkt des Totröstens der Blende, vom Kalzinieren des Galmeis, als Endprodukt der Anreicherungsarbeit und als Mineral; außerdem $ZnSO_4$, Zinksilikate und -ferrite (als Mineralien und als Produkte fehlerhaften Röstens und Brennens).

Für die Reduktion von ZnO ist, wie für die meisten Metalloxyde, nicht der feste Kohlenstoff, sondern das gasförmige Kohlenoxyd, CO, weitaus das wichtigste Mittel[1]). Es ist dies schon aus der einfachen Überlegung heraus einleuchtend, daß eine einigermaßen vollständige Reduktion durch festen Kohlenstoff entweder eine vorhergehende Verdampfung des ZnO (wie man früher angenommen hat) oder Bildung eines Schmelzflusses, in dem ZnO gelöst ist und so mit dem C in innige Berührung kommt oder eine so innige Vermischung von ZnO und C zur Voraussetzung hat, daß jedes ZnO-Teilchen mit einem C-Teilchen in Berührung kommt; dies ist aber höchstens dann der Fall, wenn die Beschickung brikettiert ist; Bildung von Schmelzflüssen sucht man nach Möglichkeit zu vermeiden und eine Verdampfung von ZnO findet bei den gewöhnlich angewendeten Temperaturen nur in sehr untergeordnetem Maße statt.

Natürlich spielt auch die direkte Einwirkung der Reduktionskohle eine gewisse Rolle, doch steht sie nicht an erster Stelle; dies ist vielleicht der Fall bei Verarbeitung besonders schwer reduzierbarer Erze (Silikate, Ferrite).

Da wir nun bei der praktischen Ausführung das zu reduzierende Gut mit gemahlener Kohle mischen und in einem geschlossenen Gefäß erhitzen, so muß der Reduktionsvorgang sich folgendermaßen abspielen: Beim Erhitzen erfolgt zunächst eine Verbrennung von C mit der in den Zwischenräumen der Beschickung vorhandenen Luft, vielleicht spielt bei Einleitung des Prozesesses auch direkte Einwirkung von festem C auf ZnO eine Rolle. Das Verbrennungsprodukt ist, auch bei Kohlenstoffüberschuß, nach den zuerst von Boudouard gemachten und nach ihm benannten Feststellungen

[1]) Dies wird auch durch Untersuchungen von Windelband (Diss. Hannover 1922) und Bodenstein (Z. angew. Ch. **37**, 1924, S. 439) bestätigt.

über das Gleichgewicht zwischen C, CO und CO_2 bei niedrigen Temperaturen bis zu ca. 500° zunächst CO_2 und erst von dieser Temperatur ab entsteht daneben in steigender Menge CO, das nun nach der Gleichung

(1) $$ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2 - 17680 \text{ cal.}$$

met. Zink ergibt; jedoch erst wenn der CO_2-Gehalt des Gasgemisches so stark gesunken ist, daß Rückoxydation nicht mehr eintritt; gleichzeitig wird nämlich, und zwar von ca. 1000° ab vollständig, CO_2 in Berührung mit festem C reduziert nach der Gleichung

(2) $$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO - 38720 \text{ cal.}$$

Der Endeffekt ist derselbe, wie wenn ZnO direkt mit C reagierte, man kann also beide Reaktionen zusammenfassen in die Gleichung

(1, 2) $$ZnO + C \rightleftharpoons Zn + CO - 56400 \text{ cal.}$$

Das heißt: Um 1 Grammolekül = 81 g ZnO zu reduzieren, benötigt man 1 Grammolekül = 12 g C und muß eine Wärmemenge von 56400 cal. aufwenden; man gewinnt dabei 1 Grammolekül = 65 g Zn und 1 Grammolekül = 28 g CO. Die Reduktion von CO_2 verläuft verhältnismäßig langsam und erst bei Temperaturen von ca. 1300° in wenigen Sek. vollständig. Die Reduktionsgeschwindigkeit des ZnO ist daher von der des CO_2 und somit von der Temperatur abhängig.

Beide Teilreaktionen sind umkehrbar; d. h. bei niedrigen Temperaturen sowie bei einem eine gewisse Mindestgrenze (bei 1200° z. B. 2,5 Vol.%) übersteigenden CO_2-Gehalt der Gase findet Rückoxydation von Zn durch CO_2 statt. Ferner beginnt CO unterhalb ca. 1000° in CO_2 und C zu zerfallen. Diese Reaktion verläuft allerdings für gewöhnlich sehr träge und bedarf zu ihrer Beschleunigung einer Konktaktsubstanz. Als solche wirkt z. B. met. Fe (FeO?), das sich zweifellos unter den bei der Reduktion herrschenden Verhältnissen in der Beschickung (auch unter dem Einfluß von CO aus dem Fe_2O_3-Gehalt der Vorlage) bildet; vielleicht wirkt auch das met. Zn, wenn auch in weit geringerem Maße, in diesem Sinne. Um möglichst vollständige Reduktion zu erzielen, muß also eine Temperatur von mindestens 1000° innegehalten werden; sie erfolgt um so rascher und vollständiger, also wirtschaftlicher, je höher die Temperatur ist. Außerdem muß dem erzeugten CO_2 ein Überschuß an C zur Rückumwandlung in CO zur Verfügung stehen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn nicht fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel verwendet wird, sondern wenn man dem ZnO z. B. gasförmiges CO zuführt; dann läßt sich zwar eine Rückoxydation des gebildeten met. Zn im Reduktionsraum auch bei niedriger Temperatur weitgehend vermeiden und gleichzeitig die Reduktionsgeschwindigkeit des ZnO vergrößern, wenn das Gleichgewicht der Reaktion (1) durch ständigen Abtransport des CO_2 gestört wird; da aber diese Reaktion erst bei solchen Temperaturen mit nennenswerter Geschwindigkeit von links nach rechts verläuft, welche bereits in der Nähe des Siedepunktes des Zn liegen, so wird zusammen mit CO_2 auch hierbei ein erheblicher Teil des Zn in Dampfform entweichen und ist dann bei der Abkühlung in Berührung mit CO_2 erst recht der Rückoxydation ausgesetzt.

Wie wir gesehen haben, muß zur ZnO-Reduktion unter Verwendung von festem Kohlenstoff eine Mindesttemperatur innegehalten werden, die oberhalb des Siedepunktes des Zn (907°) liegt, d. h. man erhält nicht flüssiges, sondern dampfförmiges Zink, ein Umstand, welcher den Prozeß der Zinkgewinnung auf trocknem Wege außerordentlich erschwert. Denn es genügt nicht, wie bei den meisten anderen Metallen, das Zn aus der Bindung mit Sauerstoff zu befreien, man muß es außerdem noch anschließend aus dem dampfförmigen in den tropfbar flüssigen Zustand überführen, und zwar unter möglichster Vermeidung einer Rückoxydation dieses im Dampfzustand besonders reaktionsfähigen Metalles. Es ist daher notwendig, sich auch noch mit der Frage zu beschäftigen, welches die günstigsten Verhältnisse für eine möglichst quantitative Kondensation und Niederschlagung des Zinkdampfes in tropfbar flüssiger Form sind.

Die Kondensation und Niederschlagung des Zinkdampfes.

Die einfachste Methode, einen Körper aus dem dampfförmigen in den flüssigen Zustand überzuführen ist, sieht man von einer Erhöhung des Druckes ab, eine Herabsetzung der Temperatur mindestens unter den Taupunkt (s. unten). Sobald dieser unterschritten ist, beginnen sich Nebel zu bilden, die je nach der Größe der einzelnen Tröpfchen und dem spez. Gewicht sich rascher oder langsamer zu Boden setzen, wo sie sich zu einer Flüssigkeit vereinigen. Die Größe der Tröpfchen hängt bei gegebener Konzentration in erster Linie von der Anzahl der „Kondensationskerne" ab, sie sinkt mit deren Zunahme. Solche Kerne bilden sich spontan in um so größerer Anzahl, je rascher und auf je tiefere Temperatur die Abkühlung erfolgt; bei sehr langsamer Abkühlung entstehen dagegen als Folge von Unterkühlungserscheinungen auch unterhalb des Taupunktes Tröpfchen zunächst nur in Berührung mit festen Gegenständen (Wandungen des Kondensators, Staubteilchen), die nun selbst als Kondensationskerne dienen und sich rasch zu Tropfen vergrößern.

Je kleiner die Tröpfchen, je größer also ihre Oberfläche, um so größer ist bei gegebener Gelegenheit die Gefahr einer Oxydation; beim Zink speziell vermag außerdem ein auch noch so dünner Überzug von Oxyd (Sulfid, Nitrid) die Vereinigung der Tröpfchen zu einer Flüssigkeit zu verhindern, d. h. man erhält dann feinst verteiltes staubförmiges Zink („Zinkstaub"), dessen Körnchen naturgemäß auch durch Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht zusammengeschweißt werden können. Dasselbe erfolgt (auch in neutraler oder reduzierender Atmosphäre), wenn die Abkühlung bis unter den Schmelzpunkt so rasch erfolgt, daß die Nebeltröpfchen keine Zeit fanden, sich vor Erreichung des festen Zustandes zu vereinigen. Auch starke Verdünnung der Dämpfe begünstigt die Abscheidung in Staubform, offenbar weil die dann sehr klein bleibenden und sich schwerer vereinigenden Nebeltröpfchen der Oxydation stärker ausgesetzt sind.

Über den Einfluß der Konzentration der Zinkdämpfe auf deren Kondensation gibt die folgende Überlegung Aufschluß:

Dampfförmiges Zn bildet mit bereits kondensiertem, flüssigem im Gleichgewichtszustand ein „homogenes univariantes System“:

$$Zn_{fl} \rightleftharpoons Zn_{dampfförm},$$

d. h. jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck, bei welchem sich der mit dem geschmolzenen Metall in Berührung stehende Dampf mit jenem im Gleichgewicht befindet, also gesättigt ist („Sättigungsdruck“). Steigt die Temperatur, so steigt auch der Sättigungsdruck und umgekehrt. Da nun dieser der verdampften Zinkmenge proportional ist, so ist er auch ein Maßstab für die Konzentration des Zinkdampfes und umgekehrt; beträgt diese z. B. 50%, so ist der Partialdruck des Zinkdampfes $^1/_2$ at, bei 25% $^1/_4$ at usw. Man kann daher auch sagen: jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Sättigungskonzentration der Zinkdämpfe; solange diese nicht erreicht ist, verdampft Zink, geht also aus der flüssigen in die dampfförmige Phase über. Will man umgekehrt Zn aus der Dampfform abscheiden, so muß man die Temperatur so weit herabsetzen, bis sie den Punkt („Taupunkt“) erreicht, bei welchem die gegebene Konzentration dem Sättigungsdruck entspricht.

Wie aus beifolgender Tabelle (Anhang IX), die auf Grund einer Gleichung für log. p (p = Sättigungsdruck) aufgestellt wurde, hervorgeht, entspricht z. B. einer Temperatur von 875° ein Sättigungsdruck des Zn-Dampfes von 561,5 mm Quecksilbersäule, d. h. die Konzentration des bei dieser Temperatur gesättigten Dampfes ist 561,5:760 = 0,74 bzw. 74 %; bei 875° hört also die Ausscheidung von flüssigem Zink aus der Dampfphase auf, wenn die Konzentration des Dampfes auf 74 % Zn gesunken ist. Bei 650° ist der Sättigungsdruck bereits auf 27 mm gesunken entsprechend 27:760 = 0,036 bzw. 3,6 %; beim Abkühlen von 875° auf 650° sinkt also die mögliche Höchstkonzentration des Dampfes an Zn von 74 auf 3,6 %, die in diesem Temperaturintervall ausgeschiedene Menge beträgt (74 — 3,6) 100:74 = rd. 95 % der bei 875° noch dampfförmigen Menge.

Liegen jedoch stark verdünnte Dämpfe vor, z. B. solche mit nur 20 % Zn, so entspricht dies einem Sättigungsdruck von (20 × 760):100 = 152 mm; das besagt, daß laut Tabelle Kondensation von Zink erst unterhalb einer Temperatur von 780° beginnt. Bei Abkühlung auf 650° gelingt es dann nur, (20 — 3,6) 100:20 = 82 % des in Dampfform vorgelaufenen Zn zu kondensieren; um 95 % zu gewinnen, müßte Abkühlung auf ca. 580° erfolgen[1]).

Da nach Gleichungen (1,2) auf S. 325 im günstigsten Falle ein Gas mit 50 Vol.% CO und 50 Vol.% Zn entsteht, so kann also nach der Tabelle (Anhang IX) Kondensation von flüssigem Zink nicht oberhalb einer zwischen 825 und 850° liegenden Temperatur beginnen. Da ferner mit der Zinkausscheidung eine Abnahme der Konzentration verbunden ist, so ist es mit der Abkühlung auf diese Temperatur allein nicht getan, sondern die Dämpfe müssen auf ihrem Weg durch die Kondensationseinrichtung eine ständige weitere Abkühlung erfahren. Aus dem Gesagten geht ferner ohne weiteres hervor, daß stets noch ein, wenn auch unter Umständen sehr geringer, unkondensierter Rest Zinkdampf in den den Kondensator verlassenden Gasen zurückbleibt, dessen Größe der Aus-

[1]) Um die Berechnungen ganz genau durchzuführen, müßte man noch die Volumkontraktion bei der Abkühlung berücksichtigen; diese spielt indessen praktisch keine Rolle.

trittstemperatur und der Gasmenge entspricht (d. h. bei doppelter oder dreifacher Gasmenge bzw. Verdünnung beträgt der hierdurch entstehende absolute Verlust das 2- oder 3fache).

Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Kondensation zu flüssigem Zink müssen also folgende Bedingungen erfüllt sein:

Abkühlung auf eine nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Zn liegende Endtemperatur; sie soll allmählich und gleichmäßig auf einem möglichst langen Weg erfolgen, der den Dämpfen Gelegenheit gibt, mit einer möglichst großen kühlenden Oberfläche in Berührung zu kommen. Die Dämpfe müssen so konzentriert wie möglich sein und dürfen keinerlei oxydierende Bestandteile, wie CO_2 oder H_2O, enthalten.

Erfahrungsgemäß erfolgt die Reduktion von ZnO um so rascher und leichter, je niedriger dessen Erzeugungstemperatur war; so läßt sich kalzinierter Galmei leichter und bei niedrigerer Temperatur reduzieren als Röstblende. Es ist dies vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei höherer Temperatur, wohl infolge von Rekristallisation, eine Kornvergröberung des ZnO eintritt und damit eine Oberflächenverminderung, die zu einer Verlangsamung des Reduktionsvorganges führen kann; möglicherweise aber auch, wenigstens zum Teil, darauf, daß durch das Brennen des Galmeis infolge des auch dem Volum nach großen Materialverlustes eine stärkere Auflockerung des Erzkornes und damit ein leichteres Eindringen des gasförmigen Reduktionsmittels stattfindet als bei der Blende. Diese wiederum ist leichter reduzierbar als Kieselzinkerz, dessen Aufschließung durch Brennen noch mangelhafter ist, und das daher zur Erzielung des gleichen Reduktionseffektes wesentlich weitergehend zerkleinert werden muß; ob in dieser Beziehung noch ein Unterschied gegenüber den wasserfreien Mineralien (Willemit, Franklinit, Zinkit) besteht, wie wohl anzunehmen, ist nicht bekannt. Aber auch die Unterschiede in der physikalischen Beschaffenheit verschiedener dasselbe Zinkmineral enthaltender Erze spielen eine wichtige Rolle und manche sehr reine aber dichte Blende läßt sich schlechter verarbeiten als eine unreine mit lockerer Gangart.

Folgerungen für die praktische Ausführung.

Der Leiter einer Zinkhütte hat die Aufgabe, aus den ihm zur Verfügung stehenden Erzen zur Erzielung einer größtmöglichen Wirtschaftlichkeit ein Maximum an regulinischem Zink mit einem Minimum an Kosten zu gewinnen; das besagt, er hat seinen Betrieb so zu leiten und seine Einrichtungen so zu gestalten, daß im Idealfalle

1. von dem von der Gangart getrennten Zink nichts verlorengeht und alles in Form von flüssigem Metall niedergeschlagen wird;

2. die Destillationsrückstände zinkfrei oder wenigstens so zinkarm sind, daß der Wert des darin verbleibenden Zinkrestes geringer ist als die für dessen Gewinnung aufzuwendenden Kosten;

3. die Aufwendungen an Material, Energie und für Amortisation der Anlage ein Minimum betragen; d. h. er muß aus seinen Öfen und Apparaten in der Zeiteinheit ein Maximum herausholen, sie also nicht nur bis nahe an

die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit belasten, sondern auch den Betrieb so gestalten, daß die erwünschten Reaktionen (und nur diese) unter den besten denkbaren Bedingungen und so rasch und ungestört wie möglich ablaufen.

Welches die zu diesem Zwecke innezuhaltenden Bedingungen sind, ergibt sich zum Teil aus dem bereits Gesagten und soll im folgenden näher untersucht werden. Wie stets im Leben, ist es nie möglich, das Ideal zu erreichen, und man muß sich daher damit trösten, ihm möglichst nahezukommen, ist häufig gezwungen, von verschiedenen Übeln das geringste zu wählen.

Um eine möglichst weitgehende Konzentration der Zinkdämpfe zu erreichen, dürfen sie auf keinen Fall mit Feuerungsgasen vermischt werden; die Reduktion hat daher entweder in einer Weise zu erfolgen, die eine peinliche Trennung beider Gasarten gewährleistet, also in geschlossenen, von außen geheizten Gefäßen, oder in elektrisch erhitzten Öfen, bei denen Feuerungsgase überhaupt nicht auftreten. Während man früher zu dem erstgenannten Zwecke Tiegel oder Gefäße nach Art der Glashäfen verwendete, sind seit 1798 an deren Stelle sog. Muffeln getreten, die trotz ihrer zweifellosen Nachteile auch durch die elektrischen Öfen noch nicht verdrängt werden konnten.

Man unterscheidet demnach den Muffelprozeß, welcher heute noch die Zinkgewinnung beherrscht, und den offenbar an Bedeutung zunehmenden elektrothermischen Prozeß.

Welches von beiden Verfahren anzuwenden ist, hängt nicht nur weitgehend von örtlichen Verhältnissen, vor allem von den Kosten für elektrischen Strom und Brennstoffe, ab, sondern auch von der Art der Begleitmineralien, da das elektrothermische Verfahren gestattet, Blei z. T. und Kupfer zugleich mit dem Zink als Rohmetall bzw. Stein abzuscheiden.

Die Gewinnung von met. Zink im Schachtofen, dem besten Reduktionsapparat, hat von jeher den Zinkhüttenleuten als Ideal vorgeschwebt; doch wird sie, schon mit Rücksicht auf die Rückoxydation des Zn durch die hier unvermeidliche CO_2, stets ein frommer Wunsch bleiben und es kann daher wegen der vielen in dieser Richtung unternommenen Versuche auf die Spezialliteratur (s. S. 479) verwiesen werden. Anders liegen die Verhältnisse bezüglich der Verwendung des Schachtofens als Anreicherungsapparat bzw. der Erzeugung von ZnO im kontinuierlich arbeitenden Schachtofen mit anschließender Laugung des Produktes und elektrolytischer Ausfällung des Zn, und es unterliegt für den Verfasser keinem Zweifel, daß die zukünftige Entwicklung der Zinkmetallurgie in dieser Richtung liegt.

Um das Auftreten von Gasen, welche die Zinkdämpfe unnötig verdünnen oder gar oxydieren, zu vermeiden, soll die Beschickung ferner vorher von Wasser und Kohlensäure befreit (also getrocknet oder gebrannt) werden oder der Prozeß ist so zu führen, daß diese Dämpfe und Gase vor Auftreten der Zinkdämpfe zur Entwicklung kommen und entweichen. Um innerhalb des Reaktionsraumes stets reduzierende Atmosphäre zu halten und Reduktion der erzeugten Kohlensäure zu gewährleisten, muß die Beschickung einen Überschuß an Kohlenstoff in möglichst gleichmäßiger Verteilung, also guter

Mischung, enthalten. Eine zu geringe Schütthöhe ist zu vermeiden, da sonst zuviel unreduziertes CO_2 entweicht; dasselbe ist der Fall bei zu großer Geschwindigkeit der entwickelten Gase und bei (auf zu dichte Beschickung zurückzuführender) Pfeifenbildung, die naturgemäß ebenfalls ungenügende Reduktion zur Folge hat.

Die Temperatur, auf die erhitzt wird, soll so hoch wie möglich gesteigert werden, wenn CO_2 und H_2O vertrieben sind, um raschen und vollständigen Reaktionsverlauf und damit größte Wirtschaftlichkeit zu erzielen; dabei ist, abgesehen von der Rücksicht auf das Konstruktionsmaterial, lediglich darauf zu achten, daß dort, wo ein Schmelzen untunlich ist, dieses vermieden wird.

Physikalische Beschaffenheit der Beschickung. Damit die Muffelgase ungehindert und gleichmäßig sich entwickeln und aus der sich während des ganzen Prozesses in Ruhe befindenden Beschickung entweichen können, ohne daß der Überdruck zu sehr steigt und so ein Austreten von Dämpfen durch die Wand des Reaktionsgefäßes erfolgt, oder daß Spannungen auftreten, welche zu einem Herausschleudern von Teilen der Beschickung führen können, soll diese möglichst porös sein; diese Folgerung ergibt sich zugleich aus der Überlegung, daß das gasförmige Reduktionsmittel die Möglichkeit haben soll, sich vollkommen gleichmäßig durch die Beschickung zu verteilen, und daß es zur Herbeiführung einer raschen und vollständigen Reduktion eine möglichst große Oberfläche vorfinden muß.

Eine solche läßt sich zwar auch durch weitgehende Zerkleinerung schaffen und es liegen häufig genug sehr feinkörnige Produkte (Flotationskonzentrate, Zinkstaub und Oxyd) vor; doch ist dies durchaus nicht erwünscht, da die Gasdurchlässigkeit einer solchen Beschickung stark herabgesetzt ist. Man begnügt sich daher durchweg mit dem für die Röstung erforderlichen Zerkleinerungsgrad (1 bis 2 mm für Blende), bzw. mit 7 bis 10 mm bei Galmei. Besitzt das Gut sandige Beschaffenheit, wie dies bei Röstblende fast durchweg der Fall ist, so kann man eine Auflockerung durch das allgemein übliche in Deutschland sogar behördlich vorgeschriebene Anfeuchten mit 10 bis höchstens 15% Wasser[1]) erzielen; es soll dadurch eine gewisse Klebrigkeit der Beschickungsteilchen erreicht werden, welche deren Reibung erhöht und ihnen auch bei starker Durchlüftung (erzielt durch Umschaufeln oder Behandeln in einer Schleudermühle oder Mischtrommel mit Schaufeln — nicht in einer Mischschnecke!) die Fähigkeit des „Stehens" in der Muffel verleiht, das Ineinanderrieseln verhindert; nach Verdampfen des Wassers wird dann derselbe Effekt dadurch erreicht, daß ein Verkitten der Teilchen durch die zarte, aus den Verdampfungsrückständen gebildete Salzkruste erfolgt[2]). Unterstützt wird diese Wirkung des Anfeuchtens durch den üblichen Zusatz eines Überschusses an nicht zu feinkörniger (bis 6 mm) Reduktionskohle, die ja dem Volumen nach fast 50% der gesamten Beschickung ausmacht: die in der Muffel infolge Materialabgabe stark zusammenschrumpfende Beschickung erhält so ein unschmelzbares Gerüst, das ihren porösen Zustand aufrecht erhält. Außerdem vermögen die (als solche zugesetzten oder sich in der Muffel bildenden)

[1]) Den Hinweis auf diese wichtige Wirkung des Anfeuchtens sowie auf die des Umschaufelns und den hier geschilderten Einfluß der Reduktionskohle auf die Auflockerung verdanke ich Herrn Dir. Roitzheim, Oberschöneweide. Die Ausführungen beziehen sich im wesentlichen auf das Muffelverfahren.

[2]) Dieselben Verhältnisse herrschen bei der Sinterröstung, wo man die Wichtigkeit des Anfeuchtens bereits seit längerer Zeit erkannt hat (s. Bd. I, S. 208).

porösen Koksteilchen geschmolzene Beschickungsbestandteile aufzusaugen und so eine Bildung fester, zusammengesinterter Klumpen, das Einhüllen noch unreduzierter Teilchen zu verhindern. Gleichzeitig wird so auch die Muffelwandung vor dem schädlichen Einfluß geschmolzener Massen (Schlacke und Stein), wenigstens so lange deren Menge nicht übermäßig groß ist, geschützt.

Anders liegen die Verhältnisse bei lehmigen Erzen, die kolloidale Bestandteile enthalten (z. B. schlesische Galmeierze); hier würde ein Anfeuchten nur zur Schlammbildung führen und es ist daher zweckmäßiger, solche, falls man nicht vorzieht, sie mit anderen Erzsorten stark zu verschneiden, trocken zu chargieren und die erforderliche Auflockerung durch einen rein mechanisch wirkenden Zusatz zu erzielen; als solcher dienen grober, spießkantiger Kokszinder (8 bis 15 mm Kantenlänge) oder grob gemahlene Muffelscherben. Um denselben Effekt zu erreichen, muß jedoch die Menge dieser Zusätze erheblich größer (bis zu 110 Gew. % des Erzes) sein, was eine übermäßige Herabsetzung der Aufnahmefähigkeit der Muffel und damit eine Verteuerung der Arbeit zur Folge hat. Für das besonders feinkörnige Oxyd von der Anreicherungsarbeit ist daher ein vorhergehendes Sintern (s. S. 324) zweckmäßig. In anderen Fällen hilft man sich erfolgreich durch Brikettieren des innigen Gemisches von Erz und Reduktionskohle; die Reduktion erfolgt dann wohl in erster Linie durch festen C. Dies Verfahren kommt daher für besonders schwer reduzierbare Erze in erster Linie in Betracht. Um bei diesen Briketts ein Entweichen der Gase zu gewährleisten, werden sie entweder sehr klein gemacht oder mit künstlichen Kanälen hergestellt oder man mischt aschearmes Stroh zu, bei dessen Verkohlung Kanäle entstehen. Briketts besitzen daneben noch eine besonders hohe (günstige) Wärmeleitfähigkeit. Hierher gehört auch die (inzwischen wegen zu hoher Kosten im Vergleich zum Nutzen wieder aufgegebene) Herstellung eines dem Volumen der Muffel entsprechenden Preßstückes, das vor Einsatz zu einer „Koksstange" verkokt wurde. Bei allen Verfahren, welche mit Briketts arbeiten, ist eine Verminderung des Zusatzes an Reduktionskohle (bis auf 20 %) zulässig, da die Briketts selbst einen Teil von deren Aufgabe übernehmen.

Schaffung einer großen Oberfläche der Beschickungsbestandteile erfolgt, wie aus dem Gesagten ohne weiteres erhellt, besser durch Erzeugung eines porösen, gröberen, als eines sehr feinen Kornes; letzteres hat außerdem noch den Nachteil, daß es durch den Gasstrom mitgerissen wird, was zu einer oft sehr störenden Verunreinigung des Rohzinks führt, und schließlich besitzt die Beschickung um so bessere Wärmeleitfähigkeit (s. unten), je grobkörniger sie ist. Diese Überlegung läßt ohne weiteres erkennen, daß das poröse, kleinstückige Agglomerat des D.-L.-Apparates der feinkörnigen Röstblende überlegen ist.

Die Forderung einer großen Oberfläche und porösen Beschaffenheit der Beschickung hat ferner die weitere Forderung zur Folge, daß ein Sintern oder gar Schmelzen vor Ablauf des Reduktionsprozesses vermieden werden muß, es sei denn, daß (wie beim elektrothermischen Verfahren) die Temperatur so hoch gehalten werden kann, daß ZnO verdampft, oder daß sich soviel met. Fe bildet, daß dieses als Reduktionsmittel für ZnO dient. Die Bildung teilweise flüssiger Massen, die beim Ausräumen der Muffel erstarren, erschwert außerdem diese Arbeit ganz außerordentlich und führt durch Bildung von Ansätzen zu einer Verminderung des Fassungsvermögens der Muffel. Alle Maßnahmen, welche ein Schmelzen verhindern, wie z. B. vor allem eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch entsprechendes Mischen

(„Gattieren") verschiedener Erzsorten oder durch Zuschläge sowie solche Maßnahmen, welche ein Unschädlichmachen der Schmelze bewirken, wie Zusatz poröser Massen (Reduktionskohle!), wirken daher günstig; ausgenommen natürlich die Fälle, in welchen zur Erzielung eines kontinuierlichen Verfahrens und zur Abscheidung von (Blei und) Kupferstein ein Schmelzen der Beschickung beabsichtigt ist.

Um, vor allem bei dem alten Muffelprozeß, einen raschen Transport der zugeführten Wärmemenge in das Innere der Beschickung zu erzielen, soll deren Wärmeleitfähigkeit möglichst hoch sein. Dies erzielt man, abgesehen von dem oben bereits Gesagten, noch durch ein starkes Zusammendrücken der Beschickung, wodurch die isolierenden Luftzwischenräume verringert werden; außerdem steigt sie mit der Menge an Reduktionskohle, weshalb auch aus diesem Grunde ein Überschuß an solcher zweckmäßig ist.

Das Reduktionsgefäß darf weder für Zinkdämpfe durchlässig sein, noch den Eintritt von Luft und Feuerungsgasen von außen gestatten, es muß daher vollkommen dicht sein; über die sonst zu stellenden Anforderungen vgl. später S. 338/9.

Die Reduktionskohle soll hohe Wärmeleitfähigkeit, großes Reduktionsvermögen und geringen Aschengehalt besitzen, außerdem darf sie nur wenig Schwefel und flüchtige Bestandteile enthalten. Ein hoher Gehalt an Asche erhöht die Menge der Destillationsrückstände unnötig, setzt den C-Gehalt herab; von Wichtigkeit ist die Aschenzusammensetzung, die z. B. zur Vermeidung der Bildung leicht schmelziger Schlacken einen möglichst hohen Al_2O_3-Gehalt besitzen soll (bei einem solchen nimmt man unter Umständen sogar einen hohen Aschengehalt in Kauf, nämlich dann, wenn dadurch der Schmelzpunkt auch der Beschickung heraufgesetzt wird). Die Kohle soll ferner gasarm sein, um eine Verdünnung der Retortengase und eine zu stürmische Gasentwicklung („Treiben"), die mit mechanischen Verlusten verbunden ist, zu Beginn der Arbeit zu vermeiden. Am besten eignet sich Mager- oder Anthrazitkohle, doch verwendet man gern auch die billige Kokslösche von den Kokereien, welche, ebenso wie die in Oberschlesien beliebten noch billigeren Zinder von den Generatoren der Muffelöfen, ein starkes Aufsaugevermögen für Schmelzflüsse besitzt; dafür ist allerdings der Aschegehalt, vor allem der Zinder, oft reichlich hoch. Auch die aus den Destillationsrückständen ausgewaschene, bis zu 4% Zn und unter Umständen noch etwas Ag enthaltende „Waschkohle" wird verwendet; doch ist sie wegen ihres graphitartigen Charakters (auf die hohe Erhitzung zurückzuführen) und ihres hohen Aschegahltes weniger geeignet und wird daher meist nur in Mischung mit anderen Kohlesorten gebraucht. Ganz ungünstig ist Staubkohle wegen ihres meist hohen Gasgehaltes, ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit und weil sie auch nicht in der Lage ist, die Beschickung porös zu machen. Solches Material eignet sich dagegen besser zum Brikettieren.

Nach Roitzheim ist eine Beschickung mit Staubkohle auch deshalb schädlich, weil sie beim Schrumpfen des Erzes beweglicher ist und daher leichter zusammenrieselt, zumal die feine Verteilung der Kohleteilchen das Verkleben der Erzteilchen in der Hitze verhindert.

In Oberschlesien ist es üblich, Kokszinder — auch Kokslösche genannt — in der Korngröße 0 bis 7 mm (in der Hauptsache 5 bis 7 mm) zu verwenden. Die Magerkohle, die in Westdeutschland zur Anwendung kommt, hat dieselbe Korngröße.

Die Menge der Reduktionskohle, die theoretisch auf 81 g ZnO 12 g C beträgt, d. i. 18,4% des Zn bzw. 7 bis 10% des Erzes, wird, wie wir bereits hörten, grundsätzlich beim Muffelprozeß auf mindestens 35% des Erzes erhöht. Dies hängt, abgesehen von den schon oben eingehend erörterten Gründen, auch noch damit zusammen, daß ja nicht nur ZnO, sondern noch alle möglichen anderen meist leichter reduzierbaren Bestandteile der Beschickung reduziert werden müssen; ihre Menge richtet sich außerdem noch nach der Reduzierbarkeit des Erzes und dessen Zn-Gehalt. Als Regel gilt, daß in den Rückständen noch 20 bis 25% C enthalten sein sollen.

Als Kondensator für die Zinkdämpfe ist eine Einrichtung zu verwenden, welche eine gute Temperaturkontrolle und -reglung gestattet; sie soll eine gewisse Mindestlänge besitzen, die ein nicht zu starkes Temperaturgefälle von der Eintrittstemperatur (ca. 1050°) bis nahe zum Schmelzpunkt des Zn, also bis ca. 450°, ermöglicht. Ihr Querschnitt ist so groß zu wählen, daß die Dämpfe Zeit haben, ihren Inhalt an Kondensat fallen zu lassen (Höchstgeschwindigkeit: 8,5 cm/Sek.; als Kondensationsgeschwindigkeit rechnet man beim Muffelverfahren ca. 0,4 g Zn je qcm Vorlagenoberfläche und Std.); er soll aber auch so klein sein, daß er an allen Punkten stets dieselbe Temperatur zeigt und den Dämpfen eine möglichst große Oberfläche bietet; zweckmäßig ist er der jeweiligen Gasmenge angepaßt, nimmt also von der Eintritts- zur Austrittsstelle ab. Leider ist es außerordentlich schwer, alle diese Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, zu denen natürlich auch noch die eines vollständigen Luftabschlusses (außer an der Gasaustrittsstelle) tritt, und die heute als Kondensatoren meist verwendeten „Vorlagen" sind noch weit hiervon entfernt.

Neuerdings wird darauf aufmerksam gemacht, daß auch das Material der Kondensatoren zweifellos eine Rolle spielt, indem das darin enthaltene Fe oder FeO als Katalysator beschleunigend auf den Zerfall von CO in CO_2 und C einwirkt.

I. DAS MUFFELVERFAHREN.

Es besteht, kurz gesagt, in der Verwendung langer, meist am einen Ende geschlossener feuerfester Reduktionsgefäße von rundem oder elliptischem Querschnitt und verhältnismäßig geringem Fassungsvermögen, welche in größerer Zahl reihenweise angeordnet in einem Ofen so eingebaut sind, daß sie möglichst gleichmäßig erhitzt werden können. Normalerweise liegen sie horizontal, doch fehlt es nicht an Versuchen, sie vertikal zu stellen (s. weiter unten Abschnitt „stehende Muffel").

Zum Auffangen und Kondensieren der Zinkdämpfe dienen direkt angeschlossene Vorlagen; auf diese folgen meist noch Verlängerungen aus Blech („Allongen"), in welchen sich die in den Vorlagen nicht mehr zur Kondensation kommenden Zinkmengen infolge der raschen Abkühlung unter den

Schmelzpunkt des Zn als Staub (Poussiere) niederschlagen, während das Kohlenoxydgas schließlich entweicht bzw. verbrennt.

Die großen Nachteile des gewöhnlichen Muffelverfahrens bestehen darin, daß es diskontinuierlich ist, daß es mit den nur indirekt heizbaren und teuren Muffeln arbeitet, also hohe Ausgaben für Brennstoff und Material bedingt, außerdem viel Handarbeit erfordert und daß die Kondensation der Zn-Dämpfe ungenügend ist; d. h. es vereinigt ungefähr alle nur denkbaren Nachteile. Daß es trotz der, besonders in Deutschland, tatsächlich erzielten großen Verbesserungen auch heute noch zu den primitivsten metallhüttenmännischen Verfahren gehört, beweist, daß die genannten Fehler in der Hauptsache Geburtsfehler sind, die sich bei diesem Verfahren überhaupt nicht vermeiden lassen. Daß es trotz dieser Nachteile auch heute noch allgemein angewendet wird, beweist, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, vollwertigen Ersatz dafür zu finden.

Die Vorgänge in der Muffel und das Verhalten der Beschickungsbestandteile.

Nach dem Beschicken der Muffel mit dem Gemisch von Erz und Reduktionskohle findet zunächst ein rascher Temperaturanstieg des Muffelinhaltes auf nahe an 1000° statt; in dieser Periode verdampft Wasser, erfolgt Dissoziation der Karbonate, d. h. es werden zunächst schädliche Gase und Dämpfe entwickelt, und es ist wichtig, daß diese bereits entwichen sind, wenn die nun anschließende Reduktion beginnt; je besser die Leitfähigkeit der Beschickung ist, d. h. je rascher diese durch die ganze Masse hindurch auf gleichmäßig hohe Temperatur kommt, um so eher ist anzunehmen, daß diese Forderung erfüllt wird. Um jedoch eine vorzeitige Zinkdampfentwicklung in Berührung mit der Muffelwandung zu verhindern, ist es zweckmäßig, den Ofen zu Beginn noch nicht auf Höchsttemperatur zu bringen. Erst wenn Wasserdampf und Kohlensäure ausgetrieben sind und reines Kohlenoxydgas zu entweichen beginnt, soll die Temperatur weiter auf den Höchstwert gesteigert werden.

Es erfolgt nun die Reduktion von ZnO und Zinkdämpfe, kenntlich an der charakteristischen grünen Flammenfärbung, beginnen, sich lebhaft zu entwickeln; sie sammeln sich unter dem Muffelbogen und entweichen zusammen mit CO in die Vorlage. Die Reaktion ist in den ersten Stunden am lebhaftesten und es wird in dieser Zeit mehr als zwei Drittel des gesamten Zinkinhaltes gewonnen. Mit sinkendem Zinkgehalt der Beschickung sinkt auch die Reduktionsgeschwindigkeit trotz steigender Temperatur, die einen Ausgleich nicht zu schaffen vermag. Der Prozeß wird also gegen sein Ende hin immer teurer und schließlich so kostspielig, daß es zweckmäßiger ist, abzubrechen und die letzten Prozente an Zn in dem Rückstand von der Beschickung (den „Muffelrückständen“ oder „Räumaschen“) verloren zu geben oder auf andere Weise zu gewinnen.

In welchem Moment am zweckmäßigsten abzubrechen ist, um den Rest evtl. auf andere Weise zu gewinnen, sollte genauer geprüft werden; über einen in dieser Richtung gemachten Vorschlag s. weiter unten S. 395 („Duplex-Verfahren“ von Hale).

Es ist anzunehmen, daß zunächst dasjenige Zinkoxyd reduziert wird, welches in der am leichtesten reduzierbaren Form vorhanden ist, also als amorphes technisches Oxyd, als Hydrargyllit und Galmei, anschließend das der Röstblende und schließlich das an SiO_2 und Fe_2O_3 gebundene, so daß also ein verbleibender Rest (außer als ZnS) als Silikat und Ferrit vorliegt. Wie groß dieser Rest ist, hängt teils von dem ursprünglichen Gehalt an solchen Verbindungen bzw. von deren Bildungsmöglichkeit während der Reduktion, teils von der Temperatur und Zeit ab; jedenfalls ist es so leicht verständlich, daß das Zinkausbringen aus edlem Galmei durchweg höher ist als das aus Blende oder gar aus Kieselzinkerz, sonst gleiche Verhältnisse vorausgesetzt.

Ist in der Beschickung noch Schwefelzink vorhanden (und der Sulfid-S der Röstblende ist ja zum größten Teil an Zn gebunden), so verbleibt dieses wohl in der Hauptsache unverändert in den Rückständen und ist daher meistens verloren; ein geringer Teil davon verdampft als solches, das sich dann im Zinkstaub und in anderen Abfallprodukten wieder findet. Der Rest wird wahrscheinlich durch aus der Beschickung reduziertes FeO und met. Fe zerlegt unter Bildung des äußerst schädlichen FeS[1]); auch eine Zerlegung durch C (in Zn und CS_2) sowie durch CaO ist anzunehmen, soweit solches überhaupt in der Beschickung vorhanden ist (vielleicht ist hierauf mit die günstige Wirkung eines Zusatzes von Galmei zur Röstblende zurückzuführen, da jener im Gegensatz zu dieser den Kalk noch unverändert bzw. als CaO, jedenfalls nicht als Sulfat oder Sulfid, enthält). Diese Reaktionen verlaufen aber zweifellos, da es sich um solche zwischen festen Körpern handelt, stets unvollständig.

Zinksulfat sollte bei richtiger Röstung fehlen; es wird teils unter Wärmeverbrauch dissoziiert, teils zu ZnS reduziert und ist daher schädlich.

Zinkchlorid verdampft teils als solches, teils gibt es Cl_2 bzw. HCl ab unter starker Belästigung der Arbeiter und der Umgebung des Werkes. Ein Teil schlägt sich in der Vorlage und Allonge nieder. Der durch $ZnCl_2$ verunreinigte Zinkstaub wird infolge der Eigenschaft des Salzes, Wasser begierig anzuziehen, an der Luft feucht und unbrauchbar, bewirkt Oxydation des Zn, das zu brennen beginnt. Solcher Staub muß stets repetiert werden.

Eisen ist in der Beschickung, soweit diese einen Röst- oder Brennprozeß durchgemacht hat, als Fe_2O_3 oder Ferrit[2]) vorhanden; Fe_2O_3 wird durch CO leicht und schon bei niedrigen Temperaturen unter Verbrauch von Reduktionsmittel und Verdünnung der Muffelgase reduziert; entsteht dabei FeO, so kann dieses mit freier SiO_2 oder (ebenso wie Fe) durch Einwirkung auf Silikate schwächerer Basen (z. B. des ZnO) leicht schmelzende Schlacken bilden, die, hauptsächlich wohl infolge ihres hohen Lösungsvermögens für Al_2O_3 und Aluminate, stark korrodierend auf die Muffelwandung wirken. Auch Zinkferrite sind, wenn auch etwas schwieriger als freies Fe_2O_3, reduzierbar; erschwert wird ihre Reduktion wohl in erster Linie durch ihre überhaupt ungünstig wirkende Neigung zum Sintern und zur Klumpenbildung. Mit den meisten Schwermetallsulfiden setzen sich außerdem FeO und Fe um unter

[1]) Eine direkte Einwirkung von Fe_2O_3 ist unwahrscheinlich, da dieses wegen seiner leichten Reduzierbarkeit vorher reduziert wird.

[2]) Fe_3O_4, $2\,ZnO.\ Fe_2O_3$, $ZnO.\ Fe_2O_3$.

Bildung von FeS, das zusammen mit anderen Sulfiden als leichtschmelziger Stein teils durch Einhüllung von Beschickungsbestandteilen, die so der Reduktion entzogen werden, teils durch sehr starke Korrosionswirkung auf die Muffelmasse sehr viel Schaden anrichten kann. Diese Wirkung ist z. T. so zu erklären, daß das Sulfid durch die Poren des Muffelscherbens dringt, an dessen Außenseite oxydiert wird und nun als FeO die chemische Zerstörung herbeiführt. Fe_2O_3 in der Muffelmasse reagiert außerdem mit FeS nach:

$$3\,Fe_2O_3 + FeS = 7\,FeO + SO_2.$$

Blei ist, wie wir oben gesehen haben, hauptsächlich als Sulfat vorhanden, das teils zu PbS reduziert, teils durch stärkere Basen (CaO) oder Säuren (SiO_2) zerlegt wird. PbS ist selbst sehr leichtschmelzig und daher in größeren Mengen schädlich. PbO, sei es durch Umsetzung von PbS mit FeO, sei es durch Zerlegung des Sulfates entstanden, wird fast quantitativ reduziert und als Metall zum Teil verdampft und findet sich dann im Rohzink, zum Teil bleibt es unverändert in den Räumaschen zurück. Die Menge des verdampften Pb ist von der Ofentemperatur abhängig und im allgemeinen konstant, so daß der Pb-Gehalt des Rohzinks auch bei Verarbeitung sehr bleireicher Erze eine bestimmte obere Grenze nicht übersteigt (normal beim Muffelprozeß 1,5 bis 2,5%). Soweit Reduktion nicht erfolgt, ist PbO wegen seiner stark korrodierenden Wirkung auf die Muffelmasse, die noch durch den niedrigen Schmelzpunkt erhöht wird, sowie wegen der Dünnflüssigkeit der gebildeten Silikate sehr unangenehm. Die bei den verschiedenen Umsetzungen freiwerdenden Gase verdünnen außerdem die Zinkdämpfe.

Kupfer bleibt so gut wie vollständig als Sulfid oder Metall in den Räumaschen zurück.

Vom Silber bleibt die Hauptmenge in den Räumaschen; auch bei Verarbeitung sehr Ag-reicher Erze steigt der Ag-Gehalt des Rohzinks kaum über 10 g/t. (Nur bei der hohen Temperatur des el. Ofens erfolgt stärkere Verflüchtigung.)

Über die Rolle des Kalkes, der ja die häufigste Gangart (als Dolomit) ist, wurde schon sehr viel geschrieben, zumal festgestellt ist, daß die Verarbeitung kalkreicher, z. B. oberschlesischer, Blenden zinkreichere Rückstände ergibt.

In der Röstblende liegt Calcium in der Hauptsache als $CaSO_4$ (oder nach dem Lagern als Gips) vor; dieses wird, soweit es nicht dissoziiert oder durch stärkere Säuren (SiO_2, Fe_2O_3) zerlegt wird (wobei schädliches, da die Muffelgase verdünnendes SO_2 entsteht) in der Muffel zum größten Teil zu CaS reduziert; die dafür aufzuwendende Wärmemenge übertrifft noch die zur Reduktion der gleichen Gewichtsmenge ZnO erforderliche (735 Cal. je kg $CaSO_4$ gegenüber 696 Cal.); bei nennenswerten Kalkmengen kann dies daher einen recht erheblichen Mehraufwand an Brennstoff bedeuten. Die nach der Gleichung

$$CaSO_4 + 4\,C = CaS + 4\,CO$$

erzeugte CO-Menge bedingt außerdem eine unangenehme Verdünnung der Muffelgase.

CaS besitzt zweifellos, wenn in großer Menge vorhanden, trotzdem die Affinität des Ca zu S die aller Schwermetalle übertrifft, die Fähigkeit, solche in geringem

Maße zu schwefeln; wegen der hohen Reaktionsfähigkeit des Ca ist allerdings anzunehmen, daß dieses dabei als solches nicht auftritt; d. h. eine Schwefelübertragung wird nur unter gleichzeitiger Bildung von CaO erfolgen, etwa nach der allgemeinen Gleichung

$$CaS + MeO \rightleftharpoons MeS + CaO.$$

Da die so erzeugten Metallsulfide einen flüssigen Stein bilden, der sich leicht von dem unschmelzbaren CaO separiert, so findet Gleichgewichtsstörung im Sinne einer Verschiebung nach rechts statt; aus demselben Grunde ist eine Rückbildung von CaS bei Temperatursteigerung unwahrscheinlich.

CaS ist durch die Erhöhung der Menge an leichtschmelzigem Stein schädlich, der durch Einhüllen der Beschickung deren Reduktion herabsetzt, während die Menge des geschwefelten ZnO wohl so gering bleibt, daß sie kaum eine Rolle spielt. Ein Teil des CaS scheint mit unverändertem $CaSO_4$ nach der Gleichung

$$CaS + 3\,CaSO_4 = 4\,CaO + 4\,SO_2$$

zu reagieren; hierbei entsteht zwar das für die Zersetzung von Schwermetallsulfiden, -silikaten und -ferriten sowie wegen Erhöhung des Schmelzpunktes der Beschickung günstige CaO, daneben aber auch SO_2, welches die Gase verdünnt.

Das im gebrannten Galmei vorliegende CaO, welches sich auch bei Verarbeitung ungebrannten Galmeis in der Muffel bildet, ist, soweit es nicht durch Sulfide in CaS verwandelt wird, zweifellos in dem eben erwähnten Sinne günstig.

Magnesit verhält sich ähnlich wie Kalk, zumal in isomorpher Mischung mit diesem als Dolomit; indessen findet eine Reduktion von $MgSO_4$ zu MgS offenbar nicht statt, sondern sie erfolgt nach der Gleichung

$$MgSO_4 + CO = MgO + SO_2 + CO_2;$$

dies bedeutet eine Verdoppelung der CO-Menge, da 1 Vol. CO_2 bei der Reduktion 2 Vol. CO ergibt. Daneben findet wohl auch Dissoziation (1150°) statt. Das so erzeugte MgO ist vor allem deshalb günstig, weil es den Schmelzpunkt der Beschickung stark heraufsetzt.

Baryt, im Roherz schon als solcher vorhanden und bei der Röstung unverändert bleibend, wird zu BaS reduziert, das ebenso wie CaS zu Steinbildung Veranlassung gibt und daher in größerer Menge (über 9%) durch Einhüllen von Beschickungsbestandteilen schadet. Auch findet Zerlegung durch SiO_2 unter Bildung von Silikaten statt.

Kieselsäure hat das Bestreben, Silikate zu bilden, die zum Teil bei den hier erreichten Temperaturen (bis 1400°) schmelzbar sind; dies gilt von denen des PbO, FeO, BaO und CaO (zum Teil); es ist daher unter Umständen notwendig, den Gehalt der Beschickung an solchen Basen, wie CaO und MgO, soweit zu erhöhen, daß unschmelzbare Silizierungsstufen (meist Subsilikate) entstehen; noch wirksamer ist ein Zusatz von Tonerde oder Aluminaten und es kann nur als günstig bezeichnet werden, wenn die Asche des Reduktionsmittels Al_2O_3-reich ist. — Bereits oben erwähnt ist die Fähigkeit freier SiO_2, Sulfate zu zerlegen.

Tonerde gelangt unverändert in die Muffel und wirkt hier im allgemeinen günstig, da es den Schmelzpunkt der hier entstehenden Schmelzflüsse erhöht und vor allem deren Lösungsvermögen für die ja ebenfalls zum großen Teil aus

Al_2O_3 bestehende Muffelmasse herabsetzt. Mit ZnO bildet es wohl auch einen Zinkspinell, $ZnO \cdot Al_2O_3$, der jedoch wahrscheinlich wieder reduziert wird.

Schwefel ist in der Beschickung teils als Sulfidschwefel, und zwar in erster Linie als (Cu_2S und) ZnS, daneben als CaS und in noch geringerem Maße in Gestalt von anderen Sulfiden, wie FeS, vorhanden, teils liegt er, und zwar häufig in überwiegender Menge, als Sulfatschwefel an CaO, BaO, PbO gebunden vor; ein Teil kann auch durch die Reduktionskohle in die Muffel gelangen. Wie wir gesehen haben, erfolgt eine Entschwefelung von ZnS nur in untergeordnetem Maße, so daß man mit Recht den Sulfidschwefel für einen Teil des in den Räumaschen verbleibenden und damit verlorengehenden Zinks haftbar macht. Andererseits erfolgt eine Schwefelung von Zn durch ursprünglich als Sulfat vorhandenen Schwefel wohl kaum; dieser verursacht daher mehr indirekte Verluste durch Bildung von Stein, der Beschickungsbestandteile einhüllt und so der Reduktion entzieht und der außerdem die Muffeln zerstört, sowie durch Verdünnung der Muffelgase. Infolge Einwirkung von Schwermetalloxyden auf -sulfide sowie durch Reduktion von Sulfaten bzw. SO_3 durch CO entstandenes SO_2 kann bei schlecht gerösteten Blenden zu einer nicht unbedeutenden Schwefelung von Zinkdampf führen; das ZnS scheidet sich dann in Form von Fäden („Schwefelvorhang") im hinteren Teil der Vorlage aus.

Die Muffeln (engl. retorts) und ihre Herstellung[1]).

Wenn man bedenkt, daß das Fassungsvermögen einer Muffel 50 kg Gesamtbeschickung selten überschreitet (was einem Zn-Inhalt von ca. 20 kg entspricht) und daß ihre Haltbarkeit selten über 30 Chargen beträgt, daß also auf 1 t Hüttenrohzink mit 98% Zn bei einem Ausbringen von 90% im günstigsten Fall ca. 1,8 Muffeln kommen, so erhält man eine Vorstellung von der Wichtigkeit, welche die Haltbarkeit und Herstellungskosten der Muffeln für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes besitzen, daß eine Erhöhung ihrer durchschnittlichen Lebensdauer auch nur um 1 bis 2 Tage schon einen erheblichen Einfluß auf die Gesamtkosten ausüben kann. Man erkennt aber auch zugleich, daß es nicht angängig ist, die Muffeln von auswärts zu beziehen, sondern daß der Zinkhüttenmann sie sich im eigenen Betriebe erzeugen muß. Da er außerdem bei dem großen Bedarf seines Werkes an Ofenbaumaterial auch dieses zweckmäßig selbst herstellt, so ergibt sich die Forderung, daß der technische Leiter einer Zinkhütte nicht nur ein tüchtiger Metallurge, sondern in wesentlich höherem Maße als bei anderen Hütten auch ein guter Kenner der Eigenschaften und Herstellungsmethoden feuerfester Produkte sein muß, weil seiner Leitung außer der eigentlichen Hütte noch eine Muffelfabrik („Mufflerie", engl. pottery) und eine Schamottefabrik unterstellt sind.

Die Anforderungen, welche an eine gute Muffel gestellt werden müssen, sind, abgesehen von der geringer Gestehungskosten, folgende:

---

[1]) Die Betrachtungen dieses Abschnittes folgen im wesentlichen den Ausführungen von A. Oppermann (Direktor der Guidottohütte in Chropaczow) in „Erfahrungen bei der Herstellung von Zinkmuffeln", Z. d. Oberschles. Berg- u. Hüttenmänn. Vereins, Nov. 1926.

1. Hohe Feuerfestigkeit entsprechend einer Ofentemperatur von 1400 bis 1500°, die zur Erzielung einer Temperatur im Innern der Muffeln von 1250 bis 1400° erreicht werden muß; doch sollen sie auch noch Temperaturen bis zu 1700° aushalten können, ohne zu erweichen.

2. Genügende mechanische Festigkeit auch bei den höchsten in Betracht kommenden Temperaturen; und zwar müssen sie gegen Schlag und Stoß durch Gezähe und beim Transport widerstandsfähig sein und dürfen sich bei horizontaler frei tragender Lagerung unter dem Gewicht der Beschickung nicht durchbiegen.

3. Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen, wie sie sich aus dem diskontinuierlichen Betrieb ergeben.

4. Gute Wärmeleitfähigkeit, um einen raschen Übergang der zugeführten Wärmemenge auf die Beschickung zu ermöglichen.

5. Geringe Gasdurchlässigkeit, so daß weder durch Poren noch gar durch Sprünge Gase und Dämpfe in den Ofenraum austreten noch Heizgase aus diesem in das Muffelinnere gelangen können.

6. Widerstandsfähigkeit gegen die lösende und chemische Wirkung der Beschickung bzw. der sich aus dieser bildenden Schmelzflüsse.

Wie man sieht, sind die Anforderungen ganz außerordentlich hoch, und es wird wohl kaum je gelingen ein Material zu finden, das allen gleichmäßig gerecht wird. Die bis jetzt gefundene Lösung bedeutet jedenfalls ein Kompromiß und kann keineswegs als ideal bezeichnet werden. Sie begreift die Verwendung von feuerfestem Ton als Masse für die Herstellung der Muffeln, der sich immer noch am besten bewährt hat.

Da die rohen Tone, allein verwendet, ein zu starkes Schwindungsvermögen besitzen, das zum Auftreten von Sprüngen führen würde, so ist es erforderlich, ihnen ein Magerungsmittel beizumischen, welches quasi das Gerüst liefert, dessen Zwischenräume dann vom Ton ausgefüllt werden; man unterscheidet daher zwischen den plastischen „Bindetonen“ (engl. clay) und dem Magerungsmittel (engl. grog), als welches prinzipiell Schamotte, d. i. gebrannter Ton, genommen wird; auch aschearmer Koks kann daneben (jedoch nie allein) als solches dienen. Er verleiht den Muffeln Standfestigkeit und kommt daher in erster Linie als Zusatz (bis zu 10%) dort in Betracht, wo die Muffeln vollständig frei tragend im Ofen liegen; die sonstigen Vorteile seiner Verwendung, wie Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen und Verminderung der Gasdurchlässigkeit (außerdem wird behauptet, daß durch den Kokszusatz die Aufnahmefähigkeit des Muffelscherbens für Zn von 5 bis 6% auf 2% herabgesetzt wird), stehen jedenfalls nicht im richtigen Verhältnis zu den, vor allem durch den starken Verschleiß der Mühlen verursachten, hohen Mahlkosten. Ein anderer, immer wieder auftauchender und empfohlener Zusatz ist Carborundum; gewiß wird dadurch die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls erhöht und vor allem die Haltbarkeit; doch lange nicht in dem Maße, in welchem der Preis einer mit Hilfe dieses kostspieligen Materials hergestellten Muffel steigt.

Die Tone. Eine allgemeingültige Regel für die Zusammensetzung eines guten, brauchbaren Tones kann nicht gegeben werden, da auch dessen physi-

kalische Beschaffenheit eine große Rolle spielt; vielmehr ist es unumgänglich notwendig, sich durch Versuche von der Brauchbarkeit eines Tones zu überzeugen. Natürlich wird man nach Möglichkeit versuchen, solche Tone zu verwenden, die in der Nähe der Hütte gefunden werden, um an Fracht zu sparen; doch ist es falsch und kurzsichtig, einen minderwertigen Ton zu verwenden, um an Anschaffungskosten zu sparen. Vielmehr soll oberste Regel sein, daß das beste Material gerade gut genug ist.

Ein guter Ton soll einen möglichst geringen Gehalt (höchstens 1,5% insgesamt) an Basen, wie CaO und vor allem Alkalien, haben (die sog. „basischen" Tone sind Al_2O_3-reich); der Fe-Gehalt soll, als Fe_2O_3 gerechnet, 2% nicht übersteigen, Schwefel darf nur in Spuren vorhanden sein. Schädlich sind ferner Kieselsteine sowie bei Bindetonen organische Bestandteile, wie sie für die oberen Schichten der Tonlager, die „Obertone", charakteristisch sind. Um die erforderliche Feuerfestigkeit (mindestens Segerkegel 33 bis 34) zu gewährleisten, soll der Al_2O_3-Gehalt möglichst hoch (Bindetone nicht unter 38%, Schamotte nicht unter 47%) sein.

Von größter Bedeutung für die Herstellung von Muffeln gleichmäßig guter Qualität ist eine vollkommene Gleichmäßigkeit in der chemischen Zusammensetzung und in der physikalischen Beschaffenheit; für beide gibt die Farbe ein gewisses Kriterium und man achte daher bei Anlieferung darauf, daß nicht Stücke von abweichender Farbe mitgeliefert werden. Gute Plastizität erkennt man daran, daß eine frische Schnittfläche an der Zunge fest haftet. Manche guten Tonsorten, so die mittelschlesischen Blautone (von Saarau, Rauske, Järischau) zeigen muscheligen Bruch. Je nach dem Schwindungsvermögen unterscheidet man fette und halbmagere Tone, welch letztere eines geringeren Zusatzes an Magerungsmittel bedürfen.

Bei Verarbeitung saurer Erze empfiehlt es sich, um einen Angriff der Muffelmasse zu vermeiden, diese etwas saurer zu wählen als für die Erze mit vorwiegend dolomitischer oder kalkreicher Gangart. Die sauren Massen haben außerdem den Vorteil, daß ihr Erweichungsintervall bedeutend geringer ist, d. h. Erweichungs- und Schmelzpunkt liegen näher beieinander als bei tonerdereichen Mischungen; die daraus hergestellten Muffeln neigen daher weniger zur Durchbiegung in der Hitze und können deshalb auf eine größere Strecke freitragend eingebaut werden. Dies hat zur Folge, daß sie auch bei der größten vorkommenden Länge nur zweier Stützpunkte im Ofen bedürfen, während man die „basischen" Muffeln entweder kürzer herstellen muß, was eine Verminderung des Fassungsvermögens zur Folge hat, oder man ist gezwungen, ihnen einen dritten Auflagepunkt zu geben, wodurch die Ofenkonstruktion unter Umständen grundlegend beeinflußt wird. Ein Nachteil der sauren Muffeln ist ihre Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen.

Als saure Zuschläge dienen Kaolin, gemahlener Quarzschiefer[1]) oder

[1]) Z. B. Crummendorfer Rohkaolin mit (nach Holtmann) 73,6% SiO_2, 19,6% Al_2O_3, 1,0% Basen, 10,0% Glühverlust; Crummendorfer Quarzschiefer mit (nach Schuchardt) 98 bis 99% SiO_2, — Al_2O_3, 1 bis 2% Basen, — Glühverlust.

auch wohl Quarzsand, beide mit möglichst hohem Gehalt an SiO_2. Quarzite sind wegen der hohen Mahlkosten weniger geeignet.

Die Menge der zuzusetzenden Schamotte richtet sich nach der Plastizität bzw. dem Schwindungsvermögen des Bindetones und beträgt normalerweise 60% der Mischung; doch kommen auch größere und geringere Zusätze vor. Mit Vorliebe verwendet man als Schamottematerial gebrannte Magertone; so z. B. in Oberschlesien die Schiefertone von Neurode, denen allerdings heute mehr und mehr die billigeren und reineren böhmischen (von Blosdorf, Lana, Rakonitz) Konkurrenz machen. Erste Bedingung ist scharfes Brennen, so daß sie vollkommen frei von organischen Substanzen (z. B. Holz, Kohleschiefer) sind; ferner muß das Produkt so hart sein, daß es beim Mahlen ein splitteriges, scharfes Korn und möglichst wenig feines Unterkorn liefert. Auch Scherben von lange gebrauchten, sauber geputzten, zerbrochenen Muffeln erfüllen diese Bedingung, können daher mit gutem Erfolg bis zu 50% des Schamotteanteiles der Mischung zugesetzt werden. Analysenbeispiele guter Tonsorten s. beifolgende Zusammenstellungen.

Da es keinen Ton gibt, welcher alle Eigenschaften, die zur Erzeugung einer nach jeder Richtung hin brauchbaren Muffel notwendig sind, in sich vereint, kommt man weder mit einer Sorte Bindeton noch mit einer Schamottesorte aus, sondern verwendet für jeden dieser beiden Hauptbestandteile mehrere Tonsorten verschiedener Beschaffenheit. Die Mischungsrezepte sind naturgemäß für jede Hütte verschieden.

So besitzt z. B. der mittelschlesische Blauton eine ausgezeichnete Bindekraft, aber keinen allzu hohen Tonerdegehalt und keine sehr hohe Feuerfestigkeit. Der Briesener Ton dagegen hat geringeres Bindevermögen, aber einen hohen Tonerdegehalt und besonders hohe Feuerfestigkeit; diese wertvollen Eigenschaften kommen auch dem Neuroder Schieferton zu; dessen Nachteil besteht darin, daß er beim Mahlen ein zu feines Korn gibt. Die böhmischen Schiefertone reichen wohl annähernd an seine Feuerfestigkeit heran, bleiben aber zum Teil (z. B. Lanaer) mit ihrem Tonerdegehalt dahinter zurück; sie bieten den Vorteil, daß sie beim Mahlen ein nicht zu feines, splitteriges Korn geben. Andere tschechische Sorten (z. B. der Blosdorfer) sind dem Neuroder Schieferton in jeder Beziehung ähnlich.

In Westdeutschland, Belgien, Frankreich und den Vereinigten Staaten verwendete Tonsorten (nach Schuchardt, Holtmann und Hofman).

Bindetone von	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Basen %	Glühverl. %	Segerkegel Nr.
Andenne	54—58	26—29,5	2—4	9—20	33
Blauer Saarton	49	36,7	2,1	11,8	?
St. Louis, Mo.	59,7	23,3	5,6	12,9	32—33
Cheltenham, Mo.	50,8	31,5	3,8	13,8	?
Sayreville, N. J.	44,2	38,7	2,4	14,5	35
South Amboy, N. J.	43,4	39,2	3,1	14,9	?
Halbmagere Tone von:					
Andenne („damassées")	70—75	16—20	3,5—4	6—10	30—32
Andoy	63	24	2	11	?
Schamotte aus Ton von:					
Andenne	77—80	19—20,5	0,5—3	—	32—34
St. Louis, Mo.	56	39	4,5	—	?

In Oberschlesien verwendete Tonsorten
(nach Mitteilung von A. Oppermann).

	Bindetone.						Schamotte.					
										Neuroder Schieferton		
	Wildsteiner[1]) Blauton I	Saarauer Bindeton	Järischauer[2]) Blauton	Rausker[3]) Blauton	Briesner[4]) Ton F.I. c.	Briesner[4]) Ton Graf Henckel	Blosdorfer[5]) (Schönhengst)	Lanaer[6])	Rakonitzer[7])	Grob-, Grobnuß-, Nuß-, Erbs-	Extra-Stückton, Handauslese	Schieferton I (Baptistagrube)
SiO_2 % . . .	47,90	51,22	51,70	52,52	43,56	42,60	48,20	56,72	52,50	48	49	48,5
Al_2O_3 % . . .	36,36	35,01	32,85	32,44	39,58	39,01	46,14	41,16	45,22	47,5	48	47,5
Fe_2O_3 % . . .	2,71	1,82	2,35	1,95	0,93	1,79	3,06	1,07	0,81	2.5	1,5	2,5
CaO % . . .	0,22	0,19	0,40	0,20	n. b.	0,12	0,68	0,33	} 0,54	} 1	} 1	} 0,5
MgO % . . .	0,12	0,02	0,28	Sp.	n. b.	0,08	0,20	0,17				
K_2O+Na_2O %	0,43	0,17	0,37	0,15	n. b.	0,21	0,40	0,35	0,50			
Glühverlust %	11,70	11,63	12,80	12,79	15,42	16,30	1,24	0,70	0,78	1	0,5	1,0
Segerkegel Nr.	34	34	32—	33—34	35	35+	36	34+	34	35	35—36	35

[1]) Wildstein sö. Pilsen. [2]) Järischau b. Striegau. [3]) Rauske b. Striegau.
[4]) Briesen b. Gr.-Opatowitz (Mähren). [5]) Blosdorf b. Mähr. Trübau (Brennofen in Schönhengst).
[6]) Lana a. d. Strecke Eger-Prag. [7]) Rakonitz westl. Prag.

Beispiele von Muffelmischungen:

Oberschlesien	I.[1])	II.[1])	III.[2])
Saarauer Blauton	35	29	25
Briesener Ton	13	22	10
Neuroder Schieferton (gebr.)	43	12	23
Lanaer Schieferton (gebr.)	—	12	—
Muffelscherben	—	25	—
Rohkaolin	—	—	15
Quarzschiefer	—	—	15
Koks	9	—	12

Rheinland[2]):	I.	II.	III.	IV.
Deutscher Bindeton[3])	—	—	25	10
Belgischer Bindeton	30	40	—	15
Belgischer Magerton	30	10	25	25
Deutscher Magerton (gebr.)	—	—	—	15
Belgischer Magerton (gebr.)	30	40	35	20
Koks	10	10	15	15

Ver. Staaten[4]):	I.	II.	III.
Bindeton	46	40	36
Schamotte	48	50	54
Koks	6	10	10

Verhältniszahlen in Raumteilen.

Analysen von Muffelmassen.

(Nach Oppermann.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Basisch:				Sauer:	
Segerkegel	31—32	32	32	31—32	32	32
Al_2O_3 %	37,18	37,37	37,78	35,50	25,42	27,03
SiO_2 %	51,97	51,58	51,28	47,33	57,94	55,37
Fe_2O_3 %	2,30	2,20	3,40	1,02	1,49	0,99
CaO %	0,55	0,55	0,45	0,57	0,75	0,63
MgO %	0,22	0,40	0,22	0,38	0,51	0,29
Alkalien %	0,57	0,73	0,70	1,35	1,40	1,30
TiO_2	0,10	0,20	0,10	—	—	—
Glühverlust	6,96	6,86	6,42	12,60[5])	12,49[5])	13,85[5])

Die Herstellung der Muffelmasse (engl. batch) erfolgt in der Weise, daß die einzelnen Bestandteile gemahlen und dann gemischt werden. Der Ton ist zu diesem Zwecke vorher vorsichtig und bei niedriger Temperatur künstlich oder an der Luft zu trocknen, da er sonst seine Bindefähigkeit einbüßt. Die Zerkleinerung von Bindeton und Schamotte erfolgt entgegen dem allgemeinen Brauch besser getrennt und auf verschiedene Korngrößen, da die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen nur dann brauchbare Werte

[1]) Nach Oppermann a. a. O. [2]) Nach Holtmann a. a. O. [3]) Deutsche Tone aus dem Westerwald (Sierhahn, Wierges), aus der Eifel (Satzfey) und vom Odenwald (Klingenberg). [4]) Nach Hofman a. a. O. [5]) Mit Kokszusatz.

erreicht, wenn die Masse den Schamotteanteil in groben Körnern enthält; die getrockneten Bindetone dagegen müssen staubfein gemahlen werden, um bei Behandlung mit Wasser schnell ihre frühere Plastizität wieder zu erlangen und vor allem, um die Teilchen des Magerungsmittels möglichst gleichmäßig zu überziehen und deren Zwischenräume zu durchdringen, d. h. um als Bindemittel zu wirken. Für Schamotte hat sich Absieben durch ein Sieb mit 5 mm Maschenweite gut bewährt, für Bindetone 2 mm, für Koks unter 1 mm. Zum Mahlen verwendet man Kollergänge, Kugel- oder Schleudermühlen, für den die Mahlanlagen besonders stark beanspruchenden Koks Ring- bzw. Walzenmühlen (Mehler, Aachen; Rhein. Maschinenfabrik, Neuß a. Rh. — s. Fig. 92, S. 269), evtl. mit Windsichtung, s. Fig. 105.

Das Mischen der gleichartigen Bestandteile findet in den Zerkleinerungsapparaten selbst statt. Wo, wie dies meist noch geschieht, die verschiedenartigen Bestandteile gemeinsam vermahlen werden, ist ein besonderes Mischen ebenfalls nicht nötig. Andernfalls verwendet man Mischmaschinen (z.B. Rapsmischer) oder Mischschnecken, in manchen älteren Betrieben mit billigen Hilfskräften erfolgt es auch von Hand. Das möglichst innige und gleichmäßige Gemisch wird durch reichliches Anfeuchten mit Wasser (10 bis 15%) in eine plastische Masse umgewandelt; und zwar verwendet man zur Erzielung einer vollkommen gleichmäßigen Durchfeuchtung Knetfässer [engl. pug mill[1])], welche das Gut am zweckmäßigsten mehrere Male passiert und die zylindrische Ballen von ca. 25 cm Dm., 30 cm Länge liefern.

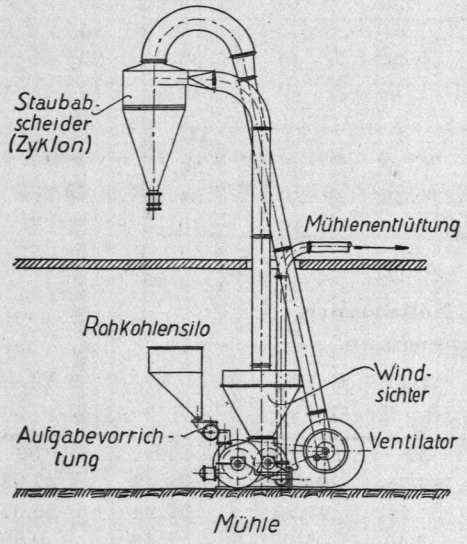


Fig. 105. Walzenmühle mit Windsichtung. (Erb. C. Mehler, Maschinenbauanstalt, Aachen.)

Eine zweifellose Verbesserung der Muffelmasse erzielt man durch einen Reifungsprozeß, das „Mauken" (engl. weathering), der am besten mehrere (bis 8) Wochen andauert. Das Mauken besteht darin, daß man die vom Tonkneter gelieferten Ballen mit feuchten Tüchern bedeckt an einem gleichmäßig kühlen, dunklen Ort (Keller) aufgeschichtet liegen läßt.

Es ist anzunehmen, daß beim Mauken die Tonsubstanz unter dem Einfluß der Alkalien zunächst flüssige Kolloide bildet, welche nun in noch vollkommenerer Weise, als durch mechanische Behandlung erzielbar, das Magerungsmittel durchtränken; durch den bald einsetzenden Gärungsprozeß der im Ton stets noch vorhandenen organischen Substanzen entstehen Säuren, welche die Alkalien binden und so eine Wiederausfällung der Kolloide bewirken.

[1]) Z. B. in liegender Ausführung von C. Mehler, Maschinenbauanstalt G. m. b. H., Aachen.

Durch das Mauken und die damit verbundene Handarbeit entsteht zweifellos eine Erhöhung der Herstellungskosten der Muffeln. Auch erfordert es, je länger es dauern soll, um so mehr Kellerraum. Man ersetzt es daher in manchen Hütten durch ein intensiveres Kneten (bis zu 4mal) und begnügt sich dann mit einem kurzen Lagern von 24 Std. auf dem Arbeitsflur unter Bedeckung mit feuchten Tüchern.

Nach einem anderen Vorschlag wird der ungetrocknete Ton in Behältern mit einem Überschuß an Wasser mechanisch zu einem dünnen Brei verrührt, dem man während des Rührens das Magerungsmittel zusetzt; es findet so gleichzeitig ein Absitzen von Verunreinigungen (Kieselsteine, Pyrit) statt. Nach Herausnehmen aus den Behältern wird getrocknet und gemahlen.

Bevor die fertige Masse weiterverarbeitet wird, wandert sie nochmals durch den Kneter; ihre Plastizität soll dann so groß sein, daß man mit dem Finger bei mäßigem Druck gerade noch einen Eindruck erzeugen kann.

Die Herstellung der Muffeln erfolgt heute wohl ausschließlich in „Muffelpressen", also mechanisch. Die Masseklumpen müssen zu diesem Zweck zunächst in eine solche Form gebracht werden, daß sie in das Mundstück der Presse genau passen, und auf eine Größe, welche unter Berücksichtigung von 20% Abfall gerade ausreicht, um eine Muffel zu liefern. Dies geschieht in einem „Ballenkneter" oder in einer „Tonschlagmaschine". Die so erzeugten massiven zylindrischen Ballen (oder „Bälle") sollen außen vollständig glatt und ohne Vertiefungen sein, damit nicht ein Eindringen von Schmieröl während des Pressens erfolgt, das die Feuerfestigkeit beeinträchtigt.

Die noch vielerorts verwendete Tonschlagmaschine besteht aus einem starken Stahlzylinder, dessen beweglicher Boden zum späteren Herausheben des fertigen Ballens auf einem hydraulisch bewegten Stempel aufsitzt. Einstampfen erfolgt mittels eines maschinell gehobenen und frei fallenden Stampfers.

Die heute allgemein üblichen Ballenpressen bzw. stehenden Bellenkneter (s. Fig. 106) arbeiten nach demselben Prinzip wie das Knetfaß. Durch Messer *a*, die an einer vertikal angeordneten Welle *b* sitzen, erfolgt ein Durchkneten und gleichzeitiges Fortbewegen der oben in eine konische Erweiterung des Eisenmantels *c* aufgegebenen Muffelmasse, bis sie als zylindrischer Ballen zur unteren, engsten Öffnung *d* heraustritt. Zur Aufnahme des fertigen Ballens dient ein kreisrunder Tisch *e*, welcher mit Hilfe von Gegengewichten gegen die Öffnung *d* gedrückt wird. In demselben Maße, wie der Ballen aus dem Knetfaß herausgedrückt wird, bewegt sich der Tisch, den Druck der Gegengewichte überwindend, in einer Führung nach unten, bis der Ballen die gewünschte Länge erreicht hat und mit einem Draht abgeschnitten wird. Antrieb der Vertikalwelle mittels eines Kegelrädergetriebes.

Die Leistung richtet sich nach der der Muffelpresse und beträgt bei dem abgebildeten Modell 40 bis 45 Ballen in der Stunde. Kraftbedarf: 45 PS.

Die Ballenpressen sollen den den Tonschlagmaschinen anhaftenden Nachteil der Schichtenbildung vermeiden.

Zum Pressen der Muffeln dient heute allgemein die ursprünglich von dem belgischen Zinkhüttenmann Dor[1]) erfundene, in Deutschland von der Fa. Mehler

[1]) Vater von Dor Delattre; nicht zu verwechseln mit der Aufbereitungsapparate bauenden Dorr Co.

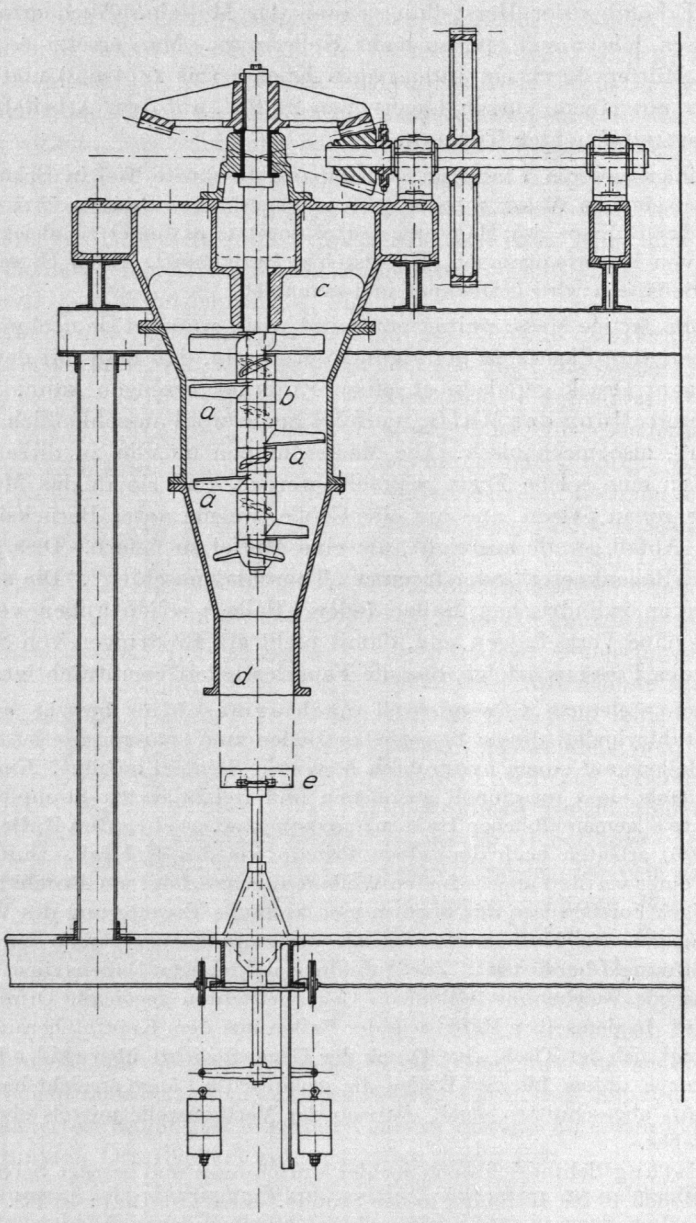


Fig. 106. Ballenpresse der Maschinenbauanstalt C. Mehler, Aachen.

a Knetmesser, an der Welle *b* befestigt; *c* Einfülltrichter; *d* Austragsende; *e* beweglicher Tisch zur Aufnahme des Ballens.

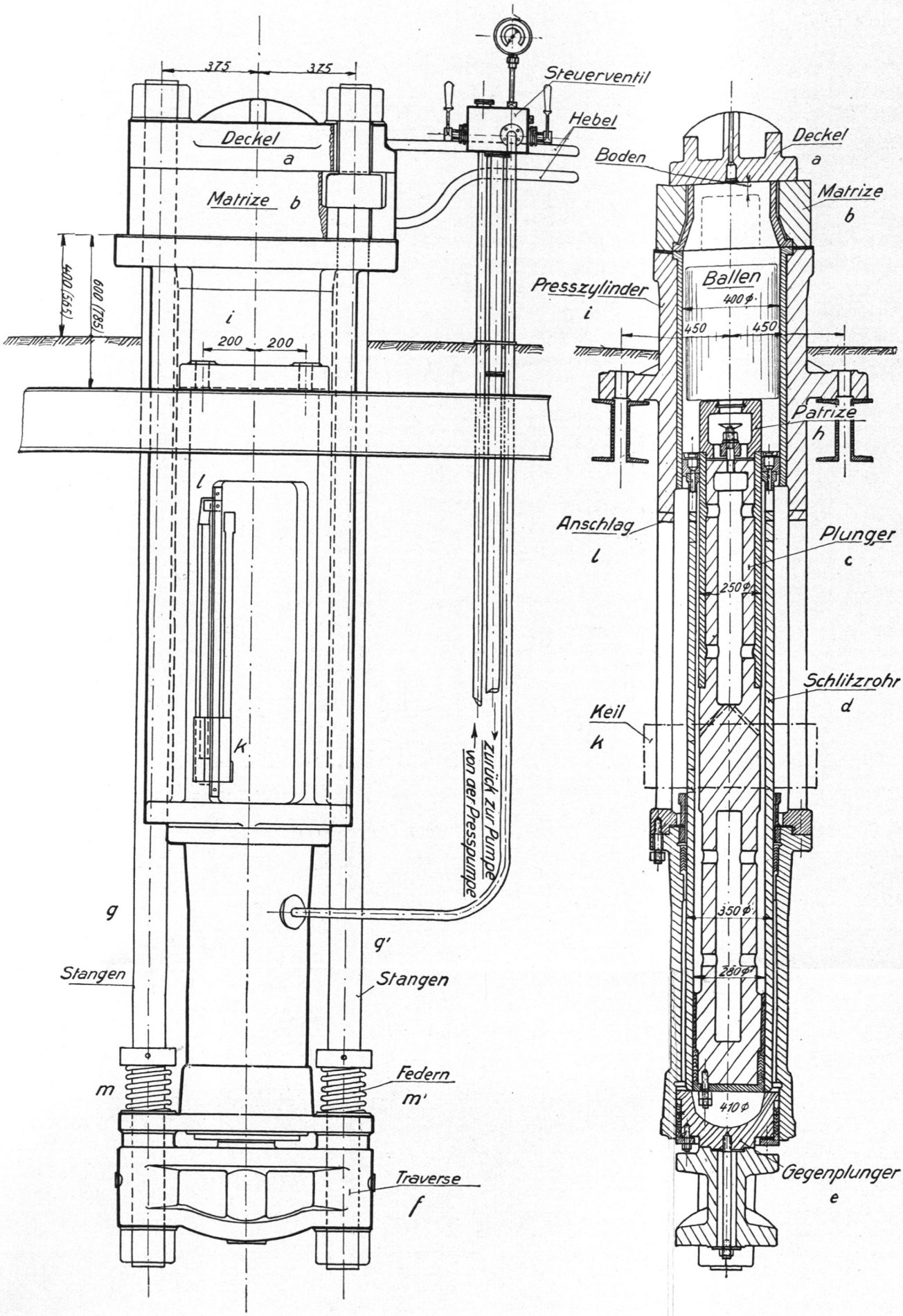


Fig. 107. Muffelpresse der Maschinenbauanstalt C. Mehler, Aachen. — Beschreibung im Text.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

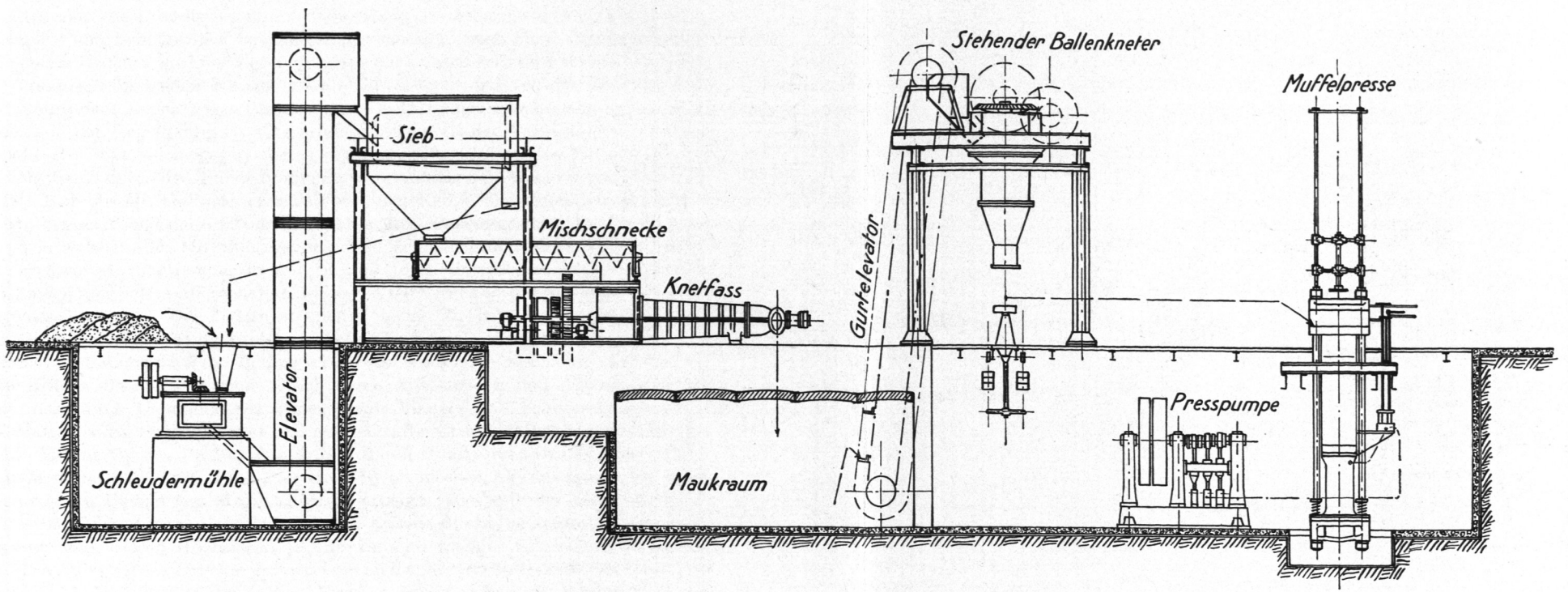


Fig. 108. Übersichtsschema einer Anlage zur Herstellung von Zinkmuffeln auf mechanischem Wege. — Nach Mehler, Aachen. Maßstab 1 : 100.
Der Weg des Gutes ist durch Pfeile gekennzeichnet.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

in Aachen hergestellte und verbesserte mit oder ohne Druckakkumulator arbeitende Muffelpresse (Fig. 107, Tafel XIV). Zur Herstellung des Bodens bedarf es nach dem neuesten Modell ca. 120 (früher 150 bis 175) at, für die Wandungen ca. 90 at. Leistung (nach Angabe der Firma): bis zu 40 Muffeln/Std. (garantiert 30). Zur Erreichung eines möglichst geringen Preßausschusses ($1^1/_2$%) kommt es in erster Linie auf eine richtige Behandlung und Instandhaltung der Presse an, weshalb auf die von Oppermann a. a. O. aufgestellten Regeln hingewiesen sei.

Nach Öffnen der Presse durch Beiseitedrehen des Deckels *a* und der Matrize *b* wird der Tonballen eingesetzt, Matrize und Deckel wieder eingeschwenkt. Nun schaltet man die Preßpumpe unter Vermittlung des Steuerventils auf die Presse, Plunger *c* und Schlitzrohr *d* bewegen sich gemeinsam nach oben. Infolge des ansteigenden Druckes wird der Gegenplunger *e* nach unten gedrückt und zieht mittels der Traverse *f* die beiden Stangen *g* und *g'* an, erzeugt dadurch den Deckelschluß. Bei steigendem Druck gegen Matrize und Deckel steigt gleichzeitig der Schließdruck, da der Gegenplunger *e* eine größere Fläche als der Preßzylinder *i* besitzt. Sobald der Tonballen gegen den Deckel anstößt, dringt der Mittelplunger *c* mit Matrize *h* durch den Ballen hindurch, während das Schlitzrohr *d* zurückweicht.

Der Hub des Mittelplungers *c* wird durch den Keil *k*, der gegen den Anschlag *l* fährt, begrenzt und dadurch der Boden der Muffel sichergestellt. In dem Augenblick, in welchem der Mittelplunger mit Keil sich gegen den Anschlag legt, steigt der Preßwasserdruck momentan und es muß durch Umschalten des Steuerventils die Preßpumpe sofort abgeschaltet, weiterhin der Druck in der Muffelpresse etwas abgelassen werden. Die Federn *m* und *m'* heben die beiden Stangen *g* und *g'*, der Deckelverschluß ist dadurch aufgehoben und der Deckel kann ausgeschwenkt werden. Nunmehr wird die Pumpe wieder auf die Presse geschaltet, das Schlitzrohr drückt die Muffel heraus. Nach deren Abschneiden und Abtransportieren läßt man durch Umstellen des Steuerventils Plunger und Schlitzrohr absinken, die Matrize wird ausgeschwenkt und gereinigt, die Operation beginnt von neuem.

Die Erzeugung des Preßdruckes erfolgt durch Preßpumpen besonderer Konstruktion, die auf dem Umweg über einen hydraulischen Akkumulator oder (nach der neuesten Bauart von Mehler) direkt arbeiten; dies soll den Vorteil größerer Wirtschaftlichkeit haben, da lediglich der jeweils direkt benötigte Wasserdruck erzeugt wird, dessen Höchstwert ja nur während weniger Sekunden einzuhalten ist. Die Ablesung des Druckes gestattet ein an das Steuerventil direkt angeschlossenes Manometer. Neben denen von Mehler haben sich auch Preßpumpen der Baroper Maschinenfabrik gut bewährt.

Durch das Pressen verliert die Muffelmasse insgesamt 14% ihres Volumens.

Einen guten Überblick über das Zusammenarbeiten der verschiedenen Teile einer modernen Mufflerie gibt die schematische Skizze Fig. 108 (Tafel XV), einen Blick in die Presserei zeigt Fig. 109.

Das Trocknen der Muffeln (engl. „seasoning"). Die fertig gepreßten Muffeln müssen nun noch getrocknet, glasiert und getempert werden. Beim Trocknen werden die meisten Fehler gemacht und in der Mehrzahl der Fälle ist eine geringe Muffelhaltbarkeit nicht auf die Mischung oder auf die Qualität der Tonsorten zurückzuführen, sondern auf mangelhafte Trocknung. Diese bezweckt eine Entfernung des zum Teil sehr zähe zurückgehaltenen Wassers, jedoch in einer Weise, daß auf keinen Fall Sprünge oder starke Verbiegungen

entstehen. Erstere, die man häufig vor dem Einsetzen gar nicht wahrnimmt, bilden sich immer dann, wenn die Spannung des innerhalb der Masse auftretenden Wasserdampfes so stark anwächst, daß der Dampf nicht mehr durch Diffusion durch die Muffelwand hindurch abtransportiert werden kann und gezwungen ist, sich gewaltsam einen Weg zu bahnen. Verbiegungen entstehen durch ungleichmäßiges Trocknen (und bei zu hohem Wassergehalt der gepreßten Muffel). Die Trocknung hat also vollkommen gleichmäßig und, was die Hauptsache ist, so allmählich und langsam wie möglich, vor allem am Anfang, zu erfolgen. Am günstigsten



Fig. 109. Blick in eine Muffelpresserei.
Rechts ein liegendes Knetfaß, im Hintergrund der Ballenkneter; ein fertiger Ballen wird gerade an den Kopf der Muffelpresse (in der Mitte vorn) antransportiert, deren Deckel und Matrize ausgeschwenkt sind.

liegen die Verhältnisse, wenn im Trockenraum ein Feuchtigkeitsgehalt der Luft aufrechterhalten wird, der nur wenig unterhalb der Sättigungsgrenze liegt. Es wird daher auch mit gutem Erfolg in den Vereinigten Staaten in der Weise gearbeitet, daß man die fehlende Luftfeuchtigkeit den Kammern in Form von Wasserdampf zuführt; man kann dann ohne Gefahr die Trocknung dadurch beschleunigen, daß man höhere Temperatur anwendet und die Dämpfe rascher als sonst zulässig abführt und so für ständige Erneuerung der sich um die Muffeloberfläche bildenden gesättigten Dampfschicht sorgt.

Zur Trocknung dienen Trockenkammern (Fig. 110), von denen eine große Anzahl zur Verfügung stehen muß; sie besitzen einen als Lattenrost ausgebildeten Boden, unter welchem Dampfschlangen zum Heizen in einer Ent-

fernung von 30 bis 40 cm und in der Weise verlegt sind, daß die zugeführte Wärme gleichmäßig über die ganze Bodenfläche aufsteigen kann. Am besten eignet sich Niederdruck- oder Abdampf. Die Heizung muß so dimensioniert sein, daß eine Höchsttemperatur von 60 bis 70° erreicht werden kann. Jede Kammer muß von den daneben befindlichen und nach außen gut isoliert und für sich heizbar sein, so daß in ihr die gewünschte Temperatur genau innegehalten werden kann; deren Kontrolle erfolgt durch von außen ablesbare Thermometer. Die in manchen Werken durchgeführte Anordnung der Kammern in mehreren Etagen bedeutet zwar eine Ersparnis an bebauter Fläche,

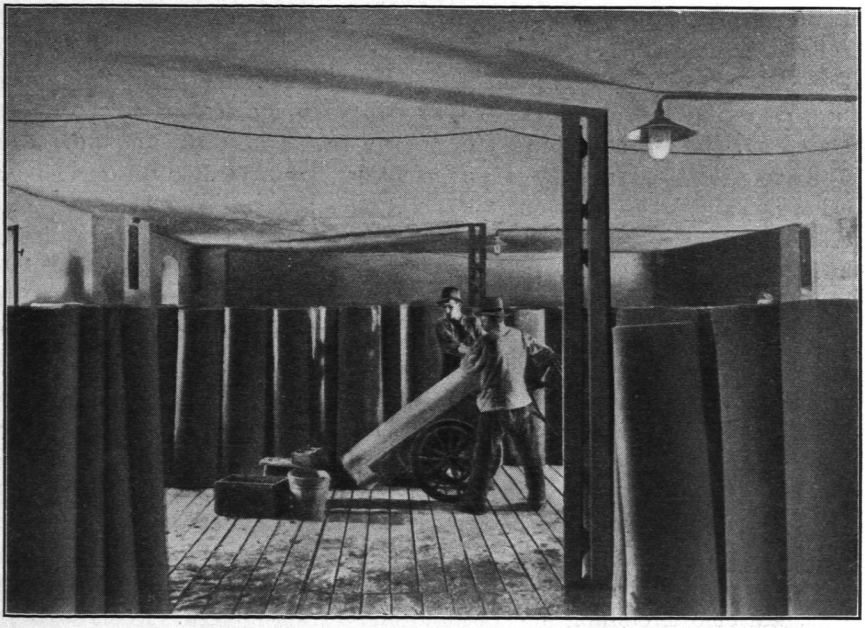


Fig. 110. Blick in eine teilweise besetzte Trockenkammer; eine frische Muffel wird gerade aufgestellt.

ist aber deshalb falsch, weil es dann nicht möglich ist, die Temperatur in den oberen Stockwerken wunschgemäß zu regeln. Abführung des Wasserdampfes durch Auslässe an der Decke, die zur Regelung der Geschwindigkeit mit Klappen versehen sein müssen, auch wohl durch Ventilatoren; doch muß dann besonders vorsichtig gearbeitet werden. Zufuhr der Frischluft durch regelbare Öffnungen unter dem Lattenrost. Daß die Lüftungsschächte, soweit sie ins Freie führen, gegen das Eindringen von Regen geschützt sein müssen, versteht sich von selbst. Die Kammergröße richtet sich nach der Größe der Hütte, durchschnittliches Fassungsvermögen heute 700 bis 800 Stück.

Die fertig gepreßten Muffeln werden mittels besonders gebauter Transportwagen vorsichtig in die Kammern gebracht und hier senkrecht mit dem offenen Ende nach oben so aufgestellt, daß sie zur weitestgehenden Ausnutzung des Raumes zwar sehr dicht, aber ohne sich gegenseitig zu berühren, stehen (ca.

5 cm Abstand). Auf einer außen angebrachten Tafel wird Anzahl und Tag der Besetzung notiert.

In der ersten Zeit müssen die Muffeln vollkommen lufttrocken werden (4 bis 5% Feuchtigkeit). Sie werden also zunächst möglichst lange bei einer nahe an 15 bis 20° liegenden Temperatur gehalten, am besten nicht unter einen Monat, anfangs bis zur Sättigung der Kammerluft mit Feuchtigkeit bei geschlossenen Luftschiebern; doch ist darauf zu achten, daß sich an der Decke keine Wassertropfen bilden. Im Sommer unterbleibt während dieser Zeit die Heizung gänzlich. Im Winter muß dagegen schwach geheizt werden, da zu niedrige Temperatur das Trocknen unnötig verlangsamt und eine Abkühlung gar auf 0° und darunter eine Zerstörung der Muffeln durch Erfrieren zur Folge hat.

Es folgt nun eine allmähliche Steigerung der Temperatur, anfangs langsamer, gegen Schluß etwas rascher, so daß nach mindestens zwei weiteren Monaten ca. 50° erreicht sind. Die gesamte Trockendauer soll also 3 Monate nicht unterschreiten; reicht der Kammerraum für eine längere Trockenzeit aus, so ist dies nur nützlich.

Während des Trocknens schwinden die Muffeln ziemlich stark, die lineare Schwindung beträgt ca. 7%.

Es folgt nun das Glasieren der Muffeln, das am besten direkt vor Einsetzen in den Temperofen erfolgt, damit die Muffel sich nicht wieder voll Wasser saugt. Durch das Glasieren soll die Muffel für die erste Zeit der Benutzung gasundurchlässig werden; außerdem will man dadurch das Ausbrennen des Koks verhindern. Ein Nachteil ist das starke Verschlacken der Öfen durch abtropfende Glasur. Die Glasur wird immer nur außen aufgetragen und besteht meist aus einem Gemisch von Lehm oder minderwertigem Ton mit Soda und fein gemahlenem Glas, das einen niedrigeren Schmelzpunkt (ca. 1000°) als die Muffelmasse besitzt. Man rührt sie mit heißem Wasser gut an und muß sie auch während der Benutzung öfters aufrühren, um eine Trennung der Bestandteile zu verhindern. Das Auftragen geschieht mittels eines großen Pinsels in einer höchstens 2 mm starken Schicht, da sie sonst in der Hitze wieder abblättert.

Beispiel einer Glasurmasse:

10 bis 20 Tle. Soda,
40 bis 50 „ Glaspulver,
40 bis 50 „ Lehm.

Um die Muffel haltbarer zu machen, ist auch vorgeschlagen worden, sie mit einem Überzug von Zirkondioxyd zu versehen; indessen hat man nichts mehr davon gehört, ob die Verwendung dieses sehr teuren Materials einen wirtschaftlichen Vorteil bedeutet.

Das Tempern (engl. annealing) der Muffeln. Vor Einsatz in den Ofen müssen die Muffeln während 12 bis 20 Stunden bei einer Temperatur von bis zu 900° gebrannt werden. Es geschieht dies, um eine sonst im Ofen auftretende Zerstörung zu vermeiden; diese ist darauf zurückzuführen, daß die freie Kieselsäure in andere Modifikationen von größerem spez. Volumen (Tridymit, Cristobalit) übergeht sowie auf den Gehalt der getrockneten

Muffeln an Hydratwasser und an letzten Resten freien Wassers. Eine höhere Brenntemperatur ist nicht nur unnötig, sondern auch schädlich, da dann infolge zu plötzlicher Abkühlung beim Herausnehmen Sprünge entstehen. Das Anheizen soll sehr vorsichtig und langsam erfolgen, zunächst während 4 Std. auf dunkle Rotglut, innerhalb weiterer 4 Std. ist die Temperatur auf helle Rotglut zu steigern.

Die Temperöfen (engl. annealing furnaces — Fig. 111) sollen möglichst nahe bei den Destillieröfen stehen, damit beim Transport zu diesen auch im Winter möglichst wenig Abkühlung erfolgt; sie sollen ferner zwei getrennte Abteilungen besitzen, damit während des Betriebes der einen die andere auskühlen kann. Heizung heute fast allgemein durch Generatorgas, doch gibt es auch noch solche mit direkter Kohlenfeuerung; auf alle Fälle ist darauf zu achten, daß der Einsatz nicht mit Stichflammen in Berührung kommt. Flammenführung meist von oben nach unten, so daß die Heizgase durch Öffnungen im Boden abziehen können.

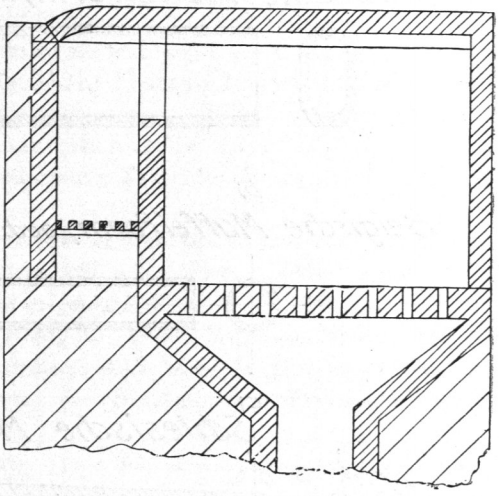


Fig. 111. Temperofen für Muffeln, schematische Skizze. (Aus Holtmann, Der Zinkdestillationsprozeß.)

Brennstoffverbrauch: 25 kg Steinkohle je Muffel. Fassungsvermögen vom Muffelverbrauch abhängig (20 bis 40 Stück je Abteilung).

Die getrockneten Muffeln werden aufrecht nebeneinander eingesetzt, nach dem Brennen mittels Haken und Stangen (s. S. 375) herausgeholt und noch so heiß wie möglich in die Destillieröfen eingesetzt. Eine Abkühlung unter 700° beim Transport ist zu vermeiden, da sie unterhalb dieser Temperatur gegen mechanische Beanspruchung sehr empfindlich sind.

Die fertiggebrannten Muffeln haben die Fähigkeit, im Ofen noch ZnO unter Bildung von (vielleicht durch Ti) charakteristisch blau gefärbtem Zinkspinell, $ZnO \cdot Al_2O_3$, aufzunehmen; der Zn-Gehalt des Muffelscherbens vermag dadurch auf ca. 5 bis 6%, bei Kokszusatz zur Muffelmasse auf ca. 2% zu steigen.

Die Wärmeleitfähigkeit, d. i. diejenige Wärmemenge, welche bei 1° Temperaturunterschied zu beiden Seiten der Muffelwand in 1 Sekunde durch ein Stück von 1 qcm Fläche und 1 cm Dicke passiert, beträgt 0,003 bis 0,005 cal.

Die Gasdurchlässigkeit ist diejenige Gasmenge in ccm, die in 1 Sekunde durch ein Stück von 1 qcm Fläche und 1 cm Dicke hindurchgeht. Sie ist für CO_2 mit seinem größeren Molekül geringer als für H_2 oder N_2 und beträgt

für jenes Gas bei neuen Muffeln 0,05 ccm im Durchschnitt. In den ersten 2 Wochen nimmt sie ständig bis zu einem Mindestbetrag ab, wohl infolge Verdichtung des Scherbens und Verstopfung der Poren durch Flugstaub, natürlich nur, wenn keine Sprünge entstehen.

Die Formen der Muffeln (s. Fig. 112).

Muffeln sind Retorten, deren Länge in der Hauptsache begrenzt ist durch die Möglichkeit, sie bequem zu beschicken und zu räumen sowie von der

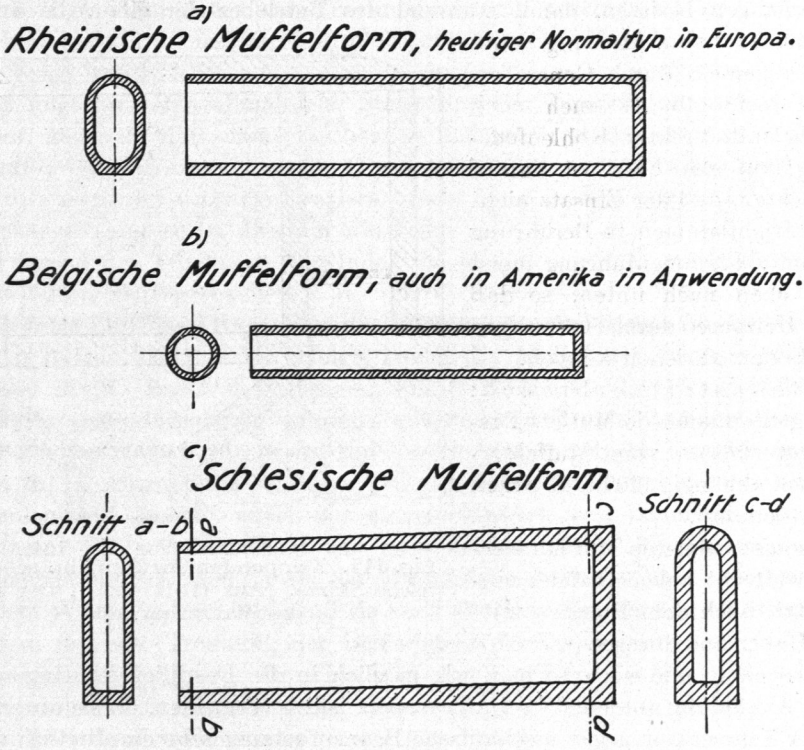


Fig. 112. Schematische Skizze der heutigen Muffelformen.

Bauart des sie aufnehmenden Ofens, welche eine gleichmäßige Erhitzung gewährleisten soll; auch die Zusammensetzung der Masse spielt eine Rolle, da man saure Muffeln länger machen kann als „basische", ohne eine Durchbiegung befürchten zu müssen; eine solche tritt natürlich um so eher ein, je geringer der Querschnitt ist. Der Querschnitt richtet sich in erster Linie nach der Wärmeleitfähigkeit und Reduzierbarkeit der Beschickung und soll so bemessen sein, daß eine Charge innerhalb 24 Std. (einschließlich Beschicken und Ausräumen der Rückstände) soweit beendet ist, daß ein weiteres Belassen im Ofen sich nicht lohnt. Je leichter reduzierbar und je grobkörniger oder aus einem anderen Grunde besser die Wärme leitend der Einsatz ist, um so größer kann der Querschnitt gewählt werden. Dabei muß aber auch die

Durchlässigkeit der Beschickung für Gase berücksichtigt werden, die in erster Linie die Höhe bestimmt. Denn es hat keinen Zweck, Muffeln zu verwenden, welche wegen der geringen Durchlässigkeit des Erzes nur zu einem Teil ihrer Höhe gefüllt werden können. Man unterscheidet:

1. Die Rheinische Muffel (s. Fig. 112a), die heute in Europa allgemein gebräuchliche Form, welche ein Maximum an Aufnahmefähigkeit für die hier erzeugte Röstblende besitzt. Querschnitt oval mit flacher Auflage (das „Blatt").

Abmessungen im Lichten: Breite 15 bis 18 cm, Höhe bis 35 cm; Länge 1,25 bis 1,90 m. Wandstärke: 25 bis 30 mm, am Blatt und Boden 45 mm. Gewicht (trocken) bei 1,78 m Länge: 95 kg.

Um den Fassungsraum vollständig auszunutzen, erfordert diese Muffel eine Beschickung mit möglichst nicht unter 40% Zn.

2. Die Belgische Muffel (s. Fig. 112b), heute in den Vereinigten Staaten und wohl teilweise noch in Belgien angewendet. Röhre von kreisförmigem oder schwach elliptischem Querschnitt, wesentlich enger als die vorige, für sehr feinkörniges oder schwer reduzierbares Erz (Flotationsprodukte, Kieselgalmei) geeignet.

Abmessungen im Lichten: Durchmesser 16 bis 18 cm bzw. Achsenverhältnis 16 : 20 bis 18 : 22 cm; Länge 1,20 bis 1,50 m. Wandstärke 27 bis 30 mm. Gewicht (trocken) bei 1,25 m Länge 56 kg, bei 1,35 m Länge 70 kg. Fassungsvermögen 35 bis 50 kg Röstgut. Diese Muffel erfordert wie die vorige eine Beschickung mit mindestens 40% Zn. Wegen des verhältnismäßig geringen Querschnittes bietet die Herstellung vollkommen gerader Stücke häufig Schwierigkeiten.

3. Die Schlesische Muffel (s. Fig. 112c), heute wohl nur noch in einer oberschlesischen Zinkhütte hergestellt und auch hier auf dem Aussterbeetat, durch die Rheinische Muffel verdrängt; früher ganz allgemein zur Verarbeitung von grobkörnigem Galmei mit einem Zn-Gehalt bis herab zu 25% verwendet. Im Querschnitt hoch und schmal, oben rund, mit flacher Auflagefläche.

Abmessungen im Lichten: Höhe 55 bis 67 cm, Breite 14 bis 15 cm; Länge trotz des großen Gewichtes bedeutend, da nie freitragend und nur in einer Reihe eingebaut: bis zu 1,80 m; Wandstärke vorne 30 mm, hinten 40 mm, am Blatt und Boden 50 bis 95 mm; Gewicht bis 110 kg.

Herstellung erfolgte meist von Hand, daher kostspielig und sehr geübtes Personal voraussetzend. Kommt wegen der großen Höhe für feinkörniges Material nicht in Betracht.

Das Fassungsvermögen der Muffeln läßt sich aus ihren Abmessungen unter Berücksichtigung des Umstandes berechnen, daß das Raumgewicht der Beschickung (einschließlich Reduktionskohle) rd. = 1 ist; außerdem hängt es vom Füllungsgrad ab; dieser richtet sich nach der Art der verwendeten Vorlagen (s. unten) und nach der Korngröße, da man bei sehr feinkörnigem Material unter der Decke noch etwas Platz zu lassen pflegt.

Die Vorlagen (engl. condenser).

Ihre Aufgabe besteht darin, die in der Muffel erzeugten und aus ihr infolge des entstehenden Überdruckes austretenden Zinkdämpfe zu konden-

sieren und das Zink in tropfbar flüssiger Form niederzuschlagen. Sie müssen aus einem Material bestehen, das die allerdings nicht sehr hohen Temperaturen aushält und durch Zink nicht angegriffen wird; Eisen ist daher ungeeignet, man verwendet durchweg gebrannten Ton geringerer Qualität. Ihre Form und Größe soll eine gleichmäßige Abkühlung der Dämpfe bis auf ca. 450° durch den ganzen Querschnitt und gleichzeitig eine bequeme Entfernung des kondensierten Metalles ermöglichen. Man verwendet kurze Röhren von konischer Gestalt oder mit einer Ausbauchung zur Aufnahme des Metalles versehen, von rundem oder elliptischem Querschnitt, welche eine nicht gerade vollkommene Lösung des hier vorliegenden Problems darstellen. Die Innehaltung der erforderlichen Temperatur erfolgt teils durch die strahlende Wärme des Ofens, teils durch die bei der Kondensation frei werdende Wärmemenge, welche je Kilogramm Zink 436 Cal beträgt. Würde man sie länger machen, so wäre zwar die Kondensation vielleicht besser, doch würde entweder die Abkühlung in den weiter aus dem Ofen ragenden Vorlagen leicht zu stark und plötzlich werden oder man würde, bei Verwendung tieferer Nischen, zu große Schwierigkeiten haben, die Muffeln zu bedienen. Da es sich bei der Kürze der Vorlagen nicht vermeiden läßt, daß die Temperatur der austretenden Dämpfe zeitweilig noch zu hoch ist und um auch die in den abziehenden Gasen noch vorhandenen Zinkdampfmengen niederzuschlagen, bringt man häufig eine Verlängerung in Gestalt von Blechröhren (die „Allongen") an, in denen eine sehr starke und plötzliche Abkühlung bis unter den Schmelzpunkt des Zn und damit dessen Abscheidung in Staubform erfolgt. Je geringer bei sonst gleichem Zinkausbringen die Staubmenge, je größer die Menge an flüssigem Zink ist, um so günstiger arbeitet die Kondensation.

Man unterscheidet die ursprüngliche Form der „festen" Vorlage, welche auch während des Füllens und Entleerens der Muffel an ihrem Platze verbleibt (und deren Anwendung bei der alten hohen schlesischen Muffel keine Schwierigkeiten verursachte), von der später eingeführten und heute vorwiegend benutzten „abnehmbaren" Vorlage.

Die festen Vorlagen (s. Fig. 115, c, Tafel XVI, S. 359) dürfen, um ein Räumen der Muffel zu gestatten, deren Ende nicht vollkommen verschließen, es muß unterhalb ihrer Anschlußstelle noch eine genügend große, während des Betriebes durch eine Tonplatte (die „Lacke") verschließbare Öffnung verbleiben; sie sind daher nach dem Vorderende zu konisch erweitert oder besitzen eine Ausbauchung für die Aufnahme des flüssigen Zinkes. Ihre Größe ist so zu bemessen, daß sie eine Tagesproduktion der Muffel aufzunehmen vermögen; sie werden also bei normaler Erzbeschickung nur einmal in 24 Std. (zu Beginn der Ofenarbeit) entleert.

Die abnehmbaren Vorlagen (s. Fig. 116, d, Tafel XVI, S. 359) besitzen am Innenende den Querschnitt der Muffel und verjüngen sich nach außen mehr oder weniger. Die der Belgischen Öfen sind im allgemeinen konisch, zur Erhöhung des Fassungsvermögens manchmal in der Mitte weiter als die Muffel und am Innenende auf den Querschnitt der Muffelöffnung wieder zusammengezogen, die der Rheinischen Öfen besitzen eine mehr bauchige Form.

Um ein Hineinfallen von Beschickung bzw. ein Zurücklaufen von Zink in die Muffel zu vermeiden, erhalten sie an der Anschlußstelle eine niedrige Scheidewand, welche auch bei maschineller Herstellung von Hand eingesetzt werden muß.

Die abnehmbaren Vorlagen sind leichter und damit billiger herzustellen, sie ermöglichen ein rascheres, besseres und bequemeres Füllen und Entleeren der Muffel und damit eine Verkürzung der Ofenarbeit, eine Verlängerung der für die Destillation zur Verfügung stehenden Zeit, d. h. ein besseres Ausbrennen der Rückstände; ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Muffelbeschickung mittels eines Stampfers zusammengepreßt und so das Fassungsvermögen der Muffel, die Ofenleistung, erhöht werden kann. Ein sich aus ihrer Form ergebender Nachteil ist ihr geringeres Fassungsvermögen, so daß sie nicht die gesamte Zinkproduktion einer Muffel aufnehmen können und daher zwei- bis dreimal entleert werden müssen; dies ist in stärkerem Maße bei den kleinen Vorlagen der Belgischen Öfen der Fall, die bis zu viermal gezogen werden müssen. Ferner ist bei Verwendung abnehmbarer Vorlagen die Belästigung der Arbeiter durch strahlende Hitze bedeutender. Sie werden außerdem mechanisch stärker beansprucht und müssen daher aus besserem Material hergestellt und vor dem Einsetzen getempert werden, während bei den festen Vorlagen stets ein mehrtägiges Trocknen genügt. Da die Vorteile der abnehmbaren Vorlagen ihre Nachteile überwiegen, so wird man ihnen prinzipiell den Vorzug geben. Für die Belgischen Öfen mit mehr als 3 Muffelreihen kommen sie ausschließlich in Betracht.

Als Material verwendet man für feste Vorlagen einen gut bindenden, nicht allzu fetten Lehm oder, wo solcher nicht zur Verfügung steht, ebenso wie für die abnehmbaren Vorlagen, ein Gemisch von z. B. gleichen Teilen eines minderwertigen Tones und einer geringen Schamotte, z. B. Muffelscherben, wie ja überhaupt das Vorlagenmaterial wegen der bedeutend geringeren Beanspruchung von wesentlich minderwertigerer Qualität sein kann als das für die Muffeln verwendete. Die Bestandteile werden auch hier gemahlen und gemischt und mit einem Wasserzusatz von 22 bis 24% gut durchgeknetet. Wie bereits erwähnt, werden die abnehmbaren Vorlagen nach dem Trocknen (1 bis 3 Tage) in denselben Öfen wie die Muffeln bei 900 bis 1000° getempert, während man die festen Vorlagen in lufttrockenem Zustande einsetzt.

Der Abschluß der Vorlagen nach außen geschieht entweder (abnehmbare Vorlagen) durch die direkt darauf gesteckten Allongen oder (feste Vorlagen) durch aufgesetzte, mit Falz versehene Deckel aus Ton oder Stahlguß, die „Vorlagenschließer", auch „Stopfen" oder (nach der französischen Bezeichnung „tube") „Typen", „Tyben" (richtiger „Tüben") und „Dippen" genannt. Sie besitzen nach außen einen runden, vorstehenden Ansatz für das Aufstecken der Allongen, der zweckmäßig wulstförmig ausgebildet ist (man erreicht dadurch, daß die Allongen nach dem Prinzip des Kugelgelenkes auch in schräger Lage noch dicht schließen, wenn ihr Anschlußstutzen nach außen schwach erweitert ist). Soweit ein Abstechen der Vorlagen während des Betriebes in Frage kommt, besitzen die Tüben am unteren Rande eine halbkreisförmige,

mit Lehm verschließbare Aussparung. Meist ist allerdings infolge der Gestalt der Vorlagen ein Abstechen nicht möglich und das Ziehen des Zinkes erfolgt dann nach Abnehmen der Tübe durch Auskratzen („Pumpen") mittels einer eisernen Kratze (es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß auf diese Weise die Hauptmenge des Eisens in das Rohzink gelangt).

Eine Herstellung der Vorlagen auf maschinellem Wege ist nur möglich, soweit sie eine gleichmäßig konische Gestalt besitzen. Weitaus die

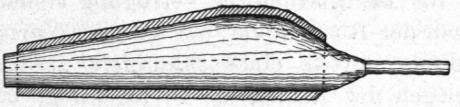


Fig. 113. Unterteiltes Holzmodell für abnehmbare Vorlagen. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.) Maßstab 1 : 15.

Mehrzahl wird heute noch, wenigstens in Deutschland und Polen, von Hand unter Benutzung von unterteilten Holzmodellen (Fig. 113) hergestellt und erfordert ein geschultes Personal.

Eine von Mehler gebaute Presse stellt in 10 Std. 300 bis 400 Vorlagen her; Bedienung: 2 Mann. Amerikanische Pressen sollen bis zu 2000 Stück in 10 Std. erzeugen (Bauart von Garrison-Whipple und von Stafford). Leistung eines Arbeiters bei Handarbeit: ca. 40 feste, 80 bis 100 abnehmbare Vorlagen in 8 Std. (Holtmann l. c.)

Die Haltbarkeit der Vorlagen schwankt zwischen $5^1/_2$ und 14 Tagen; sie werden weniger durch Bruch unbrauchbar, als infolge Bildung von An-

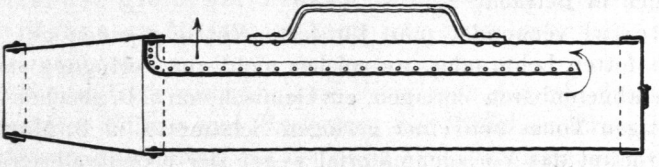


Fig. 114. Allonge der Zinkhütte Birkengang. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

sätzen im Innern, deren Ablösung man durch Bestreichen der Innenwandung mit Kalkmilch zu erleichtern sucht.

Gewicht einer Vorlage: 5 bis 15 kg; Wandstärke ca. 15 mm.

Die **Allongen** (auch „Ballons", „Tuten" oder „Düten" genannt, engl. prolongs) dienen, wie erwähnt, zum Niederschlagen der aus den Vorlagen noch entweichenden Zinkdämpfe, erreicht durch starke Abkühlung; man gewinnt daher in ihnen das Zink nicht in flüssiger, sondern in Staubform. Meist sind es am einen Ende zum Aufstecken auf die (abnehmbaren) Vorlagen oder die Vorlagenschließer (feste Vorlagen) verjüngte, am anderen Ende geschlossene Zylinder aus starkem Eisenblech, häufig innen zur Verlängerung des Gasweges durch eine horizontale Scheidewand unterteilt (siehe Fig. 114). Austritt der Gase durch eine Öffnung, die während des Betriebes zur Vermeidung von Explosionen ständig offen zu halten ist. Zweckmäßig werden die Allongen nicht genietet, sondern geschweißt (Hager & Weidmann, Berg. Gladbach).

In den Ver. Staaten werden die Allongen meist weggelassen, da bei dem dort häufigen (drei- bis viermaligen) Zinkziehen das jedesmalige Abnehmen und Wiederaufsetzen angeblich mehr kostet, als die darin aufgefangene Zinkmenge (1 bis 2 % des Vorlaufs), auch gestattet die dort innegehaltene niedrigere Ofentemperatur eher, auf Allongen zu verzichten, als die deutsche Arbeitsweise, bei der scharf getrieben wird.

Die Destillieröfen.

1. ALLGEMEINE BEMERKUNGEN.

Der Zinkdestillierofen hat die Aufgabe, die Muffeln aufzunehmen und deren Erhitzung in gegebener Zeit auf die erforderliche hohe Temperatur (1300 bis 1500°) zu ermöglichen, gleichzeitig aber die Temperatur weitgehend zu regulieren. Die Muffeln müssen daher in ihm in einer Weise gelagert werden, die eine weitgehende Umspülung durch die Heizgase gestattet; von besonderer Wichtigkeit ist dabei eine große Gleichmäßigkeit der Temperatur sämtlicher Muffeln, d. h. zur Erzielung einer möglichst großen Muffelhaltbarkeit muß eine Überhitzung sowohl einzelner Muffelteile, als auch einzelner Teile des Ofenraumes vermieden werden.

Überhitzen kann ein Zusammenschmelzen nicht nur des Muffelinhaltes, sondern auch der ganzen Muffel zur Folge haben; ungenügendes Beheizen verursacht ungenügendes Ausbrennen der Beschickung; beides ist mit Metallverlusten verbunden.

Ferner sollen die Öfen ein Maximum an Muffeln aufnehmen, schon um den Brennstoff weitestgehend auszunutzen und die strahlende Oberfläche möglichst klein zu gestalten.

Die genannten Aufgaben werden am besten durch Gasheizung erfüllt. Die heute verwendeten Öfen zerfallen daher (mit Ausnahme der seltenen Heizung mit Naturgas) in den Ober- und den Unterofen; ersterer enthält die Muffeln und dient als Verbrennungsraum, letzterer umfaßt die Einrichtungen für die Zuführung von Gas und Verbrennungsluft sowie für deren Vorwärmung.

Der Oberofen ist über der Arbeitsebene gelegen. Er besitzt rechteckigen Querschnitt und ist zur Längsachse symmetrisch gebaut; er wird oben durch ein Gewölbe (die „Kappe"), unten durch das sog. Gesäß und an den Querseiten durch starke Mauern abgeschlossen. Das Gesäß bildet keine horizontale Fläche, sondern ist zu beiden Seiten seiner Längsachse dachförmig abgeschrägt. Die Längsseiten werden durch vertikale Wände (die „Grenzsteine") in die sog. Fenster unterteilt, die je 2 Muffeln in mehreren Reihen übereinander aufnehmen und nach vorn und parallel zur Muffelachse verlängert werden. Durch horizontale Scheidewände (die „Etagen- oder Nischenplatten") erfolgt eine Unterteilung der Fenster in Reihen oder Etagen; es werden so mehr oder weniger tiefe Nischen („Koppel", engl. und franz. niche) gebildet, welche zur Aufnahme von je 2 Vorlagen dienen.

Der Unterofen — unter der Arbeitsebene gelegen — besteht aus einem gemauerten Massiv von gleichfalls rechteckigem Querschnitt und enthält die Kanäle für Luft, Gas und Abgase sowie die Luft- und Gasvorwärmer und die Taschen für die Aufnahme der Räumaschen. Das beide Ofenteile trennende

Gesäß durchbrechen Kanäle, durch welche einerseits Frischgas und Luft aus dem Unter- in den Oberofen, andererseits Abgase aus dem Ober- in den Unterofen gelangen. In seltenen Fällen liegen die Vorwärmer nicht direkt unter dem Oberofen, sondern vor Kopf; auch kann ausnahmsweise der Eintritt von Gas und Luft durch die Kappe erfolgen (z. B. Ofen von Dor Delattre).

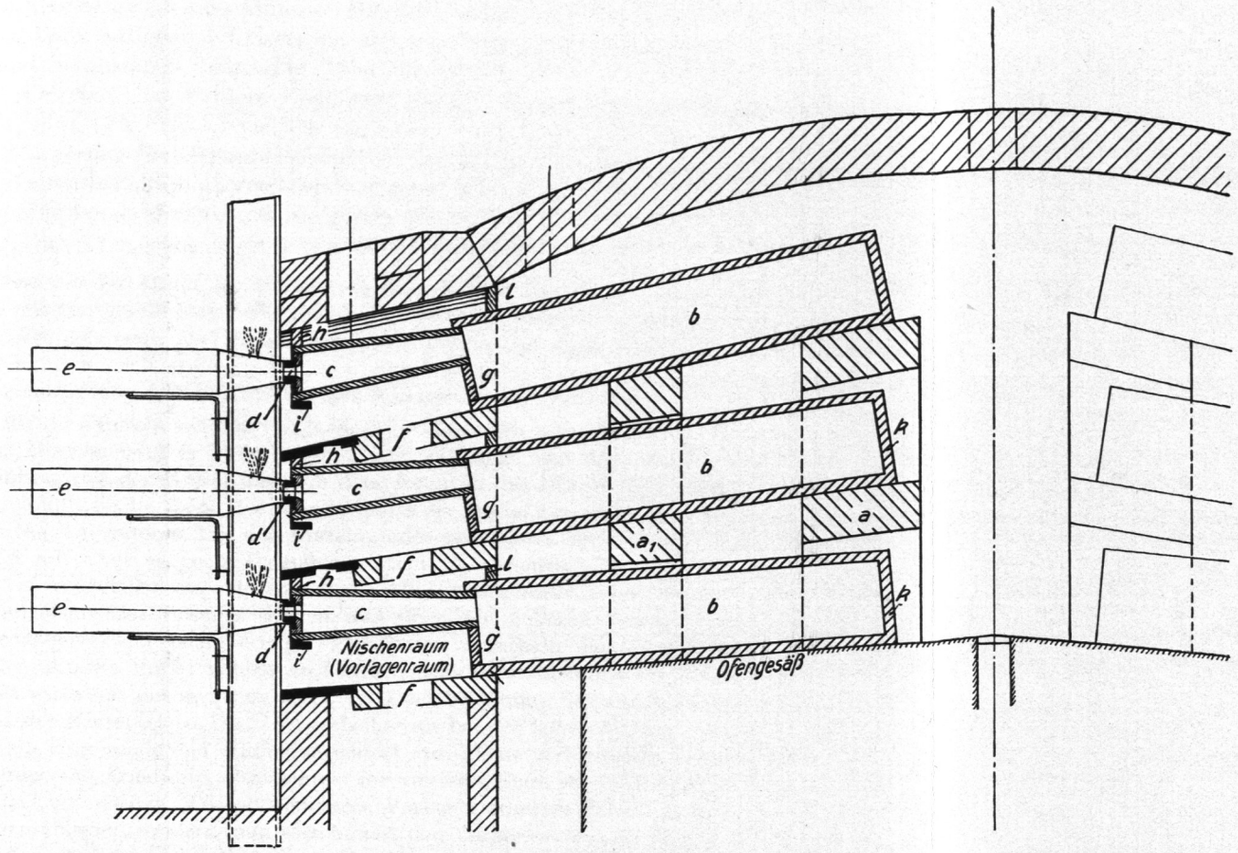
Die Muffeln werden in den beiden Längshälften des Oberofens in 2 bis 4 (und mehr) Reihen übereinander und zu je 2 Stück in einem Fenster nebeneinander untergebracht. Jede Ofenlängsseite besitzt 6 bis 24 solcher Fenster. In Amerika baut man auch heute noch Öfen mit bis zu 8 Reihen, bei denen jedoch das Bearbeiten der oberen Etagen insofern Schwierigkeiten bereitet, als es von einem Podium aus geschehen muß. Aus diesem Grunde geht man in Europa, insbesondere in Deutschland, ungern über 3 Reihen hinaus, zumal eine gleichmäßige Beheizung mit der Anzahl der Etagen immer schwieriger wird. Die Muffeln liegen (s. Fig. 115 und 116, Tafel XVI) nicht vollkommen horizontal, sondern mit ihrem geschlossenen Ende im Ofeninnern höher. Dadurch wird erreicht, daß flüssige Schlacke, wenn sich solche bildet, nicht den hinteren Teil der Muffel, welcher trotz bester Ofenführung stets am heißesten ist, durchlöchert, sondern in den etwas kälteren vorderen Teil abfließt, wo sie meist erstarrt. Auch wird durch die Schräglage das Bearbeiten der Muffeln erleichtert.

Je nach der Art der verwendeten Muffeln (s. oben S. 353) und der Anbringung der Vorlagen unterscheidet man den Rheinischen und den Belgischen Ofen; die Schlesischen Öfen werden heute nicht mehr gebaut und interessieren daher hier nicht.

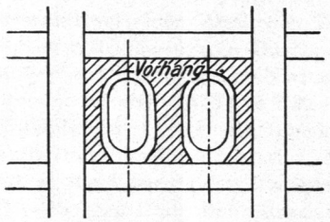
Der Rheinische Ofen wird hauptsächlich in Deutschland und Polen angewendet. Er besitzt im allgemeinen 3 Muffelreihen und zeigt deshalb vielleicht eine etwas geringere Wärmeausnutzung als der belgische mit 4 und mehr Reihen; doch ist er bequemer zu bedienen und die Gefährdung der Muffeln durch herabtropfende Massen vom Durchschmelzen höher liegender ist geringer; auch sind die Temperaturunterschiede der Reihen untereinander nicht so groß.

Der Unterschied beruht indessen heute weniger auf der Anzahl der Muffelreihen, als auf der Art der Unterbringung der Vorlagen. Diese ragen bei den Rheinischen Öfen aus den tiefen, nötigenfalls verschließbaren Nischen nicht heraus, eine Anordnung, welche eine weitergehende Temperaturregelung und ein besseres Zusammenhalten der durch die Vorderwand ausstrahlenden Wärme als bei den belgischen Öfen gestattet.

Den Belgischen Ofen findet man in abgeänderter Form heute fast ausschließlich in den Vereinigten Staaten. Er besitzt 4 bis 8 (meist 4 bis 5) Muffelreihen. Die Vorlagen liegen mit ihrem Vorderende auf einer zugleich als Ofenarmierung dienenden Eisenkonstruktion auf, welche mit den wenig tiefen Nischen ein taubenschlagartiges Rahmenwerk bildet; sie ragen also frei aus dem Ofen heraus, die Abkühlung der Zinkdämpfe ist stärker und damit die Staubbildung größer als beim Rheinischen Typ. Um ihnen trotzdem möglichst viel strahlende Wärme zuzuführen, ist die Steinkonstruktion der Vorderwand (der „Vorhang") des Ofens sehr dünn und gerade stark genug, um das Vorderende der Muffeln zu tragen.



Tonzustellung (Vorhang) um den Muffelrand im Fenster.



Vorderansicht einer Nische mit festen Vorlagen.

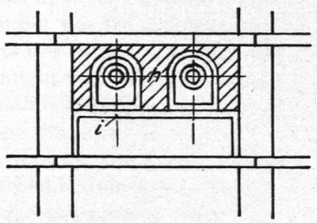
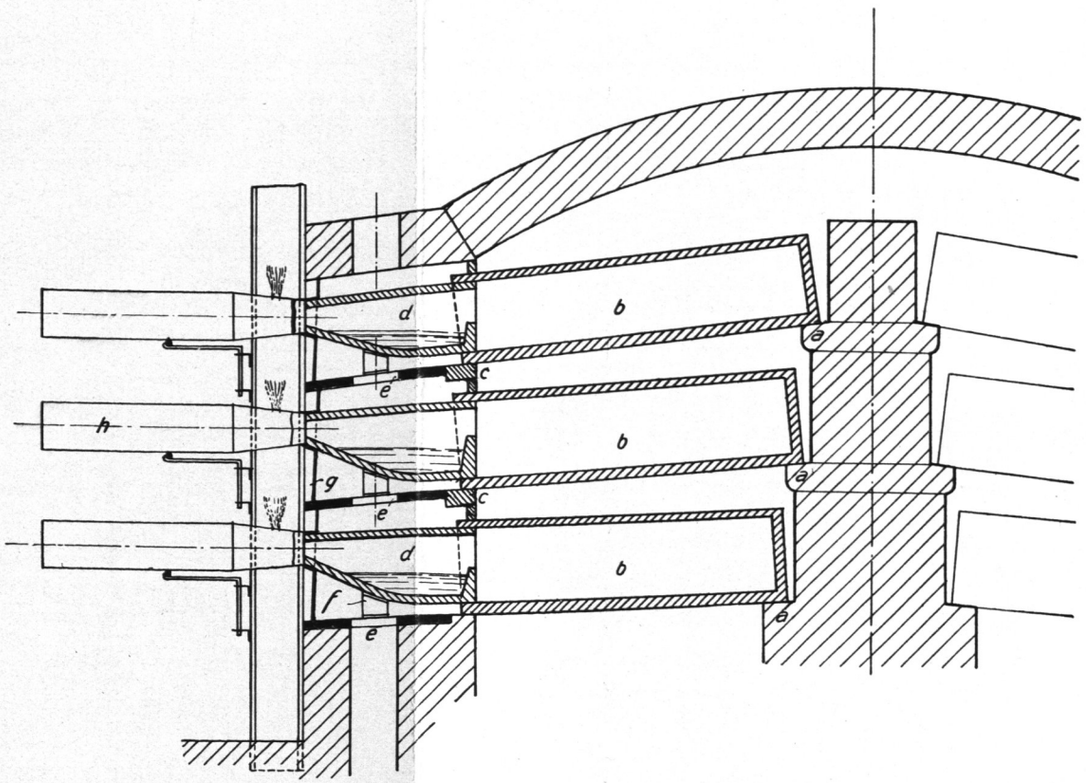


Fig. 115. Lagerung der Muffeln im Rekuperativofen; feste Vorlage, deren Verbindung mit der Muffel und ihre Anordnung im Nischenraum. — Nach Oppermann.
a hintere Bank; a_1 mittlere Bank; *b* Muffel; *c* feste Vorlage; *d* Vorlagenschließer (Tübe); *e* Allonge (Ballon); *f* Durchlaßöffnung für die Räumasche; *g* Tonmasse als Auflage für das hintere Vorlagenende und als Verschluß des unteren Teiles des Muffelmundes; *h* Abschluß mit Ziegeln und Lehm; *i* vordere Auflage der Muffel im Fenster; *k* hinteres geschlossenes Ende der Muffel; *l* Teil des Vorhanges oberhalb der Muffel.



Vorderansicht einer Nische mit abnehmbaren Vorlagen.

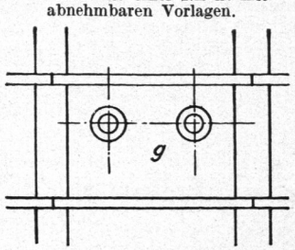


Fig. 116. Lagerung der Muffeln im Regenerativofen, Verbindung der abnehmbaren Vorlage mit der Muffel und ihre Unterbringung im Nischenraum. — Nach Oppermann.
a Konsolen als hintere Auflagen der Muffeln; *b* Muffel; *c* Tragstein als vordere Auflage der Muffel; *d* abnehmbare Vorlage; *e* Durchlaßöffnung für Räumaschen; *f* eiserner Bügel; *g* brillenartiges Vorsatzblech; *h* Allonge (Ballon).

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Fig. 115 und 116 Tafel XVI mögen die Lagerung der Muffeln in einem Rheinischen Ofen erläutern. Mit ihrem hinteren Ende liegen sie auf der sog. Bank auf oder auf Konsolen, die aus einer massiven gemauerten Mittelwand herausragen, bzw. (Fig. 119a) in Nischen, die in der Mittelwand ausgespart sind; das vordere Ende ruht auf dem Tragstein im Fenster. Auch gibt man (Fig. 115a_1) vielfach noch eine mittlere Unterstützung; diese Art der Lagerung findet hauptsächlich bei den Rekuperativöfen (s. weiter unten) und auch bei einigen Typen der Regenerativöfen Anwendung; sie ist erforderlich für lange Muffeln mit niedrigem Erweichungspunkt, die bei völlig freitragender Lagerung sonst in der Mitte durchbiegen würden.

Der um den Mund der Muffel verbleibende freie Raum im Fenster wird durch Tonmassen geschlossen. Die auf diese Weise entstandenen dünnen Wände (der „Vorhang", engl. und franz. devanture) bilden den eigentlichen Abschluß des Ofeninnern nach außen; sie dürfen eine bestimmte Stärke nicht überschreiten, um eine genügende Erwärmung der Vorlagen im Nischenraum zu gewährleisten.

An die Muffeln schließen sich die Vorlagen an, die, wie bereits erwähnt, in den Nischen untergebracht werden. Fig. 115 zeigt eine feste Vorlage, ihre Verbindung mit der Muffel und ihre Anordnung in der Nische. Mit ihrem hinteren Ende füllt sie die obere Querschnittshälfte der Muffel aus, wobei sie auf Tonmasse, welche den unteren Teil des Muffelmundes verschließt, aufliegt; das Vorderende ruht auf einer eisernen Tragschiene (dem „Vorlagenstuhl"). Sie wird mit dem Vorlagenschließer, an welchen sich die Allonge anschließt, zugestellt, während die Abdichtung des Raumes seitlich und über den äußeren Vorlagenenden durch Ziegelsteine und Lehm erfolgt. Der Raum unterhalb der Tragschienen bleibt offen, um die Muffel räumen zu können. Man verstellt ihn, wenn die Vorlage zu kalt wird, mit einem Stück Blech. — Die Verbindung der abnehmbaren Vorlage mit der Muffel ist (s. Fig. 116) einfacher als bei der festen Vorlage. Sie füllt mit ihrem Hinterende den Muffelquerschnitt aus, kleine verbleibende Zwischenräume werden mit Lehm gut abgedichtet; ihr vorderes Ende wird durch einen eisernen Bügel unterstützt. Die abnehmbaren Vorlagen erhalten keinen besonderen Vorlagenschließer, sondern man verschmiert den Vorlagenmund zur Hälfte mit Lehm und setzt die Allonge direkt auf. Der Verschluß der Nischen nach außen erfolgt durch ein brillenartiges Vorsatzblech, durch das die Vorlagen ein wenig herausragen.

Bei den modernen belgischen bzw. amerikanischen Öfen besteht die Vorderwand aus einem ähnlichen Traggerüst wie bei den Rheinischen Öfen, doch ist es wegen des geringeren Durchmessers der Retorten in den Abmessungen kleiner; an Stelle der gemauerten Nischen schließt sich daran eine eiserne Zellenkonstruktion an, bestehend aus den Trägern der Verankerung und dazwischen angebrachten Eisenplatten, welche als Innenauflage für zwei Vorlagen je Zelle dienen. Das Außenende der Vorlagen wird durch eiserne, frei herausragende Bügel gehalten, soweit die horizontalen Tragplatten nicht weit genug reichen. Der Druck des Gewölbes wird hier allein durch kräftige eiserne, mit der Verankerung verbundene Träger aufgenommen.

Um die Ofenarbeiter einigermaßen gegen die strahlende Hitze sowie gegen Rauchbelästigung beim Räumen zu schützen, versieht man die Fenster mit heb- und senkbaren Blechschiebern, welche sich in einer an der Ofenverankerung angebrachten Führung bewegen. Besondere Schutzschirme sind vor allem bei den hohen belgischen Öfen notwendig, bei welchen die Räum-

aschen nicht innerhalb der Nischen in besondere Taschen, sondern frei nach außen abgezogen werden (in Deutschland verboten); es ist hierfür eine ganze Anzahl von Konstruktionen von mehr oder weniger großer Wirksamkeit vorgeschlagen worden. Bei den Rheinischen Öfen mündet der Zwischenraum zwischen Vorlagenmund und Blechschieber oben in eine Abzugshaube; diese steht entweder durch eine niedrige, über den Dachreiter hinausragende Blechesse direkt mit der Außenluft in Verbindung oder, noch besser, durch einen Ventilator mit einer Niederschlagseinrichtung, wodurch nicht unerhebliche Mengen an Zinkoxyd gewonnen werden; als Zugorgan hat sich auch die Doppelesse von Dor Delattre bewährt, bei welcher eine als Düse wirkende engere, die heißen Endgase der Öfen aufnehmende Esse in die Hauptesse eingebaut ist.

Von besonderer Wichtigkeit ist, wie ja allgemein bei metallurgischen Öfen, daß alle Teile auch während des Betriebes möglichst zugänglich sind und daß dort, wo sich geschmolzene Massen ansammeln können, deren Entfernung leicht möglich ist; ferner muß verhindert werden, daß Verstopfungen der Ein- und Austrittsöffnungen für Gas und Luft auftreten. So bildet sich durch Abschmelzen von Muffelglasur, durch Verschleiß der Muffeln und durch Einwirkung von Flugasche auf deren Masse stets etwas Schlacke, deren Eindringen in die Lufterhitzer des Unterofens durch von außen zugängliche „Schlackentaschen" verhindert wird, welche unter den Abzugsöffnungen für die Abgase angeordnet sind. Auch in den Gaszuführungskanal können Muffelscherben oder Lehm durch die Brenner fallen; er muß daher möglichst weit sein und wie die Brenner (s. unten) eine einfache Form besitzen, durch die Verstopfung vermieden, eine Reinigung erleichtert wird. Über den Brennerschlitzen und den Gasabzugsöffnungen befinden sich in der Kappe Reinigungsöffnungen, die im Betrieb mit einem Schamottestein geschlossen gehalten werden.

Zur Beheizung der Destillieröfen verwendet man heute wohl allgemein die Gasfeuerung. Man versieht jeden einzelnen Ofen mit einem Gaserzeuger oder speist ihn aus einer zentralen Gasquelle.

Beides hat Vor- und Nachteile. Bei dem Einzelgenerator bringt das Gas, was sehr vorteilhaft ist, noch beträchtliche Wärmemengen mit in den Ofen; es führt aber auch Flugaschen mit sich, die das Mauerwerk zerstören, und kann in seiner Beschaffenheit sehr schwankend sein. Die zentrale Gasversorgung zeigt diese Nachteile nicht, da die Flugasche in den Zuleitungskanälen zurückgehalten wird. Auch liefert sie ein Gas von stets gleichbleibender Zusammensetzung, was von größtem Vorteil für gleichmäßigen Ofengang ist; das Gas gelangt jedoch ziemlich abgekühlt in den Ofen. Die Verwendung einer Gaszentrale ist besonders dann angebracht, wenn Braunkohle mit hohem Feuchtigkeitsgehalt vergast wird, wobei das Wasser aus dem Gas durch Abkühlen abgeschieden werden muß; zweckmäßig findet vor Verwendung des Gases dann eine Wiedererhitzung statt. Leider verbietet der Umfang dieses Buches, auf die verschiedenen Arten der Gaserzeuger und deren Betrieb näher einzugehen. Halbgasfeuerungen (früher vor allem die von Boëtius) werden heute seltener und nur dort noch angewendet, wo billige Steinkohlen, deren Vergasung auf dem Treppenrost möglich ist, zur Verfügung stehen; bei ihnen wird auch die Primärluft zweckmäßig vorgewärmt. Zur Verheizung minder heizkräftiger Brennstoffe (Braunkohlenbriketts, Rohbraunkohlen usw.) verwendet man (Drehrost-, Treppenrost- usw.) Generatoren.

In den Vereinigten Staaten kommt auch, allerdings infolge seiner allmählichen Erschöpfung in stets abnehmendem Maße, Naturgas als Brennstoff vor (z. B. Hegeler-Ofen). Natürlich kann auch jedes andere hochwertige Gas, z. B. Koksofengas, Verwendung finden. Kohlenstaub erscheint wegen der bei seiner Verbrennung im Ofen auftretenden Aschenmenge sowohl im Hinblick auf eine mögliche Verschlackung der Muffeln, als auch wegen der Verstopfung der Vorwärmer ungeeignet. Dagegen wird, wenn auch selten (Monteponi), da und dort Petroleum verwendet.

Die Frage der Verwertung der Abhitze der die Öfen mit weit über 1000° verlassenden Endgase ist naturgemäß für die Wirtschaftlichkeit von allergrößter Bedeutung, zumal der Brennstoffverbrauch, wie wir noch sehen werden, den theoretisch notwendigen Betrag weit übersteigt. Dabei stehen 2 Methoden zur Verfügung, welche beide gestatten, den Wärmeinhalt der Abgase bis auf 200 bis 300° herab auszunutzen: die in Europa wohl ausschließlich angewendete Vorwärmung der Sekundärluft, daneben auch die des Gases, auf bis zu 1000° und die in den Vereinigten Staaten häufig noch angewendete Heizung von Dampfkesseln; letzterer Weg ist nur dann anwendbar, wenn das Gas (z. B. Naturgas) so billig und hochwertig ist, daß auf Luftvorwärmung verzichtet werden kann, während man auf diese bei Verwendung minderwertiger Gase und von Kohle zur Gaserzeugung mehr oder weniger angewiesen ist.

Die Vorwärmung der Verbrennungsluft kann durch Siemens-Regeneratoren (engl. reversing regenerativ system) oder durch Rekuperatoren (engl. countercurrent system) erfolgen; beide bilden den Hauptbestandteil des meist direkt unter dem Oberofen liegenden Unterofens. Das Einteilungsprinzip in Regenerativ- und Rekuperativöfen ist heute von grundlegender Bedeutung. Daneben spielt die Flammenführung innerhalb des Oberofens und die Form der Brenner eine wichtige Rolle.

Bei dem Rekuperativofen (s. z. B. Fig. 122 u. 123) ist die Richtung der Heizgase und damit der Flamme stets gleichbleibend (während der Regenerativofen mit wechselnder Flammenrichtung arbeitet). Die Luftvorwärmung erfolgt in den sog. Rekuperatoren, nach denen der Ofen seinen Namen erhalten hat. Der Rekuperator oder Lufterhitzer ist ein Wärmeaustauschapparat, in welchem die abziehenden Ofengase ihren Wärmeinhalt indirekt, d. h. durch eine Trennwand hindurch, an die vorzuwärmende Luft abgeben. Er besteht aus einem Kanalsystem, bei welchem Abgas- und Luftkanäle neben- und übereinander angeordnet sind. Zur Erreichung guten Wärmeüberganges ist es notwendig, große Heizflächen und geringe Wandstärken der Trennungswände zu wählen. Die Führung der Abgas- und Luftströme in den Kanälen kann im Gleich- oder im Gegenstrom erfolgen. Aufbau aus plattenförmigen oder rohrartigen feuerfesten Steinen, Anordnung im Unterofen parallel oder quer zur Ofenlängsachse.

Der Weg des Heizgases und der Verbrennungsluft ist folgender: aus den Gaserzeugern wird das Gas durch einen oder mehrere Hauptkanäle in Verteilungskanäle geleitet, von wo es durch die „Brenner", welche auf die Längsachse des Ofens verteilt sind, in den Ofenraum eintritt. Die Luft wird durch Ventilatoren in die Rekuperatoren befördert, erwärmt sich dort und tritt,

durch Kanäle auf die einzelnen Brenner verteilt, in diese ein. Die Abgase verlassen den Oberofen durch Öffnungen, die an den Längsseiten verteilt sind; sie sammeln sich in Abgassammelkanälen und werden von hier aus durch die Rekuperatoren hindurch, wo sie ihre Wärme an die Luft abgeben, zum Kamin geführt.

Bei dem Regenerativofen (nach Friedrich Siemens) werden Luft oder Luft und Gas direkt, also nicht durch eine Trennwand hindurch, von vorher durch die Abgase auf Rotglut erhitzten Wärmespeichern („Regeneratoren") erhitzt. Diese bestehen aus mit feuerfesten Gittersteinen ausgesetzten Kammern; und zwar dient für die Erhitzung der Luft auf jeder Ofenseite je eine Kammer, desgleichen für die von Gas. Die Kammern stehen einer-

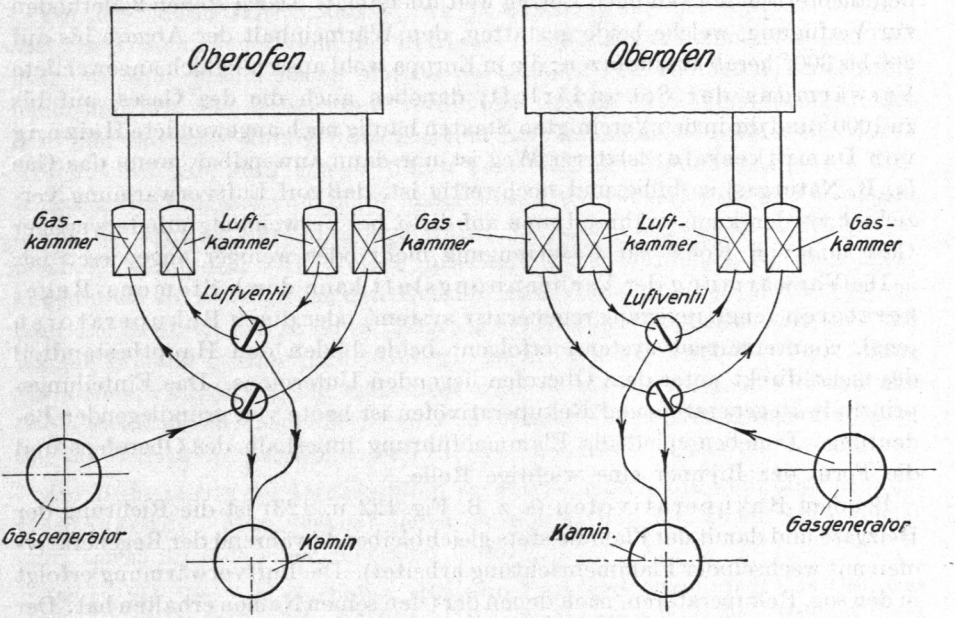


Fig. 117. Schema des Regenerativprinzips.

seits durch Kanäle („Brenner") mit der entsprechenden Seite des Oberofens, andererseits durch Wechselventile mit dem Kamin bzw. mit der Luft- oder Gasquelle in Verbindung. Der oben erwähnte Flammenwechsel ist bedingt durch die Arbeitsweise der Regeneratoren. Diese ist folgende (s. Fig. 117):

Gas oder Luft oder beide werden durch gesonderte Wechselventile in die vorher durch die Abgase erhitzten Kammern der einen Ofenseite geleitet, erwärmen sich in Berührung mit den eine sehr große Oberfläche bietenden Gittersteinen und treten durch die Brenner derselben Ofenseite in den Oberofenraum ein. Die Abgase entweichen durch die Brenner der anderen Ofenseite in die entsprechenden Kammern, geben dort ihren Wärmeinhalt an das Gitterwerk ab und werden durch die Wechselventile in den Kamin geführt. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit (z. B. $^1/_2$ Std.) wird der so gekennzeichnete Weg von Gas, Luft und Abgas durch Umstellen der Wechselventile in die

entgegengesetzte Richtung geändert; die vorher durch die Abgase erhitzten Kammern werden nun von kalter Luft und Frischgas durchströmt.

Nach dem Weg der Flamme im Oberofen unterscheidet man bei Regenerativöfen quer- und längsgefeuerte Öfen, je nachdem, ob die Heizgase sich quer zur Längsrichtung des Ofens (z. B. Birkengang-Ofen) oder parallel zu dieser (Welzel-Ofen) bewegen.

Die nach dem letzteren Prinzip gebauten Öfen sind in der Länge stark begrenzt, da der Wärmeabfall auf der Austrittsseite der Gase sonst zu stark wird, wie überhaupt diese Bauart von manchen Zinkhüttenleuten wegen des großen Temperaturunterschiedes an beiden Ofenenden und zwischen den einzelnen Muffelreihen (bis zu 200°) abgelehnt wird, ein Nachteil, der bei den quergefeuerten Öfen fortfällt. Diese besitzen stets eine den ganzen Ofen umspannende Kappe.

Aus der Richtung der Heizgase von einer Ofenseite nach der anderen und aus der Reziprozität von Gasein- und -austrittsöffnungen ergibt sich bei den Regenerativöfen für eine gute Umspülung der Muffeln die Notwendigkeit, diese, und zwar auch die der untersten Reihe, vollkommen freitragend zu lagern; dies hat eine Beschränkung in der Länge und damit im Fassungsvermögen der Muffeln zur Folge, besonders bei solchen aus „hochbasischem" (d. h. tonerdereichem) Material, die ja eine stärkere Durchbiegung in der Hitze zeigen als die sauren. Darin mag mit der Grund dafür zu suchen sein, daß in Westdeutschland und in den Ver. Staaten der Regenerativofen verbreiteter ist als in Schlesien[1]) mit seinen vorwiegend „basischen" Tonen.

Vorteile des Regenerativofens.

1. Es können kalte und geringwertige Gase verwendet werden, weil eine hohe Vorwärmung nicht nur der Luft, sondern auch des Gases möglich ist.
2. Der Ofen ist einfach im Bau.

Nachteile des Regenerativofens.

1. Infolge des Flammenwechsels und des langen Flammenweges können schädliche Temperaturschwankungen im Ofen auftreten, besonders bei zu langen längsgefeuerten Öfen.
2. Die Brenner sind, da gleichzeitig als Abzugsöffnungen dienend und meistens unterhalb der Muffeln liegend, starker Verschlackung ausgesetzt.
3. Da die Muffeln freitragend liegen müssen, ist ihre Länge beschränkt.
4. Die Umstellvorrichtungen unterliegen, besonders bei Vergasung von Staubkohlen in Treppenrostgeneratoren, einem schnellen Verschleiß.

Vorteile des Rekuperativofens.

1. Infolge der stets gleichgerichteten Flamme gibt es keine Temperaturschwankungen, der für den Prozeß günstigen allmählichen Steigerung der Temperatur bis zur erforderlichen Höchstgrenze wird voll und ganz Genüge getan.
2. Da die Brenner nicht unter den Muffeln, sondern in einem besonderen Raum, dem „Brennerraum", zwischen deren Hinterenden angeordnet sind, da ferner das Gas-Luftgemisch erst nach Verlassen des Brenners die Höchst-

[1]) Doch spielen dabei auch historische Momente mit und man findet andererseits auch heute bereits im Westen Rekuperativöfen, die sich gut bewähren.

temperatur zu entwickeln vermag, so ist die Gelegenheit zu deren Verschlakkung gering.

3. Wegen der Möglichkeit, eine mittlere Unterstützung anzubringen, können Muffeln von großer Länge verwendet werden.

4. Es besteht die Möglichkeit, den Unterofen in kleinere Abteilungen zu unterteilen, so daß entsprechende Abteilungen des Oberofens für sich in bezug auf Gas, Luft, und Abgas reguliert werden können. Dadurch wird Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur im ganzen Ofen gewährleistet.

Nachteile des Rekuperativofens.

1. Der Ofen erfordert eine besondere Sorgfalt beim Bau, insbesondere bei Ausführung der Rekuperatoren, da Undichtigkeiten Zugstörungen mit sich bringen. Ein Erneuern oder Reparieren der Rekuperatoren während des Betriebes ist nicht möglich.

2. Der Einbau der Rekuperatoren macht eine verhältnismäßig lange Bauzeit notwendig.

Von großer Wichtigkeit ist natürlich die Form der Brenner, d. h. die Art der Vereinigung von Gas und Verbrennungsluft (s. Fig. 118 und die Ofenzeichnungen Fig. 119 bis 125, Tafel XVII bis XIX). Da sie einen der wichtigsten Unterschiede der verschiedenen Ofenausführungen bildet, so sei im speziellen Teil näher darauf eingegangen. Ein Unterschied besteht vor allem darin, ob die Vereinigung von Gas und Luft bereits vor Eintritt in den Oberofen Fig. 118A, C) oder erst in diesem selbst (Fig. 118B, D) erfolgt; man erreicht so, daß die Verbrennung des Gases entweder bereits an der Austrittsöffnung des Gemisches oder erst in einer gewissen, ebenfalls regelbaren Entfernung von den Brenneröffnungen erfolgt. Das Problem, eine möglichst gleichmäßige Beheizung der Muffeln bei vollständiger Verbrennung des Gases im Ofenraum zu erzielen, läßt sich jedenfalls auf die verschiedenste Weise lösen und es gibt wohl kaum einen Zinkhüttenmann, der nicht an seinen Öfen noch besondere Verbesserungen mit mehr oder weniger großem Erfolg angebracht hätte.

Als Baumaterial für die Außenteile des Zinkdestillierofens kommen gewöhnliche Ziegelsteine und geringwertige Schamottesteine in Betracht. Die im Innern liegenden, besonders die von mehreren Seiten vom Feuer bespülten Teile müssen aus hochfeuerfestem Schamottematerial hergestellt werden. Es sind dies in erster Linie die Trennungswände der Rekuperator- und Regeneratorkammern, deren Kanäle und Gittersteine sowie deren Gewölbe, welche bei einigen Ofentypen die über ihre ganze Länge verteilten Eintrittsöffnungen der Abgase enthalten, ferner die Traggerüste (Bänke) der Muffeln; man wählt hierfür einen Schamottestein mit einer Segerkegel 33 bis 34 entsprechenden Feuerfestigkeit, für die Bänke, auf denen die Muffeln aufliegen, meist Dinas- (Silika-) Material (Segerkegel 35). Ofenteile, die mit nur einer Seite mit dem Feuer in Berührung kommen, stellt man aus einem Schamottematerial mit einer etwas geringeren Feuerfestigkeit (Segerkegel 31 bis 32) her; es sind dies die Kappen-, Gesäß-, Grenz- und Brennersteine sowie die Steine der Frischgaskanäle und der Generatorausmauerung.

Im allgemeinen verwendet man Formsteine aus einer Schamottemasse, der zur Herabsetzung des Erweichungsintervalls Quarzsand oder Quarzschieferbruch beigemengt wird, soweit nicht Tone zur Verfügung stehen, die, wie z. B. die belgischen, bereits hinreichend sauer sind. Neuerdings hat man auch mit gutem Erfolg das Schamottematerial ganz durch Dinas- oder Silikasteine ersetzt; doch muß beim Vermauern auf dessen Wachsen im Feuer Rücksicht genommen werden.

Den mittleren Teil der Kappe stellt man zweckmäßig in einer Breite von ca. 1 m aus Dinasmaterial her; man erreicht dadurch, daß das Schwinden des Schamotteteiles durch das Wachsen des Dinasstreifens ausgeglichen wird.

Um der durch die Erhitzung des Ofenbaumaterials entstehenden Ausdehnung Rechnung zu tragen bzw. um bei der Abkühlung ein Auseinanderfallen zu verhindern, muß der Ofen durch eine starke Eisenverankerung geschützt werden, die auch den Druck der Kappe aufzunehmen vermag.

Eine „Ofenreise" (ununterbrochene Betriebszeit) beträgt 3 bis 8 Jahre. Dann müssen die stark beanspruchten Teile (Gesäß, Bänke, Rekuperatoren bzw. Regeneratoren, Kappe) erneuert werden. Die übrigen Ofenteile müssen etwa 20 Jahre überdauern.

Während man früher allgemein die Öfen so aufstellte, daß die Arbeitsebene, von der aus die Muffeln bedient wurden, sich auf gleicher Höhe mit dem Hüttenflur befand, die Unteröfen mit allem Zubehör also in die Erde eingebaut und daher schwer zugänglich waren, legt man heute die Öfen so hoch, daß auch der Unterofen über Hüttenflur liegt. Man erreicht damit neben großer Übersichtlichkeit gute Zugänglichkeit aller Teile und bequemen Abtransport der Räumaschen und damit bedeutende Erleichterungen für die Belegschaft, Vorteile, die sich trotz erhöhter Baukosten bezahlt machen.

Brennstoffbedarf. Die theoretisch zur Reduktion von ZnO durch festen Kohlenstoff erforderliche Wärmemenge ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

1.	$ZnO + CO = Zn + CO_2$	$- 17\,680$ cal.
2.	$CO_2 + C = 2\,CO$	$- 38\,720$ cal.
1. u. 2.	$ZnO + C = Zn + CO$	$- 56\,400$ cal.

Die so ermittelte, für die Reduktion von 1 Grammolekül = 81 g ZnO aufzuwendende Wärmemenge erhöht sich noch um den Betrag, welcher für die Erhitzung der Beschickung auf die Reduktionstemperatur und zur Verdampfung des Zinks aufzuwenden ist; nehmen wir die Reduktionstemperatur zu 1200° an und sehen wir zunächst von den übrigen Beschickungsbestandteilen ab, so ergibt sich folgende Berechnung: es sind aufzuwenden

für die Reaktion	56400 cal.
für die Erhitzung von	
81 g ZnO auf 1200° : $81 \times 1200\ (0{,}1212 + 0{,}0000315 \times 1200) =$	15455 cal.
für die Erhitzung von 12 g C: $12 \times 1200 \times 0{,}3698 =$	5325 cal.
für das Verdampfen von 65 g Zn: $65 \times 436 =$	28340 cal.
Theoretischer Gesamtwärmeaufwand für 65 g Zn	105520 cal.

das ist je Kilogramm Zn rd. 1623 Cal. Hiervon werden bei der Kondensation des Zinkdampfes 436 Cal. wieder gewonnen, die zur Heizung des Kondensators Verwendung finden.

Nimmt man an, eine Beschickung bestehe aus Röstblende mit 50% ZnO, 50% Gangart (von der durchschnittlichen spezifischen Wärme 0,18) und auf 100 kg Beschickung werden 40 kg Reduktionskohle (spezifische Wärme 0,37) zugesetzt, so ergibt sich folgender Wärmebedarf:

Erhitzen von 40 kg Kohle	17750 Cal.
Erhitzen von 50 kg ZnO	9540 Cal.
Erhitzen von 50 kg Gangart	10800 Cal.
Verdampfen von 40 kg Zn	17440 Cal.
Wärmeaufwand für Reaktion	34815 Cal.
Gesamter Wärmebedarf	90345 Cal.

das ist je Kilogramm Zink rd. 2260 Cal. Bei Verwendung einer Kohle mit 7000 Cal. Heizwert entspricht dies einem theoretischen Heizkohlenbedarf von rd. 13 kg je 100 kg Röstblende.

Gegenüber dem theoretischen Kohlenverbrauch von ungefähr 13% der Röstblende beträgt der tatsächliche bei den thermisch am günstigsten wirkenden Öfen 90 bis 100%; d. h. es werden (90 — 13 =) 77 bis (100 — 13 =) 87% des Erzeinsatzes zur Deckung der Wärmeverluste verbraucht. Auf den tatsächlichen Brennstoffaufwand bezogen ergibt dies einen Mehraufwand von 86 bis 87%. Bei Heizung mit minderwertigen Kohlen, z. B. oberschlesischen Staubkohlen (Heizwert 5000 bis 5400 Cal.) steigt der Brennstoffverbrauch auf 145 bis 160% der geschütteten Erzmenge.

Mit dem das Erzgewicht weit übersteigenden Verbrauch an Heiz- + Reduktionskohle hängt es zusammen, daß die Reduktionshütten sich meist in den Kohlenrevieren befinden oder in für den Kohlenbezug frachtgünstig gelegenen Hafenplätzen (Hamburg, Nordenham).

Von den heute noch verwendeten Destillieröfen seien im folgenden einige kurz angeführt.

2. EINZELHEITEN.

A. Rheinische Öfen (s. beifolgende Zusammenstellung).

I. Regenerativöfen.

Der Birkengangofen[1]) (aus dem ursprünglichen Siemensofen hervorgegangen — s. Fig. 119, Tafel XVII) ist der heute in Deutschland, besonders im Rheinland, gebräuchlichste Regenerativofen und kann, da die meisten übrigen derartigen Öfen auf ihn zurückzuführen sind, als Typus bezeichnet werden. Gasbewegung quer zur Ofenachse. Brennerausführung *C* (Fig. 118), d. h. die Vereinigung von Gas und Luft erfolgt in einem besonderen Brennerkanal, der in der Mitte jeder Längshälfte verläuft und in welchen Luft und Gas durch Schlitze einmünden; deren Querschnitt kann den Bedürfnissen entsprechend vielfach durch Schieber reguliert werden.

[1]) Zinkhütte „Birkengang" der Rhein. Nassauischen Bergwerks- u. Hütten-AG. zu Stolberg, Rhld., heute mit der AG. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg u. in Westfalen vereinigt.

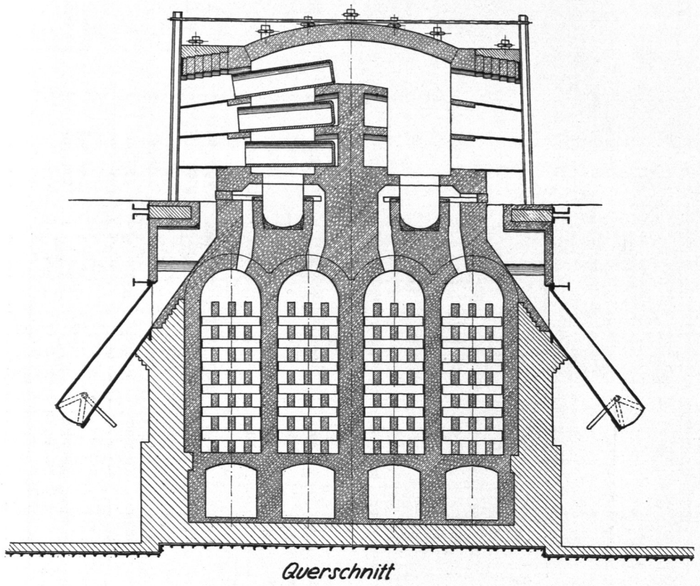


Fig. 119 a.

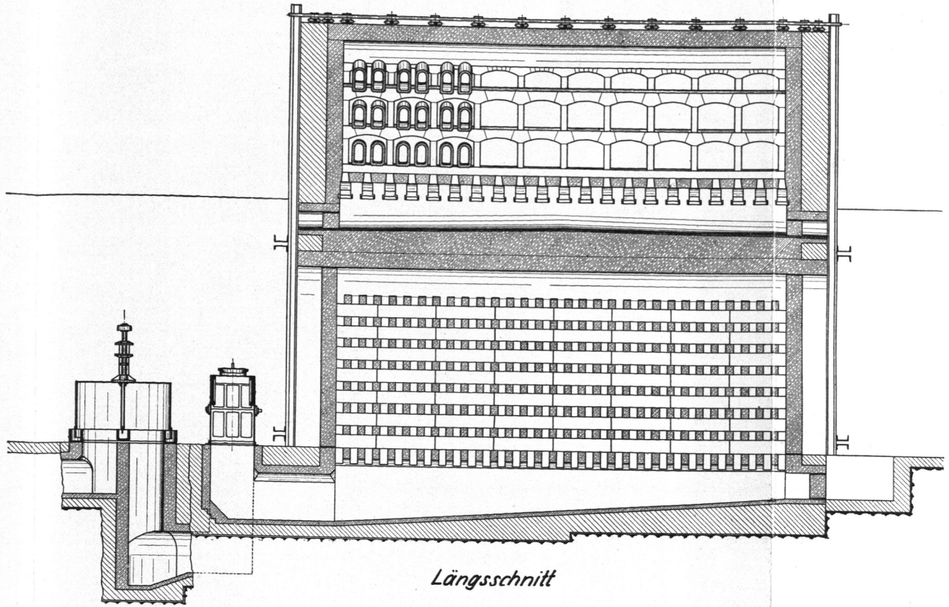


Fig. 119 b.

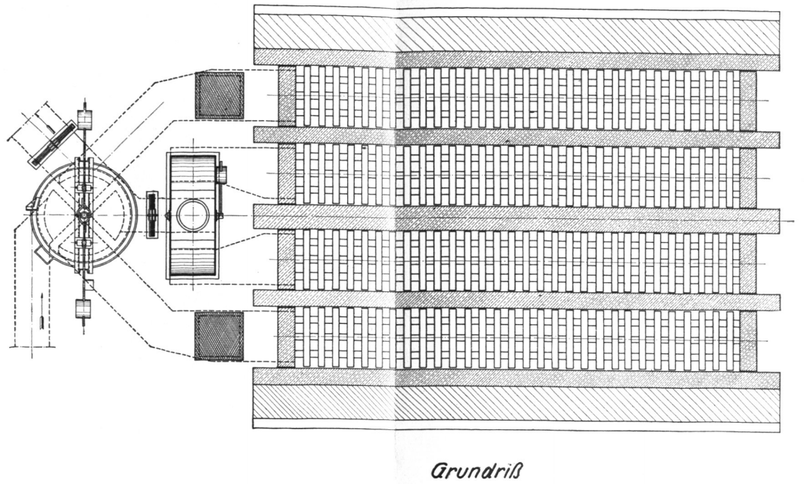


Fig. 119 c.

Fig. 119a—c. Regenerativofen zur Zinkdestillation, Birkengang-Typ (Erb. Hager & Weidmann, Berg. Gladbach). — 119 a. Schnitt quer zur Längsrichtung durch Ober- und Unterofen; 119 b. Längsschnitt durch den vorderen Brennerkanal; 119 c. Schnitt durch den Unterofen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Wichtige Daten ausgeführter Zinkdestillieröfen (Rhein. Typ).

	„Berzelius" (Bensberg)		Metallwerke Unterweser (Nordenham)		Zinkhütte Hamburg	Hohenlohehütte (Welnowiec, poln. O.S.)	Guidotto-hütte (Chropaczow, poln. O.S.)
	I.	II.	I.	II.			
Verwertung der Abgase	Regen.	Regen.	Regen.	Rekup.[2])	Regen.	Rekup.	Rekup.
Weg der Heizgase	quer	quer[1])	quer	—	quer	—	—
Abmessungen von Ober- + Unterofen: Länge m	7,40	14,54	10,80	8,10	8,70	21,00	8,90(13,00)
Abmessungen von Ober- + Unterofen: Breite m	5,90	6,38	6,00	5,40	O.:5,00, U.:7,00	5,40 (7,40 Unterofen)	6,50 (7,85)
Abmessungen von Ober- + Unterofen: Höhe m	7,70	8,71	2,60+4,20	2,60+4,20	3,40 + 4,00	2,57+5,30+1,50	3,50 + 4,50
Muffeln: Anzahl der Reihen	3	3	3	3	4	3	3
Muffeln: Anzahl auf einer Seite	54	108	72	60	80	144	72
Muffeln: Abmessungen (außen) Länge mm	1800	1800	1780	1780	1800	1830	1870
Muffeln: Abmessungen (außen) Breite mm	210	210	240	240	240	210	150
Muffeln: Abmessungen (außen) Höhe mm	385	385	350	350	325	356	310
Muffeln: Fassungsvermögen Liter	82	82	73	73	60	65,4	79,2
Muffeln: Haltbarkeit Tage	20	20	18—30	18—30	12—35	24—25	30 +
Vorlagen: Typ	abnehmb.	abnehmb.	abnehmb.	abnehmb.	abnehmb.	abnehmb.	fest
Vorlagen: Haltbarkeit Tage	$5^1/_2$	$5^1/_2$	$8—8^1/_2$	$8—8^1/_2$	8	$12—12^1/_2$	$13^1/_4$
Zn-Gehalt der Beschickung %	54	54	45—55	45—55	53—55	47—50	40
Menge der Reduktionskohle, % d. Erzes	40	40	30—33[3])	30—33[3])	36—40[4])	46—51[5])	48
Zn-Gehalt der Räumaschen %	3—4	3—4	3—4	3—4	4—6	2—4	3,5
Gesamtausbringen, % des Vorlaufs	88—89	88—89	90—90,5	90—90,5	88	87—89	86,6
Belegschaft in 24 Std.: Schmelzer	6	12	8	6	8	12	10
Belegschaft in 24 Std.: Zinkzieher, Hilfskräfte	$4^1/_2$	6	2	3	6	11	3,5

[1]) Kammern vor Ofenkopf; Gas und Luft treten durch Öffnungen in der Kappe in den Ofenraum ein.
[2]) Je 2 Öfen zu einem Block vereinigt.
[3]) Davon 12—15% Waschkohle aus Räumaschen.
[4]) Je $^1/_2$ Koksgrus und Anthrazit-Feinkohle.
[5]) Kokslösche 0—7 mm mit 14—18% H_2O.

Es verarbeiten:
Berzelius: Röstblende, D.L.-Agglomerat, Galmei, Zinkasche, Zinkoxyd.
Unterweser: Vorwiegend D.L.-Agglomerat m. Zuschlag von Zinkoxyd.
Zinkhütte Hamburg: Sehr wechselnd.
Hohenlohehütte: 83—92% Röstblende, 2—5% Rohgalmei, 5—13% Wälzoxyd, Zinkaschen.
Guidottohütte: Röstblende und Rohgalmei.

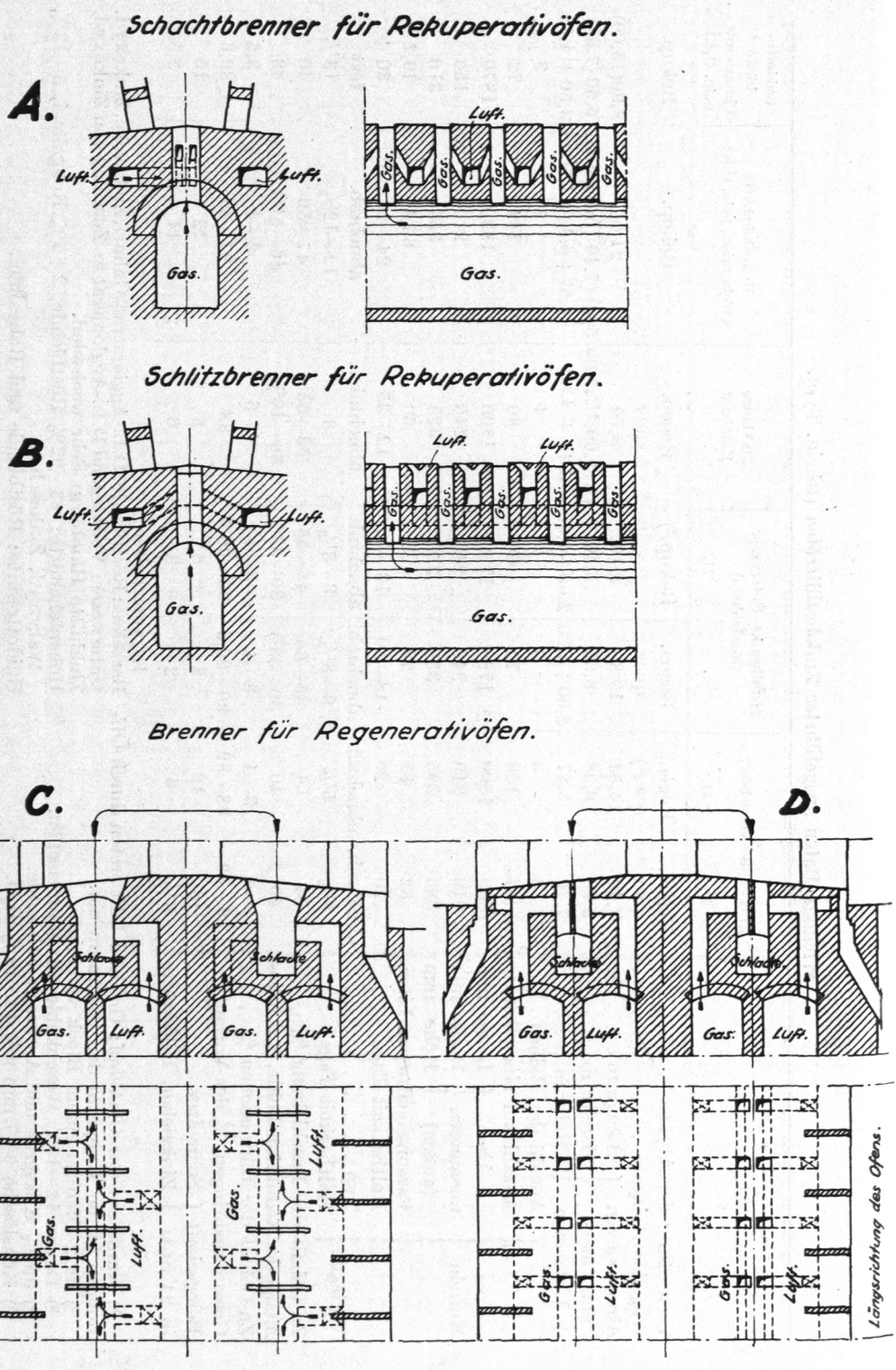


Fig. 118 A—D. Brennertypen für Zinkdestillieröfen. — Nach Oppermann.

Der Welzel-Ofen (auch Overpelt-Ofen genannt, Fig. 120 und 121) ist heute noch bezüglich seiner Eignung stark umstritten, die wohl in erster Linie eine Frage des angewendeten Generators ist; es liegt dies an der Flammenführung in der Längsrichtung, die nur für kurze Öfen und bei Verwendung von Gas mit geringem oder mäßigem Heizwert geeignet erscheint (s. auch das oben S. 363 Gesagte). Einen Nachteil bildet auch die verschiedene Lage der Brennerraum in der Längsachse mit hintereinander liegenden Gas- und Luftschlitzen im Gesäß (fehlen hinter den mittleren 4 Fenstern). Die Hinterenden der Muffeln ruhen auf zwei durchbrochenen, oberhalb der Mittelreihe schwächer werdenden Mauern; Durchlaßöffnungen für die Gase zwischen den Muffeln, so daß die Böden der zwei unteren Reihen geschützt sind, während die obersten, längeren Muffeln frei aufliegen.

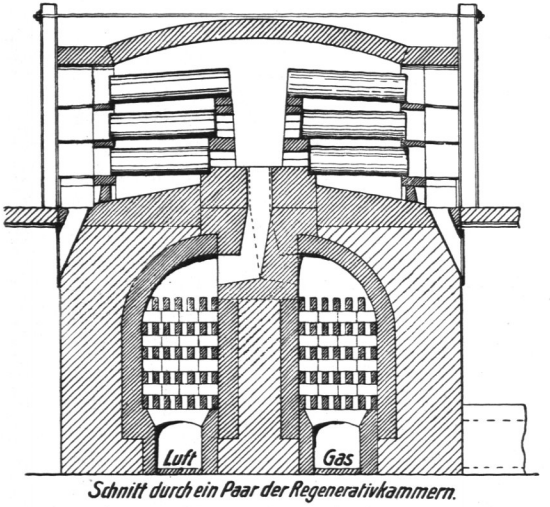


Fig. 120. Welzel-Ofen, Querschnitt. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

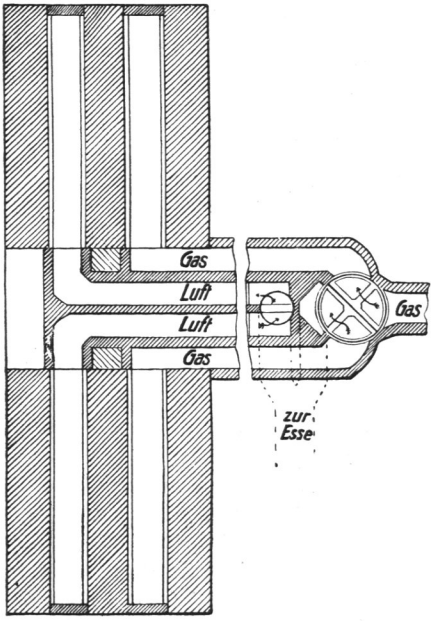


Fig. 121. Schema der Gas- und Luftführung eines Welzel-Ofens. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

Die bereits früher (S. 363) geschildetern Nachteile sucht der Ofen von Tanier durch eine mit Schlitzen versehene Querwand in Ofenmitte und dadurch zu vermeiden, daß Luft und Gas in senkrechten Schächten des Bankmassivs hochsteigen und durch schwach nach unten geneigte Kanälchen zwischen den Muffelreihen nebeneinander austreten.

Beim Ferraris-Ofen[1]) wird nur die Luft im Regenerator vorgewärmt; das Gas gelangt aus dem direkt angebauten Generator durch ein Rohr von oben in das Bankmassiv, das es in drei Horizontalkanälen unter gleichzeitiger Erwärmung durchströmt, um schließlich durch enge Durchlässe unter den Zwischenräumen der untersten Muffelreihe in den Ofenraum einzutreten. Hier findet Vereinigung mit der abwechselnd an den Kopfseiten eingeführten Sekundärluft statt. Be-

[1]) Erminio Ferraris, Direktor der Soc. di Monteponi, Sardinien.

wegung der Heizgase also ebenfalls in der Längsrichtung des Ofens. Heizung auch mit Koksofengas oder Petroleum.

Eine Verbesserung dieses Ofens ist der Trzebinia-Ofen.

II. Rekuperativöfen.

Sie besitzen (wie der Welzel-Ofen) keine Mittelwand; an deren Stelle befindet sich zwischen den Tragegerüsten (den „Bänken") der hinteren Muffelenden der sog. Brennerraum. Von einem in der Längsachse verlaufenden weiten Gaskanal aus, der zugleich als Schlackentasche dient, gehen Schächte nach oben, in welche („Schachtbrenner", s. Fig. 118A) die Luft aus zwei seitlich angeordneten Kanälen durch Schlitze nach Art eines Bunsenbrenners eintritt, so daß die Vereinigung in diesem Brennschacht stattfindet; oder („Schlitzbrenner", s. Fig. 118B) die Vereinigung erfolgt erst innerhalb des Ofens, indem die Luftschlitze zwischen den Gasausmündungen liegen[1]). Abzug der Gase erfolgt durch Öffnungen zwischen den Vorderenden der Muffeln in einen, ebenfalls als Schlackentasche dienenden weiten Kanal.

Ein Ofen mit Schachtbrenner ist zum Beispiel der

Ofen von Bender & Främbs (s. Fig. 122, Tafel XVIII).

Das Gas tritt bei a, a ein, wird in b auf je eine Querhälfte des Ofens verteilt, gelangt durch die mittels Schieber d regelbaren Öffnungen c, c sowie durch f in die Verteilungskanäle e und g, von wo aus es durch die Brennschächte h in den Ofenraum eintritt. Zuführung der Verbrennungsluft zu den vier Rekuperatoren k durch den Kanal i; sie durchströmt die engen Rekuperatorkanäle im Gegenstrom zu den Abgasen und sammelt sich mit einer Temperatur von ca. 800° im Raum l, von wo sie durch die mit Schieberregelung versehenen Kanäle m in die Verteilungskanäle n und von hier in die Brennerschlitze o geführt wird. Das im Brennerraum p zur Verbrennung gelangende Gas-Luft-Gemisch stößt gegen die Kappe und verteilt sich auf beide Längshälften des Ofens. Abführung der Abgase durch die Düsen r in den Sammelkanal s (mit geneigter Sohle, um Abfluß gebildeter Schlacke in die Schlackentasche v zu begünstigen und sie dem Rekuperator fern zu halten) und durch t und u bzw. durch x (also an den Kopfenden und in der Mitte des Ofens) in die weiten Rekuperatorkanäle; von hier aus erfolgt Austritt durch z nach der Esse. Zur Zugregelung innerhalb des Ofens befindet sich in z unmittelbar hinter dem Ofen ein Schieber.

Durch die Vierteilung der Rekuperatoren mit besonderem Abgaskanal mit Schieber ist eine sehr gleichmäßige Verteilung der Sekundärluft auf die Ofenecken gewährleistet. Dies Prinzip kann (Gelbach-Ofen) durch eine weitere Unterteilung der dann quer gelegten Rekuperatoren noch weiter durchgeführt werden, so daß sogar je zwei Fenster (= 6 Muffelpaare) ihren eigenen Rekuperator erhalten; bei diesen auf den Hohenlohewerken stehenden Öfen erhalten je vier Fenster (= 12 Muffelpaare) gesonderte Gaszuführung.

Einen Rekuperativofen mit Halbgasfeuerung zeigt der Ofen der Guidottohütte[2]) (Fig. 123, Tafel XIX), bei dem die Muffeln noch eine mittlere Auflage besitzen. Eine Beschreibung der Gas- und Luftführung befindet sich bei der Abbildung.

[1]) Um die Mischung von Gas und Luft zu beschleunigen, wird auf manchen Werken der Luftschlitz mit einem keilförmigen Stein teilweise abgedeckt, der Luftstrom so seitlich in den Gasstrom abgelenkt.

[2]) Die Zeichnung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor Oppermann.

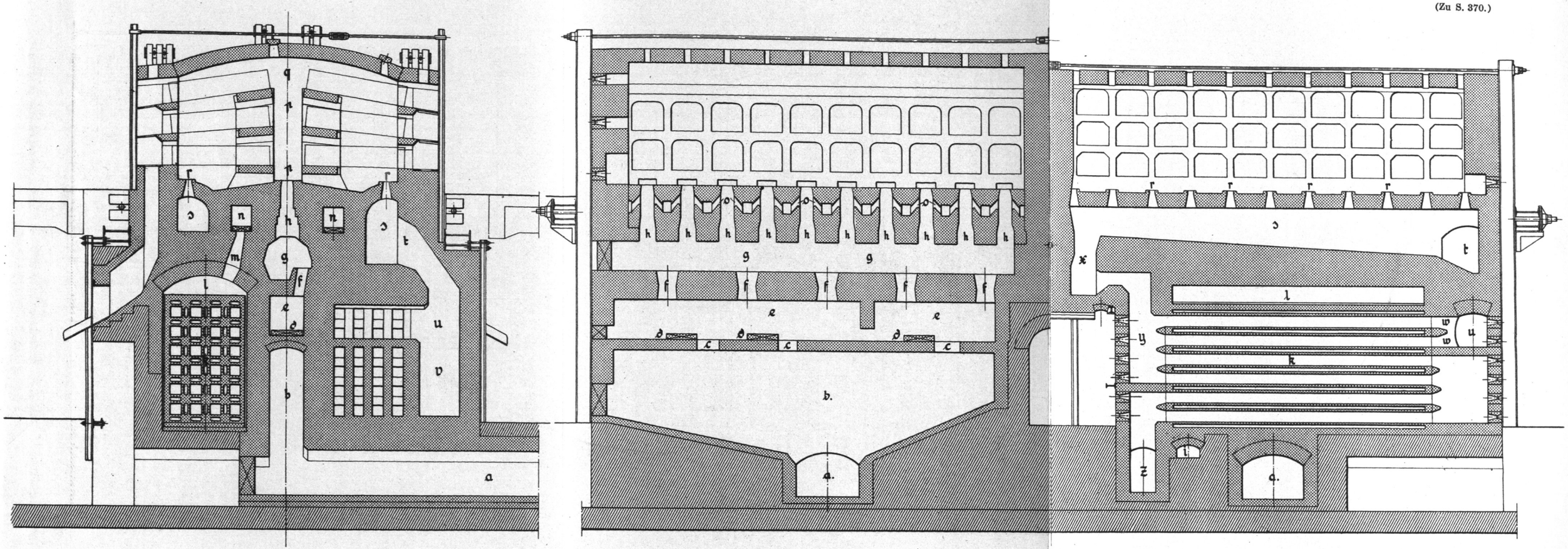
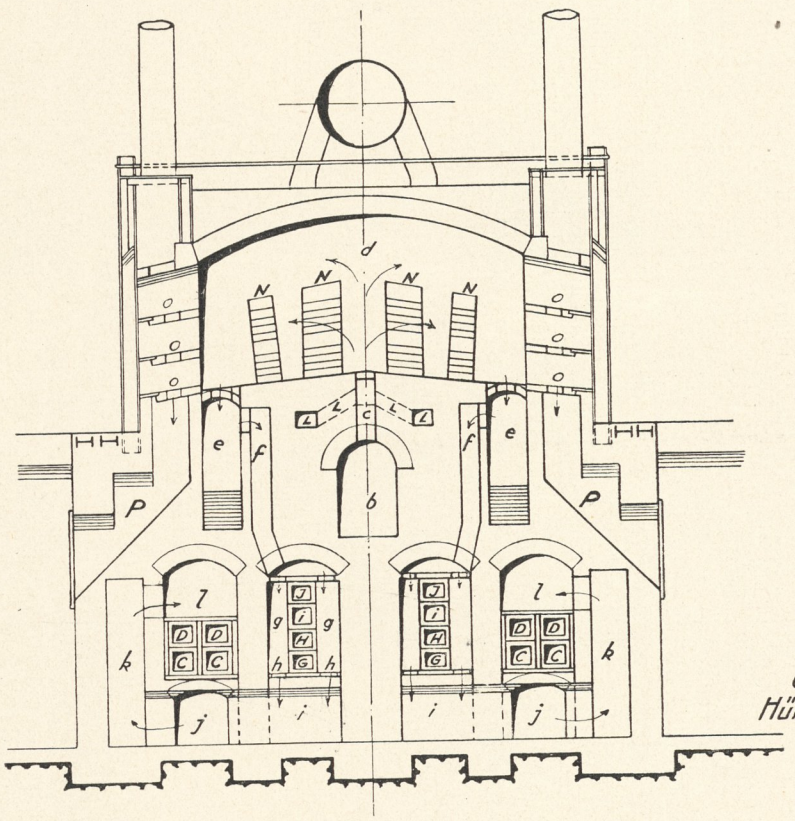


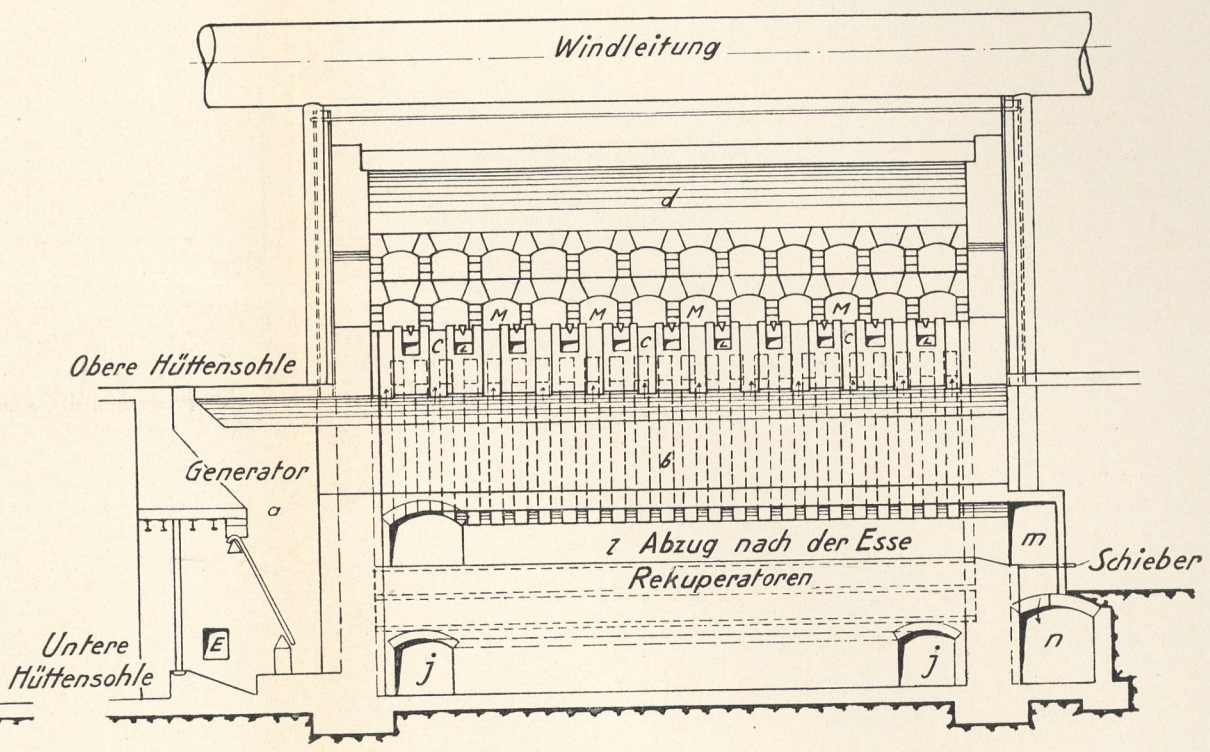
Fig. 122. Rekuperativofen mit Rekuperatoren Bauart Hecker für 240 Muffeln (Erb.: Bender & Främbs, G.m.b.H., Hagen i. W.). Maßstab 1 : 75.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

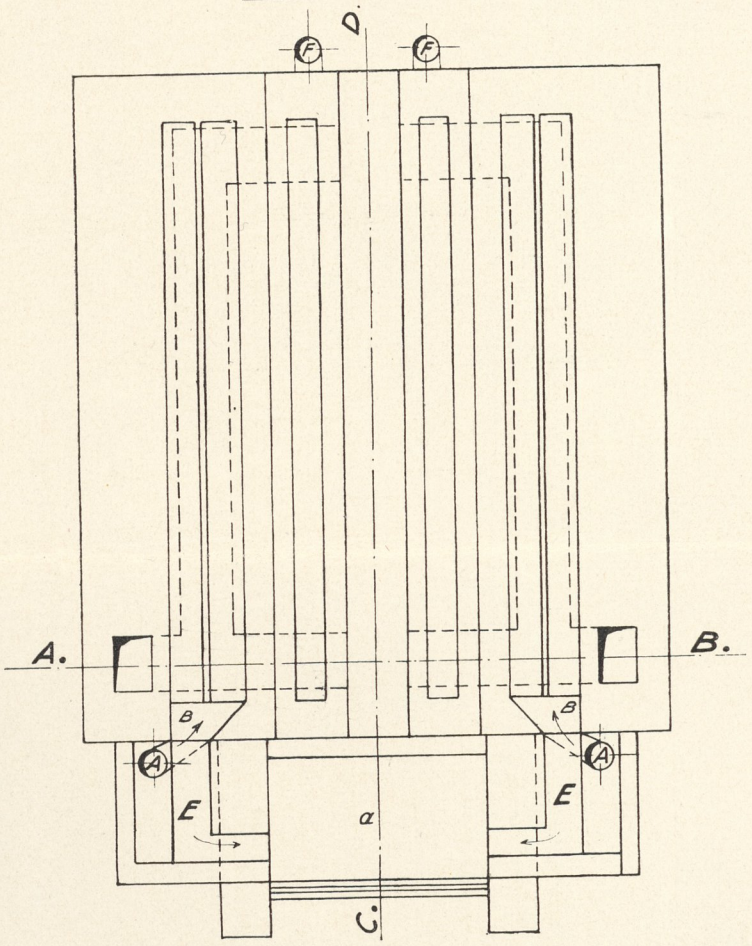
Schnitt A-B.



Schnitt C-D



Grundriß.



Lage der Feuerschächte.

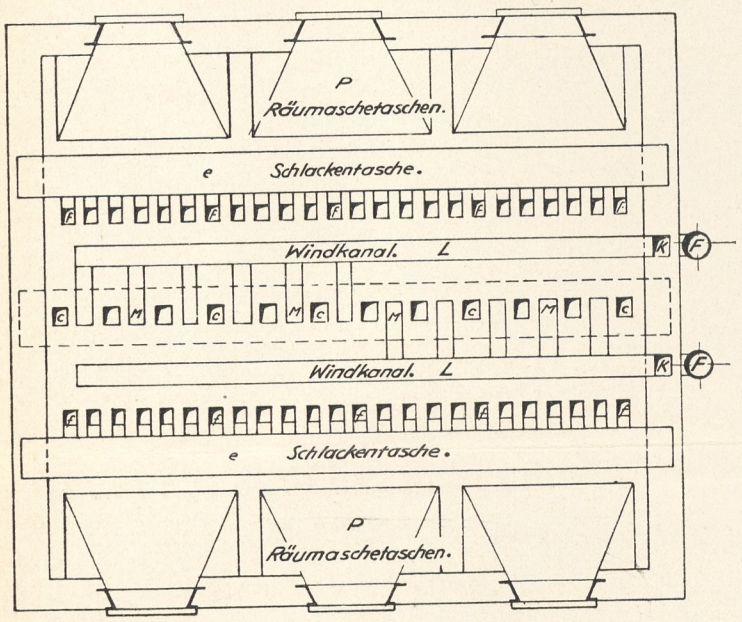


Fig. 123. Rekuperativofen mit angebauter Halbgasfeuerung (Guidottohütte, Chropaczow, poln. Oberschlesien).

Das im Generator *a* erzeugte Gas gelangt durch Hauptgaskanal *b* und senkrechte Schlitze *c* in den Muffelraum *d*; die Abgase ziehen durch Schlitze zwischen den Vorderenden der Muffeln in die Schlackentasche *e*, von da durch Abfallschächte *f*, die sich über die ganze Ofenlänge verteilen, in die Rekuperatorenräume *g*; von da gehen sie durch die Schlitze *h* und den Querkanal *i* in den äußeren Rekuperator, den sie durch Passieren der Längskanäle *j* und (nach Hochsteigen durch *k*) *l* anheizen, schließlich durch *m* in den Essenkanal *n*. — Die Sekundärluft wandert aus dem über den Öfen laufenden Hauptwindkanal durch die Rohre *F* in einen der inneren Rekuperatoren, dessen Kanäle *G*, *H*, *I*, *J* sie nacheinander passiert, steigt dann durch *K* in den Verteilungskanal *L*, von dem aus sie durch die Luftschlitze *M* in den Ofenraum gelangt; durch keilförmige Steine wird sie hier seitlich nach dem Gasstrom abgedrängt. — Die Primärluft für die Feuerung kommt aus derselben Hauptwindleitung; sie gelangt durch die Hosenrohre *A* in Kanal *B*, von da gleichzeitig durch die beiden Rekuperatorkanäle *C*, zurück durch *D* und durch *E* in den Generator. — *N* Bänke; *O* Schlitze für die Räumaschen; *P* Räumaschentasche.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

B. Belgische Öfen.

Hier interessieren uns in erster Linie die in den Vereinigten Staaten zum Teil zu großer Vollkommenheit gebrachten Öfen.

Der dort trotz seiner Mängel heute noch am weitesten verbreitete Hegeler-Ofen[1]) wird ohne jede Vorwärmung von Luft oder Gas geheizt. Abhitzeverwertung durch Heizung von Dampfkesseln. Bewegung

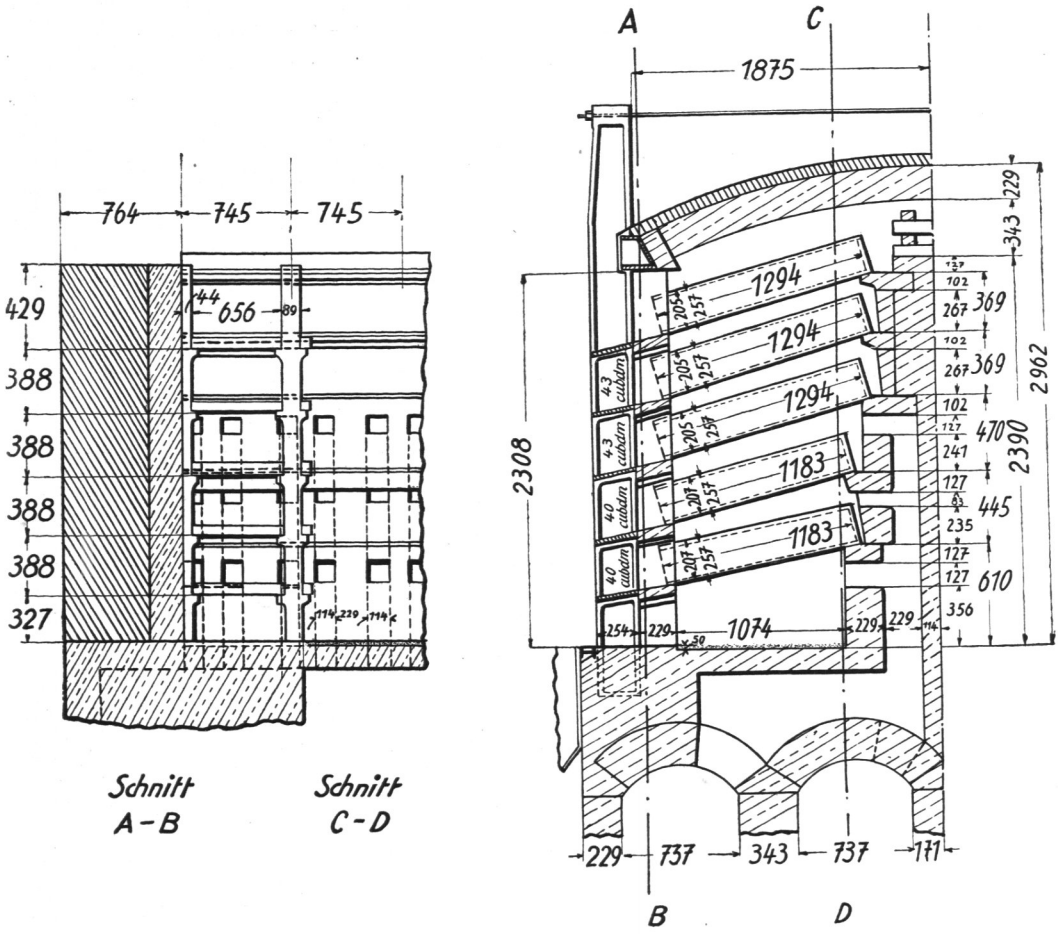


Fig. 124. Neureuther-Siemens-Ofen. — Nach Hofman, Met. of Zinc and Cadmium. Längs- und Querschnitt des Oberofens. Maße in mm.

der Heizgase in der Längsrichtung. Ofen aus zwei vollständig getrennten Längshälften mit besonderem Gewölbe bestehend. Gaseintritt (meist Naturgas) in durch Schieber regelbarer Menge abwechselnd an den Kopfenden des Ofens; Zuführung der Sekundärluft von außen durch regelbare Düsen, welche an den zwischen je 2 Fenstern befindlichen Pfeilern eintreten, so daß Ver-

[1]) Edward C. Hegeler v. d. Matthiessen & Hegeler Zinc Co., Lasalle, III.

brennung des Gases sukzessive in der ersten Querhälfte des Ofens erfolgt. Luftpressung 38 mm W.-S., Luftmenge der kleineren Öfen von 27,2 m Länge, 640 Muffeln: 19 cbm/Min.

Bei der ungeheuren Länge des Ofens (bis über 36 m) ist die Abkühlung der Heizgase gegen das Ende der zweiten Querhälfte sehr bedeutend, so daß man den kälteren Teil des Ofens mit leicht reduzierbarem Material (Poussiere, Krätzen u. dgl.), an dem in amerikanischen Zinkhütten meist kein Mangel herrscht, beschicken muß. Die größten Öfen dieses Typs (Am. Steel and Wire Co. zu Donora) fassen insgesamt 912 belgische Röhren und sind wahre Riesen

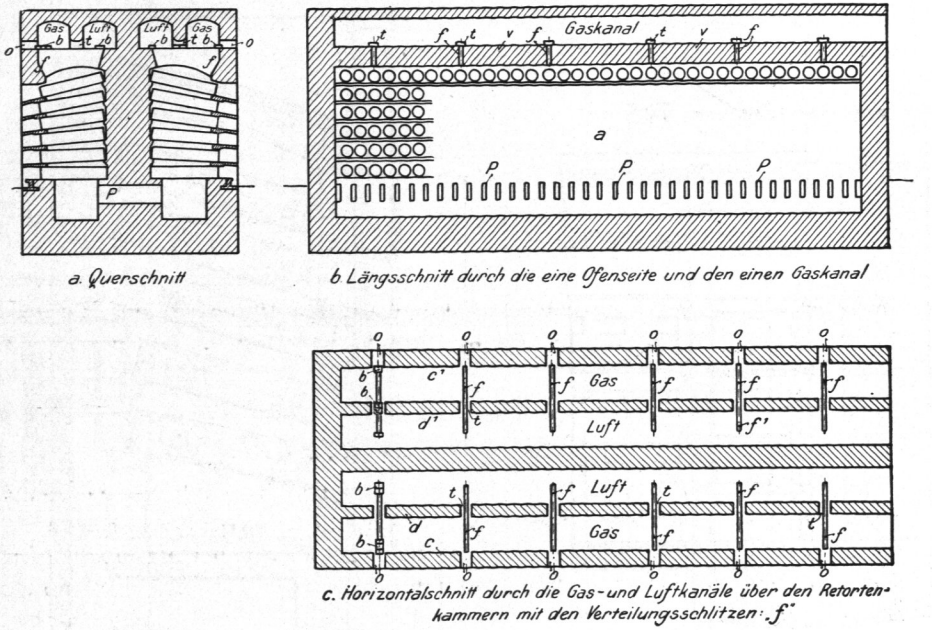


Fig. 125a—c. Ofen von Dor Delattre. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.) Gas und Luft treten durch die gemeinsamen Schlitze (Brenner) *f* von oben in den Ofenraum *a* ein; die Heizgase gelangen durch Schlitze *P* in die andere, sonst vollkommen getrennte Längshälfte des Ofen. Regelung der Gas- und Luftmenge durch Schieber *b*, die durch die verschließbare Öffnung *o* bedient werden.

von 36,60 m Länge, 3,47 m Breite und 3,00 m Höhe. Sie werden meist mit Naturgas geheizt.

Kohleverbrauch ungünstig, 160% des Eintrages, wovon allerdings ca. 40 Einheiten im Dampfkessel wiedergewonnen werden. Für europäische Verhältnisse ist ein solcher Ofen unbrauchbar.

Der Neureuther-Siemens-Ofen (Fig. 124) stellt, wie der Birkengangofen, eine Weiterbildung des ursprünglichen Siemensofens, und zwar für den Belgischen Typ, dar; er ist, wie heute auch in den Vereinigten Staaten anerkannt wird, dem vorigen trotz höherer Anlagekosten weit überlegen. Regenerativfeuerung mit Vorwärmung von Luft und Gas; Richtung der Heizgase quer. Gas und Luft treten durch Öffnungen der Mittelwand unter den 3 unteren

Muffelreihen einer Längsseite in den Oberofen ein. Die Konstruktion der Mittelwand bedingt auch hier Verwendung von Muffeln geringerer Länge für die beiden unteren Reihen.

Kohleverbrauch 90 bis 100% des Eintrages.

Auch diese Öfen werden in recht bedeutenden Abmessungen gebaut (z. B. rd. 27 m lang, 4,25 m breit, 2,86 m hoch, mit 400 Muffeln auf jeder Seite). Gegenüber dem vorigen ist die Wärmeausnutzung wesentlich besser, desgleichen das Zinkausbringen.

Der Ofen von Convers & Desolles ist zwar von geringerer Bedeutung, aber dadurch interessant, daß er Rekuperatoren besitzt und daß der Abzug der Abgase im Gegensatz zu allen anderen Öfen dieses Typs in der Längsachse erfolgt, während er in bezug auf die Brennereinrichtung weitgehend dem vorigen ähnelt[1]).

Der Ofen von Dor Delattre[2]) (Fig. 125) zeichnet sich vor allen anderen Bauarten dadurch aus, daß die Zu- und Ableitung von Gas und Luft bzw. der Abgase durch Öffnungen in der Kappe erfolgt. Durch Verstellung von Schiebern läßt sich nicht nur das Verhältnis Gas zu Luft regulieren, sondern man kann auch willkürlich deren Vereinigung vor oder nach Eintritt in den Ofenraum erreichen, dadurch ebenfalls eine Regelung der Temperatur herbeiführen. Beide Längshälften des Ofens durch eine Scheidewand getrennt, die unter der untersten Muffelreihe Schlitze für den Durchtritt der Heizgase besitzt. Eine Verstopfung der Brenner durch Schlacken ist so vollkommen ausgeschlossen.

Der Betrieb[3]).

1. DIE VORBEREITUNG DER BESCHICKUNG.

Sie besteht in dem innigen Mischen der einzelnen Bestandteile, das heute allgemein in mechanischen Mischern (Rapsmischer, Vapartsche Schleudermühle u. a.) erfolgt; Mischer mit gleichzeitiger Zerkleinerungsmöglichkeit sind dann besonders zu empfehlen, wenn die Röstblende noch gröbere Knollen enthält, unter Umständen muß eine Zerkleinerung, z. B. in einer Kugelmühle, vorhergehen. Vor allem ist eine innige Verteilung der Reduktionskohle erforderlich, doch können kleinere Zusätze an Zwischenprodukten des eigenen Betriebes (Krätzen, Zinkstaub) auch noch auf die vor den Öfen angefahrene Mischung gegeben werden. Deren Anfertigung auf Vorrat und Anhäufung in Vorratssilos empfiehlt sich wegen der leichten Entmischung der Bestandteile nicht.

Die fertige Beschickung eines Tages wird dann in genau abgewogener Menge den einzelnen Öfen zugeführt, vor ihnen ausgebreitet und vor dem Eintragen gut angefeuchtet (s. oben S. 330). Diese Arbeit erfolgt anschließend an das Manöver. (In amerikanischen Hütten findet das Beschicken auch wohl direkt aus dem Transportwagen statt.)

Eine von manchen Zinkhüttenleuten (z. B. Juretzka) empfohlene genaue Berechnung der Beschickung auf Grund des Gehaltes an Basen und SiO_2 und Innehaltung

[1]) Wird heute nicht mehr gebaut.
[2]) Dir. der Soc. an. des Zincs de la Campine, Dorplein-Budel, Belgien.
[3]) Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Arbeit an Rheinischen Öfen.

eines bestimmten Verhältnisses von $(FeO + MnO) : (CaO + MgO + BaO + Al_2O_3)$ wird selten durchgeführt, da sie niemals mit Sicherheit zu einem brauchbaren Resultat führt und die empirische Methode nicht ersetzen kann; wohl empfiehlt sie sich, wenn es sich um ein neues, noch unbekanntes Erz handelt. Man geht dann je nach der Zusammensetzung der zur Verfügung stehenden Erze von einer Gattierung aus, die ein Bi- bis Trisilikat oder ein Subsilikat ergibt, so daß ein Schmelzen vermieden wird. Ist dies nicht möglich, so muß die Menge der Reduktionskohle erhöht bzw. diese ganz oder zum Teil durch Zinder ersetzt werden. Bleireiche Erze wird man, soll die Weiterverarbeitung der Räumaschen lohnen, zweckmäßig für sich verarbeiten (untere Grenze des Pb-Gehaltes 7 bis 8%). Zur Erzeugung eines bleiarmen Qualitätszinkes soll der Pb-Gehalt des Erzes 0,2% nicht überschreiten.

Von Wichtigkeit ist es, daß der Betriebsleiter sich darüber klar ist, welche Zinkmengen er jedem seiner Öfen zuführt, um täglich über deren Leistung im Bilde zu sein und etwaigen Störungen, die häufig nur so zu erkennen sind, sofort auf den Grund gehen zu können. Deshalb muß auch über jeden einzelnen Ofen, dessen Beschickung, Ausbringen, Muffelverbrauch usw. genau Buch geführt werden.

2. DIE OFENARBEIT (das „Manöver").

Man versteht darunter die 3 bis 5 Std. dauernde Arbeit des Zinkziehens, Entfernens der Räumaschen („Räumen"), Ersetzens gesprungener oder durchgefressener Muffeln und des Beschickens („Laden") mit frischer Beschickung. Bei dem heute allgemein üblichen 24 Stunden-Turnus, in welchem sich diese Arbeiten wiederholen, findet das Manöver in den frühen Morgenstunden statt, im Sommer oft früher als im Winter, um den Arbeitern die sehr heiße Arbeit nach Möglichkeit zu erleichtern.

Man beginnt mit dem „Ziehen" des Zinkes; es wird (bei festen Vorlagen nach Abnahme der Vorlagenschließer) in darunter gehaltene eiserne Löffel aus der Vorlage ausgekratzt, und zwar mitsamt allen darin enthaltenen Krätzen; in manchen Betrieben verwendet man an Laufschienen hängende heb- und senkbare Löffel von größeren Abmessungen. Das Ausgießen des Zinks erfolgt in flache Formen, die Platten von 25 bis 30 mm Stärke, 10 bis 25 kg Gewicht ergeben. Die Oxyde und Krätzen („Traß", „Schmelz") sind dabei gesondert zu halten und werden im allgemeinen der nächsten Beschickung gleich wieder zugesetzt. Bei Öfen mit abnehmbaren Vorlagen werden diese nun entfernt und vorsichtig ausgekratzt, bei festen Vorlagen beginnt sogleich das Räumen der Muffeln, nachdem die Verschlußplatte entfernt wurde; es erfolgt, mit der obersten Reihe beginnend, mittels eines Kratzeisens („Räumkrücke", „Rotüre"). Vor dem Räumen ist stets der Generator abzustellen, der Essenschieber vollständig zu schließen. Die fertig ausgebrannten, jedoch immer noch rauchenden „Muffelrückstände" oder „Räumaschen" läßt man durch die Öffnungen in den Etagenplatten in die im Unterofen liegenden Taschen[1]) fallen, aus denen sie später in die Transportwagen abgezogen werden; ein Anfeuchten wird im allgemeinen wegen der ungeheueren Staubent-

[1]) Wo in Ländern mit weniger entwickeltem Arbeiterschutz belgische Öfen verwendet werden, auch wohl direkt in außerhalb des Ofens stehende Wagen.

wicklung vermieden. Etwa gebildete Schlacken müssen sorgfältig aus den Muffeln entfernt werden, eine häufig sehr schwere und anstrengende Arbeit. Bei Verwendung fester Vorlagen werden nach Beendigung des Räumens die Verschlußplatten (die „Lacken") für den unteren Teil des Muffelmundes sogleich wieder angebracht.

Nun erfolgt das Ersetzen unbrauchbar gewordener Muffeln („Wechseln"). Sie werden mit einem langen Rundeisen, das an einem Ende rechtwinklig umgebogen ist, aus dem Ofen herausgerissen; dies ist mit Schwierigkeiten verbunden, wenn die Muffeln an den Bänken angeschlackt sind. Der Transport der neuen heißen Muffeln aus dem nächst gelegenen Temperofen geschieht in der Weise, daß unter das Bodenende ein Rundeisen gelegt und ein starkes Gasrohr in den Vorderteil der Muffel gesteckt wird. Zwei Mann erfassen dann je ein Ende des Rundeisens, während ein dritter das Gasrohr auf die Schulter hebt. Zur Vermeidung allzu starker Abkühlung muß die Muffel schnell in den Ofen hineingeschoben werden. Der Raum im Fenster, welcher von dem Mund der Muffeln nicht ausgefüllt wird, wird dann, wie bereits früher gesagt, mit Tonmasse zugestellt; man nennt diese Arbeit das „Bekleiden". Ein Flicken schadhafter Retorten lohnt sich in den weitaus meisten Fällen nicht; nur ganz geschickte Schmelzer vermögen hin und wieder dadurch die Lebensdauer der Muffeln zu verlängern, doch ist das Risiko des Zinkverlustes immer sehr groß.

Es folgt das Beschicken („Laden") der Muffel mittels langer, schmaler, halbzylindrischer Ladeschaufeln durch die feste Vorlage hindurch oder, in Muffeln mit abnehmbarer Vorlage, durch Hineinwerfen der Beschickung mittels kleiner, flacher Schaufeln; diese Arbeit hat sehr sorgfältig zu geschehen, so daß die Muffel ein Maximum an Beschickung aufnimmt. Bei Verwendung abnehmbarer Vorlagen drückt man zum Schluß die Charge mittels eines „Muffelstopfers" fest; dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, daß, vor allem bei sehr feinkörnigem Gut, sogleich mittels eines dünnen Eisens unter dem Muffelbogen ein Abzugskanal für den sich rasch entwickelnden Wasserdampf geschaffen wird, weil es sonst passieren kann, daß der ganze Muffelinhalt explosionsartig herausgeblasen wird.

Es ist bereits häufig der Versuch unternommen worden, die außerordentlich schwere und heiße Arbeit des Räumens und Beschickens, die besonders eingearbeitete, hoch bezahlte Arbeiter (die „Schmelzer") verlangt, maschinell auszuführen, leider bis heute ohne dauernden Erfolg. Es erübrigt sich daher, auf die verschiedenen Vorschläge einzugehen (s. Peters in Muspratt oder Liebig, Zink und Cadmium). — Vollkommen trockene (d. h. schlackenfreie) Räumaschen werden in den Ver. Staaten auch wohl dadurch „ausgeblasen", daß man mittels eines eingeführten Eisenrohres Wasser einspritzt, das sich sofort in Dampf verwandelt, eine in Deutschland undenkbare Methode.

Nach dem Beschicken der Muffeln werden die (abnehmbaren) Vorlagen wieder an Ort und Stelle gebracht und die Verbindungsstellen zwischen Muffeln und Vorlagen sorgfältigst abgedichtet, damit hier keine Zinkdämpfe austreten können. Schließlich wird noch bei den festen Vorlagen der Vorlagenschließer aufgesetzt und ebenfalls sorgfältigst verschmiert. Das Aufsetzen

der Allongen erfolgt erst später, wenn sich am Vorlagenmund Zinkdämpfe zeigen.

Während des Manövers ist der Gaserzeuger abzuschlacken, damit er sofort nach dem Laden wieder bis zum nächsten Manöver betriebsfähig ist.

3. DIE OFENFÜHRUNG[1]).

Nach Beendigung der Ofenarbeit verläßt die eigentliche Ofenmannschaft — die „Schmelzer" — den Ofen. Seine Wartung übernehmen dann der „Schürer" („Gasstocher") und der „Spurer" („Spitzer"). Der Schürer erzeugt das

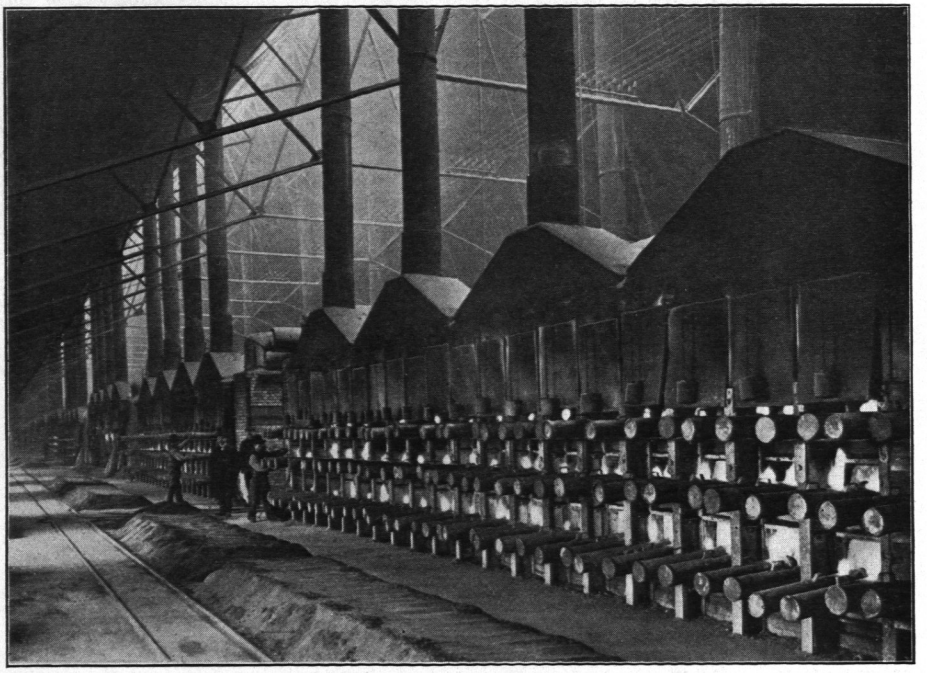


Fig. 126. Blick in eine Destillierofenhalle nach Beendigung des Manövers und Aufsetzen der Allongen. Die Beschickung für den folgenden Tag ist bereits angefahren.

Heizgas und ist auch für die sachgemäße Befeuerung des Ofens, für die richtige Einstellung der Gas- und Luftmengen, gemäß Anordnung des Zinkmeisters verantwortlich. Der Spurer setzt nach Beginn der Destillation die Allongen auf die Vorlagen. Er hat ferner dafür zu sorgen, daß sich die Gasaustrittsöffnung der Allonge und der Vorlagenmund nicht zusetzen. Auch muß er Obacht geben, daß der Übergang zwischen Muffel und Vorlage, wo leicht ein spinnwebeartiger Schleier (aus ZnS) entsteht, immer frei gehalten wird. Man nennt diese Arbeit das „Spuren". Etwa nach 7- bis 9stündigem Verlauf der Destillation kommt (bei Öfen mit abnehmbaren Vorlagen) der Zinkzieher, um die ersten Zinkmengen zu ziehen.

[1]) Nach Mitteilung von Herrn Dir. Oppermann.

Die Beheizung des Ofens geht in der Weise vor sich, daß unmittelbar nach Beendigung des Manövers oder häufig auch schon kurz vorher, während des Ladens der Muffeln, Gas und Luft in den Ofen gelassen werden, um ein zu starkes Abkühlen desselben zu verhindern. Die nun beginnende erste Periode der Beheizung, während welcher die Feuchtigkeit aus der Beschickung, die flüchtigen Bestandteile aus der Reduktionskohle und die Kohlensäure aus den Karbonaten ausgetrieben werden, ist sehr vorsichtig und bei niedriger Temperatur durchzuführen, damit keine Beschickung in die Vorlagen geblasen wird. Eine Reduktion von ZnO zu met. Zink während der Entgasungsperiode muß nach Möglichkeit vermieden werden, weil sonst die überdestillierenden Zinkdämpfe wegen zu geringer Konzentration und nicht hinreichender Temperatur der Vorlagen nicht zu flüssigem Zink kondensieren und sich als „Schmelz" („Traß") oder Zinkstaub niederschlagen bzw. entweichen. Während dieser Periode dürfen, weil sonst Explosionen erfolgen würden, die Allongen mit ihrer engen Gasaustrittsöffnung noch nicht auf die Vorlagen aufgesetzt werden. Dies geschieht erst, wenn die zunächst stürmisch verlaufende Gasentwicklung nachläßt und die kürzer werdenden Flammen am Vorlagenmund einen grünen Rand von verbrennendem Zink zeigen; es deutet dies auf die nunmehr einsetzende Destillationsperiode hin. Die Temperatur muß jetzt gesteigert werden. Die Steigerung hat aber allmählich zu erfolgen und soll bis zum Schlusse der Destillation ausgedehnt werden. Ein Zurückgehen der Temperatur vor Beendigung der Destillation ist zu vermeiden, weil sich dadurch leicht eine Kruste auf der Beschickung in der Muffel bildet, die kein Zink mehr durchläßt, auch nicht bei wieder erhöhter Temperatur. An dem Zusammensinken der Beschickung in der Muffel sowie an der Größe des Gasflämmchens der Allonge erkennt man die Ofentemperatur und das Fortschreiten der Reduktion.

Wenige Stunden vor Beendigung der Destillation nimmt man die Allongen von den Vorlagen ab, weil sich dann kein Zinkstaub mehr niederschlägt. Da das Manöver 5 bis 6 Std. Zeit beansprucht, bleiben für den Reduktions- und Destillationsprozeß nur 18 bis 19 Std. übrig. Die Hauptmenge des Zinks (etwa $^2/_3$) wird (abnehmbare Vorlagen) bei dem nach den ersten 7 bis 9 Std. beginnenden Zinkabstich, der Rest bei Beginn der Ofenarbeit gewonnen. Bei Öfen mit festen Vorlagen ist nur ein einmaliger Zinkabstich (bei Beginn des Manövers) erforderlich. Aus abnehmbaren Vorlagen muß das Zink, da sie ein kleineres Fassungsvermögen haben, mehrmalig abgestochen werden; dasselbe gilt für die mit besonders zinkreichem Material (Krätzen, Zinkstaub, Oxyde) beschickten Muffeln.

Es ist darauf zu achten, daß die Vorlagen der verschiedenen Reihen möglichst gleiche Temperatur zeigen (erkennbar an der Länge der Flamme). Eine Temperatursteigerung läßt sich durch Vorsetzen von Blechen erzielen, während das bei den Arbeitern beliebte „Füttern", insbesondere bei festen Vorlagen, d.h. das Heizen mit auf die Etagenplatte aufgeschütteter Feinkohle, einen unnötigen Mehrverbrauch an Kohle zur Folge hat und daher verboten sein sollte.

Die Temperaturen im Zinkdestillierofen schwanken normal zwischen 1200° und 1500°C, doch sind durch unsachgemäße Ofenbedienung verursachte

Spitzen nach unten und oben sowie Temperaturschwankungen nicht immer zu vermeiden. Die Temperatur richtet sich nach dem Grade der Reduzierbarkeit der Beschickung und ist bei Beginn der Destillation im Muffelinnern um mehrere hundert Grad niedriger als im Ofeninnern; die Differenz nimmt im Verlauf der Destillation ständig ab, so daß praktisch bei ihrer Beendigung meist nur noch ein Temperaturunterschied von 20 bis 30° nachzuweisen ist. Da mit einem Minimum an Gas eine möglichst hohe Temperatur erzielt werden soll, so muß deren Regelung durch Änderung der Gasmenge (nach welcher sich die Luftmenge richten muß) und nicht umgekehrt erfolgen.

Die Höchsttemperatur ist in amerikanischen Hütten ganz allgemein niedriger (1200° in der Muffel — „slow driving") als in deutschen (1400 bis 1450° — „hard driving"); dies hängt wohl in erster Linie mit der verschiedenen Größe der Vorlagen zusammen.

Sobald der Destillationsprozeß beendet ist, für die Reaktion Wärme also nicht mehr benötigt wird, steigt die Temperatur in der Muffel rasch und es besteht Gefahr, daß die sämtlichen Muffeln eines Ofens zerstört werden, wenn nicht sofort eingegriffen wird. Andererseits muß unter Umständen der Manöverbeginn verschoben werden, wenn die Destillation noch nicht beendet ist, was eine unangenehme Verkürzung der für die folgende Charge zur Verfügung stehenden Zeit zur Folge hat.

Zur Ausräumung der Schlackentaschen und zum Sauberhalten der Brenner und Abzugsöffnungen muß eine ständige Kolonne von „Schlackenhauern" bereit gehalten werden. Die Generalreinigung erfolgt je nach Bedarf bzw. dem Alter der Öfen ein- oder mehrmalig im Monat, am besten während des Manövers. In dieser Zeit kann auch das Säubern der Gaskanäle von angesetztem Ruß erfolgen, indem man Luft hindurchstreichen läßt und ihn so zur Verbrennung bringt.

Neue Öfen müssen vor ihrer Inbetriebnahme vorsichtig getrocknet werden. Sie werden mit leeren, ungetemperten Muffeln ausgerüstet. Das Tempern derselben erfolgt dann gleichzeitig mit dem Anheizen des Ofens, das ebenfalls mit Sorgfalt durchzuführen ist. Da der Ofen erst nach mehreren Tagen auf die zum Reduzieren von Röstblende erforderliche Höchsttemperatur gebracht werden kann, müssen seine ersten Chargen leicht reduzierbar sein. Man beschickt ihn in den ersten Tagen mit wenig Blende und viel Galmei oder Gekrätz und Oxyd. Nach 3 Tagen kann er die normale Beschickung bekommen.

Die Produkte der Destillieröfen

sind außer Rohzink, über dessen Weiterbehandlung später unter „Raffination" zu sprechen sein wird, Muffelrückstände oder Räumaschen, Zinkstaub, Zinkkrätzen, Muffelscherben und Vorlagenscherben.

1. Die Räumaschen oder Muffelrückstände (engl. residues from retorts) enthalten außer der Gangart die Hauptmenge des im Ausgangsmaterial enthaltenen Bleies, Zinns, Kupfers und Silbers, daneben 20 bis 30% Kohlenstoff und meist 3 bis 5% Zink[1]). Sie werden zweckmäßig zur Gewinnung des noch in ihnen vorhandenen Kohlenstoffes nach Absieben der groben gesinterten Brocken und der Muffelscherben auf einfachen Setzmaschinen auf-

[1]) Bei Störungen auch wohl bis zu 10%.

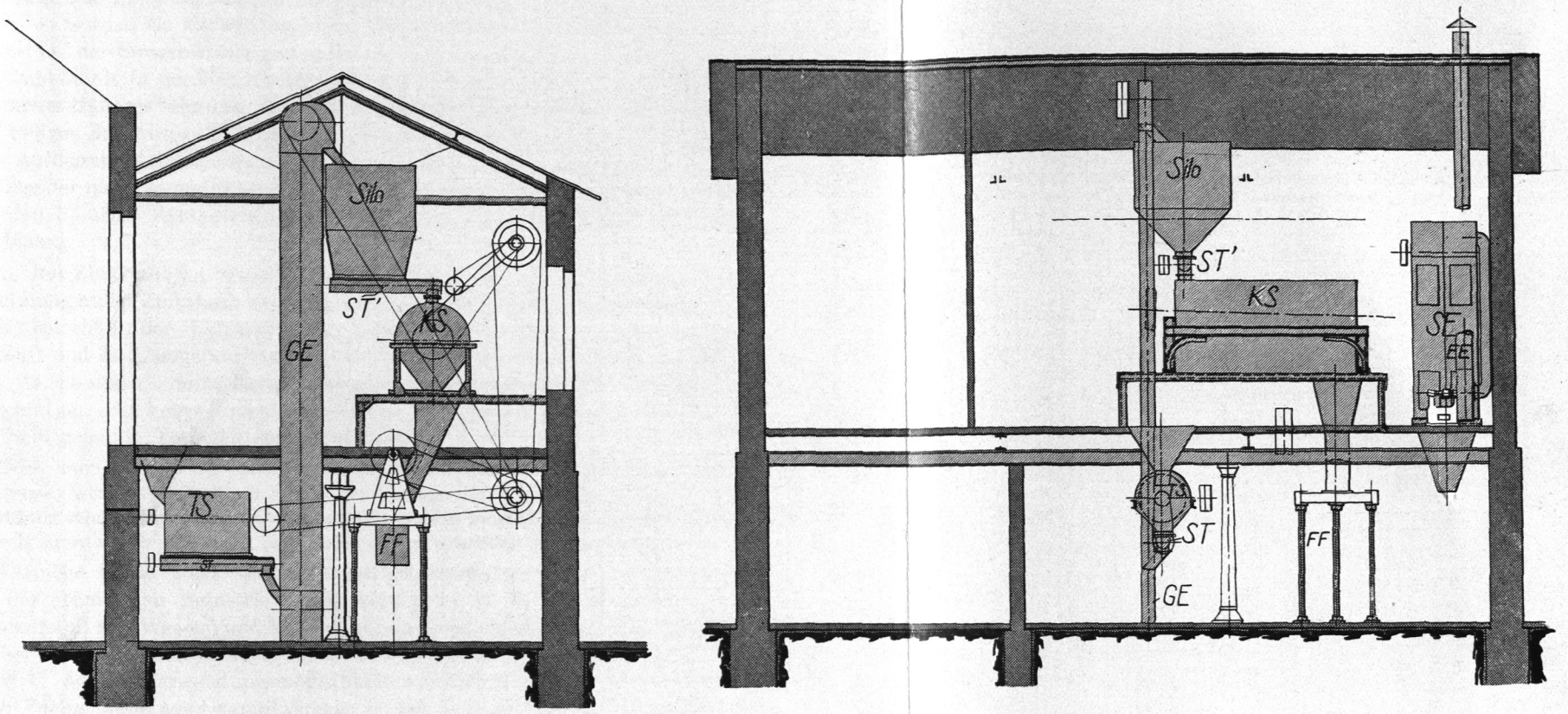


Fig. 127. Sieb- und Packanlage für Zinkstaub, schematische Skizze (Erb.: Rhein. Maschinenfabrik A.-G., Neuß a. Rh.). — Maßstab 1 : 100.

Der Staub gelangt durch einen Einwurftrichter (mit Pendelklappe und Staubabsaugung) zunächst zur Abscheidung grober Metallkörner in das Vorsieb (Trommelsieb) *TS*, dann durch die Schnecke *ST* und Elevator *GE* in ein Zwischensilo, von da durch Schnecke *ST'* in die mit feinem Bronzegewebe bespannte Sichtmaschine *KS*, welche in einen die Faßpackmaschine *FF* bedienenden Trichter austrägt. Entstäubung der gesamten Anlager durch Exhaustor *EC* und Schlauchfilter *SC*.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

bereitet. Man gewinnt so graphitartige „Waschkohle", welche trotz ihres hohen Aschegehaltes der Reduktionskohle zugesetzt wird, wodurch auch noch ihr geringer Zn- sowie der manchmal nicht unerhebliche Ag-Gehalt gewonnen wird, und „gewaschene Räumaschen"; diese wandern auf die Halde oder werden an eine Bleihütte verkauft, wenn ihr Pb + Ag-Inhalt ihre Weiterverarbeitung lohnt; es ist so möglich, 50 bis 75% des im Ausgangsmaterial vorhandenen Pb + Ag wieder zu gewinnen. Ist ihr Fe-Gehalt außerdem hoch, so werden sie als willkommener Eisenzuschlag und als Auflockerungsmittel bei der Sinterröstung gern gekauft. Über das Ergebnis von Versuchen, den Zinkinhalt in der Wälztrommel (s. unten S. 459) als Oxyd zu gewinnen, ist nichts Näheres bekannt. Manchmal setzt man ungewaschene Räumaschen als billigen Zn-haltigen C-Träger den Briketts zur Gewinnung von Zinkoxyd aus Aufbereitungsschlämmen usw. zu. In den Vereinigten Staaten, wo sie infolge der niedrigeren Ofentemperatur im allgemeinen reicher sind als bei uns, werden Pb-arme Räumaschen ungewaschen auf Wetherill-Rosten (s. S. 446) verblasen.

2. Der Zinkstaub[1]) (Poussiere; engl. blue powder, doch umfaßt diese Bezeichnung außer Zinkstaub noch alle im Betrieb fallenden zinkischen Krätzen). Er besteht in der Hauptsache aus met. Zn (80 bis 92%); daneben enthält er ZnO und ZnS, ungefähr 90% des Cd-Gehaltes der Beschickung, außerdem Pb, As, Sb und C. Seine Menge schwankt zwischen 5 und 13% der Rohzinkproduktion. Ein hoher Zinkstaubentfall ist meistens auf zu kurze und deshalb zu heiß gehende Vorlagen zurückzuführen.

Doch kann er, falls die Marktlage es als zweckmäßig erscheinen läßt, erheblich gesteigert werden, z. B. durch Ersatz der Vorlage durch ein enges Rohr und Verwendung sehr großer Allongen. Andererseits soll es möglich sein, den Staubentfall durch Zusatz von 1% NaCl zur Beschickung erheblich herabzudrücken.

Vermöge seiner stark reduzierenden Eigenschaften wird der Zinkstaub in der chemischen Industrie häufig verwendet (z. B. zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser) und kann daher an diese verkauft werden; doch wird dabei nur der Gehalt an met. Zn unter Festlegung einer unteren Grenze bewertet. Andere Verwendungsmöglichkeiten bestehen z. B. in der Ausfällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen (s. Bd. I, S. 43) und im Sherardisieren von Eisen. In allen diesen Fällen muß er vor Versand durch Messing- oder Bronzesiebe mit 1024 bis 1444 Maschen je Quadratzentimeter abgesiebt werden. Man verwendet dazu, um die Arbeiter vor Vergiftung und Belästigung zu bewahren (in Deutschland lt. behördlicher Vorschrift, s. Anhang X) vollkommen staubdichte Einrichtungen (s. Fig. 127, Tafel XX).

Da der Zinkstaub in Berührung mit Wasser sich bis zur Entzündungstemperatur erhitzen kann und ein Feuchtwerden sich im Betrieb nie ganz vermeiden läßt, so bewahrt man ihn zweckmäßig, um die Siebanlage vor Brand zu schützen, zunächst 24 Std. in nach oben kegelförmig verengten Blechkannen auf; eine gefährliche Erhitzung erkennt man am Heißwerden eines hineingesteckten Eisenstabes. Da er auch aus feuchter Luft Wasser aufnimmt, so muß Zinkstaub luftdicht,

[1]) Analysenbeispiel (nach Roux-Brahic, Trait. mét. des Min. compl.): 86,95% Zn, 10,15% ZnO, 2,05% Pb, 0,01% Fe, 0,15% Cd, 0,27% As, Sp. S., 0,15% Sb.

häufig in Gefäßen, die von der abnehmenden Firma zur Verfügung gestellt werden, verpackt werden. — Zinkchlorid enthaltender Staub ist wegen der stark hygroskopischen Eigenschaft dieser Verbindung unverkäuflich und muß stets repetiert werden.

Ein direktes Einschmelzen ist nicht möglich, weil das die einzelnen Zinkkügelchen bedeckende Häutchen aus Oxyd (und Nitrid?) deren Vereinigung verhindert; das Überkorn vom Absieben sowie etwa unverkäuflicher Zinkstaub geht daher in den Betrieb zurück; er wird entweder für sich zusammen mit Krätzen der eigenen Arbeit in den kältesten Muffeln unter Zusatz von etwas Reduktionskohle umdestilliert, oder man gibt ihn in kleinen Portionen der übrigen Beschickung bei. Hat man größere Mengen davon angesammelt, so verarbeitet man ihn wohl auch in einem ganzen Ofen für sich. Das daraus gewonnene Zink ist wegen seines Gehaltes an Verunreinigungen unverkäuflich und wird daher in kleinen Mengen beim Raffinieren des übrigen zugesetzt.

Die Gewinnung des Cadmiums. Der Zinkstaub ist infolge seines verhältnismäßig hohen Gehaltes an Cd neben den Schlämmen vom Reinigen der Zinkelektrolysenlaugen das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses in zunehmendem Maße gefragten Metalles; und zwar ist der in den ersten $1^1/_2$ bis 2 Std. fallende Staub am reichsten.

Durch mehrmaliges Umdestillieren unter jedesmaliger Verwendung des zuerst fallenden, Cd-reichsten Staubes gelingt es schließlich, ein Produkt mit 99 bis 99,5 % Cd zu gewinnen. Verwendung von gewöhnlichen Muffeln, schließlich solchen aus Eisen, Vorlagen aus Eisenblech. Destillationsdauer: 18 bis 24 Std; Verbrauch an Reduktionskohle: 15 bis 40 %, an Brennstoff: 2 bis 3 t je t reines Cadmium. Man gewinnt so nur 20 % des ursprünglich im Erz vorhandenen Cd, da schon auf dem Wege bis zum Zinkstaub starke Verluste entstehen, so bei der Röstung (50 %) und im Muffelofen (25 %).

Eine andere Methode besteht in der nassen Verarbeitung des Zinkstaubes: Laugen mit H_2SO_4, wobei Cd als Sulfat in Lösung geht, Ausfällen mit Zn-Staub oder elektrolytisch (nach nochmaligem Lösen des Cd-Niederschlages).

3. Die Zinkkrätzen („Traß", „Schmelz"; engl. blue powder, s. oben unter Zinkstaub).

Man versteht darunter alle im Muffelbetrieb fallenden, meist stark durch Lehm verunreinigten, z. T. oxydierten Abfallprodukte aus den Vorlagen und Allongen, die beim Gießen der Rohzinkplatten entstehenden Oxyde und metallischen Abfälle, sowie Fegsel und die Abfälle vom Raffinieren des Rohzinkes, soweit sie nicht direkt in den Raffinationsbetrieb zurückwandern. Meist werden sie der folgenden Beschickung direkt wieder zugefügt oder, vor allem in Öfen mit ungleichmäßiger Muffelheizung, für sich zusammen mit Zinkstaub und etwas Reduktionskohle in die kältesten Muffeln eingesetzt. In manchen Betrieben werden die durch met. Zn stark verunreinigten Lehmabfälle gemahlen und einer Setzmaschine zugeführt, wobei man ein von ursprünglich 8 bis 10% auf 30 bis 60% Zn angereichertes Produkt, allerdings unter Preisgabe des oxydischen Inhaltes, gewinnt.

Die Verarbeitung von „blue powder" spielt in den amerikanischen Hütten eine besonders wichtige Rolle, da dort, wohl infolge des Weglassens der Allongen und des Eindringens von Luft in das Vorderende der Muffeln bei weniger

sorgfältiger Arbeit, ein großer Teil (bis zu 40%) des direkt ausgebrachten Zinks in Form dieses Zwischenproduktes vorliegt. (Man unterscheidet dort „samples" aus dem Vorderende der Muffeln, „ladle skimmings" vom Vergießen des Rohzinks, „condenser cleanings" oder „cond. concentrates" aus den Vorlagen und „floor sweepings", das sind Fegsel und Lehmabfälle).

4. Die Muffelscherben enthalten stets einige Prozente Zn, angeblich weniger, wenn der Muffelmasse Koks beigemischt wurde; die Angaben sind sehr schwankend (0,5 bis 17%), die so verlorengehende Menge wird wohl meist stark übertrieben.

Da es sich nicht lohnt, sie deshalb weiter zu verarbeiten, so wirft man sie auf die Halde oder setzt sie nach Säuberung von anhaftender Schlacke als Magerungsmittel der Muffelmasse zu. Die charakteristische blaue Farbe des Scherbens länger gebrauchter Muffeln soll auf Zinkspinell ($ZnO \cdot Al_2O_3$), vielleicht auch auf reduziertes Ti, zurückzuführen sein.

5. Die Vorlagenscherben zeigen auf der Innenfläche eine starke Kruste von ZnO, mit met. Zn untermischt, die bis zu 45% Zn enthält; diese wird daher sauber abgekratzt und den Krätzen beigefügt. Der zinkarme Scherben wird auch wohl der Masse zur Herstellung von Vorlagen, Verschlußstücken und Vorsetzplatten beigemischt.

Die Zinkverluste beim Muffelprozeß.

Verluste entstehen durch unvollständige Entzinkung der Beschickung, durch unvollständige Kondensation der Zinkdämpfe und Entweichen solcher durch undichte Muffeln und durch Verzettelung; eine Erhöhung des Gesamtverlustes entsteht dadurch, daß die fallenden, in den Prozeß zurückgehenden Zwischenprodukte (Krätzen, Staub usw.) wiederum, wenn auch in geringem Maße, Verluste erleiden.

Das direkte Ausbringen schwankt zwischen 86 und 89% und zwar gewinnt man [nach Schiffner[1])] als Roh- (Platten-) Zink 68 bis 74%, als verkaufsfähigen Zinkstaub 5 bis 10% (und darüber) und als Zinkkrätzen 10 bis 18%.

Die Verluste infolge Verbleibens von Zn in den Räumaschen machen ungefähr die Hälfte des Gesamtverlustes aus; sie sind natürlich prozentual um so höher, je zinkärmer das Vorlaufen ist und werden durch Zuschläge jeder Art, also auch durch den Aschengehalt der Reduktionskohle, erhöht.

Die Verdampfungsverluste betragen [nach Schiffner[1])] ungefähr 3,3 bis 3,75%, können natürlich stark ansteigen durch nachlässige Bedienung der Öfen, schlechte Abdichtungen der Vorlagen, nicht rechtzeitige Auswechslung schadhafter Muffeln und Verstopfung der Allongenöffnungen, wodurch der Druck im Innern der Muffeln übermäßig steigt und Zinkdämpfe durch die Muffelwand entweichen. Durch Absaugen der an der Vorlagenmündung auftretenden Oxyde und Auffangen in einer Sackkammer oder dgl. läßt sich dieser Verlust um ca. 1% herabdrücken.

Verzettelungsverluste entstehen dadurch, daß Zn Massen einverleibt wird, deren Verarbeitung auf dieses Metall sich nicht lohnt; hierher ist zu

[1]) In Kögler's Tb. d. Bg.- u. Hüttenleute.

rechnen die Verstäubung über den Fabrikhof (das innerhalb der Gebäude verstäubte Material wird regelmäßig zusammengekehrt und als Fegsel wieder verarbeitet) und das umgebende Gelände, die Aufnahme von Zn durch die Muffel- und Vorlagenscherben usw. Dieser nach Schiffner 2,2 bis 3,25% betragende Verlust läßt sich durch Vermeidung von Verstäubung, Herstellung der Muffeln und Vorlagen auf maschinellem Wege (wodurch ihre Aufnahmefähigkeit für Zn herabgesetzt wird), Zusatz von Koks zur Muffelmasse und durch Verwendung der Muffelscherben bei der Muffelfabrikation vermindern. Die Haltbarkeit der Muffeln spielt natürlich auch in diesem Zusammenhang eine Rolle.

Arbeiterschutz.

Ob das Zink im menschlichen Körper giftig wirkt (etwa wie Blei) ist noch nicht vollkommen einwandsfrei festgestellt und es ist sogar recht wahrscheinlich, daß die früher auf spezifische Wirkung der Zinkdämpfe zurückgeführten Erkrankungen der Zinkhüttenarbeiter einem Bleigehalt dieser Dämpfe zuzuschreiben sind. Jedenfalls ist festgestellt, daß jegliche Einverleibung von Staub und Dampf gesundheitsschädlich ist und es bestehen daher in solchen Kulturländern, in welchen die Behörden sich auch um den Gesundheitszustand der Arbeiter kümmern, strenge gewerbepolizeiliche Vorschriften, welche ein Austreten von Dämpfen in den Arbeitsraum und ein Aufwirbeln von Staub nach Möglichkeit einschränken und die Beschäftigung in den Zinkhütten (Rösthütten, Reduktionshütten, Anlagen zum Sieben und Verpacken von Zinkstaub, zum Aufbereiten von Räumaschen usw.) möglichst hygienisch gestalten sollen (s. Anhang X).

DIE STEHENDE MUFFEL

Es ist verständlich, daß es von jeher nicht an Bemühungen gefehlt hat, den alten Muffelprozeß durch einen besser und billiger arbeitenden zu ersetzen. Abgesehen von Versuchen, grundsätzlich nach anderen Prinzipien arbeitende Verfahren zu finden, bemühte man sich auch um die Ausarbeitung solcher, welche es unter Beibehaltung der Grundlage des Muffelprozesses gestatten, wenigstens zwei der Hauptübel zu vermeiden: die Diskontinuität des Verfahrens und die viele bisher durch keine Maschine ersetzbare Handarbeit.

Man erkannte schon frühzeitig, daß beides zu erreichen sei, wenn man die liegenden Muffeln durch stehende, oben und unten offene Röhren, ersetzte; in solchen hat die Beschickung die Möglichkeit, sich ihrer eigenen Schwere gehorchend zu bewegen, so daß die Arbeit des Füllens und Entleerens auf ein Minimum reduziert wird. Außerdem muß es so gelingen, den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, indem in gleichem Maße, in welchem unten fertig ausgebrannte Räumaschen entnommen werden, oben frisches Gut aufgegeben wird. Man erreicht damit gleichzeitig einen dritten großen Vorteil: eine wesentlich geringere Beanspruchung der Muffel; und zwar nicht nur infolge der günstigeren statischen Verhältnisse in mechanischer Beziehung, sondern auch chemisch; denn es kommen nur noch die in den peripheren Teilen der Beschikkung etwa entstehenden Schlacken mit den Muffelwandungen in Berührung, während die im Innern auftretenden nach unten fließen und hier in den kälteren Teilen der ausgebrannten Beschickung erstarren.

Die praktische Ausführung dieser so klaren und einleuchtenden Idee hat jedoch bisher sehr große Schwierigkeiten verursacht und von den vielen in dieser Richtung gemachten Vorschlägen kommt heute wohl nur noch das Verfahren von Roitzheim und Remy als praktisch verwertbar in Betracht. Leider ist es bis heute offenbar noch nicht gelungen, aller Schwierigkeiten, welche bei Verarbeitung von Erzen auftreten, Herr zu werden, indessen ist zu erwarten, daß dies bald ebenso gelingen wird, wie für die Reduktion von Zinkaschen, für die das Verfahren sich in jahrelangem Betrieb bewährt hat.

Wegen der geringeren mechanischen Beanspruchung und um den Schlacken eine möglichst kleine Angriffsfläche zu geben, liegt der Gedanke nahe, die Muffel mit einem wesentlich größeren Durchmesser herzustellen, als dies bei den liegenden möglich ist. Indessen muß auch hierbei darauf Rücksicht genommen werden, daß die Dämpfe, um ungehindert entweichen zu können, eine Beschickungsschicht passieren müssen, welche nicht stärker ist, als für die liegenden Muffeln als zweckmäßig erkannt; denn deren Höhe ist ja gerade durch die Rücksicht auf diesen Gesichtspunkt begrenzt. Die Forderung einer möglichst großen Länge der Muffel ergibt sich aus folgender Überlegung: um ein Ausbauchen zu vermeiden, darf die für die liegende Muffel zulässige Höchsttemperatur nicht angewendet werden; denn es gibt bis jetzt kein in Betracht kommendes Material, das eine ständige Erhitzung auf 1300 bis 1400° aushält. Man muß also mit niedrigerer Temperatur (1200 bis 1250°) arbeiten und dafür die Durchgangszeit entsprechend verlängern. Um ferner einen ständigen ungehinderten Abtransport der Zinkdämpfe ohne Störung des kontinuierlichen Flusses der Beschickung zu gewährleisten, hat es sich als notwendig herausgestellt, einen Sammelraum für die Dämpfe vorzusehen, der nicht weiter von den entferntesten Beschickungsbestandteilen der Muffel entfernt ist, als der zulässigen maximalen Beschickungsschicht entspricht, und von dem aus die Dämpfe in die Vorlage abströmen können. Die zweckmäßigste Lage dieses Sammelraumes ist die im Innern der Muffel; die Vorlagen sind, um am Aufgabenende nicht zu stören, zweckmäßig seitlich, etwa in halber Höhe, angebracht und der Sammelraum reicht hier, um den Fluß der Beschikkung nicht zu hemmen, bis an die äußere Muffelwand. Es ergibt sich daraus ungezwungen der beifolgend abgebildete schematische Längsschnitt einer stehenden Muffel (Fig. 128); diese ist also durch zwei für die Zinkdämpfe durchlässige Scheidewände in 3 Räume unterteilt, von denen die beiden äußeren, bandförmigen, oben und unten offenen, die Beschickung aufnehmen, während der innere, gegen die Außenluft abgeschlossene, für Aufnahme der Dämpfe bestimmt ist. Den Abschluß des eigentlichen Reaktionsraumes nach außen bildet oben die kalte Beschickung bzw. eine dünne Schicht von kondensiertem, erstarrtem Zink, die ein Absaugen durch den sonst als Esse wirkenden Muffelschacht verhindert; unten wird er durch die wieder erkalteten Räumaschen und einen Wasserverschluß bewirkt; ein Ansaugen falscher Luft findet nicht statt, solange im Reaktionsraum Überdruck herrscht. Durch besondere Maßnahmen wird eine Kondensation von Zinkdämpfen in den unten austretenden erkalteten Beschickungsresten verhütet.

Diese Bauweise besitzt leider den Nachteil einer wesentlichen Vergrößerung der inneren, der Einwirkung der Schlacken ausgesetzten Oberfläche. Zwar erscheint die schwierige Frage wegen der Ausgestaltung der inneren porösen Scheidewände durch die einfache Idee der Erfinder, sie jalousieartig herzustellen, als gelöst; doch bildet dieser Teil der Apparatur wegen seiner starken thermischen und chemischen Beanspruchung ohne die Möglichkeit einer Kühlung auch heute noch eine Quelle der Sorge. Es ist zu hoffen, daß diese Schwierigkeit, die sich in erster Linie bei Verarbeitung von Röstblende wegen der dabei erforderlichen höheren Temperatur geltend macht, durch Verwendung besonders widerstandsfähigen Materials oder auf einem anderen Wege behoben wird (z. B., wie bereits von anderer Seite vorgeschlagen, durch Ersatz des Hohlraumes durch einen porösen Kern aus Koksbrocken).

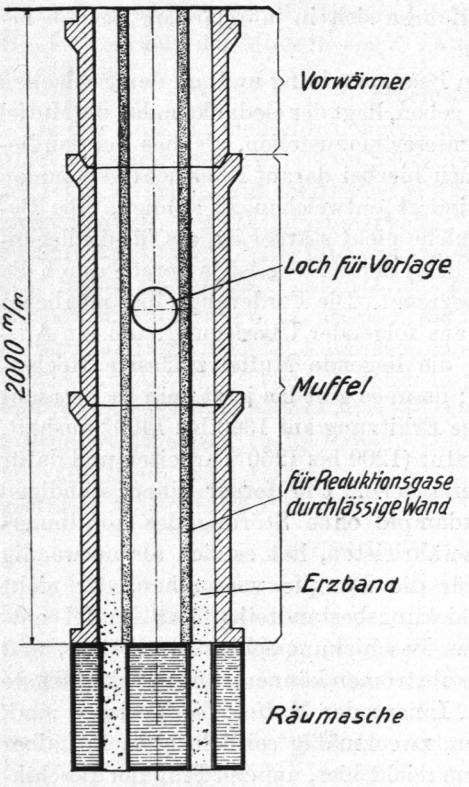


Fig. 128. Schematischer Längsschnitt durch eine stehende Muffel nach Roitzheim u. Remy (die Wasserkühlung am unteren Ende fällt heute fort).

Eine andere anfänglich befürchtete Schwierigkeit, die Verstopfung des unteren Muffelendes durch erstarrte Schlacken, ist (nach persönlichen Mitteilungen von Herrn Roitzheim) durch sehr einfache Mittel überwunden worden.

Die heute verwendeten Muffeln stehen (s. Fig. 129) unabhängig vom Mauerwerk auf einer eisernen Tragkonstruktion, die durch Sand oder Schamottemehl vor dem Verbrennen geschützt ist; sie besitzen Destillationsräume von 50 bis 100 mm × 500 bis 600 mm Querschnitt; die Breite ist begrenzt durch die Festigkeit der Muffelwandung, da bei Überschreitung des genannten Höchstmaßes von 600 mm leicht eine Ausbauchung in der Hitze eintritt. Die Tiefe richtet sich nach der Leitfähigkeit von Muffelwand und Beschickung sowie nach deren Korngröße; bei leichten, sehr feinkörnigen Oxyden mit geringer Wärmeleitfähigkeit soll sie 50 bis 60 mm nicht überschreiten, bei gröberen Erzen mit hohem Pb- oder Fe-Gehalt kann sie bis über 100 mm gehen. Die Muffeln werden aus einzelnen falzartig ineinandergreifenden und gut abgedichteten Segmenten zusammengesetzt und zu je dreien dicht hintereinander derart aufgestellt, daß die Sammelräume für die Zinkdämpfe miteinander in Verbindung stehen und an eine aus der Vorderwand des Ofens herausragende gemeinsame große Vorlage angeschlossen werden können. Oder es werden 3 hintereinanderliegende Muffeln zu einer Großraum-Muffel mit durchbrochenen Zwischen-

wänden vereinigt. In einem Ofen sind bis zu 15 solcher Reihen untergebracht, zwei Öfen mit den Rückseiten zu einem Massiv vereinigt, das also insgesamt 90 Muffeln enthält. Heizung durch Generatorgas.

Die obere mit der flach ausgebildeten Ofendecke bündig abschließende Muffelöffnung ist durch die Beschickung verschlossen. Als Arbeitsbühne dient eine Decke aus gußeisernen Belagplatten, die 250 mm über der Muffelöffnung liegt und mit

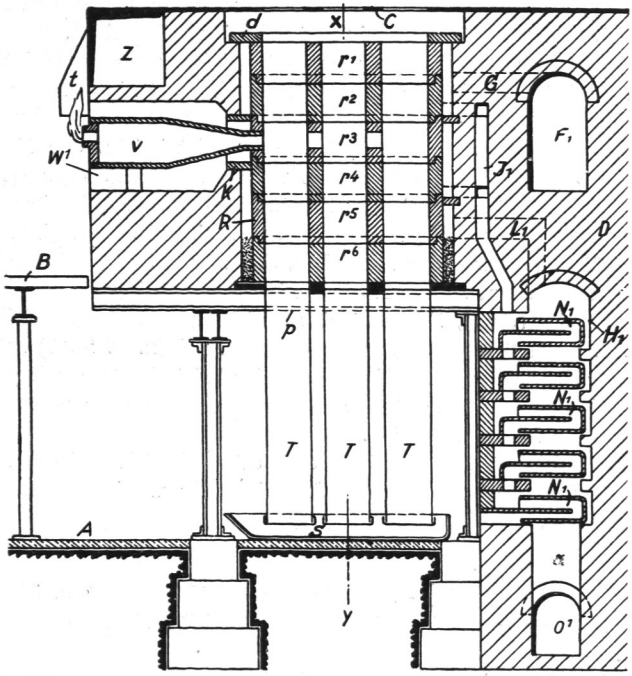


Fig. 129. Ofen für stehende Muffeln nach Roitzheim u. Remy (D. R. P. Anm. R 66012 VI/40a vom 13. XI. 1925). Schnitt durch eine dreiteilige Muffel. — Die aus den mit Nut und Feder ineinander greifenden Teilen r_1 bis r_6 bestehenden Muffeln R stehen frei auf einer mit Öffnungen versehenen Grundplatte, die durch das Gerüst P gestützt wird. Obere Abdeckung durch die ebenfalls mit Öffnungen versehenen Platten d; darüber Beschickungsbühne C. — Die Zinkdämpfe gelangen durch Öffnungen in den Querwänden in den vorderen Sammelschacht und in die gemeinsame Vorlage V, deren Hals durch den ringförmigen Kragenstein K gegen die Feuerungsgase geschützt ist und die in einer tiefen, in der Vorderwand W^1 ausgesparten Nische liegt. Abzug der Muffelgase durch Haube t in Kanal Z. Die Räumaschen kühlen sich in den eisernen Taschen T ab, deren unteren Verschluß die Wassertasse S bildet. — Die Heizgase (aus 4 seitlich angeordneten Halbgasfeuerungen) gelangen durch F^1 und G in die obersten, zwischen den Muffeln liegenden Heizzüge und umspülen die Muffeln; Verbrennung des Gases sukzessive durch die im Rekuperator H^1 (mit den Frischluftzügen N^1 ausgestattet) vorgewärmte Luft, welche durch J^1 hochsteigt und von hier aus ebenfalls durch besondere Züge zwischen die Muffeln geleitet wird. Abzug der Abgase durch L^1 und (nach Passieren des Rekuperators) O^1 zur Esse.

dieser korrespondierende Ausschnitte enthält, welche für gewöhnlich durch lose aufliegende Eisendeckel verschlossen sind. Aus dem so gebildeten Raum zwischen oberer Muffelmündung und Arbeitsbühne werden etwa entstehende Gase (vor allem Wasserdampf) abgesaugt, so daß das Füllen sehr bequem und ohne jede Rauchbelästigung von Hand erfolgen kann. Die Gasführung innerhalb des Ofens

ist in der Weise geregelt, daß die abziehenden, also bereits etwas kühleren Heizgase die Beschickung im oberen Teile der Muffel auf helle Rotglut vorwärmen. Sie gelangt dann langsam in die eigentliche auf Höchsttemperatur befindliche Destillationszone und nach Abgabe des Zinkinhaltes schließlich in die Kühlzone, eine unten aus dem Ofen frei herausragende Verlängerung der Muffel aus Eisen oder Bronze, die in einen Wassertrog taucht. Der Abtransport der Räumaschen richtet sich nach der erforderlichen Durchgangsgeschwindigkeit durch die Muffel, welche natürlich für die Entzinkung in erster Linie maßgend ist.

Die bei Verarbeitung von Zinkasche zugesetzte Menge an Reduktionskohle beträgt 40%. Leistung eines Ofens in 24 Std. 4000 bis 6000 kg Rohzink je nach dem Gehalt der Beschickung.

Die Lebensdauer der äußeren Muffelwandung ist infolge der für Schlackenangriffe ungünstigen Verhältnisse und da Temperaturschwankungen nicht auftreten, sehr hoch (5 bis 6 Monate), eine Zerstörung erfolgt schließlich weniger von innen als von außen durch die Flugasche der Heizgase. Um ein Auswechseln schadhafter Muffeln während des Betriebes, das wegen ihrer Größe kaum durchführbar ist, zu vermeiden, schlagen die Erfinder neuerdings vor, solche Muffeln mit inertem Material (Sand, Schamotte) zu füllen und solange ruhig stehen zu lassen, bis, z. B. nach 6 Monaten, eine so große Zahl (z. B. 25%) schadhaft ist, daß die Leistung des Ofens unter die Grenze der Wirtschaftlichkeit gesunken ist. Erst dann wird der Ofen stillgelegt und nach dem Erkalten mit neuen ungebrannten oder angetemperten Muffeln besetzt.

Die Arbeiterzahl beträgt gegenüber dem alten Muffelverfahren ungefähr die Hälfte, außerdem ist die Arbeit unverhältnismäßig weniger anstrengend und gesundheitsschädlich.

Hier sei auch kurz des Coley-Verfahrens Erwähnung getan, über das außer einigen wenig befriedigenden Mitteilungen noch nicht viel in die Öffentlichkeit gedrungen ist.

Als Muffel dient hier ein schräg liegender Trommelofen aus feuerfestem Metall mit Heizmantel, in welchen das in einem Vorwärmer auf 1050 bis 1100° vorgewärmte Gut mittels einer den Luftzutritt verhindernden Schnecke ständig eingetragen wird, während am anderen Ende die entzinkten Rückstände nach $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Std. auf dieselbe Weise den Ofen verlassen. Ein Ofen von 9,15 m Länge, 0,46 m Durchmesser, soll angeblich so viel wie 200 Muffeln leisten. Als Reduktionsmittel dient — und das soll einer der Hauptvorzüge des Verfahrens sein — ein flüssiger Kohlenwasserstoff (Schweröl), der kalt auf die heiße Beschickung gespritzt wird; der Erfinder behauptet, der dabei auftretende „Kohlenstoff in statu nascendi" besitze so intensive Reduktionswirkung, daß die Reduktion bereits bei der genannten Temperatur von 1050 bis 1100° vollständig erfolge. Das Ausbringen wird phantastisch hoch mit über 97% angegeben.

Sollte es, was noch stark bezweifelt wird, möglich sein, einen auch bei so hohen Temperaturen vollkommen luftdicht schließenden rotierenden Muffelofen zu bauen, so erscheint diese Lösung der Frage nach einem kontinuierlich arbeitenden Muffelofen an und für sich recht glücklich; auch die Behauptung einer Reduktion bei rel. niedriger Temperatur ist nicht von der Hand zu weisen, da wir ja wissen, daß manche Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan s. S. 276) bei niedrigeren Temperaturen wirksamer sind als CO. Die Einführung des Reduktionsmittels erst bei Eintritt in die Muffel (um eine Reduktion bereits in der Vorwärmkammer zu vermeiden), ist ebenfalls vollkommen richtig, ebenso wie die Austreibung von H_2O und CO_2

vor Eintritt des Gutes in die Muffel, wodurch jede unnötige Verdünnung der Zinkdämpfe vermieden wird. Immerhin dürfte die diesem mit großem Aufwand an Reklame in die Welt gesetzten Verfahren gegenüber bisher geübte Zurückhaltung in Fachkreisen bis zum Beweis seiner praktischen und wirtschaftlichen Ausführbarkeit durchaus am Platze sein, zumal die Verbrennungsprodukte des Öles (H_2O und CO_2) zusammen mit den Zinkdämpfen entweichen.

II. DAS ELEKTROTHERMISCHE VERFAHREN.

Die elektrothermische Zinkgewinnung beruht auf denselben chemischen Grundlagen wie der Muffelprozeß; sie unterscheidet sich aber von jenem in der praktischen Ausführung dadurch grundsätzlich, daß die Erzeugung der erforderlichen Wärmemenge durch den elektrischen Strom erfolgt. Trotz der vielen Vorzüge, die sie zweifellos gegenüber jenem in mancher Hinsicht besitzt, ist sie noch heute in erster Linie auf solche Länder beschränkt, in denen alle für ihre Ausführung günstigen Faktoren — billiger Strom, regelmäßige Zufuhr gleichförmiger Erze — zusammentreffen. In Europa kommt daher, wenigstens so lange es nicht gelingt, die Strompreise herabzusetzen, heute noch allein Skandinavien in Betracht und die elektrothermische Zinkgewinnung hat daher auch dort vorzugsweise ihre Entwicklung gefunden.

Da bei dem Verfahren Heizgase nicht auftreten, so kann man die Wärmequelle (Joulesche Wärme oder Lichtbogen) in den die Beschickung aufnehmenden Raum selbst verlegen; d. h. man ist, was ein großer Vorteil ist, nicht mehr gezwungen, indirekt zu heizen und die Wärme der Beschickung auf dem Umwege durch eine Muffelwand von außen zuzuführen: die Muffel wird selbst zum Ofen, und zwar zu einem solchen einfachster und daher billiger Bauart. Das bedeutet einmal eine wesentlich bessere Ausnutzung der in Wärme umgesetzten Energie (ca. 75% gegen ca. 13%), einen besseren Wärmeeffekt; ferner eine weitgehende Unabhängigkeit in der Wahl des Ofenbaumaterials, da nur noch auf thermische und chemische, nicht aber auf mechanische Beanspruchung und Wärmeleitfähigkeit Rücksicht zu nehmen ist und die Form des Ofens eine besondere Kühlung der Wände, z. B. durch Wasser, gestattet. Aus der Tatsache, daß die Erhitzung von innen nach außen erfolgt, ergibt sich auch bei höherer Temperatur eine weitgehende Schonung und Haltbarkeit des Ofens sowie geringer Strahlungsverlust. Ein weiterer, mit dem Fortfall der kostspieligen Muffeln zusammenhängender Vorteil besteht in einer Verminderung der auf Undichtheiten zurückzuführenden Verdampfungsverluste.

Da ferner bei der heute fast ausschließlich angewendeten Widerstandsheizung, bei der die Beschickung selbst als Heizwiderstand in den Stromkreis eingeschaltet wird, die Erhitzung gleichmäßig durch den gesamten Beschikkungsquerschnitt hindurch erfolgen kann, so ist man, wenigstens in der Theorie, an keine Höchstgrenze des die Beschickung aufnehmenden Raumes gebunden, man kann anstelle der vielen kleinen unwirtschaftlichen Muffeln einen großen Ofenraum verwenden.

Die beim Passieren des elektrischen Stromes durch einen Widerstand erzeugte Wärmemenge, die „Joulesche Wärme", ist nach der Gleichung

$$J = 0{,}24\, e\, i\, t \text{ cal.}$$

außer von der Zeit t lediglich abhängig von der Stromstärke i und der Spannung e, welche beide, wenigstens theoretisch, fast beliebig gesteigert werden können; d. h. die Temperatur kann, sobald der mit zunehmender Erhitzung abnehmende Widerstand überwunden ist und Stromdurchgang erfolgt, fast beliebig erhöht werden, sie ist lediglich durch die Widerstandsfähigkeit des Ofenbaumaterials begrenzt. Da diese sehr hoch gewählt werden kann, so braucht auf etwa auftretende Schmelzprodukte nicht Rücksicht genommen zu werden, man ist in der Lage, mit schmelzflüssiger Beschickung zu arbeiten. Dies schließt den weiteren bedeutenden Vorteil eines kontinuierlichen Betriebes ein, bei welchem die entzinkten Rückstände in flüssigem Zustand abgestochen werden. Der flüssige Zustand der Rückstände ist außerdem günstig für die Zerlegung von Zinkferrit und -silikat.

Die erzeugte Schlacke enthält ein Minimum an Zn, wenn sie erst dann schmilzt, wenn dieses weitgehend ausgetrieben wurde, d. h. sie muß einen hohen Schmelzp. besitzen; trotzdem reduziertes Fe Reduktion von ZnO und Zerlegung von ZnS bewirkt, wählt man daher Fe-arme, kalkreiche Schlacken vom Typ des Sesqui- bis Bisilikates (10 bis 15 % FeO, 25 bis 35 % CaO, 45 bis 50 % SiO_2). Bei höherem SiO_2-Gehalt wird sie reicher; Al_2O_3 erhöht den Schmelzpunkt und wirkt daher günstig, Fe_2O_3 erhöht den Widerstand der Beschickung.

Im allgemeinen begnügt man sich mit einer Entzinkung bis auf ca. 7 bis 8 % Zn; die Frage, ob es zweckmäßig ist, sie weiter zu treiben (was bis auf 0 % praktisch möglich ist), ist eine solche der Erhitzungsdauer bzw. der Kalkulation.

Da andere Verluste als in der Schlacke kaum entstehen, so ist das Ausbringen hoch und beträgt bis zu 92% und darüber.

Die Arbeit im Schmelzfluß gestattet auch, etwa vorhandenes Kupfer direkt in Form eines Steines abzuscheiden, vorausgesetzt, daß die zu dessen Bildung erforderliche Menge an Sulfidschwefel noch im Röstgut vorhanden ist oder bei der Reduktion (aus Sulfaten) entsteht. Für die Röstung kupferhaltiger Erze ergibt sich daraus gegenüber dem Muffelverfahren der Vorteil, daß sie ohne ängstliche Vermeidung von Sulfatbildung und weniger weitgehend, also billiger erfolgen kann. Der erzeugte Stein wird allerdings in den meisten Fällen sehr bleireich sein, was erhöhte Verarbeitungskosten zur Folge hat. Bei hohem Gehalt des Erzes an Blei ist es ferner möglich, einen Teil davon direkt als Werkblei zu gewinnen, das dann zugleich als Sammler für die Edelmetalle dient. Die Hauptmenge verdampft allerdings infolge der hohen Ofentemperatur zusammen mit dem Zink, verunreinigt dieses stark und muß wieder durch Raffination von ihm getrennt werden. Auch von den sonst in den Räumaschen verbleibenden Edelmetallen wird ein großer Teil verdampft bzw. mitgerissen und kann aus dem Rohzink, da beim Seigern Ag + Au in das Zink gehen, nur durch einen Destillationsprozeß gewonnen werden. Immerhin bietet diese Methode die Möglichkeit, ungefähr 90% des im Ausgangsmaterial vorhandenen Cu, Pb, Ag und Au zu gewinnen. Das elektrothermische Verfahren ist daher dann in erster Linie dem Muffelprozeß überlegen, wenn es sich um Verarbeitung komplexer, blei- und kupferreicher Zinkerze handelt.

Als weitere Vorteile seien schließlich erwähnt: Die Handarbeit ist geringer (ca. $^1/_3$) und erfordert weniger geübtes Personal als beim alten Muffelprozeß. Infolge des bequemen und billigen Transportes des elektrischen Stromes besteht die Möglichkeit, die Hütte direkt neben die Grube zu legen: Ersparnis an Transportkosten. Das Verfahren läßt sich — im Gegensatz zu allen anderen — ohne wesentliche Herabsetzung der Wirtschaftlichkeit auch in verhältnismäßig kleinen Einheiten von wenigen Tonnen Fassungsvermögen ausführen.

Den aufgezählten zweifellos sehr großen Vorteilen stehen jedoch einige Nachteile gegenüber, welche bis heute die allgemeine Einführung des Verfahrens verhindert haben. Zu diesen zählt in erster Linie die starke Abhängigkeit seiner Wirtschaftlichkeit vom Strompreis bzw. vom Wirkungsgrad der den Strom liefernden elektrischen Zentrale.

Wo z. B. der elektrische Strom durch Verbrennen von Kohle unter Dampfkesseln mit einem Wirkungsgrad von nur 10 % erzeugt wird, ergibt sich trotz des hohen Wirkungsgrades des elektrischen Ofens ein solcher von nur 7,5 % (75 % von 10 %), von der Kohle an gerechnet; es ist in diesem Falle — ceteris paribus — wirtschaftlicher, die Kohle direkt zur Heizung der Beschickung zu verwenden mit einem Wirkungsgrad, der bei einem modernen Zinkmuffelofen $12^1/_2$ bis 13 % beträgt. Anders liegen die Verhältnisse in Gegenden mit reichlich zur Verfügung stehenden Wasserkräften, wo, wie in Skandinavien, die kWstd. für kaum mehr als 1 Pfg. erzeugt werden kann.

Die Angaben, bei welchem Strompreis das Verfahren noch lohnend ist, sind stark schwankend und bewegen sich zwischen unter 1 Pfg. und 2 Pfg. je Kilowattstunde; natürlich sind sie weitgehend von örtlichen Verhältnissen, von dem Gehalt des Erzes an Zn und anderen wertvollen Metallen abhängig sowie von dem für das Schmelzen erforderlichen Energieaufwand, der Zuschlagsmenge usw.

Der Stromverbrauch wird gewöhnlich je Tonne erzeugten Zinks gerechnet und ist dann natürlich, abgesehen von den für die Nebenarbeiten erforderlichen Aufwendungen, in erster Linie von dem Zn-Gehalt des Ausgangsmaterials abhängig.

Legt man die S. 366 ermittelte Wärmemenge von 2260 Cal. je kg Zn zugrunde, welche für die Reduktion einer Röstblende mit 40 % Zn theoretisch aufzuwenden ist, so ergibt sich lediglich für diese Arbeit (1 kWstd. = 864 Cal.) ein Energieaufwand von 2,616 kWstd. und bei einem Wirkungsgrad von 75 % ein solcher von rd. 3,500 kWstd. Hinzu kommt noch der für das Schmelzen der Räumaschen und der Zuschläge erforderliche Mehraufwand. Die in der Literatur genannten Zahlen von 3000 bis 3500 kWstd. je Tonne Zink sind daher sicher zu niedrig und auch die für Sundløkken genannte Mindestzahl von 3800 kWstd. Gesamtverbrauch (bezogen auf Feinzink) erscheint auch dann indiskutabel, wenn darin der Energieinhalt des gewonnenen CO enthalten ist. Richtiger und sicherer ist es daher wohl, unter normalen Verhältnissen mit bedeutend höheren Werten, bei Zugrundelegung eines Erzes mit 40 bis 50 % Zn also mit mindestens 5500 kWstd. je Tonne Verkaufszink zu rechnen. Da von dieser Zahl die Rentabilität des Verfahrens in allererster Linie abhängt, so spielt sie natürlich eine große Rolle, und es ist daher notwendig, alle diesbezüglichen Angaben einer scharfen Kontrolle zu unterwerfen.

Die zweite große Schwierigkeit, welche übrigens bei jedem kontinuierlich und ohne vorhergehende Austreibung von CO_2 und H_2O arbeitenden Verfahren der Zinkgewinnung in mehr oder weniger großem Maße auftritt, ist die überaus starke Bildung von hoch oxydhaltigem und daher unverkäuflichem Zinkstaub[1]), welche häufig die von flüssigem Zink weit übertrifft.

Der Gründe der Zinkstaubbildung gibt es mehrere: Da die Rückstände bei kontinuierlichem Betrieb in flüssigem Zustand abgestochen werden müssen, so ist es nicht möglich, mit dem für weitgehende Rückbildung von CO erforderlichen Überschuß an Reduktionskohle zu arbeiten; man muß sich (was ja auch eine gewisse Verbilligung bedeutet) mit 14 bis 20% begnügen, weil ein größerer Zusatz sich im Ofenraum anhäufen und ihn bald verstopfen würde. Und wenn auch an den Elektrodenkohlen ein Teil des gebildeten CO_2 reduziert wird, so ist dies doch ein ungenügender und sehr kostspieliger Ersatz der fehlenden Reduktionskohle. Die Folge ist (außer erhöhtem Elektrodenverbrauch), daß in der Vorlage starke Rückoxydation des Zn durch CO_2 und damit verstärkte Poussierebildung eintritt.

Erhöht wird der CO_2-Gehalt der Dämpfe durch lokale, auf die Bildung winziger Lichtbögen zwischen den Beschickungsbestandteilen bzw. zwischen diesen und den Elektroden zurückzuführende Überhitzungen; diese haben eine unverhältnismäßig starke Erhöhung des Gasvolumens und damit der Gasgeschwindigkeit innerhalb der Beschickung zur Folge, wodurch ebenfalls die Rückbildung von CO erschwert, außerdem ein Teil der Beschickung mitgerissen wird. Die große relative Oberfläche des Ofeninhaltes wirkt in derselben Richtung, da die den oberen Schichten entstammenden Gase nicht mehr die genügende Menge an glühenden Kohleteilchen vorfinden, um in CO rückverwandelt zu werden.

Hinzu kommt ferner, daß bei kontinuierlichem Betrieb der gesamte Inhalt der Beschickung an CO_2 und H_2O zugleich mit den Zinkdämpfen entweicht, diese verdünnt und in der Vorlage wieder oxydiert, wenn nicht ein intensives Trocknen bzw. Kalzinieren der Beschickung vor Eintrag in den Ofen erfolgt. Und schließlich werden bei der hohen Temperatur Sulfide (ZnS, PbS) verdampft, welche das Kondensationsprodukt verunreinigen.

Auch die Kondensation der bedeutenden, bei Verwendung großer Einheiten auftretenden Zinkdampfmengen bereitet Schwierigkeit. Es ist sehr viel schwerer, in einer Vorlage von einigermaßen bedeutenden Abmessungen die für die Kondensation erforderliche Temperatur gleichmäßig zu erhalten, als in einer kleinen; ohne besondere Vorrichtungen (z. B. Zusatzheizung, Einbau von Kühlelementen) gelingt dies nur in einer schmalen Zone; während an der Außenwand die Temperatur bereits so niedrig ist, daß Poussiere fällt, kann sie im Kerne noch so hoch sein, daß ein großer Teil des Zn unkondensiert entweicht.

Eine gewisse Erhöhung der Kosten entsteht auch durch den Verbrauch an Elektroden, durch den ungefähr 75% der Ersparnis an Muffeln wieder ausgeglichen werden. Er beträgt je Tonne Feinzink 15 bis 25 kg.

---

[1]) Analysenbeispiel von Zinkstaub (nach Roux-Brahic, Traitement mét. des Minéral complsexes): 40,10% Zn, 48,48% ZnO, 6,15% Pb, 0,58% Fe, 0,09% Cd, 0,05% As, 0,94% S, Sp. Sb, 3,28% C + Unl., 0,34% N_2.

Die praktische Ausführung.

a) Die Erzeugung von Rohzink.

Von den vielen vorgeschlagenen Ofentypen für die eigentliche Erzverarbeitung („Rohöfen") werden heute wohl nur noch solche mit kombinierter Lichtbogen- und Widerstandsheizung verwendet; sie besitzen eingestampfte Bodenelektrode und heb- und senkbare, durch das Gewölbe eingeführte, in das Schlackenbad eintauchende Gegenelektroden aus Kohle oder Graphit. Stromart: Einphasenstrom. Spannung: 40 bis 160 V.

Natürlich muß die Außenluft peinlich fern gehalten, ein Austreten von Dämpfen vermieden werden; Einführung der Elektroden mittels Stopfbüchsen; als Dichtung dient oft auch der wassergekühlte Kupferring der Stromzuführung, der verbleibende Ringschlitz verstopft sich dann während des Betriebes rasch mit Zinkoxyd.

Die Einführung der vorher gut getrockneten oder, noch besser, kalzinierten, auf 2 bis 3 mm zerkleinerten, je nach dem Cu-Gehalt auf 1 bis 6% Sulfid-S abgerösteten, mit 15 bis 20% Reduktionskohle gemischten Beschickung soll möglichst kontinuierlich und ohne Zutritt falscher Luft in das Ofeninnere erfolgen. Zweckmäßig ist (Ofen von Tharaldsen) z. B. die Verwendung von Schnecken, welche das Gut unterhalb des Schlackenbades einführen; man vermeidet dadurch gleichzeitig, daß Teile der trockenen Beschickung durch die stürmische Dampfentwicklung an der Berührungsstelle mit der überhitzten Schmelze herausgeschleudert werden und die Zinkdämpfe verunreinigen.

Bei dem früher auch als Rohofen verwendeten Lichtbogenofen von de Laval hilft man sich in der Weise, daß man vor der Eintragsschnecke die Beschickung eine Böschung bilden läßt, deren der Heizquelle zugewendete Seite unter dem Einfluß der strahlenden Wärme oberflächlich zusammensintert; unter dem Schutze dieser Decke kann das Gut direkt und ohne Verstäubungsverluste in das Schmelzbad gedrückt werden.

Für die Kondensation der Zinkdämpfe verwendet man als Vorlagen gemauerte, meist mit besonderer el. Heizvorrichtung versehene Kammern. Der hier gewonnene Staub wurde früher für sich, mit Reduktionskohle gemischt, in einem besonderen Ofen verarbeitet; da der hierbei erzeugte Dampf bedeutend mehr als 50% Zn enthält und die Menge an Reduktionskohle nur gering zu sein braucht, so gelingt es hierbei, mit geringer Poussierebildung auszukommen.

Neuerdings hat man mit großem Vorteil einen anderen Weg eingeschlagen. Es gelingt nämlich, die über den Schmelzpunkt erhitzten Zinkstaubpartikeln dadurch zur Vereinigung zu bringen, daß man in neutraler oder reduzierender Atmosphäre die Oxydhaut mechanisch zerstört. Hierzu dienen entweder Rührvorrichtungen, für die es allerdings schwierig ist, das geeignete Material zu finden; oder, besser, Schüttelvorrichtungen, bei welchen die Reibung der Zinkkörnchen aneinander die Entfernung der Oxydhaut bewirkt. Als solche dient z. B. der „Tangoapparat", eine den Boden des Kondensators selbst bildende, mechanisch bewegte gußeiserne Pfanne, in der bis zu 65% des vorgelaufenen Zn in flüssiger Form gewonnen werden kann. Noch wirksamer ist der „Rollofen" (nach den Patenten von Cornelius und der

Norsk Elektrisk Metalindustri, Sundløkken), eine ausgemauerte kurze Trommel, die durch einen Lichtbogen auf eine den Schmelzpunkt des Zn nur wenig übersteigende Temperatur erhitzt und durch eine Antriebsvorrichtung in drehende oder oszillierende Bewegung versetzt wird. Eine Steigerung der Wirkung erzielt man noch dadurch, daß eine gewisse Beschickungshöhe nicht unterschritten wird, so daß die unteren Teile stets unter deren Druck stehen; auch mechanische Erschütterungen sollen die Vereinigung der Zinkkügelchen begünstigen.

Der hier übrigbleibende, fast nur aus ZnO bestehende Rest geht als „Retourpulver" in den Rohofen zurück und kann auch, was evtl. empfehlenswerter erscheint, auf dem Wege der nassen Zinkelektrolyse auf met. Zink verarbeitet werden.

Natürlich können Tangoapparat und Rollofen auch hintereinander angeordnet werden. Es scheint ferner gelungen zu sein, die Oxydbildung dadurch wesentlich herabzusetzen, daß man in der Kondensationseinrichtung eine Trennung des schweren Zinkdampfes von den leichteren Gasen herbeiführt. Leider werden gerade diese die Kondensation und Behandlung des Staubes betreffenden Teile der elektrothermischen Hütten mit einem so undurchdringlichen Schleier des Geheimnisses umgeben, daß es nicht möglich ist, Näheres darüber zu erfahren.

Am einfachsten ist jedenfalls der heute mehr und mehr beschrittene Weg, ganz darauf zu verzichten, im ersten Arbeitsgang ein flüssiges Rohzink zu gewinnen und sein Hauptaugenmerk auf Vermeidung einer Rückoxydation und auf möglichst vollkommene Niederschlagung der Zinkdämpfe, gleichgültig in welcher Form, zu richten; der Zinkstaub wandert dann direkt anschließend in den Rollofen, wo dann erst die Überführung in flüssiges Zink erfolgt.

Ein besonders wichtiger Teil der Kondenskammern ist deren Auslaßventil, das gleichzeitig den im Reduktionsofen herrschenden Druck regelt; da es stets den heißen Zinkdämpfen und daher starkem Verschleiß und starker Verstaubung ausgesetzt ist, so existiert eine große Menge von Vorschlägen und Patenten über seine Ausgestaltung.

b) Die Raffination des Rohzinks.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohzink ist unrein, es enthält besonders viel Pb und Edelmetalle, wohl auch, wenigstens soweit es aus Zinkstaub direkt gewonnen ist, Oxyd, das es zu Walzzwecken unbrauchbar macht. Aus diesem Grunde, vornehmlich wegen des Gehaltes an Edelmetallen, genügt eine Raffination durch Seigern (s. S. 398) nicht, es muß eine solche durch Umdestillation erfolgen, wobei man ein Feinzink mit bis zu 99,9% Zn gewinnt. Man verwendet Dreiphasen-Lichtbogenöfen (System de Laval, Fig. 130) mit Einrichtungen zum Nachsetzen und zur Innehaltung einer konstanten Badtiefe. Spannung: 60 bis 100 V.

Die Kondensation der sehr konzentrierten Zinkdämpfe findet hier in einem System luftgekühlter Rohre statt, in denen die Dämpfe auf- und niedersteigen. Neben Feinzink gewinnt man dabei noch eine geringe Menge Poussiere.

Beispiele: 1. Das Verfahren der Norsk Elektrisk Metalindustri-A. S. (auch Schwedischer oder Cornelius[1])-Prozeß genannt) hat nach den vorliegenden Mitteilungen und Veröffentlichungen die größten Erfolge aufzuweisen[2]). Es wird in Sundløkken bei Sarpsborg (Norwegen) und Trollhättan (Schweden), vielleicht auch noch in Glomefjord, ausgeführt[3]).

Das in einer elektrischen Trockenanlage kalzinierte Erz (Erzbasis mit 40 % Zn) wird mit den erforderlichen Zuschlägen durch Füllschnecken dem Widerstandsofen zugeführt.

Die Trockenanlage erfordert je 1000 kg Röstgut: 60 kWstd., 1 kg Brennstoff, $2^1/_2$ Arbeitsstunden.

Die Öfen setzen in 24 Std. 15 t durch. Spannung im Durchschnitt 110 V. Die erzeugte Schlacke enthält ca. 50 % SiO_2 und noch ca. 4 % des vorgelaufenen Zn. Sie wird zusammen mit dem Stein in Vorherde abgezogen, wo die Trennung erfolgt. Etwa fallendes Werkblei sticht man periodisch für sich ab.

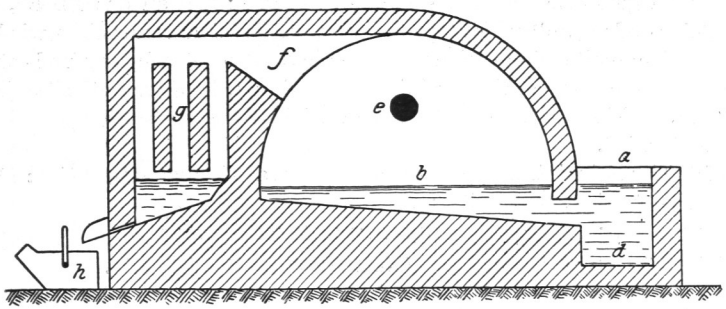


Fig. 130. Schematische Skizze eines Lichtbogenofens für Feinzink. (Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, Bd. XII.)

a Eintragsöffnung; Eisen und Blei setzen sich bei *d* ab; der Lichtbogen wird, möglichst im Brennpunkt des Gewölbes, bei *e* erzeugt; die aus dem Bad *b* aufsteigenden Zinkdämpfe ziehen durch *f* in die Kondensation *g*; das kondensierte Zink wird von Zeit zu Zeit in die Pfanne *h* abgestochen.

Auf je 1000 kg Röstblende werden benötigt: Reduktionskohle (Anthrazit) 140 kg, Sand 40 kg, Kalkstein 60 kg; elektrische Energie 1800 kWstd. Elektrodenverbrauch: 10 kg. 12 Arbeitsstunden.

Die bleihaltigen Zinkdämpfe gelangen mit ca. 1050° in eine als Kondensator dienende, direkt angeschlossene, elektrisch heizbare gemauerte Vertikalkammer und durch ein als Druckregler dienendes Glockenventil mit ca. 700° in den Staubsammler aus Eisenblech, in welchem Abkühlung auf 30 bis 50° erfolgt. Die restlichen Gase entweichen durch eine mit Wassertasse versehene Blechesse und werden infolge ihres hohen CO-Gehaltes noch weiter verwertet.

Der niedergeschlagene Staub wandert unmittelbar anschließend in den Rollofen; es soll so angeblich gelingen, bis zu 90 % des Zn-Vorlaufens der Erze direkt als Rohzink mit 94 % Zn, 4,5 % Pb zu gewinnen, während 6 % als Oxyd zurück-

---

[1]) Eric Cornelius, Stockholm.

[2]) Einen großen Teil der Angaben verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Dir. Walter dieser von der Fa. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M., kontrollierten Gesellschaft.

[3]) Die folgende Beschreibung bezieht sich auf die Verhältnisse in Sundløkken; ob in Trollhättan nicht noch Lichtbogenrohöfen in Betrieb sind, entzieht sich meiner Kenntnis.

bleiben und in einem Spezialofen zu Metall reduziert werden. Von dem vorgelaufenen Cu, Pb, Ag und Au werden ebenfalls insgesamt 90 % in Form verwertbarer Zwischenprodukte (Stein, Werkblei) bzw. im Rohzink gewonnen.

Raffination des Rohzinks in einem de Lavalschen Lichtbogenofen mit Einrichtung zum Nachsetzen. Man gewinnt ein Feinzink, dessen Zn-Gehalt zu Beginn der Ofenreise 99,5 % beträgt und dann auf 99,9 % steigt, so daß man von dem ausgebrachten Zink ca. 80 % mit 99,8 bis 99,9 % Zn, ca. 12 % mit 99,7 % Zn, den Rest mit 99,5 bis 99,7 % Zn gewinnt. An Staub- und Dampfverlusten entstehen ca. 3 %. Der zu Beginn und gegen Ende fallende Zinkstaub wird in einem rotierenden Spezialofen zu Feinzink mit 99,5 bis 99,6 % Zn umgeschmolzen.

Das im Rohzink vorhandene Blei, welches sich am Boden ansammelt, wird von Zeit zu Zeit abgestochen; es ist infolge der Einwirkung des Zn edelmetallfrei und kann direkt auf Weichblei verarbeitet werden. Zum Schluß läßt man noch einen Bleisumpf im Ofen stehen und erhitzt, bis keine Zn-Dämpfe mehr auftreten; das Zn gibt dabei seinen Inhalt an Edelmetallen an das Pb ab, welches nun als Reich- oder „Silberblei" gewonnen und für sich verarbeitet wird.

Außer Blei sammelt sich im Ofen noch eine in der Hauptsache aus Fe bestehende, außerdem noch die übrigen Verunreinigungen, wie Cu, As usw., enthaltende spröde „Speise" an, welche nach dem Abkühlen leicht herausgebrochen werden kann und verkauft wird.

Auf je 1000 kg Feinzink werden zur Raffination aus Rohzink benötigt: 1150 kW-std., 2 kg Elektroden, 6 Arbeitsstunden.

2. Das Norwegische (Tharaldsen-)Verfahren soll heute noch in Trondhjem und im südlichen Telemarken (Norwegen) in Betrieb sein.

Es verwendet den Tharaldsen-Ofen, einen Widerstandsofen, welchem die Beschickung durch Schnecken unterhalb der Badoberfläche zugeführt wird, und über den Näheres ebensowenig zu erfahren ist, wie über die heute dort verwendete Kondensationseinrichtung. Diese bestand früher (1919) aus drei gemauerten, hintereinander angeordneten Vertikalkammern, von denen die erste ein sehr bleireiches Produkt mit 10 % Pb lieferte, die zweite ein fast reines und die dritte ein Cd-reiches Zink. Ausbringen: 65 % des Zn flüssig, 35 % als Poussiere; diese wird heute offenbar ebenfalls in einem Trommelofen verarbeitet unter Zuhilfenahme mechanischer Erschütterungen zur raschen Vereinigung der Zn-Kügelchen.

Verbrauch an Reduktionskohle im Rohofen: 200 kg, an Elektroden: 5 bis 12 kg je Tonne Erz. Die als Heizwiderstand dienende Schlacke enthält 19 bis 32 % FeO, 45 bis 60 % SiO_2. Stromverbrauch bei Verarbeitung einer Röstblende mit 50 % Zn: 4000 kWstd. je Tonne Rohzink, bei 30 % Zn-Gehalt 10000 kWstd. Ein 1000 kW-Ofen erzeugt aus 50 % Material ca. 6 t Rohzink in 24 Std. Ausbringen: 90 % (einschließlich Staub).

Es würde den Grundsätzen dieses Buches nicht entsprechen, sämtliche Vorschläge und zum Teil in großem Umfange aber nicht mit dauerndem Erfolg ausgeführten Versuche auch nur anzuführen; ihre ausführliche Behandlung findet man z. B. bei Peters in Bd. 9 von Muspratts Chemie (1921). Es seien daher hier nur einige davon kurz erwähnt, welche von besonderem Interesse sind.

Der Ofen von Nathusius besitzt keine in die Beschickung hineinragenden bzw. direkt mit ihr in Berührung stehenden Elektroden, sondern diese sind in die

Seitenwände des schachtförmig ausgebildeten Ofenraumes eingebettet. Er wird zunächst durch Öl oder Gas so stark erhitzt, daß das Ofenmauerwerk selbst leitend wird und die weitere Heizung nun durch den zwischen den Elektroden übergehenden Strom erfolgt; der Ofen wirkt also zunächst als elektrisch von außen geheizte Muffel und der Strom passiert erst dann die Beschickung selbst, wenn deren Widerstand infolge der Erhitzung so weit abgenommen hat, daß sie selbst leitend wird.

Der Johnson-Prozeß sucht die Bildung von Zinkstaub dadurch herabzusetzen, daß vor Eintritt in den eigentlichen Reduktionsraum das im Röstgut vorhandene Fe_2O_3 zu met. Fe reduziert wird, welches nun die Reduktionswirkung des C unterstützt (!); man erreicht hierdurch eine höhere Zn-Konzentration der Dämpfe, welche außerdem noch vor Eintritt in die Vorlage durch eine elektrisch geheizte Kokssäule (zur Reduktion von CO_2) geleitet werden; der Ofen ist ein kombinierter Lichtbogen-Widerstandsofen, dessen obere Elektroden nicht in das Bad eintauchen.

Das Verfahren von Côte & Pierron und der Imbert-Fitzgerald-Thomson-Prozeß, welche von ungerösteter Blende ausgehen, sollen später bei Besprechung der trockenen Verfahren, welche nicht auf der Reduktion von ZnO beruhen, Erwähnung finden (S. 405).

Das Verfahren von Fulton arbeitet ohne Schmelzung der Rückstände und kann daher nicht eigentlich als kontinuierliches Verfahren angesprochen werden. Es ist aus dem Versuchsstadium wohl nie herausgekommen.

Die Röstblende wird mit Reduktions- und Bindemittel gemischt (auf 50 bis 60 Tle. Blende 30 bis 40 % Koksklein und 10 bis 20 % Hartpech) und brikettiert, die Briketts bei 400 bis 500° unter Verflüchtigung der flüchtigen Bestandteile des Pechs gebrannt, so daß feste, poröse Kokskörper entstehen.

Die Apparatur besitzt drei um eine zentrale Kondenskammer drehbar angeordnete, als Grundplatten für die Retorten ausgebildete, eiserne Elektroden, auf welchen die Briketts aufgebaut werden; darüber wird ein als Retorte dienender Zylinder gestülpt und gut abgedichtet; sein Deckel bildet die andere Elektrode, so daß der Strom durch die Brikettsäulen hindurch geht.

Es ist jeweils eine Retorte in Betrieb und an die feste Kondenskammer angeschlossen, während die zweite (nach Abheben des Zylinders) entleert und die dritte frisch beschickt wird, so daß die Vorlage kontinuierlich in Betrieb ist.

Die noch stark kokshaltigen Rückstände werden auf Pb, Cu und Ag verschmolzen.

Die Tatsache, daß beim alten Muffelverfahren bereits in den ersten Stunden und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mehr als $^2/_3$ des gesamten Zn reduziert und ausgetrieben werden, daß also die hohen Aufwendungen für die Erhitzung auf Höchsttemperatur, die mehr als 65% des Gasverbrauches ausmachen, sowie die starke damit verbundene Gefährdung der Muffeln zu Lasten einer relativ geringen Zinkmenge gehen, hat schon 1900 Casoretti und Bertani auf die Idee gebracht, den Prozeß in 2 Teile zu zerlegen; es entwickelte sich daraus das später von Hale weiter ausgebildete Duplex-Verfahren.

Die Beschickung wird zunächst bei nur 1150° mit der Hälfte der sonst üblichen Menge an Reduktionskohle in einem gewöhnlichen Muffelofen reduziert, wobei 50 bis 75 % des Zn-Inhaltes ausgebracht werden. Man gewinnt bei dem wenig forcierten Betrieb Dämpfe mit fast dem theoretischen Zn-Gehalt von 50 %, außer-

dem erreicht man eine Verdoppelung der Leistung des Ofens, der zweimal in 24 Std. beschickt werden kann, und eine wesentlich höhere Haltbarkeit der Muffeln.

In der zweiten Stufe des Prozesses werden die Rückstände noch heiß in einen elektrischen Widerstandsofen gebracht und dort fertig reduziert unter gleichzeitiger Überführung in Schmelzfluß. Spannung: 40 bis 50 V; Energieverbrauch: 441 kWstd. je Tonne Erz; Verbrauch an Retortenkohle: 0,35 bis 0,5% des Erzgewichtes. Die Schlacke enthält noch 3,5 bis 5% Zn. Ausbringen an Zn: 90%.

Trotz der einleuchtenden Vorteile ist das Verfahren nie im Großen zur Ausführung gelangt, vielleicht wegen der Schwierigkeit des Zwischentransportes der Rückstände aus der Muffel in den elektrischen Ofen.

c) Die Raffination des Rohzinks.

Die wichtigste Verunreinigung des Rohzinks ist das Blei; und zwar enthält es davon um so mehr, je heißer der Prozeß getrieben wurde; so enthält das in Deutschland hergestellte Zink wegen der durchschnittlich höheren Temperatur der Destillieröfen mehr Pb (bis über 4%) als das meist auch noch aus bleifreien Erzen hergestellte amerikanische, das im elektrischen Ofen erzeugte ist noch bedeutend bleireicher. Ein großer Nachteil der Anwendung sehr hoher Temperaturen beim Reduzieren ist ferner die gesteigerte Überführung von Silber in das Rohzink, von welchem es nur durch einen Destillationsprozeß getrennt werden kann; ebenso verhält sich Gold, das jedoch im allgemeinen keine Rolle spielt. Ferner enthält das Rohzink bis 0,2% Eisen, in der Hauptsache zweifellos auf die Verwendung eiserner Gezähe zum Auskratzen der Vorlagen zurückzuführen; daneben ist wohl ein geringerer Teil als FeS (infolge Verstäubens der Beschickung) vorhanden, wenigstens deutet darauf der stärkere Verbrauch an Gezähe bei Blendezink gegenüber Galmeizink hin. Bei sorgfältiger Arbeit sollte der Fe-Gehalt kaum eine Rolle spielen. Weitere Verunreinigungen sind Cd (bis 0,3%) und As, seltener Sb, Sn, Cu, Tl, sehr selten, jedoch häufig noch nachweisbar, sind Ga, Ge, In; CO, P, S, Si und N_2 sind meist in Spuren vorhanden. Die Anwesenheit von Sauerstoff (als ZnO), zumal bei aus Oxyd gewonnenem Rohzink, ist zwar sehr wahrscheinlich, konnte aber bis heute noch nicht nachgewiesen werden.

Während in den Vereinigten Staaten das Zink direkt aus der Vorlage (mit Ausnahme eines Werkes) in verkaufsfähige Platten gegossen wird, muß in Europa, wenigstens das aus bleihaltigen Erzen gewonnene und besonders das vom elektrothermischen Verfahren stammende, einem besonderen Raffinationsprozeß unterworfen werden; man erreicht dadurch gleichzeitig eine sehr große Gleichmäßigkeit des Erzeugnisses; das amerikanische Plattenzink ist hingegen sehr ungleich in der Zusammensetzung, indem die aus kälteren Muffeln stammenden Platten Cd-reicher, die aus heißeren stammenden Pb-reicher sind und daher getrennt gehalten werden müssen. Zinkwalzwerke, welche fremdes Zink kaufen, beziehen dies im allgemeinen in unraffiniertem Zustande (als „Original Hütten-Rohzink" oder „Prime Western"), da sie es zur Herstellung ihrer Walzplatten doch umschmelzen müssen, wobei gleichzeitig eine in den meisten Fällen ausreichende Raffination erfolgt.

Die Rolle der Verunreinigungen des Zinks.

Die Raffinationsmethode richtet sich in erster Linie nach dem verlangten Reinheitsgrad, welcher für die verschiedenen Verwendungszwecke des Zinks sehr abweichend sein kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß vor allem seine mechanischen Eigenschaften durch die Verunreinigungen zum Teil stark beeinflußt werden. Vollkommen reines Zink ist sehr weich, dumpf klingend, kann zu den feinsten Fäden ausgezogen werden. Cd und in stärkerem Maße Fe machen es hart uns spröde, hell klingend, während Pb bis zur oberen Grenze seiner Löslichkeit kaum einen Einfluß auf die Härte ausübt.

Für den wichtigsten Verwendungszweck, die Feuerverzinkung von Eisen, ist Pb (wie auch Sn) eher günstig als schädlich, so daß manche Abnehmer sogar einen gewissen Bleigehalt vorschreiben; Cd schadet nichts, während Fe in den Verzinkungsbädern als schwer schmelzbare Verbindung ($FeZn_7$) bzw. diese enthaltende Mischkristalle zu Boden sinkt; außerdem ist es dadurch schädlich, daß es den Schmelzpunkt stark erhöht.

Für die Messingfabrikation benötigt man zu manchen Spezialsorten, vor allem solche, die mechanisch beansprucht werden (z. B. zur Herstellung von Patronenhülsen), ein sehr reines, bleiarmes Zink, für andere ist ein Gehalt an Pb günstig. Cd schadet im allgemeinen deshalb nicht, weil es bei der zum Legieren erforderlichen Temperatur fast restlos verdampft.

Beim Walzen von Zink schaden bis 1,25% Pb nichts, hingegen sind die Ansichten über den noch zulässigen Cd-Gehalt sehr voneinander abweichend; während man in den Vereinigten Staaten ein Zink mit bis zu 0,3% Cd noch anstandslos verwalzt, halten andere Werke schon Gehalte von 0,02% für unzulässig. Ob wirklich das Cd die Schuld trägt oder ob nicht andere, in sehr geringen Mengen vorhandene Verunreinigungen, wie z. B. ZnO (gleichgültig ob gelöst oder in feinster Verteilung ausgeschieden), die Veranlassung für das Sprödewerden des Zinks sind, ist noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls sucht man dem für Walzzwecke bestimmten Zink ZnO ängstlich fern zu halten; wahrscheinlich ist auch der ungünstige Einfluß von Altzink und sogar von nicht ganz frischen Walzabfällen auf die Eigenschaften des Walzzinks darauf zurückzuführen, daß solches Material an seiner Oberfläche haftendes ZnO in tiefere Schichten des Bades führt, aus dem es durch Seigern nicht mehr entfernt werden kann; eine andere mechanische, manchmal in Form feinster im Zink eingebetteter Kristalle auftretende Verunreinigung, das PbS, führt ebenfalls zu Brüchen beim Walzen (Holtmann). Als sehr gefährlich gilt Sn, da, ähnlich der Wirkung des Bi im Kupfer, sein leichtschmelziges Eutektikum mit Pb (Schmelzp. 198°) sich beim Erstarren zwischen die Korngrenzen lagert und infolge seiner Sprödigkeit leicht zu Walzrissen führt. Das aus Zwischenprodukten gewonnene Zink ist meist Sn-reicher als das aus Erz hergestellte und daher zum Walzen ungeeignet. Möglicherweise spielt auch die Walztechnik (Temperatur usw.) eine gewisse Rolle. Ein gutes Walzzink soll höchstens folgende Mengen an Verunreinigungen enthalten: 1,25% Pb, 0,12% Fe, 0,25% Cd, 0,02% As, 0,07% Sb, 0,08% Cu, 0,01% Sn (Post und de Castèle).

I. Die Raffination durch Umschmelzen.

Sie gestattet die Entfernung von Pb bis auf weniger als 1%, die von Fe bis auf einige hundertstel Prozent, während der Cd- und Sn-Gehalt unverändert bleibt. Das Verfahren beruht auf folgenden Tatsachen:

Pb ist in Zn auch in flüssigem Zustand nur beschränkt löslich, beim Schmelzpunkt des Zn, der dadurch um ungefähr 1° herabgedrückt wird, löst es praktisch 0,5 bis 1% Pb (die Menge hängt von der anderer Verunreinigungen ab). Durch Einschmelzen einer Pb-Zn-Legierung und längeres Innehalten einer knapp über dem Schmelzpunkt des Zn (419°) liegenden Temperatur findet also eine Trennung in zwei Schichten statt, von denen die obere aus Zn mit ca. 1% Pb, die untere aus Pb mit wenig Zn-Gehalt besteht. Durch Abschöpfen der Zinkschicht gewinnt man ein Raffinad mit unter 1,0 bis 1,5% Pb.

Fe ist zwar bei hohen Temperaturen in Zn löslich, doch scheiden sich je nach dem Fe-Gehalt beim Abkühlen die Verbindungen $FeZn_3$ und $FeZn_7$ bzw. diese Verbindungen enthaltende Mischkristalle aus, beim Schmelzpunkt des Zn bis auf einige hundertstel Prozent (s. Fig. 90, S. 272). Das spezifische Gewicht dieser Kristalle liegt zwischen dem des Zn und Pb, so daß sie sich an der Grenzschicht ansammeln; man kann sie beim Eintauchen eines Löffels deutlich fühlen und so erkennen, wie weit man beim Auskellen des Zinks gehen darf, ohne Blei mit auszuschöpfen. Das so ausgeschiedene Fe-haltige Produkt wird Hartzink genannt.

Bei diesem Verfahren steigen außerdem mechanische Verunreinigungen des Rohzinks, mitgerissene Erzteilchen usw. an die Oberfläche und können mit gleichzeitig gebildetem Oxyd als „Krätzen" oder „Traß" abgezogen werden; dies geschieht, um das Bad vor weiterer Oxydation zu schützen, zweckmäßig erst beim Entleeren des Behälters.

Für die praktische Ausführung verwendet man in weitaus den meisten Fällen Flammöfen, seltener Gußeisenkessel.

Die Flammöfen besitzen meist 2 gewöhnliche Rostfeuerungen, zwischen denen sich die Einsatzöffnung für das Plattenzink befindet; diese besitzt am Grunde eine nach innen geneigte Gußeisenplatte, über welche das Zink in das Bad geschoben wird, so daß eine Aufwirbelung von bereits abgesetztem Blei nicht erfolgt. Die Herdsohle fällt nach dem der Feuerung gegenüberliegenden Ende zu, an welchem das Raffinad ausgeschöpft wird, ab und besitzt am tiefsten Punkt manchmal noch eine besondere Vertiefung, aus welcher das Blei hochgepumpt werden kann. Um ein Aufwirbeln von Blei beim Auskellen des Zinks zu vermeiden, ist manchmal vor der hierzu dienenden Arbeitstür eine Scheidewand angebracht, welche etwas niedriger als die Badoberfläche ist und über die wohl das Zink, nicht aber Blei überfließen kann.

Wie die Abbildung 131 zeigt, können auch 2 Öfen zu einer größeren Einheit vereinigt werden; das Einsetzen erfolgt dann nur in den einen, das Ausschöpfen aus dem anderen Ofen. Die Unterkante des Verbindungskanals liegt, ebenfalls um ein Übertreten von Blei zu vermeiden, dicht unter dem Badspiegel. Es ist so möglich, kontinuierlich zu arbeiten, indem auch bei ständigem Nachsetzen von Rohzink und Entnehmen von Raffinad durch

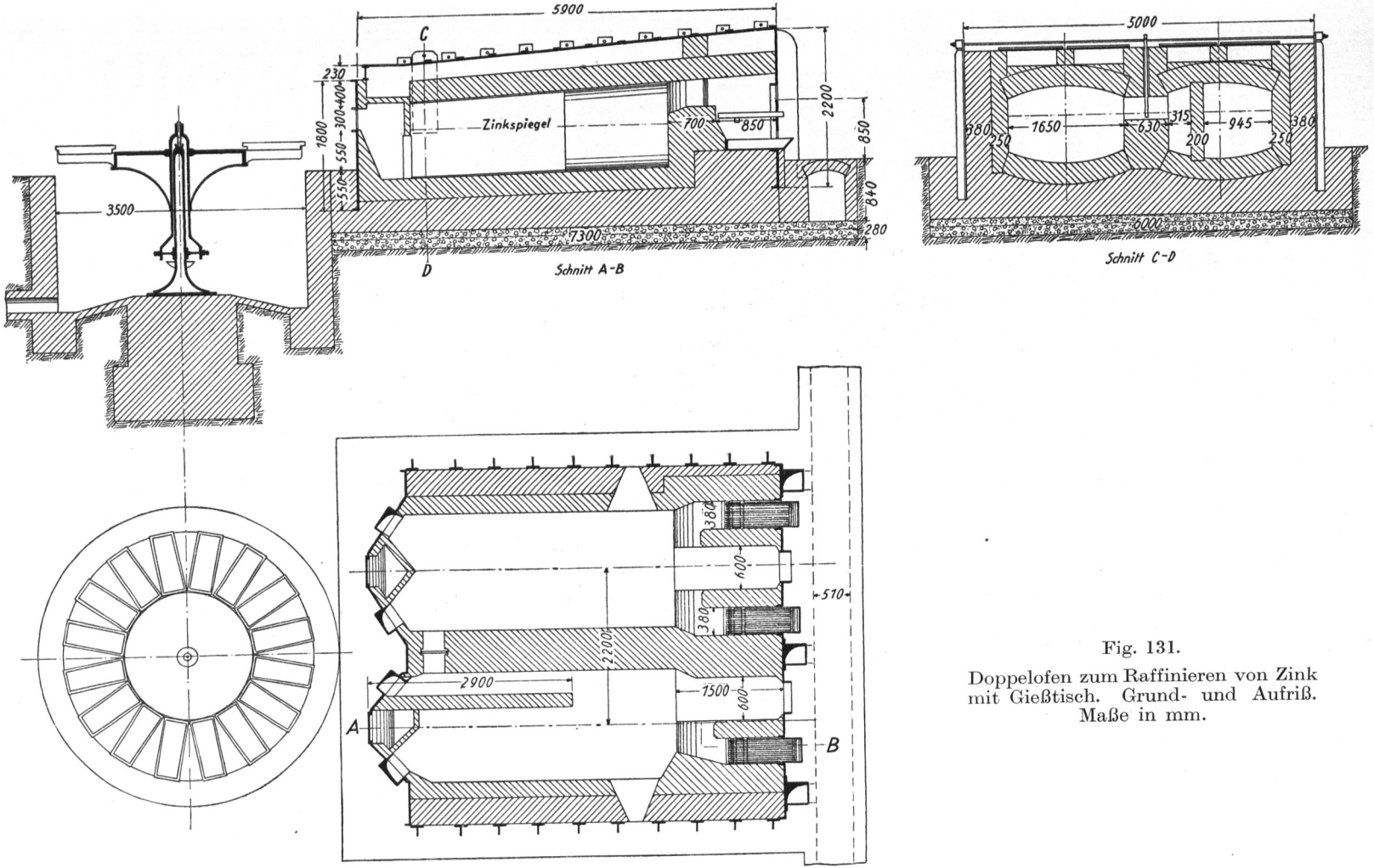


Fig. 131.

Doppelofen zum Raffinieren von Zink mit Gießtisch. Grund- und Aufriß. Maße in mm.

den weiten Weg vom Einsatz zur Entleerungsstelle ein vollständiges Absitzen von Blei und Hartzink gewährleistet ist.

Heizung mit stark reduzierender Flamme, um nach Möglichkeit Oxydation zu verhindern. Beste Temperatur: 440°. Die Heizgase passieren nach Verlassen des Ofens meist noch Kanäle oberhalb des Gewölbes, deren Decke aus Blechplatten besteht; man erreicht so eine gewisse Ausnutzung der Abhitze und kann außerdem auf der so geschaffenen, häufig noch von einem Blechkasten bedeckten Heizfläche die sonst anschließend an das Gießen noch heiß (100 bis 150°) gewalzten Platten nach einer Betriebspause (z. B. am Montag früh) anwärmen.



Fig. 132. Zinkraffinierofen mit Gießtisch, Ansicht.

Durchsatz eines 48 t fassenden Ofens: 40 t/24 Std. Einsatz: 20 bis 50 t; Kohleverbrauch: 8 bis 10% des Einsatzes.

Die Entleerung des fertig raffinierten Zinks erfolgt meist durch Auskellen von Hand; doch verwendet man, vor allem bei den großen Doppelöfen, auch Gießtische, in deren Formen das Metall durch eine Rinne geleitet wird (s. Fig. 132). Wo es aber auf genaues Gewicht der gegossenen Platten ankommt, wird wohl immer von Hand gegossen; die verwendeten Löffel fassen dann gerade das Gewicht einer Platte. Um ein starkes Einsinken der Oberfläche zu vermeiden (?), wird diese in manchen Betrieben sofort nach dem Erstarren mit abgesiebtem Flugstaub vom Gewölbe der Destillieröfen („Kappenstaub") eingepudert; dies ist jedoch unzulässig für die anschließend in das Walzwerk gehenden Platten, die im Gegenteil durch darübergelegte Bleche ängstlich vor Staub bewahrt werden.

Das zinkhaltige Blei („bleiisches Bodenzink") wird von Zeit zu Zeit durch eine bis auf den tiefsten Punkt des Herdes oder Sumpfes eingeführte, von Hand oder maschinell angetriebene Schneckenpumpe (s. Fig. 133) hochgepumpt; oder man führt einen unten mit verschließbarer Öffnung versehenen Tonzylinder ein, in welchem nach Entfernung des Bodenverschlusses das Blei hochsteigt und nun ausgeschöpft werden kann. Es wird in gußeisernen Kesseln eingeschmolzen; überschüssiges Zn sammelt sich dann an der Oberfläche an und kann nach dem Erstarren von dem noch flüssigen Blei abgehoben werden, was unter Umständen mehrmals wiederholt wird. Zum Schluß erfolgt Entzinkung mit Wasserdampf („Polen" s. S. 135). Das so erzeugte Endprodukt enthält z. B. noch 0,008% Zn, 0,002% Fe, 0,037% Cd. Da Zn selbst ein Entsilberungsmittel für Blei ist, so ist das so gewonnene Blei praktisch silberfrei.

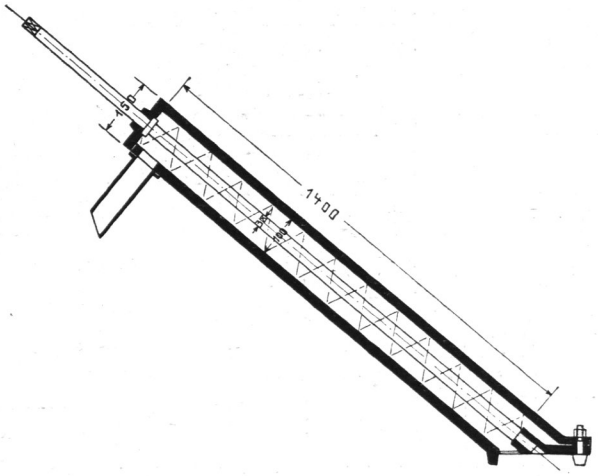


Fig. 133. Schneckenpumpe für bleiisches Bodenzink, Skizze. Steigung der Schnecke 100 mm.

Die Entfernung des Hartzinks, d. h. der harten Fe-Zn-Legierung mit etwa 4 bis 8% Pb, bis zu 6% Fe, Rest Zn, erfolgt nur gelegentlich, wenn sich eine größere Menge davon angesammelt hat, in dickflüssigem Zustande mittels Lochkellen. Es wird in kleine Formen gestrichen und ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Zinkweiß (s. S. 442). Auch wird es wohl zur Erzeugung Fe-haltigen Messings („Deltametall") verwendet oder man beschickt eine kältere Muffel für sich mit diesem Material unter Zusatz von Reduktionskohle. Der aus fast reinem Eisen bestehende Rückstand wird nach dem Abscheiden etwa noch anhaftenden Bleies an eine Eisenhütte verkauft.

Kessel aus Gußeisen werden viel seltener zum Raffinieren benutzt, wohl in erster Linie dann, wenn es sich um kleinere Mengen oder unregelmäßigen Betrieb handelt. Bei ihnen ist die Gefahr einer Aufnahme von Fe durch das Bad bei Überhitzung besonders groß, sie müssen daher sehr vorsichtig geheizt werden und eine Feuerung besitzen, welche örtliche Überhitzungen vermeidet. Der Fe-Gehalt des Raffinads ist wenig höher als der der Flammöfen (0,04%).

Ihr Fassungsvermögen ist meist gering (5 t); Wandstärke ca. 50 mm.

Zweckmäßig arbeitet man mit 2 Kesseln zugleich; von denen der Inhalt des einen ausseigert, während aus dem anderen geschöpft wird. Einsatz jedesmal 500 kg. Durchsatz: 10 t/24 Std.; Brennstoffverbrauch etwas geringer als bei Flammöfen, doch ist der Kesselverschleiß ziemlich hoch.

Von 100 kg eingesetzten Rohzinks gewinnt man im Durchschnitt 94 bis 96 kg Raffinad, 1 bis 2 kg bleiisches Bodenzink, 0 bis 1,5 kg Hartzink und 3 bis 4 kg Traß, der in die Destillieröfen zurückwandert.

II. Die Raffination durch Umdestillieren.

Sie liefert ein auch den höchsten Ansprüchen genügendes „Feinzink" (engl. high grade zinc), da es so möglich ist, das Pb und Cd vollständig zu entfernen; indessen wird es heute mehr und mehr durch das ebenbürtige Elektrolytzink

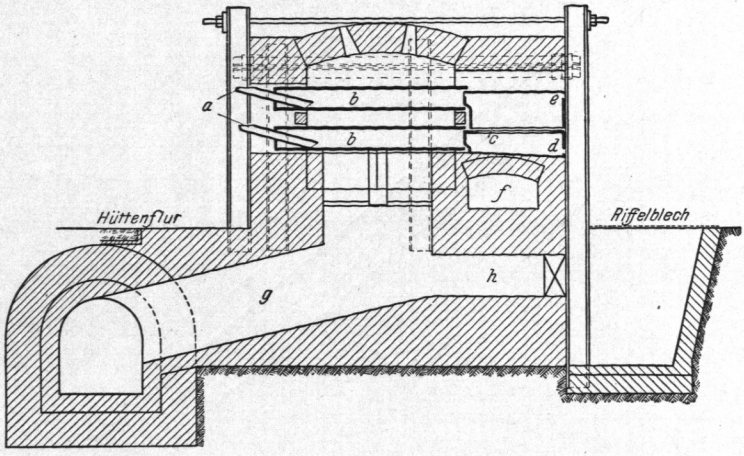


Fig. 134. Feinzinkofen von A. Roitzheim.
(Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, Bd. XII.)
a Einlaufrinne am Hinterende der Muffeln *b*; die großen Vorlagen *c* mit Stichloch *d* und Abzugsöffnung *e* für die Gase werden durch Kanal *f* geheizt.

verdrängt, da es bezüglich seiner Herstellungskosten nicht mit ihm konkurrieren kann. Die Feinzinkgewinnung spielte während des Krieges eine besonders wichtige Rolle und ist heute wohl auf die Verarbeitung von elektrothermisch gewonnenem Rohzink sowie von Krätzen, umgeschmolzenem Altzink und anderem minderwertigen Material beschränkt.

Beim Erhitzen von Rohzink destilliert zuerst Cd ab (Siedep. 770°); durch Getrennthalten der ersten Fraktionen können die folgenden davon frei gehalten werden; zum Schluß, d. h. wenn fast alles Zn verdampft ist, beginnt auch Pb in geringem Maße zu verdampfen, weshalb man nach Möglichkeit mit konstanter Badhöhe, d. h. mit Nachsetzen, arbeitet. Die ursprünglich vom Zn aufgenommenen Edelmetalle gehen nach dessen Verschwinden in das Blei über.

Die Destillation kann in starkwandigen, flachen Muffeln aus Ton oder Graphit ($^1/_2$ Graphit, $^1/_2$ Ton) erfolgen, die jedoch nach hinten geneigt sein müssen, um ein Auslaufen der flüssigen Beschickung zu vermeiden (s. z. B. die

Muffeln von Roitzheim, Fig. 134, welche mit flüssigem Zink beschickt werden und mit Nachsetzen arbeiten); auch die vom Destillieren des Reichschaumes bekannten Kippöfen (s. Bd. I, Fig. 57, S. 93) haben sich als geeignet erwiesen. (Über die Destillation im elektrischen Lichtbogen s. oben S. 392.)

Eine Anlage mit 8 um eine Esse gruppierten nicht kippbaren Öfen ähnlicher Bauart zur Verarbeitung von Krätzen steht oder stand in Donora, Pa., in Betrieb. Abmessungen der birnförmigen Graphitretorten: 91 cm lang, 51 cm max. Durchmesser; Fassungsvermögen: 318 kg; Kohleverbrauch: 200% des Einsatzes; Chargendauer: 18 Std. Ein Mann bedient je Schicht 4 Retorten; deren Lebensdauer beträgt 40 bis 60 Chargen.

Die Muffeln von Roitzheim (Zinkraffinerie Oberspree, Berlin-Oberschöneweide) besitzen eine Haltbarkeit von 5 Monaten. Kohleverbrauch ca. 150% des Einsatzes.

Die Erhitzung darf, um ein Verdampfen von Pb möglichst zu vermeiden, innerhalb der Muffel den Siedepunkt des Zn nur wenig übersteigen. Zum Auffangen der sehr konzentrierten Zinkdämpfe dienen große Vorlagen, die häufig abgestochen werden. Auch die Bd. I, S. 93/94, beschriebene „Tropfvorlage", bei welcher das Raffinad ständig in dünnem Strahl ausläuft, hat sich, besonders zur Trennung der einzelnen Fraktionen, gut bewährt (Patent der Metallbank & Met. Ges.).

Die Rückstände enthalten außer dem Blei auch noch die Edelmetalle, ferner die seltenen Begleitelemente Ga, In, Ge in stark angereicherter Form.

Das Ausbringen an Feinzink ist verhältnismäßig gering (70 bis 80%), die Verluste betragen ca. 5%.

Das Feinzink enthält 99,85 bis 99,96% Zn, meist mindestens 99,9%; die Hauptverunreinigung ist Cd.

Die Handelssorten des Zinks.

In Deutschland ist eine Normung noch nicht durchgeführt. Man unterscheidet hier nur:

„Original-Hüttenrohzink", bei dem bestimmte Gehalte nicht, wohl aber bestimmte Marken vorgeschrieben sind, sowie daß es direkt durch Destillation (also nicht durch Umschmelzen von Altzink) gewonnen sein muß.

„Raffinadzink" mit max. 1,5% Pb; sonst keine besonderen Vorschriften; man versteht darunter das durch Umschmelzen von Hüttenrohzink gewonnene Produkt.

„Feinzink"; ebenfalls keine Gehaltsvorschriften festgelegt. Man versteht darunter das durch Destillation oder Elektrolyse gewonnene Produkt.

In den Vereinigten Staaten sind durch die Am. Soc. for Testing Materials folgende obere Grenzen vorgeschrieben:

	Pb %	Fe %	Cd %	Ges. %
A. High grade (unser Feinzink)	0,07	0,03	0,05	0,10
B. Intermediate	0,20	0,03	0,50	0,50
C. Brass special	0,75	0,04	0,75	1,20
D. Prime Western (unser Orig.-Hüttenrohzink)	1,50	0,08	keine Grenze	keine Grenze

In Belgien unterscheidet man je nach dem Verwendungszweck zinc extra pur, zinc fonte d'art, zinc laiton, zinc pour galvanisation ohne genaue Gehaltsvorschriften.

Die Verarbeitung von Altzink.

Das durch Umschmelzen von Altzink gewonnene Produkt erreicht auch bei Innehaltung der vorgeschriebenen Gehaltsgrenzen nie die Eigenschaften eines Original-Hüttenzinks, was (s. oben) wohl z. T. mit auf den Gehalt an ZnO zurückzuführen ist. Alle daraus hergestellten Produkte sind daher zum Walzen und zur Herstellung der meisten Messingsorten ungeeignet. Handelsüblich sind folgende Sorten (auch in Deutschland):

„Remelted" (das ist umgeschmolzenes sc. Zink); es soll mindestens 96% Zn enthalten, nicht mehr als 0,5% Fe, 0,5% Cu, 0,25% Al, Rest hauptsächlich Pb + Sn.

„Garantiezink"; garantierter Zn-Gehalt 98% (darunter erfolgt Preisabzug bis 97,5%, noch ärmeres Material darf zurückgewiesen werden). Der Rest soll in der Hauptsache Pb sein, doch sind bis zu 0,25% Fe, je 0,10% Sn, Cu, Ni, Al zulässig.

Die Herstellung von Remelted[1]) erfolgt durch einfaches Umschmelzen des vorher möglichst sauber von Eisenschrott getrennten Altzinks.

Man verwendet zweckmäßig Eisenkessel, die zum besseren Absetzen des Bleies sehr tief sind; Wandstärke bei Grauguß (am besten mit Hämatitzusatz) 4 bis 5 cm, besser ist Stahlguß, dessen höherer Preis durch geringere Wandstärke und längere Haltbarkeit ausgeglichen wird. Kessel gestatten bequemeres Arbeiten und genauere Temperaturregelung als die ebenfalls häufig benutzten Flammöfen. Eine Aufnahme von Fe durch das Zink findet bei Innehaltung der vorgeschriebenen Temperaturen kaum statt. Zum Abziehen von Teer- und anderen übelriechenden Dämpfen sind sie mit Haube und Abzug versehen. Sie sind so einzumauern, daß der Boden, wo sich das Blei absetzt, nicht direkt geheizt wird. Zweckmäßig ist das „Doppelkesselsystem": Einschmelzen erfolgt in dem höher gelegenen von zwei Kesseln; das von der Hauptmenge des Pb befreite Zink fließt in den tieferen Kessel über, aus welchem es geschöpft wird. Einschmelztemperatur: 500 bis 540°, Schöpftemperatur: 480°. Auftreten von Teerflamme ist zu vermeiden, da sonst leicht Überhitzung und zu starke Oxydation erfolgt. Die sich an der Oberfläche ansammelnden Oxyde sind vor dem Nachsetzen zu entfernen, damit sie nicht in die Tiefe mitgerissen werden und das Bad verunreinigen; sie werden ohne Zerkleinerung abgesiebt, das Feine verkauft man, das Grobe geht zurück.

Mit Teer stark verunreinigtes Material (z. B. Kabelstücke) wird davon auf geneigten, von unten geheizten Eisenplatten vor dem Einsetzen befreit.

Zur Herstellung von Garantiezink verwendet man meist saubere Neuzinkabfälle, doch gelingt sie auch aus ausgesuchtem reinem Altzink, von dem die Lötstellen vorher entfernt wurden.

Vor allem wichtig ist eine weitgehende Entfernung von Fe und Vermeidung jeglicher Aufnahme von Fe aus den Kesselwandungen; diese müssen noch die Gießhaut besitzen und werden vorsichtshalber mit Kalkmilch ausgestrichen.

---

[1]) Siehe Thews, Metallbörse 16 (26) Nr. 45, 47, 49.

Gelöstes Fe durch elementaren Schwefel (in gelochtem Blechkasten an einer Eisenstange eingeführt) entfernt. Zur Abscheidung von Sn und eines S-Überschusses, der das Zink gelblich färbt, wird anschließend mit Wasserdampf gepolt.

Oxydische Zinkabfälle werden wie Zinkkrätzen in Gegenwart eines Reduktionsmittels erhitzt, das Zn abdestilliert und kondensiert.

Neuerdings wird auch hierfür die Behandlung im Trommelofen nach Art des Wälzverfahrens (s. S. 459) vorgeschlagen, wobei etwa vorhandene geringe Bleimengen durch den S-Gehalt des zugesetzten Koksabriebes sulfatisiert und als $PbSO_4$ zusammen mit ZnO gewonnen werden (Vorschlag von Bury & Walker).

Direkte Methoden der Zinkgewinnung aus Blende.

Da die Gewinnung des Zinks durch Reduktion von ZnO stets ein Dampf-Gas-Gemisch mit theoretisch höchstens 50% Zn liefert, so ist es natürlich, daß man schon immer versucht hat, andere Methoden, welche zinkreichere Dämpfe liefern, zu finden. Besonders bestechend sind in dieser Beziehung solche, bei welchen gleichzeitig die kostspielige Röstung vermieden wird, zumal nicht überall ein Markt für Schwefelsäure besteht; die Herstellung dieses Produktes ist ja überhaupt in den meisten Fällen ein notwendiges Übel, d. h. sie erfolgt, um die Röstgase auf wirtschaftlichstem Wege unschädlich zu machen. Leider sind bisher alle in dieser Richtung — und zum Teil in großem Maßstabe — ausgeführten Versuche fehlgeschlagen oder die Ausführung der Vorschläge befindet sich noch im Versuchsstadium. Es muß daher hier darauf verzichtet werden, sie einzeln aufzuzählen, es sei auf die interessante Zusammenstellung von Peters in Muspratts Enzyklopädie der Chemie Bd. 9 hingewiesen.

Am aussichtsreichsten erscheint die Umsetzung von ZnS mit einem Metall, das eine größere Affinität zu S besitzt, nach dem Prinzip der Niederschlagsarbeit, z. B. nach der Gleichung

$$ZnS + Fe \rightleftharpoons FeS + Zn.$$

Wegen der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen hohen Temperatur kommt in erster Linie der elektrische Ofen in Betracht. Außerdem ist ein großer Überschuß an met. Fe notwendig, das entweder in sehr feiner Verteilung anzuwenden ist, oder es müssen eine oder beide der reagierenden Substanzen im Schmelzfluß vorliegen. Dies ist erreicht bei dem

Verfahren der Imbert-Prozeß Co. (auch Imbert-Fitzgerald-Thomson-Prozeß genannt). Die Blende wird in einem geschmolzenen Bad aus z. B. 3 Tln. FeS und 1 Tl. Fe_2O_3, das bei 1000 bis 1100° schmilzt, gelöst und dann mit flüssigem Roheisen behandelt. Man gewinnt außer dem verdampfenden Zn flüssige Schlacke und Stein, die sich leicht trennen; der Stein wird zum Teil geröstet und liefert frisches Bad. Ausführung in einem geschlossenen Ofenraum mit in das Gewölbe eingebauten elektrischen Widerstandselementen.

Verfahren von Côte & Pierron. Die Blende wird zusammen mit Eisengranalien und Flußmitteln in einem elektrischen Ofen erhitzt, der eine Boden- und eine obere Elektrode besitzt, die zur Erzielung einer niedrigen Temperatur (zur Zerlegung von PbS) in das Bad eintaucht, wobei dieses als Heizwiderstand dient; zur Erzielung einer höheren Temperatur (zur Zerlegung von ZnS) zieht man sie heraus und erzeugt so einen Lichtbogen. Als Vorlage dient ein mit glühenden Koks

gefüllter Turm. In der Versuchsanlage zu Ugine sollen so 90% des vorgelaufenen Zn gewonnen worden sein, davon 70 Einheiten in flüssigem Zustand. Später wurde das Fe durch CaO und C ersetzt und heute soll die Anlage sich auf Gewinnung von Oxyd beschränken.

Ob es rein wirtschaftliche Fragen waren, welche zum Aufgeben dieser und ähnlicher Verfahren führten, ist nicht ersichtlich. Vielleicht traten Schwierigkeiten auch dadurch auf, daß bei den hohen Temperaturen ZnS verdampfte oder Dissoziation von FeS zu Fe und S erfolgte und die Verdampfungsprodukte den Zinkdampf verunreinigten bzw. zu einer Rückschwefelung führten.

Von anderen Vorschlägen seien nur erwähnt:

Die Umsetzung mit Kalk und Kohle:

$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO;$$

sie wird indessen gestört durch die bei 1200 bis 1250° wenigstens teilweise stattfindende Reaktion zwischen CaS und CO:

$$CaS + 2\,CO = CaC_2 + SO_2,$$

wodurch eine Rückschwefelung des dampfförmigen Zn erfolgt. Ebensowenig führte Behandlung mit Calciumcarbid, mit Wassergas oder anderen reduzierenden Gasen zum Ziel.

Das neuerdings aufgetauchte Verfahren von Ashcroft & Lacell, auch „new metallurgy" genannt, dessen Unbrauchbarkeit bis jetzt noch nicht erwiesen ist, beruht auf der Behandlung komplexer Erze mittels Chlorgas, z. B. nach

$$ZnS + Cl_2 = ZnCl_2 + S$$

bei 600 bis 700°; da die Reaktionen exotherm sind, so ist eine Heizung nur am Anfang notwendig. Als Apparat soll eine Art Konvertor dienen. Der abdestillierende S wird aufgefangen (soweit er nicht mit Cl_2 Verbindungen eingeht), während die geschmolzenen Chloride des Zn, Pb und Ag herabtropfen und sich am Boden in einem Sumpf ansammeln. Durch Behandeln mit met. Zn bei 400 bis 450° gelingt es, daraus Pb und Ag als Metalle auszuscheiden, so daß man schließlich eine reine $ZnCl_2$-Schmelze erhält. Aus ihr soll das Zn unter Regenerierung des Cl_2 durch Schmelzflußelektrolyse bei 400 bis 450° gewonnen werden. Als Elektroden dienen dachförmig derart angeordnete Kohleplatten, daß Anoden und Kathoden abwechseln; Cl_2 entweicht durch die Zwischenräume an deren höchster Stelle, Zn fließt an den schrägen Unterflächen der Kathoden nach unten. Die Elektrolyse gelingt nur mit vollkommen wasserfreiem $ZnCl_2$.

Wenn es je gelingen sollte, die, vor allem bei der Schmelzflußelektrolyse von Chlorzink schwierige Materialfrage zufriedenstellend zu lösen, dürfte ein Erfolg dieses genial erdachten Verfahrens nicht ausgeschlossen sein. Eine Abänderung des Verfahrens ist auf S. 437 kurz geschildert.

II. Der nasse Weg zur Erzeugung von Handelszink.

Weitaus das wichtigste der hier in Betracht kommenden Verfahren ist das der Laugung des oxydischen oder durch Röstung oder eine Anreicherungsarbeit in oxydische Form übergeführten Gutes mittels verdünnter Schwefelsäure und der anschließenden Ausfällung des Zn auf elektrolytischem Wege. Und zwar beschränkt es sich nicht nur auf arme und komplexe Zinkerze, sondern man verarbeitet auf diese Weise heute bereits auch solche reiche Erze mit gutem wirtschaftlichen Erfolg, welche früher ohne Bedenken dem Muffelprozeß zugeführt wurden. Wie weit

das Verfahren dazu berufen ist, die trocknen Methoden, also in erster Linie den Muffelprozeß, zu verdrängen, ist heute noch nicht abzusehen. Als Vorteile gegenüber den trocknen Methoden seien genannt: die Erhitzung großer Massen tauben Gesteins auf Schmelz- bzw. Reduktionstemperatur fällt fort, das Ausbringen ist meist höher, vor allem auch das an Begleitmetallen, die nicht mehr als lästige Verunreinigungen auftreten, und das erzeugte Zink ist reiner, braucht nicht mehr raffiniert zu werden.

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks aus schwefelsauren Laugen wurde zuerst 1908 von der Siemens & Halske AG. zu Lipine, O. S., in einer Versuchsanlage durchgeführt. Die hier gesammelten Erfahrungen verwerteten die Nordamerikaner für weitere Forschungen; sie errichteten 1915 und 1916, als sie infolge des Krieges von der Zufuhr deutschen Zinks abgeschnitten waren, größere Anlagen in Trail (Brit. Columbien, Kanada) und Great Falls (Montana). Sie erkannten vor allem die große Wichtigkeit der Laugenreinigung zur Erzielung eines guten Elektrolytzinks und arbeiteten die dafür in Betracht kommenden Verfahren aus.

Neben dem Verfahren der Zinkelektrolyse spielen andere nasse Prozesse eine sehr untergeordnete Rolle und sollen, da sie nur für komplexe Erze Existenzberechtigung haben, in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

a) Die vorbereitenden Arbeiten.

Edler Galmei kann mit verdünnter Schwefelsäure ohne weiteres gelaugt werden; doch ist es nicht empfehlenswert, ihn so zu behandeln, da er wohl stets als Gangart Kalkstein oder Dolomit, also ein in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls lösliches Gestein, führt, bei dessen Laugung nicht nur ein Mehrfaches der sonst benötigten Säuremenge verbraucht[1]), sondern auch stark verunreinigte Lösungen erhalten würden. Es ist daher zweckmäßig, ihn entweder zusammen mit schwefelhaltigem Material vorsichtig rein sulfatisierend zu rösten und mit Wasser zu laugen unter Verzicht auf die in Wasser unlöslichen Zn-Verbindungen des Röstgutes (in erster Linie ZnO); oder man trennt seinen Zinkinhalt durch ein Anreicherungsverfahren vor der Laugung von der Gangart und führt das gewonnene Rohoxyd in Lösung über. Auch für Kieselgalmei, Willemit und Franklinit dürfte diese Art der Vorbereitung wegen ihrer geringen bzw. mangelnden Löslichkeit angebracht sein, will man nicht, wenigstens für die erstgenannten Mineralien, stärkere Säure verwenden.

Um den Zinkgehalt der Blende in Lösung überzuführen, ist es notwendig, sie vorher zu rösten. Am naheliegendsten ist natürlich die sulfatisierende Röstung, bei welcher das Zn in wasserlösliche Form übergeht; wenn man aber bedenkt, daß durch die folgende Elektrolyse der Sulfatschwefel des Elektrolyten in Schwefelsäure übergeführt wird, so erkennt man, daß es zweckmäßiger ist, wenn das Röstgut die dieser regenerierten Säuremenge ungefähr entsprechende Menge an ZnO enthält, will man nicht ständig saure Endlaugen abstoßen und damit die Umgebung verseuchen. Es ist also besser, die Blende einem gemischten oxydierend-sulfatisierenden Röst-

[1]) Zum Lösen von 1 kg $ZnCO_3$ sind theoretisch erforderlich 7,3 l 10%$-H_2SO_4$; die entsprechenden Mengen für $CaCO_3$ und $MgCO_3$ sind 9,2 und 10,9 l.

prozeß zu unterwerfen. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, alles ZnS in ZnO überzuführen und die nicht in Form von sauren Endlaugen in den Betrieb zurückgehende Schwefelsäure aus den Röstgasen zu gewinnen.

Als vorbereitende Arbeiten kommen also in Betracht:

1. Anreicherungsverfahren,

worüber bereits S. 323 bzw. S. 444ff. das Nötige gesagt ist.

2. Die oxydierende Röstung,

deren theoretische Grundlagen und praktische Ausführung bereits oben S. 288 und 295 ausführlich behandelt wurden. Man arbeitet jedoch zweckmäßig mit niedrigerer Temperatur, um eine Bildung von in verdünnter Schwefelsäure unlöslichem Zinkferrit sicher zu vermeiden. Eine solche ist angeblich unschädlich, wenn die Laugung mit stärkerer Säure nach dem Tainton-Verfahren (s. unten S. 428) erfolgt.

3. Die sulfatisierende bzw. oxydierend-sulfatisierende Röstung.

Über ihre theoretischen Grundlagen wurde ebenfalls bereits im Zusammenhang mit der oxydierenden Röstung oben S. 289 ausführlich geredet, wobei auch die zu einer mehr oder weniger weitgehenden Sulfatisierung notwendig innezuhaltenden Arbeitsbedingungen festgelegt wurden. Erwähnt sei auch in diesem Zusammenhang, daß bei Anwendung des mit starker Schwefelsäure arbeitenden Tainton-Verfahrens Bildung von Zinkferrit unschädlich sein soll. Es ist möglich, 80 bis 85% des Zn-Inhaltes in Sulfat überzuführen, doch ist dies meist nicht notwendig (s. oben).

Für die praktische Ausführung in Mehretagentelleröfen bestehen die beim Totrösten auftretenden Schwierigkeiten nicht in gleichem Maße, d. h. es kann mit geringerer Gasgeschwindigkeit gearbeitet werden und eine so hohe Erhitzung wie dort ist gegen Schluß nicht erforderlich. Es gelingt bei Verwendung dieses Ofentyps und bei genügend hohem Schwefelgehalt der Blende, i. a. ohne besondere Heizung auszukommen, auf eine Muffelung der Öfen kann daher häufig verzichtet werden. Es steht deshalb dann nichts im Wege, die zur Abröstung von Kupfererzen beschriebenen Öfen (s. Bd. I, S. 195ff und S. 357) zu verwenden, vorausgesetzt, daß die Röstdauer bzw. der Röstweg lang genug ist. Vor allem sind sie dann geeignet, wenn die vorgewärmte Oxydationsluft den obersten Herden zugeführt wird und die Röstgase gleichsinnig mit der Beschickung den Ofen passieren. Am gebräuchlichsten sind die Öfen vom Typ des Mac Dougall- und des Wedge-Ofens; hierher gehört auch der in den Vereinigten Staaten verwendete

Skinner-Ofen (Risdon, Tasmanien). Bei ihm ist der Eisenmantel des MacDougall-Ofens durch einzelne kräftige, an Säulen befestigte Eisenbänder ersetzt; man erreicht so eine bequeme Reparaturmöglichkeit der einzelnen Herde. Die Oxydation erfolgt durch die Kühlluft der Krählarme.

Der Betrieb z. B. eines Wedge-Ofens von 6,70 m Durchmesser i. L. und mit 7 Herden ist so zu leiten, daß das Gut ($3^1/_2$ bis) $4^1/_2$ Std. darin verbleibt; Austrag: 1 t/Std. Der Zug ist so stark zu drosseln, daß die obersten Arbeitstüren gerade

nicht mehr rauchen. Ist Zusatzfeuerung notwendig, so verwende man eine solche mit Öl, das weniger Zug beansprucht als Kohle. Zur Herabsetzung der Temperatur kann man Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser in die mittleren Etagen einführen.

Der Coolbaugh-Prozeß (Verfahren von Coolbaugh, Read und Fischer, auch „sulphating process" genannt, s. Bd. I, S. 357) besteht in der Hauptsache aus einem äußerst sorgfältig geleiteten Rösten und ergibt auch mit zinkarmen, eisenreichen Erzen noch gute Resultate; doch schwankt das Ausbringen an löslichem Zn ohne erkennbaren Grund je nach der Erzsorte zwischen 70 und 97%.

Beispiel: Hütte der Am. Smelting and Refining Co. zu Durango, Colo. Röstung in einem 8-herdigen Skinner-Ofen von 6,10 m Durchmesser i. L. Erz auf 60 Maschen zerkleinert, feucht chargiert, auf dem obersten, durch einen abgezweigten Teil der Röstgase geheizten, Herd getrocknet. Entzündung auf dem ersten Röstherd durch erhitzte Kühlluft der Krählarme. Die mit SO_2 bzw. mit SO_3 beladenen Gase streichen abwärts in der Richtung des Erzstromes über diesen hinweg. Um die Reaktionen zu verlangsamen und die Temperatur herabzudrücken, wird in den nächsten (evtl. auch übernächsten) Herd Wasserdampf oder -staub eingeführt; dies hat gegenüber Luftkühlung den Vorteil, daß die Verdünnung der Gase geringer ist. Eine Umkleidung des unteren Ofenteiles mit Asbest gestattet genaue Innehaltung der gewünschten Temperaturen und gute Wärmeausnutzung, so daß auch bei einem Durchsatz von nur 27 t je Tag (gegen normal 36) und 20% Gesamtschwefel besondere Heizung unnötig ist.

Zu Anfang des Prozesses (Temperatur nicht über 550°) werden zunächst Fe, Pb und Cu zum Teil zu Oxyden und Sulfaten oxydiert, die dann mit noch unverändertem ZnS unter Bildung von ZnO reagieren; infolge der lange andauernden Berührung des Röstgutes mit SO_3 erfolgt auf den unteren Herden weitgehende Sulfatisierung von ZnO, etwa gebildetes Ferrit wird durch SO_2 reduziert, das frei gewordene ZnO in der Hauptsache sulfatisiert. Höchsttemperatur (4. Herd): 700°. Temperatur der austretenden Gase: 315°; diese gelangen in eine elektrische Gasreinigungsanlage (Plattenapparat, hat sich besser bewährt als ein Röhrenapparat).

Ist der Gehalt an $ZnSO_4$ zu hoch, so kann dessen Zersetzung auf den unteren Herden durch Zusatz frischer Blende bewirkt werden.

Für manche Blendesorten soll sich eine Abröstung in 2 Stufen (engl. two stage roasting) gut bewährt haben: Entfernung der Hauptmenge des Schwefels (und dessen Verarbeitung auf Säure) durch Vorröstung, anschließende Sulfatisierung des Schwefelrestes in einem Ofen mit besonderer Heizung (Risdon, Tasmanien).

Weitere Sulfatisierungsmöglichkeiten. Bildung von $ZnSO_4$ kann auch noch dadurch beschleunigt werden, daß man die SO_3-reichen Röstgase von Kiesbrennern einleitet oder Eisenvitriol oder Schwefelsäure der Beschickung beimischt. Ferner wurde eine nachträgliche teilweise Sulfatisierung totgerösteter Erze durch Behandeln mit Röstgasen in Gegenwart von Fe_2O_3 vorgeschlagen. Versuche mit an Sauerstoff angereicherter Luft haben ebenfalls eine Zunahme der Sulfatbildung (wohl auf höhere SO_3-Konzentration der Röstgase zurückzuführen) ergeben.

b) Die Laugung und Laugenreinigung.

(Von O. Kühle, Breslau.)

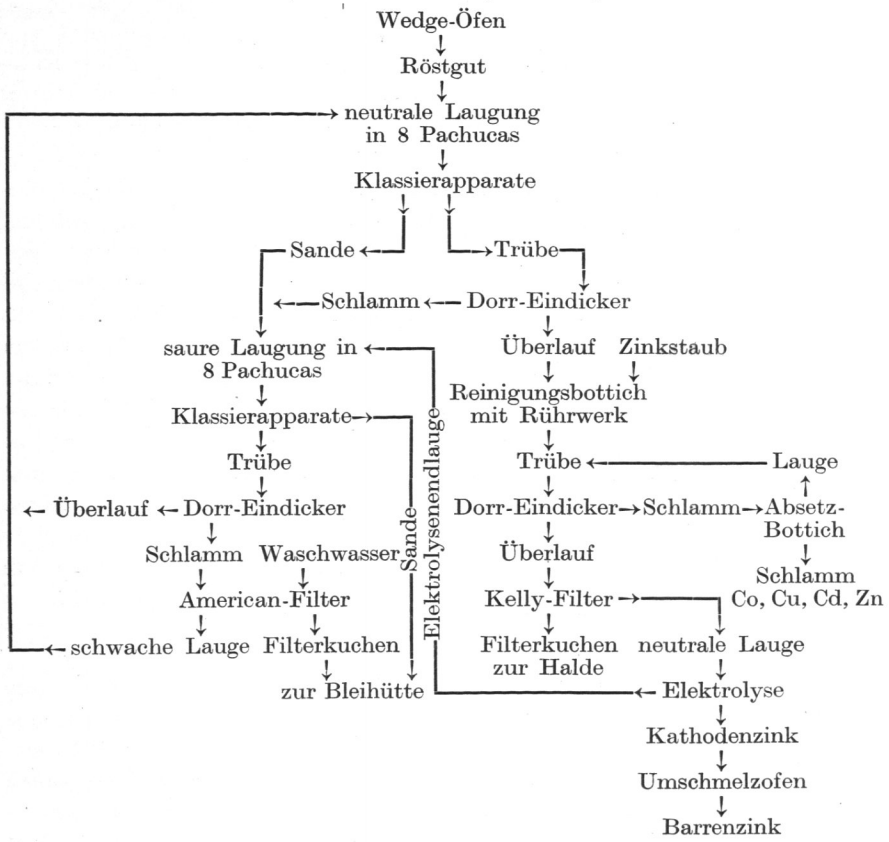
Die Laugung erfolgt mit den schwefelsauren Endlaugen der Elektrolyse, bei der die an Zink gebundene Schwefelsäure zum größten Teile in Freiheit gesetzt wird. Es ist daher zweckmäßig, wie bereits oben erwähnt, bei der Röstung nur so viel Sulfat zu erzeugen, daß die beim Laugen entstehenden Säureverluste gedeckt werden, die durch chemische Bindung im Laugenrückstande und durch Verspritzen von Lauge entstehen. Man kann aber auch totrösten und sämtlichen Schwefel des Ausgangsmaterials auf Schwefelsäure verarbeiten. Die Säureverluste beim Laugen sind dann durch frische Schwefelsäure zu ersetzen. Dies ist wesentlich angenehmer, als wenn zuviel Sulfat im Röstgute vorhanden ist. Der Säuregehalt der Lauge wird dann zu hoch, so daß ein Teil der Lösung abgestoßen werden muß, wodurch die Umgebung belästigt wird. Da nun das Zink nur bis zu einem bestimmten Grade elektrolytisch niedergeschlagen wird, ist man außerdem genötigt, in der zu beseitigenden Lauge den Rest des Zinks chemisch zu fällen.

Bei der Laugung des Röstgutes oder anderer Zinkoxyd enthaltender Produkte (z. B. Wälzoxyd) löst sich außer dem Zink auch ein großer Teil der Verunreinigungen. Diese müssen durch besondere Verfahren möglichst weitgehend wieder aus der Lauge entfernt werden, damit gute Zinkniederschläge zu erhalten sind. Diese Laugenreinigung ist am einfachsten und wirtschaftlichsten in neutraler Lösung zu erreichen, die ihrerseits am zweckmäßigsten durch Einrühren von überschüssigem Röstgut hergestellt wird. Da sich aber in der allmählich säureärmer werdenden Lauge das Zinkoxyd nur unvollkommen löst, ist eine zweistufige Laugung erforderlich. Nach der älteren Arbeitsweise wird daher das Röstgut mit zweierlei Lauge, zunächst mit säurearmer und dann mit stärker säurehaltiger, behandelt. Nach der neueren Arbeitsweise von Tainton wird dagegen eine stark säurehaltige Lauge mit zweierlei Röstgut: ferritreichem und ferritfreiem behandelt.

Wir wenden uns zunächst der älteren Arbeitsweise zu, die in dem Stammbaum (s. S. 411) zur Darstellung gebracht ist. Das Röstgut wird zu Beginn mit einer Lauge behandelt, deren freie Säure durch Einwirkung von bereits vorgelaugtem Gute schon zum größten Teile abgestumpft ist. Die Lauge reagiert am Ende dieses Vorganges vollständig neutral; deshalb heißt dieser Teil der Laugerei der „neutrale Prozeß". Dieser liefert nach erfolgter Reinigung eine für die Elektrolyse geeignete Lösung. — Damit nun das säurelösliche Zink möglichst vollständig in Lösung geht, wird das vorgelaugte Gut im „sauren Prozeß" mit frischer Elektrolysenendlauge gerührt. Die dadurch erzielte saure Lösung gelangt dann zum „neutralen Prozeß". Um aber dessen Durchsatzmenge zu steigern und das Verfahren dadurch wirtschaftlicher zu gestalten, setzt man in den meisten Werken zu der Lauge des sauren Prozesses die gleiche Menge frischer Elektrolysenendlauge hinzu. Das Laugen findet daher teilweise nach dem Gegenstromprinzip statt: Die Hälfte der die Elektrolyse verlassenden stark sauren Endlauge kommt zunächst mit bereits vorgelaugtem Röstgut in Berührung. Bei diesem sauren Prozeß lösen sich mit dem Zink

eine Reihe anderer Oxyde. In welchem Maße dies geschieht, hängt von der Menge und der Art der Verunreinigungen, sowie von dem Säuregehalte und der Temperatur der Lauge, der Dauer der Einwirkung, der Korngröße, der Art der voraufgegangenen Röstung usw. ab.

Stammbaum der Zinkelektrolysen-Anlage in Trail.



Die meisten Werke gehen von einer Lauge aus, die 150 g/l H_2SO_4 enthält. Da nun auf Grund der Atomgewichtsverhältnisse 98 Gewichtsteile Schwefelsäure 65 Teile Zink lösen, so entsprechen 15 Teilen Säure rd. 10 Teile Zink. Die neutrale Lauge enthält also in dem erwähnten Falle 100 g/l Zn. Von den Verunreinigungen verbrauchte Säure muß dabei durch eine mehr sulfatisierend betriebene Röstung oder durch Zusatz frischer Säure ausgeglichen werden. In der Elektrolyse wird nun die Lauge nicht vollständig entzinkt, sondern es bleiben etwa 30 g/l Zn darin zurück, so daß die Endlauge nur etwa 105 g/l H_2SO_4 enthält. Eine Lauge mit dieser Säurekonzentration hat verschiedene Vorteile. Schwächere Lösungen sind infolge der zu verarbeitenden größeren Laugenmenge und der dadurch bedingten umfangreicheren Anlage unwirtschaftlich; auch leiten sie den Strom nicht so gut und erfordern daher eine höhere Spannung, so daß ein erhöhter Kraftverbrauch eintritt. — Eine Lauge mit höherem Säuregehalt hat aber wieder die Unannehmlichkeit zur Folge, daß sie auch das beim Rösten gebildete Ferrioxyd teil-

weise löst, so daß sich beim Reinigen der Lösung große Mengen von Eisenhydroxyd bilden, die das Filtrieren erschweren. Allerdings bleibt in einer Lauge, die weniger als 100 g/l H_2SO_4 enthält, auch das Zinkferrit ungelöst. Die Röstung muß daher dann so geführt werden, daß die Bildung von Ferriten möglichst vermieden wird. Vollständig unlöslich ist aber das Eisenoxyd auch in Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration nicht. Ebenso löst sich darin in sehr geringem Grade die Tonerde, in größeren Mengen lösen sich Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Cadmium usw.; leicht löslich sind darin ferner die Alkalimetalle und Magnesium. Zu Beginn des Prozesses gehen in der dann noch starken, heißen Säure auch Ferrite und Silikate teilweise in Lösung. Blei und Kalk bleiben als schwer lösliche Sulfate größtenteils im Laugerückstand und entziehen der Lauge dadurch Schwefelsäure.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die Verunreinigungen in der Reihenfolge, wie sie beim Reinigen aus der Lauge ausfallen, besprochen werden.

Eisen. Da mit Rücksicht auf eine möglichst geringe Ferritbildung das Röstgut nicht wesentlich über 700° erhitzt werden darf und das Ferrioxyd (infolge von Frittung) erst bei noch höheren Temperaturen in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich wird, so geht ein beträchtlicher Teil davon als Ferrisulfat in Lösung. Beim Lösen unzersetzter Schwefelmetalle kann dann durch erzeugten Schwefelwasserstoff eine teilweise Reduktion zu Ferrosulfat eintreten. Ist noch Schwefeleisen im Röstgute vorhanden, so kann sich auch unmittelbar Ferrosulfat bilden. Bei der Neutralisation der eisenhaltigen Lauge tritt nun Hydrolyse der Eisensulfate ein, und zwar die des Ferrisulfates in bevorzugtem Maße:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$

daneben auch die des Ferrosulfates:

$$FeSO_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Durch die freiwerdende Schwefelsäure kommt die Hydrolyse allmählich zum Stillstand. Wird aber ununterbrochen durch frisches Röstgut die entstehende Schwefelsäure abgestumpft, so schreitet die Umsetzung stetig fort. Während nun aber die Hydrolyse des Ferrisulfates sehr weitgehend weiterläuft, auch wenn die Lösung bereits schwach sauer ist, so tritt die des Ferrosulfates nur in vollständig neutraler oder besser alkalischer Lösung ein. Außerdem ist das Ferrohydroxyd ziemlich stark in Wasser löslich. Es ist daher notwendig, vorher eine Oxydation des Ferrohydroxydes herbeizuführen; hierzu bedient man sich in den meisten Fällen des Luftsauerstoffes:

$$4\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3.$$

Durch den Luftsauerstoff kann auch eine unmittelbare Oxydation des Ferrosulfates eintreten, doch verläuft diese Reaktion sehr langsam:

$$12\,FeSO_4 + 6\,H_2SO_4 + 3\,O_2 = 6\,Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

Das so gebildete Ferrisulfat wird dann in gleicher Weise wie das ursprünglich vorhandene gespalten, wenn dauernd für Neutralisation der entstehenden Säure gesorgt wird:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O + 3\,ZnO = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,ZnSO_4.$$

Der hydrolytische Vorgang verläuft um so schneller, je vollständiger die Neutralisation durchgeführt wird. Dies läßt sich aber mit dem Zinkoxyd des Röstgutes oft schwer erreichen. Leichter gelingt es mit Kalk. Dadurch gelangt aber Calciumsulfat in die Lauge, das beim Abkühlen durch Auskristallisieren zu unangenehmen Störungen Anlaß geben kann. Man verwendet daher zur vollständigen Neutralisation besser Zinkhydroxyd oder -karbonat, das man durch Fällen mit gebranntem Kalk oder Schlämmkreide aus zinkhaltigen Ablaugen erhalten hat. Die Umsetzung verläuft dann nach folgender Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Zn(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,ZnSO_4.$$

Das im Überschuß verwendete Zinkoxyd oder -hydroxyd wird dann bei dem nachfolgenden sauren Prozeß aus dem Rückstande herausgelöst. Hierbei ist sehr bemerkenswert, daß von dem gefällten Eisenhydroxyd nur sehr wenig wieder in Lösung geht. Anscheinend wird es von dem vorhandenen Zinkoxyd vor dem Angriff der Säure geschützt. — Statt Luft können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. Besonders gebräuchlich ist die Anwendung des in der Zinkelektrolyse an den Anoden entstehenden Mangansuperoxydes.

Aluminium. Sind geringe Mengen von Aluminiumsulfat in der Lauge vorhanden, so findet beim Neutralisieren in gleicher Weise wie beim Eisen eine hydrolytische Spaltung unter Bildung von Aluminiumhydroxyd statt.

Arsen und Antimon. Während des Neutralisationsvorganges sollen auch Arsen und Antimon aus der Lauge beseitigt werden. Dies geschieht nicht durch Fällung als unlösliche Verbindung, sondern durch Adsorption der Arsen- und Antimonsäuren an dem entstehenden Eisenhydroxyd. Das häufigere der beiden genannten Elemente ist das Arsen, das wir deshalb hier näher betrachten wollen (beim Antimon liegen die Verhältnisse ähnlich).

Adsorbierende Eigenschaften zeigen viele Kolloide, z. B. $Al(OH)_3$, SiO_2 usw.; doch ist in diesem Falle die des $Fe(OH)_3$ weitaus am besten. In der Kälte mit geringem Überschuß von Basen und frisch gefälltes Eisenhydroxyd hat ferner eine wesentlich stärkere Adsorptionswirkung, als stark gealtertes oder gekochtes. Wenn die Lauge nicht zu stark erhitzt wird, liegen daher hier die Verhältnisse sehr günstig, weil die Lösung ja nur schwach alkalisch ist und das gefällte $Fe(OH)_3$ im Augenblicke seines Entstehens seine adsorbierende Kraft ausüben kann.

Es stellt sich zwischen dem adsorbierten und dem in Lösung bleibenden Arsen ein Gleichgewicht auf Grund der allgemeinen Adsorptionsformel ein: $\frac{b}{m} = \alpha \cdot c^n$. In dieser bedeutet b die adsorbierte, c die in Lösung gebliebene Menge Arsen und m die Menge des Adsorbens $Fe(OH)_3$; α und n sind von der Natur der verschiedenen Stoffe abhängige Konstanten[1]). In dem vorliegenden Falle genügt es aber nicht, einen beliebigen Teil des Arsens aus der Lösung zu entfernen, sondern es darf höchsten 1 mg/l As in der Lauge zurückbleiben, damit in der Elektrolyse keine Störungen auftreten.

---

[1]) Es bleibt also immer etwas As in Lösung, dessen Menge um so größer ist, je mehr ursprünglich davon vorhanden war und je geringer die Menge des Adsorbens ist. Es ist dabei vollständig gleichgültig, ob das As in drei- oder fünfwertiger Form vorliegt; die Mengenverhältnisse stellen sich immer in der gleichen Weise ein.

Es muß also soviel Eisenhydroxyd vorhanden sein, daß der in Lösung bleibende Teil As zu dem adsorbierten sich angenähert wie 1 : ∞ verhält, also unendlich klein ist. Für diese sog. Totaladsorption leistet nun die Formel $E = \beta \cdot A^p$, die einen speziellen Fall der allgemeinen Adsorptionsformel darstellt, bessere Dienste. In dieser ist E = mg/100 ccm $Fe(OH)_3$ und A = mg/100 ccm As. Für die hier bestehenden Verhältnisse kann man für die Konstanten $\beta = 40$ und $p = 0{,}6$ annehmen. Wir erhalten demgemäß die Beziehung: $E = 40 \cdot A^{0{,}6}$. Ist daher die vorhandene Arsenmenge $A = 100$ mg/100 ccm As, so ist die erforderliche Eisenhydroxydmenge $E = 633{,}96$ mg/100 ccm; dies entspricht 3,318 g/l Fe. Es ist also in diesem Falle $3^1/_3$ mal soviel Fe erforderlich, als As vorhanden ist. Je niedriger die Temperatur während der Bildung des Eisenhydroxydes war, um so besser ist seine adsorbierende Kraft. Reicht das vorhandene Eisen nicht aus, so muß die fehlende Menge in Form von Ferrisulfat hinzugesetzt werden. Es ist dann günstiger, das zuerst entstandene Eisenhydroxyd zuvor abzufiltrieren, damit bei der neuen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes das Arsen möglichst weitgehend aus der Lösung entfernt wird.

Es ist aber auch möglich, Arsen und Antimon durch Kupfer auszufällen. Ist solches nicht bereits in genügendem Maße zugegen, so gibt man Kupfersulfat hinzu und behandelt die auf 80° erhitzte Lauge mit Zinkstaub. Das ausfallende Zementkupfer reißt das Arsen mit nieder. Auch durch Schwefelbarium läßt sich das Arsen bei einer Laugentemperatur von 80° entfernen:

$$As_2(SO_4)_3 + 3\,BaS = 3\,BaSO_4 + As_2S_3.$$

Kobalt und Nickel. In gleicher Weise wie das Eisen werden auch Kobalt und Nickel durch Neutralisation nach voraufgegangener Oxydation gefällt. Auch sie müssen als Kobalti- und Nickelisulfat vorhanden sein, damit die hydrolytische Spaltung glatt erfolgen kann; jedoch ist die Oxydation hier wesentlich schwieriger als beim Eisen. Es müssen daher kräftigere Oxydationsmittel als Luft zur Anwendung gelangen. Sehr geeignet sind Ozon, Permanganate, Bleisuperoxyd und Plumbate in heißer Lauge. Sind die beiden Metalle durch den Neutralisationsvorgang noch nicht vollständig entfernt, so können sie bei Anwesenheit von Arsen und Kupfer in der Lauge durch Zusatz von Zinkstaub und Erhitzen auf 80 bis 90° gefällt werden. Man kann auch eine zu starke Anreicherung dieser Verunreinigungen dadurch verhindern, daß man in bestimmten Zeitabschnitten der Elektrolyse einen Teil der Lauge entnimmt und mit Schwefelbarium versetzt, wodurch ein Gemenge von Bariumsulfat und Schwefelzink gefällt wird, das auf Lithopone verarbeitet werden kann:

$$ZnSO_4 + BaS = BaSO_4 + ZnS.$$

Der abgezogene Elektrolyt wird dann in der Laugerei durch frische Säure ersetzt.

Mangan. In der Lauge vorhandenes Mangansulfat wird gleichfalls durch Permanganate und Plumbate oxydiert und als Superoxyd gefällt:

$$Zn(MnO_4)_2 + 3\,MnSO_4 + 2\,Zn(OH)_2 = 5\,MnO_2 + 3\,ZnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Da aber Mangan bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen die Elektrolyse nicht behindert, weil es an den Anoden abgeschieden wird, schenkt man seiner Entfernung aus der Lauge wenig Beachtung.

Kieselsäure. Während die bisher erwähnten Verunreinigungen die elektrolytische Fällung des Zinks unmöglich machen können, selbst wenn die in der Lauge enthaltene Menge geringfügig ist, stört die Kieselsäure häufig durch ihre schleimige Beschaffenheit, besonders beim Filtrieren. Ihr Einfluß ist jedoch in hohem Grade von der Beschaffenheit des Ausgangsproduktes und der Art der Röstung abhängig. In Erzen mit bedeutendem Gehalt an Kieselsäure kann sie ganz unschädlich sein, wenn sie in derber Form vorliegt. Ist sie aber innig mit den anderen Bestandteilen des Erzes verwachsen, so tritt beim Rösten leicht Bildung von Silikaten ein, die vor allem durch Bleioxyd begünstigt wird und schon bei 700 bis 750° eintreten kann. Aber auch Zinksilikate können sich bilden, wenn die Rösttemperatur auf 1000° steigt. In der heißen Lauge werden die gebildeten oder von vorn herein im Erz vorhandenen Silikate dann durch Schwefelsäure zersetzt, z. B.:

$$PbSiO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + SiO_2 + H_2O.$$

Die Kieselsäure wird dadurch zunächst als Sol frei und scheidet sich dann beim Neutralisieren als Gel ab. Sie schließt eine große Menge Zinklösung ein und wenn die Umwandlung während des Filtrierens vor sich geht, verstopft sie die Filterporen derartig, daß das Filter vollständig undurchlässig wird. Zuweilen gerinnt der ganze Inhalt eines Laugebottichs zu einem steifen Brei. Die Bildung von Silikaten muß daher beim Rösten nach Möglichkeit vermieden werden. Wenn sie aber bei komplexen Erzen trotz vorsichtiger Röstung bei niedriger Temperatur erfolgt, so muß die entstehende Kieselsäuregallert vor dem Filtrieren in körniger Form abgeschieden werden. Durch Hinzufügen eines gemahlenen festen Körpers, wie in Säuren unlöslicher Sulfate (z. B. Schwerspat) oder auch Quarz und durch längeres Kochen wird die Kieselsäure in den kristallinen Zustand übergeführt. Das fein verteilte Gel wird von dem zugesetzten Kristallpulver adsorbiert und dadurch zu Kristallen verdichtet. Als fester Körper kann auch der Erzrückstand dienen, und ganz besonders günstig wirkt im Überschuß zugegebener Zinkstaub. Wahrscheinlich wird durch die alkalische Reaktion die kolloidale Kieselsäure zunächst vollständig zum Gerinnen gebracht und dann auf den Zinkkristallen verdichtet. Vielleicht wirken hier beim Lösen des Zinks auftretende elektrolytische Kräfte außerdem mit. Durch Zusatz von ZnO und längeres Rühren bei 80 bis 90° erfolgt ebenfalls vollständige SiO_2-Ausscheidung. Auch durch Kochen mit starker Säure (400 g/l H_2SO_4) wird die Kieselsäure koaguliert und in kristalliner Form abgeschieden. Hiermit ist dann gleichzeitig ein guter Aufschluß der vorhandenen Silikate verbunden. Ebenso übt das Kochen der Lauge beim Neutralisieren mit Zinkoxyd (bzw. Röstgut) und gemahlenem Kalkstein eine günstige Wirkung auf die Filtrierbarkeit der Kieselsäure aus.

Kupfer und Cadmium. Außer den bisher erwähnten Verunreinigungen fällt auch die Hauptmenge (80%) des Kupfers beim Neutralisieren der Lauge aus. Nachdem diese nun vom Erzrückstand getrennt ist, werden noch in

Lösung befindliche Spuren von Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon, Kieselsäure und Blei sowie der Rest des Kupfers und das Cadmium durch Einrühren von Zinkstaub aus der heißen Lauge ausgefällt. Durch diesen Zementationsprozeß scheidet sich das Kupfer sehr leicht aus und reißt selbst die geringsten Spuren von etwa noch vorhandenem Arsen und Antimon mit nieder. Die Fällung des Cadmiums ist dagegen schwieriger, sie ist nur mit einem großen Überschuß fein verteilten Zinkstaubes bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln möglich. Da die Zementation ein elektrolytischer Vorgang ist, wird sie sehr gefördert, wenn man außer dem Ionen in Lösung schickenden Zink ein elektropositives Metall hinzufügt, auf dem sich die zu beseitigenden Ionen entladen und als Metalle niederschlagen können. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, statt Zink Zinkamalgam einzurühren oder der Lauge geringe Mengen Quecksilbersulfat zuzusetzen, das dann durch Zink zu Quecksilber reduziert wird. Auf diesem schlagen sich dann bei 80 bis 100° Kobalt, Nickel, Kupfer, Wismut, Antimon und Arsen leicht als schwarzer Schaum nieder, aus dem nach dem Filtrieren das Quecksilber durch Destillation wieder gewonnen werden kann.

Chlor. Da Chlor im schwefelsauren Elektrolyten infolge der Zerstörung der Bleianoden sehr störend wirkt, muß auch diese Verunreinigung entfernt werden. Besonders hochhaltig daran sind häufig Flugstaub und Zinkoxyde, die nach dem Wälzprozeß oder durch ein anderes Anreicherungsverfahren hergestellt sind. Sie enthalten durchschnittlich 0,25% und mehr Cl_2 und können durch Erhitzen auf 720° davon befreit werden, da das Chlorzink bei dieser Temperatur flüchtig ist. Auch eine Vorbehandlung mit (chlorfreiem) Wasser, in dem sich die Chloride lösen, führt oft zum Ziele, doch tritt dabei ein Verlust an Zinksulfat ein. Das Chlor kann aber auch aus dem zum Laugen verwendeten Wasser stammen. Da während der Verarbeitung bedeutende Mengen Wasser verdunsten, die durch neues ersetzt werden müssen, tritt dann allmählich eine Anreicherung an Chlor ein. Die Beseitigung ist in diesem Falle nur durch Fällmethoden möglich. Enthält das Erz Silber, oder steht silberhaltiges Bleizinkerz als Zuschlag zur Verfügung, so läßt sich die Röstung so leiten, daß das Silber in der Röstblende als Sulfat vorliegt und beim Laugen alles Chlor niederschlägt, wenn es in genügender Menge vorhanden ist. Bei der Verhüttung des Rückstandes auf Blei wird dann das Silber gewonnen. Ist aber kein silberhaltiges Erz vorhanden, so bleibt noch die Möglichkeit, das Chlor aus der Lauge durch Zugabe von Silbersulfat zu fällen; doch ist dies Verfahren sehr teuer, da das Edelmetall nicht vollständig wiedergewonnen wird, sondern stets ein Verlust eintritt. Man wird dann zweckmäßig die Hauptmenge des Chlors mit Kupfersulfat beseitigen, das zur Lauge zugegeben werden muß, wenn es nicht in genügender Menge aus dem Röstgut gelöst wird. Beim Neutralisieren der Lauge fällt dann ein unlösliches Oxychlorid von etwa der Zusammensetzung $3\,CuO \cdot CuCl_2$ aus. Sind in der neutralen Lauge dann noch mehr als 30 mg/l Cl_2 vorhanden, so muß der Rest noch mit einem löslichen Silbersalze gefällt werden.

Praktische Ausführung.

Für die Herstellung und Reinigung der Lauge werden in der Gold- und Silberlaugerei erprobte Apparate verwendet. Ein Teil der Endlauge der Elektrolyse, die etwa 100 bis 120 g/l freie Schwefelsäure und ungefähr noch 30 g/l Zink enthält, wird in die Laugerei gepumpt. Die Hälfte der noch warmen (40°) Lauge durchströmt nun im sauren Prozesse eine Reihe (6 bis 13) von Pachuca-Tanks (Bd. I, S. 33), in denen sie aus dem im neutralen Prozeß bereits vorgelaugten Röstgute den Rest des löslichen Zinks und einen Teil der Verunreinigungen löst. Statt der Pachuca-Tanks können auch mit Rührwerken und Dampfheizung ausgestattete Bottiche verwendet werden. Da eiserne Gefäße durch die in der Lauge enthaltene freie Säure stark angegriffen würden, sind die Tanks hier aus Holz hergestellt; sie haben z. B. einen Durchmesser von 3 m und eine Höhe von 7 m. Die erforderliche Luft beträgt für jeden Bottich 10 cbm/Min. Die Erztrübe steigt infolge der Luftrührung in den mittleren, 50 cm weiten Steigrohren nach oben und fließt

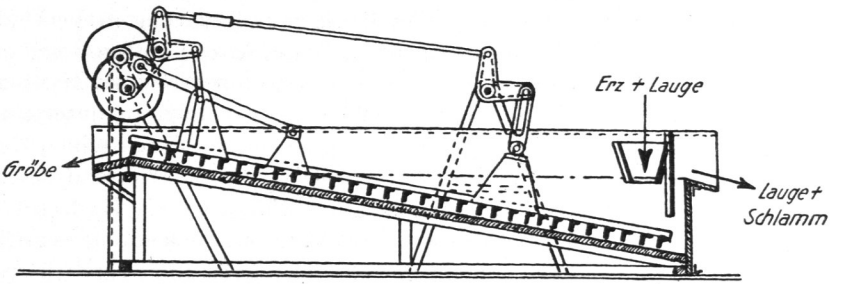


Fig. 135. Dorr-Klassierer.

in den nächsten Pachuca über. Durch die Reaktionswärme erhitzt sich die Lauge auf 100°. Die Menge des zugesetzten Röstgutes wird so bemessen, daß aus dem letzten Tank eine Lauge austritt, die in geklärtem Zustande etwa 90 g/l Zink und 15 g/l freie Säure enthält. Von der erhaltenen Trübe werden die zusammengefritteten unvollständig abgerösteten sandigen Erzteilchen in einem Dorr-Klassierer getrennt.

Ein solcher Klassierer (s. Fig. 135) besteht aus einem langen Troge mit geneigtem Boden. Auf diesem bewegen sich Holzleisten hin und her, die bei der Abwärtsbewegung etwas gelüftet werden, in entgegengesetzter Richtung aber auf der Sohle schleifen. Dadurch werden die Sande die schiefe Ebene hinaufgeschoben und über den Rand des Troges geworfen.

Diese Gröbe wird in Naßkugelmühlen zerkleinert und nach den Röstöfen zurückgefördert. Die Trübe aus dem Klassierer gelangt dann in Eindicker (Bd. I, S. 31), in denen sie in langsam kreisende Bewegung versetzt wird; dadurch wird der nach unten sinkende Schlamm zur Mitte des Bodens bewegt[1]). Die klare Lösung fließt über und durch eine Rinne am oberen Rande des Bottichs

[1]) Dies ist in einem Becherglase sehr gut zu beobachten, in dem eine Flüssigkeit mit Hilfe eines Stabes im Kreise bewegt wird; ein am Boden liegendes festes Pulver wird dadurch nach der Mitte zusammengeschoben.

ab, der Schlamm wird durch ein Rohr in der Mitte des Bodens abgezapft und in einem automatischen Filter (meist Trommelfilter, Bd. I, S. 37 und 38) von der noch darin befindlichen Lauge befreit. Wenn diese noch genügend freie Säure enthält, läßt sie sich leicht filtrieren, weil dann während der Filtration keine Kieselsäure koaguliert und beim neutralen Prozesse gefällte Kieselsäure, Hydroxyde und basische Salze innig mit dem körnigen Erzschlamme vermischt sind. Der Filterrückstand, der noch bis zu 17 bis 19% Zn enthält (bei etwa 10% Pb), kann auf Blei und andere Metalle verhüttet werden. Das Ausbringen an Zn beträgt 75 bis 95%[1]). Die in den Eindickern geklärte überlaufende Lauge wird nicht filtriert, sondern mit der anderen Hälfte der Elektrolysenendlauge gemischt und der neutralen Laugung zugeführt; diese erfolgt in einer Reihe von Pachuca-Bottichen, die ebenso beschaffen sind wie die des sauren Prozesses und mit so viel frischem Röstgut beschickt werden, daß die Lauge beim Überströmen in den letzten Tank fast neutral reagiert. In diesem wird dann noch eine solche Menge Röstgut im Überschusse und zuweilen auch Schlämmkreide oder Kalk hinzugesetzt, daß die Lauge schwach alkalisch wird und infolge der heftigen Luftrührung in Verbindung mit der einsetzenden Hydrolyse das gesamte Eisen, Arsen, Antimon und nahezu alles Kupfer, Kobalt und Nickel in der erwähnten Weise als Hydroxyde oder basische Salze ausfallen. Um die Wirkung der Luft zu unterstützen, wird im letzten Pachuca Anodenschlamm zugegeben, der durch seinen Gehalt an Mangan- und Bleisuperoxyd kräftig oxydierend wirkt. Während des Neutralisationsvorganges wird auch aus löslichen Silikaten als Hydrosol freigewordene Kieselsäure in das Gel verwandelt. Die Abscheidung der Gröbe und des Schlammes geschieht mit denselben Klassierern und Eindickern wie beim sauren Prozesse. Ein Filtrieren der erhaltenen Sande und Schlämme kann aber unterbleiben, weil sie im sauren Prozesse noch weiter ausgelaugt werden. Da nun größere Mengen von Kieselsäuregel das Absetzen des Schlammes in den Eindickern vollständig verhindern können, so muß beim Rösten darauf geachtet werden, daß sich nicht zu viele Silikate bilden. Sind diese aber von vornherein vorhanden — wie im Kieselzinkerz und manchen Wälzoxyden —, so muß die Kieselsäuregallert nach dem Neutralisieren der Lauge durch Erhitzen und lange genug anhaltendes Rühren oder ein anderes der erwähnten Verfahren in den körnigen Zustand übergeführt werden.

Die geklärte neutrale Lauge, aus der das Eisen, Arsen und Antimon sowie die Hauptmenge des Kupfers, Kobalts und Nickels abgeschieden sind, wird nun, ohne vorher filtriert zu werden, in offenen Rührbottichen durch Einrühren von Zinkstaub weiter gereinigt. Der Zinkstaub muß möglichst rein sein und wird daher meist durch Zerstäuben von geschmolzenem Elektrolytzink mit Preßluft hergestellt. Zuerst fällt das noch in der Lauge vorhandene Kupfer mit den Spuren von etwa noch anwesendem Arsen und Antimon aus,

---

[1]) Bei einem Konzentrat mit 45% Zn und 17% Fe, das aus innigen Verwachsungen oder isomorphen Mischungen von ZnS und FeS (Marmatit und Christophit) besteht, betrug das Zinkausbringen beim Behandeln mit einer Lauge, die 100 g/l freie H_2SO_4 enthielt, 75% bei einem Flotationskonzentrat mit 55% Zn und 2% Fe 95%.

und zwar eignen sich dazu besser gröbere Zinkstücke. Um die Zementation zu beschleunigen, verwendet man daher zweckmäßig zunächst die beim Umschmelzen des Elektrolytzinks entfallenden Krätzen. Das Cadmium läßt sich dagegen nur mit einem bedeutenden Überschuß von feinem Zinkstaub niederschlagen. Die Fällung muß schnell vor sich gehen, damit es nicht durch Oxydation infolge zu langen Rührens wieder in Lösung geht. Ein noch in der Lauge enthaltener Rest von Nickel wird ebenfalls durch Zinkstaub bei gleichzeitigem Kochen gefällt, die letzten Spuren Kobalt scheiden sich aber nur ab, wenn außerdem kräftige Oxydationsmittel verwendet werden. Da diese gleichzeitig dazu beitragen, das gefällte Cadmium wieder aufzulösen, ist man genötigt, dieses vorher abzufiltrieren. Es ist dabei sehr günstig, wenn sich fein verteilter Zinkstaub auf dem Filter absetzt, weil dieser dann aus der hindurchgesaugten Lauge die letzten Spuren von Cadmium niederschlägt. Wegen der leichten Oxydierbarkeit und der damit verbundenen Löslichkeit des zementierten Cadmiums ist auch zum Einrühren des Zinkstaubes Luftrührung nicht verwendbar. Die niedergeschlagenen Metalle werden gleichfalls in Eindickern (Bd. I, S. 31) aus der Lauge abgeschieden, die dann in Trommelfiltern (Bd. I, S. 37 und 38) von den letzten fein verteilten Metallflittern befreit und als vollständig klare Lösung in die Elektrolyse gepumpt wird.

c) Die Zinkelektrolyse.

(Von O. Kühle, Breslau.)

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks ist nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchführbar, die sich aus dem stark elektronegativen Charakter des Metalls erklären. Werden die erforderlichen Bedingungen nicht eingehalten, so scheidet es sich als Metallschwamm ab, der beim Umschmelzen infolge der beträchtlichen Asche- und Krätzbildung nur eine äußerst geringe Ausbeute ergibt. Die Schwammbildung tritt besonders in alkalischen und neutralen Lösungen auf, aus denen zugleich mit dem Metall Zinkhydroxyd und basische Salze niedergeschlagen werden, die eine Vereinigung der Metallmoleküle zu dichten Kathodenüberzügen verhindern und dadurch die schwammige Abscheidung hervorrufen. Alkalische oder neutrale Elektrolyte sind daher für den Großbetrieb ungeeignet. In sauren Lösungen ist dagegen die Bildung von Zinkhydroxyd oder basischen Salzen unmöglich; doch müßte man erwarten, daß sich in diesen nur Wasserstoff und kein Zink abscheidet, da das Potential des Zinks gegen die Normalwasserstoffelektrode $-0{,}76$ V beträgt.

Wider Erwarten lassen sich aber aus angesäuerten Zinklösungen, die keine Metalle enthalten, die elektropositiver sind als Zink, bei nicht zu geringen Stromdichten sehr gute Zinkniederschläge gewinnen, ohne daß eine wesentliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Diese auffällige Erscheinung, die den Potentialangaben der elektrochemischen Spannungsreihe (Bd. I, S. 375) vollständig zu widersprechen scheint, erklärt sich daraus, daß die Mindestspannungen, bei denen sich der Wasserstoff an verschiedenen Metallen bei der Elektrolyse entwickelt, durchaus nicht einander gleich sind, auch wenn kein

Strom zwischen den Elektroden fließt, wenn also die Ruhepotentiale gemessen werden.

Der Spannungsreihe sind ja die „Ruhepotentiale“[1]) zugrunde gelegt, die verschiedene Elemente in Normallösungen ihrer Salze gegen die „Normalelektrode“ annehmen; eine solche besteht aus einem platinierten Platinblech[2]), das von Wasserstoff von Atmosphärendruck umgeben ist und etwa zur Hälfte in doppeltnormale Schwefelsäure taucht, weil diese bezüglich der Wasserstoffionen eine $^1/_1$ normale Lösung ist. Das Ruhepotential, bei dem sich Wasserstoff an einem platinierten Platinbleche in Säure gleicher Konzentration in einer Wasserstoffatmosphäre zu entwickeln beginnt, muß daher in bezug auf die Normalelektrode notwendigerweise gleich Null sein, weil bei beiden die gleichen Verhältnisse bestehen. Verwenden wir aber irgendein anderes Metall, so tritt je nach seiner chemischen Natur und Oberflächenbeschaffenheit erst bei einem mehr oder weniger negativen Potential Wasserstoffentwicklung ein. Der Wasserstoffpol einer Knallgaskette[3]) weist nun das gleiche Ruhepotential auf, wie der einer Wasserstoffzersetzungszelle, wenn als Kathode ein platiniertes Platinblech verwendet wird. Daraus ergibt sich, daß der Wasserstoff am fein verteilten Platin mit seinem Eigenpotentiale auftritt. Den Mehraufwand an Spannung, der für irgendeine Elektrode über das Potential der Normalwasserstoffelektrode hinaus zur eben auftretenden Wasserstoffentwicklung angewendet werden muß, nennt man daher Überspannung.

Solche Überspannungen treten nicht nur beim Wasserstoff, sondern bei allen elektrolytisch entwickelten Gasen auf. Sie werden dadurch hervorgerufen, daß die betreffenden Elemente aus dem Ionenzustande nicht unmittelbar in den Gaszustand übergehen, sondern einen Zwischenzustand durchlaufen, in dem sie in irgendeiner Form zu den Molekülen der Elektrode in Beziehung treten. Die Gase lösen sich in dem Metalle unter Bildung unbeständiger chemischer Verbindungen, bei deren Zerfall sich Gasmoleküle bilden. Diese so entstehenden Verbindungen erzeugen unter Volumzunahme und Aufrauhung der Elektrode mit dem Metall feste Lösungen, deren Menge im Verlaufe der Elektrolyse zunimmt und dadurch die Überspannung allmählich steigert. Schon ehe sich Gasblasen bilden, fließt aber ein Strom durch den Elektrolyten. Aus dem Auftreten dieser sog. Restströme geht hervor, daß schon unterhalb der Zersetzungsspannung eine Zerlegung des Elektrolyten

---

[1]) Die „Ruhepotentiale“ stellen sich ein, wenn die Lösungstension des Metalles und der osmotische Druck der gelösten Ionen im Gleichgewicht sind. Wird durch Schließen einer Kette die Spannung am negativen Pol ein wenig vermindert, so gehen Ionen unter Stromabgabe in Lösung (galvanisches Element). Wird aber die Spannung durch eine äußere Stromquelle nur wenig erhöht (Elektrolyse), so gehen Ionen unter Stromverbrauch in den Atomzustand über und scheiden sich als Moloküle an der Elektrode ab.

[2]) Das Platinblech ist durch elektrolytisch darauf niedergeschlagenes Platin mit einer rauhen Oberfläche versehen.

[3]) Eine Knallgaskette besteht aus zwei platinierten Platinblechen, die mit dem unteren Viertel in verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge tauchen, und von denen sich das eine in einer Sauerstoff- und das andere in einer Wasserstoffatmosphäre befindet. Auch die in den Elektrolyten tauchenden Enden werden mit diesen Gasen bespült. Platiniertes Platin besitzt ein gutes Absorptionsvermögen für diese Gase und die Elektroden wirken daher so, als ob Wasserstoff und Sauerstoff metallische Leitfähigkeit in ihnen erlangt hätten. Unter Stromabgabe vereinigen sich in der Kette die beiden Elemente zu Wasser, wobei der positive Pol durch den Sauerstoff gebildet wird.

eintritt. Die entstehenden Atome haben aber zum Übergang in den Molekularzustand einen oft bedeutenden Widerstand zu überwinden, der von der chemischen Natur und der physikalischen Beschaffenheit des Elektrodenmetalles abhängig ist und seinen Ausdruck in der mehr oder weniger hohen Überspannung findet. Je leichter die Metallmoleküle mit den Gasatomen eine Bindung eingehen und je schneller diese wieder zerfällt, um so geringer ist die Überspannung. In je stärkerem Maße das Gas von der Elektrode gelöst („okkludiert") wird, um so geringer ist im allgemeinen auch die Überspannung. Für Wasserstoff findet daher eine Zunahme der Überspannung in folgender Reihenfolge statt: An Palladium und Platin ist sie gleich Null und steigt dann allmählich über Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Retortenkohle, Eisen, Graphit, Cadmium, Zink, Blei, Aluminium usw. Die Überspannung ist daher für Wasserstoff im allgemeinen um so größer, je unedler das Metall ist.

Auch mit Zunahme der Zahl der zur Verfügung stehenden Metallmoleküle wird naturgemäß die Vereinigung mit den Gasatomen erleichtert. Deshalb beobachten wir an rauhen Elektroden, die eine größere Oberfläche bieten, allgemein eine niedrigere Überspannung als an glatten.

Auch die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluß. Wird sie gesteigert, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung und den Zerfall der unbeständigen Verbindungen beschleunigt und damit die Überspannung vermindert.

Betrachten wir nun nicht nur die Ruhepotentiale, sondern auch die Elektrodenpotentiale, wenn ein Strom durch den Elektrolyten fließt, so sehen wir, daß mit steigender Stromdichte (Bd. I, S. 378) die Überspannung des Wasserstoffs in saurer Lösung zunimmt, wenn nicht komplexe Ionen vorliegen. Denn infolge des vermehrten Zerfalles von Wasserstoffionen wird in Kathodenumgebung eine Übersättigung mit Wasserstoffatomen eintreten, da diese nicht mehr alle von dem Elektrodenmetalle gebunden werden können. Die dadurch auftretende Konzentrationssteigerung muß aber notwendigerweise eine Erhöhung des Potentials, also auch der Überspannung, zur Folge haben. Diese Wirkung wird um so stärker auftreten, je größer die Überspannung an sich schon ist — wie bei den erwähnten unedleren Metallen.

Diese Überspannung ist nun für die Elektrolyse des Zinks von grundlegender Bedeutung, weil die technische Durchführung ohne sie gar nicht möglich wäre. Nur infolge der hohen Überspannung, die der Wasserstoff an Zinkelektroden erfährt, wird durch den Strom aus sauren, zinkionenhaltigen Lösungen nicht Wasserstoff, sondern Zink abgeschieden. An Aluminiumkathoden ist die Überspannung des Wasserstoffs noch größer als an Zinkkathoden. Sind nun aber die Zink- oder Aluminiumkathoden nicht vollständig rein, sondern befinden sich auch nur Spuren von edleren Metallen darauf, an denen ja nur eine geringe Überspannung vorhanden ist, so wird bei elektrolytischer Zersetzung der Säure reichliche Wasserstoffentwicklung eintreten. Durch die Wirkung der Lokalelemente, die zwischen den edleren Metallteilchen als positivem Pol und den Zinkteilchen als negativem entstehen, wird das Zink aufgelöst und korrodiert. An der dadurch aufgerauhten Zinkoberfläche fällt die Überspannung noch

mehr, so daß eine vermehrte Wasserstoffbildung einsetzt. Hieraus geht hervor, daß auch der Elektrolyt vollständig frei von edleren Metallionen sein muß. Denn wenn sich solche darin befinden, werden sie infolge ihres positiveren Potentiales vor dem Zink durch den Strom oder auch durch das Zink selbst niedergeschlagen und bewirken auf den Kathoden die Beseitigung der Überspannung des Wasserstoffs, so daß die Stromausbeute schnell abnimmt, das Zink schwammig wird und seine Fällung ganz aufgehoben werden kann.

Fassen wir das Vorhergehende kurz zusammen: Die Überspannung des Wasserstoffs am Zink wird durch folgende Umstände begünstigt: glatte Kathodenoberfläche, niedrige Temperatur, hohe Stromdichte und reine Zinklösungen sowie reine Kathoden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß vor allen Dingen eine reine Zinklauge für die elektrolytische Gewinnung des Zinks erforderlich ist. Die Lauge muß also gründlich von allen Verunreinigungen befreit werden. Dies ist aber oft schwer und verursacht hohe Kosten; daher verzichtet man im Großbetriebe vielfach auf eine quantitative Beseitigung und entfernt die Verunreinigungen nur so weit, daß noch solche Spuren davon zurückbleiben, die nicht mehr nachteilig wirken. Dazu ist es aber notwendig, zu wissen, inwiefern und bis zu welchem Grade die einzelnen Verunreinigungen bei der Elektrolyse schädlich sind.

Rolle der Verunreinigungen.

Eisen. Tritt das Eisen in bedeutenderen Mengen auf, so kann es zugleich mit dem Zink abgeschieden werden und die Kathoden verunreinigen; doch behindert es die Elektrolyse weiter nicht. Seine unangenehmste Wirkung besteht aber in der Verschlechterung der Stromausbeute. Vorhandene Ferriverbindungen werden an der Kathode zu Ferroverbindungen reduziert, die dann an der Anode wieder oxydiert werden; beides erfolgt unter Stromverbrauch. Durch ein Diaphragma oder durch eine die Anode eng umschließende Hülle aus dickem Baumwollgewebe läßt sich dieser Nachteil zwar beseitigen. Da es aber nicht schwierig ist, das Eisen weitgehend aus der Lauge zu entfernen, macht man davon keinen Gebrauch; 20 bis 30 mg Eisen im Liter Lauge sind ohne schädlichen Einfluß.

Arsen, Antimon. Die Anwesenheit von Arsen und Antimon in der Lauge beeinträchtigt die Abscheidung des Zinks sehr, die Kathoden werden streifig und die Stromausbeute fällt beträchtlich. Ist gleichzeitig Mangan vorhanden, so rufen selbst Spuren der erwähnten Elemente Korrosion der Zinkplatten hervor. 1 mg/l Arsen oder Antimon sind nicht schädlich, wenn keine anderen Verunreinigungen vorliegen. Anderenfalls ist es aber zweckmäßig, die beiden Elemente möglichst vollständig zu entfernen, um so mehr, als die letzten Spuren bei der Fällung des Kupfers durch Zinkstaub leicht mit niedergeschlagen werden können.

Nickel, Kobalt. Noch nachteiliger wirken Nickel und Kobalt, das letztere ruft selbst in analytisch kaum nachweisbaren Spuren eine Korrosion des Kathodenzinks hervor. Befinden sich nur wenige Milligramm im Liter eines

der beiden Metalle in Lösung, so erscheinen schwarze Flecken auf den Platten, die sich allmählich zu scharf begrenzten Löchern vertiefen und selbst in die Aluminiumunterlage eindringen.

Kupfer. Das Kupfer wird infolge seines wesentlich elektropositiveren Potentials viel leichter durch den Strom abgeschieden als das Zink; auf den Kathoden bildet es dann aus demselben Grunde kräftig wirkende Lokalelemente. Infolgedessen wirkt es stark lösend auf das Zink, die Kathoden werden zernagt und die Stromausbeute geht beträchtlich zurück. 5 bis 10 mg Kupfer im Liter können geduldet werden, aber bei 20 mg bilden sich schon nadelige Auswüchse und noch größere Mengen rufen die Bildung von dunkelfarbigem und schwammigem Zink hervor.

Cadmium. Da das Potential des Cadmiums dem des Zinks sehr nahe liegt, hat es in mäßigen Grenzen keinen nachteiligen Einfluß auf das Aussehen des Zinks und die Stromausbeute; es verunreinigt aber das Elektrolytzink und ist daher nicht gern gesehen, denn das Zink wird dadurch spröde. Sind über 500 mg im Liter vorhanden, so werden die Kathoden rauh und mißfarbig. Mehr als 10 bis 20 mg im Liter sind daher unerwünscht.

Mangan und Blei. Mangan ist bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen ohne schädliche Wirkung. Aber selbst Spuren anderer Elemente können nachteilig wirken, wenn Mangan in Lösung ist. Dies gilt auch für das Bleisuperoxyd, das an den Bleianoden entsteht, gemeinschaftlich mit Mangan die Stromausbeute herabsetzt und die Bildung kreisförmiger Löcher sowie ein Abblättern des Zinks verursacht.

Aluminium. Ein Gehalt von Aluminium in der Lauge übt keinen nachteiligen, sondern eher einen günstigen Einfluß aus, weil er glättend auf den Zinkniederschlag wirkt. Eine Anreicherung in der Lauge findet übrigens nicht statt, weil das Aluminium gleichzeitig mit dem Eisen infolge Hydrolyse ausfällt.

Chlor. Da Chlorionen die Bleianoden sehr stark angreifen, ist es zweckmäßig, den Chlorgehalt unter 50 mg im Liter Lauge zu halten.

Praktische Ausführung.

Bädereinrichtung. Einrichtung und Betrieb einer Zinkelektrolyse haben viel Ähnlichkeit mit denen einer Kupferelektrolyse nach dem Multiplesystem (Bd. I, S. 377). Da indessen unlösliche Anoden zur Anwendung gelangen, ist die Badspannung wesentlich höher als dort; sie beträgt etwa 3,5 V, ist also 14mal so groß. Infolgedessen ist auch die Gefahr der Kurzschlüsse bedeutend größer. Man wird daher keine mit Blei ausgekleideten Holzkästen verwenden, weil die Bleiwände einen großen Teil des Stromes aufnehmen würden, der dann keine chemische Arbeit verrichtet. Die Bäderkästen bestehen deshalb am besten aus Beton, der mit einer etwa 1 cm starken Schicht einer Schmelze aus Schwefel und Sand mit einer Asphaltmischung oder mit säurefesten, in Asphaltkitt verlegten Platten ausgekleidet ist.

Die Bäderkästen sind wie bei der Kupferelektrolyse je nach Zahl und Größe der Elektroden 2 bis 3 m lang, 0,75 bis 1 m breit und 1,20 bis 1,40 m tief. Da die Lauge in den Bädern durch die bedeutende Sauer-

stoffentwicklung tüchtig durchgerührt wird, sind die Kästen meist nicht mit Laugetaschen versehen, so daß der Elektrolyt an der Oberfläche in die Bäder ein- und austritt. Sie werden von Betonpfeilern gestützt, die mit einer Säureschutzschicht ausgestattet sind und oben einen Glasisolator tragen, damit etwa in die Kastenwandung gelangender Strom nicht in die Erde abgeleitet wird. Der Abstand von Mitte Anode bis Mitte Kathode beträgt 5 cm, so daß sich in einem Bade von 3 m Länge 29 Anoden und 28 Kathoden befinden. Man verwendet immer eine Anode mehr, als Kathoden vorhanden sind, um zu bewirken, daß auf beiden Seiten der Kathodenbleche Zink abgeschieden wird und sie nicht durch einseitige mechanische Spannungen verbogen werden, wobei sich leicht Kurzschluß im Bade bildet.

Schaltung. An den unlöslichen Anoden findet eine kräftige Sauerstoffentwicklung statt. Dadurch werden starke Laugennebel hervorgerufen, durch die leicht eine Verschmutzung der Kontakte zwischen den Elektroden und den Stromschienen eintritt. Diese müssen daher hier ganz besonders überwacht und sauber gehalten werden. Das würde aber bei der Walkerschaltung (s. Bd. I, S. 389, Fig. 143c) schwierig sein, weil die Mittelleiter schlecht zugänglich zwischen den Bädern liegen. Man verwendet daher besser die ursprüngliche Schaltung für das Multiplesystem (Bd. I, S. 376, Fig. 139), bei der die Stromschienen auf den von den Gängen zwischen den Bäderreihen aus leicht erreichbaren Bäderwandungen liegen. Die geringsten Kontaktwiderstände treten auch hier an dreikantigen Stromschienen auf.

Stromgruppen.

Wegen der hohen Badspannung wird man außerdem nicht so große Stromgruppen wählen, damit durch Erdschlüsse hervorgerufene Stromverluste nicht zu sehr ins Gewicht fallen. Wenn man mit den in Kupferraffinerien üblichen Stromkreisspannungen von 100 V arbeiten wollte, dürfte man nur 30 Bäder hintereinander schalten. Da aber Betonkästen so hergestellt werden können, daß ihre Wandungen keine Lauge aufsaugen und daher auch den Strom nicht leiten, so kann man wesentlich mehr Bäder zu einer Stromgruppe vereinigen. In Great Falls und Trail, wo die Kilowattstunde nur 1,2 Pfennig kostet, schaltet man 144 Bäder mit einer Gesamtspannung von 500 V hintereinander.

Anoden. Die Anoden bestehen aus reinstem Weichblei, sind 6 bis 8 mm dick und enthalten, wenn sie durch Gießen hergestellt sind, zweckmäßig ein Gerüst aus Kupferstangen, damit ihre Haltbarkeit und Leitfähigkeit erhöht wird. Bestehen sie aus Walzblei, so werden sie oben von einem kupfernen Stabe gehalten, der vollständig mit dem Bleiblech umwickelt und verlötet ist und nur an einem Ende, dort, wo er auf der Stromschiene aufliegt, hervorschaut. Dies ist notwendig, damit die Laugenebel an seiner Oberfläche keine Tropfen von Kupfersulfat bilden, die den Elektrolyt beim Herabtropfen verunreinigen würden. Um die Stromlinien an den Rändern der Kathoden nicht zu sehr zu verdichten, wodurch der Zinkniederschlag dort Wülste und Knospen bildet, macht man die Anoden an beiden Seiten 2 bis 3 cm schmaler und unten um ebensoviel kürzer als die Kathoden. Die Anoden überziehen

sich während des Stromdurchganges mit einer Schicht von Bleisuperoxyd und, wenn Mangan in der Lösung ist, auch mit Mangansuperoxyd. Beide Oxyde schützen das Blei vor weiterem Angriff durch den Sauerstoff; einen vollständigen Schutz bildet die Oxydschicht allerdings nicht, weil sie nicht sehr fest haftet, sondern abblättert und als Anodenschlamm zu Boden fällt. Die Bleianoden haben daher selbst in chlorfreier Lauge nur eine Haltbarkeit von ca. 300 Tagen. Wesentlich länger halten sie, wenn sie vor ihrem Gebrauche bei niedriger Stromdichte von 20 bis 50 Amp./qm in verdünnter Schwefelsäure vorformiert werden. Eine 2- bis 3mal so lange Haltbarkeit sollen aber in borfluorwasserstoffsaurem oder kieselfluorwasserstoffsaurem Elektrolyten hergestellte Bleikathoden aufweisen, die, ohne umgeschmolzen zu werden, als Anoden Verwendung finden.

Kathoden. Als Kathoden dienen 2 bis 3 mm dicke Aluminiumbleche, die oben an einen Querträger aus Aluminium mit kupferplattierten Enden angeschweißt sind, der auf den Badwandungen aufliegt, an einem Ende mit der negativen Stromschiene in Kontakt steht und durch Klammern fest aufgepreßt wird. Der Abstand der Kathoden von den Seitenwandungen beträgt 4 cm und vom Boden 30 cm, so daß sich auf diesem genügend Anodenschlamm ablagern kann. Aluminiumbleche eignen sich am besten, weil sich die Zinküberzüge von ihnen sehr gut abheben lassen und weil sie von der Lauge nicht angegriffen werden. Zinkunterlagen sind dagegen wenig widerstandsfähig und lassen die Überzüge sehr schlecht ablösen. Nur am Flüssigkeitsspiegel unterliegen die Aluminiumplatten einer starken Korrosion. Durch das Zerplatzen der Sauerstoffblasen wird dort die Lauge an die Bleche gespritzt und wirkt gemeinsam mit dem Sauerstoff stark zersetzend. Deshalb überzieht man diesen Teil der Platten in besonderen Bädern, in die sie tief eintauchen, während der untere Teil der Elektroden mit Holzplatten abgedeckt ist, mit einem ringsumlaufenden Streifen von Zink, der dann noch mit Asphaltlack bestrichen wird. (Auch die kupfernen Tragstangen, die man stellenweise zum Halten der Aluminiumkathoden verwendet, werden mit diesem Lack bestrichen, damit sie vor dem Angriff der Lauge geschützt sind und die Lauge nicht durch Herabtropfen von Kupferlösung verunreinigt wird.) Es muß nun verhütet werden, daß die Zinküberzüge auf beiden Seiten der Kathoden an den Kanten zusammenwachsen, damit sie sich leicht von den Unterlagen abziehen lassen. Deshalb schiebt man mit einer Nut versehene, etwa 3 cm breite Holzleisten an den Seiten und unten über die Ränder der Aluminiumbleche. Dadurch wird auch gleichzeitig eine übermäßige Knospen- und Wulstbildung verhütet. Infolge der Mitabscheidung des Wasserstoffs, von dem bis zu 0,1% vom Zink gebunden, aber auch leicht wieder abgegeben werden, treten mechanische Spannungen in der Zinkschicht auf. Wenn daher die Oberfläche der Aluminiumbleche sehr glatt ist, lösen sich die Überzüge durch leichte Erschütterungen im Bade oft von selbst ab, und es entstehen dann Kurzschlüsse. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn die Bleche etwas rauh sind. Nach längerem Gebrauch tritt dies allmählich von selbst ein. Wenn dann bei alten Blechen das Ablösen schließlich zu schwierig wird, müssen sie poliert werden, oder man kann mit einem mit Benzol getränkten Lappen etwas reinen Graphit auf die Bleche reiben

Elektrolyt. Die neutrale gereinigte Lauge aus der Erzlaugerei, die etwa 100 g Zn im Liter enthält, wird mit der Endlauge der Elektrolyse, die etwa 30 g Zn und 105 g H_2SO_4 im Liter enthält, in einem solchen Verhältnis gemischt, daß auf 5 Tle. neutraler Lauge 2 Tle. Endlauge kommen. Dadurch erhält man einen Elektrolyt mit 80 g Zn und 30 g H_2SO_4 im Liter. Man bewirkt dadurch, daß von vornherein ein Elektrolyt mit freier Säure zur Verwendung gelangt und daher die Zinkschwammbildung vermieden wird. In den verschiedenen Betrieben hat also die Lauge annähernd folgende Zusammensetzung:

	Zn g/l Lauge	fr. H_2SO_4 g/l Lauge[1])
a) Anfangssäure	—	150
b) Neutrale Lauge	100	—
c) Endlauge der Elektrolyse	30	105
d) Elektrolyt (5 Vol. b + 2 Vol. c)	80	30
e) Endlauge des sauren Prozesses	90	15
f) Anfangslauge des neutralen Prozesses (1 Vol. c + 1 Vol. e)	60	60

Laugenumlauf. In den meisten Zinkelektrolysen ist die in Kupferraffinierien übliche kaskadenförmige Anordnung der Bäder gebräuchlich, so daß die Lauge aus einem Bad in das nächstfolgende der Kaskade fließt. Da aber durch die Verwendung unlöslicher Anoden der Zinkgehalt der Lauge nach dem unteren Ende der Kaskade hin immer mehr ab- und der Säuregehalt entsprechend zunimmt, fällt die Stromausbeute bei diesem Laugenumlauf in den unteren Bädern sehr ungünstig aus. Um nun für alle Bäder eine möglichst gleichmäßige Laugenzusammensetzung zu schaffen, ist man daher genötigt, einen doppelten Laugenkreislauf einzuführen und durch eine besondere Rinne jedem folgenden Bade noch ebensoviel frische Lauge zuzuführen, als das erste erhält; es fließt also durch das zweite Bad 2 mal, durch das dritte 3 mal usw. soviel Lauge, als durch das erste. Gleichmäßige Verhältnisse sind jedoch durch diese Anordnung in den einzelnen Bädern nicht zu schaffen, außerdem hat sie aber den Nachteil, daß in den unteren Bädern eine sehr große Laugengeschwindigkeit vorhanden ist und der Anodenschlamm stark aufgewirbelt wird. In den oberen Bädern ist die Durchflußgeschwindigkeit dagegen leicht zu gering, so daß sich Wasserstoffblasen auf den Kathoden festsetzen und dadurch Anlaß zu rauhen Überzügen geben. Außerdem erhitzt sich die Lauge durch die hohe Stromdichte sehr stark. Eine Kühlung der Lauge in den Bädern bereitet indessen Schwierigkeiten. Die kaskadenförmige Anordnung verursacht also nur Nachteile und keine Vorteile, und ist durch den doppelten Laugenkreislauf umständlich. Man verzichtet daher

[1]) Es ist sehr wohl zwischen den Begriffen g/100 ccm und % zu unterscheiden, die in Zeitschriften und Büchern oft durcheinandergeworfen werden. g/100 ccm Zn bedeutet g Zn in 100 ccm Lauge. % Zn dagegen bedeutet g Zn in 100 g Lauge. Daher ist q g/100 ccm Zn $= \frac{q}{s}$ % Zn, wenn s das spez. Gew. der Lauge ist. Ist aber p_1 der $ZnSO_4$-Gehalt in 100 Teilen Lösungsmittel (= g $ZnSO_4$ in 100 g H_2O), so ist der Prozentgehalt der Lauge an $ZnSO_4$: $p = \frac{100 \cdot p_1}{100 + p_1}$ % $ZnSO_4$.

am besten vollständig darauf, stellt die Bäder alle in gleicher Höhe auf und führt jedem Bade einer Reihe die Lauge aus einem Hochbehälter durch eine gemeinsame Zuflußrinne gesondert zu. Eine gemeinsame Abflußrinne sammelt dann die Lauge wieder in einem Tiefbehälter. In 3 m langen Kästen soll die Durchflußgeschwindigkeit etwa 600 l in der Stunde betragen.

Die Kühlung der Lauge kann dann in den Sammelbehältern durch Kühlschlangen vorgenommen werden, wo sie viel wirksamer und einfacher als in den Bädern durchzuführen ist. So günstig auch eine höhere Temperatur für die Verbesserung der Leitfähigkeit ist, so darf sie doch nicht über 40° bis 50° ansteigen, weil sonst die Überspannung des Wasserstoffs zu weit fällt und die Korrosionswirkung der freien Säure zu sehr zunimmt, die sich für etwa je 20° Temperaturerhöhung verdoppelt.

Kolloide. Dieser nachteiligen Wirkung der Säure kann man durch Zusatz von Kolloiden wirksam entgegentreten, die einen glättenden Einfluß auf den Zinküberzug ausüben. Man setzt daher dem Elektrolyten etwa 500 g Leim für jede Tonne auszubringendes Zink zu. An den auf der Zinkoberfläche entstehenden Knospen besteht die höchste Stromdichte. Da nun die Leimteilchen mit dem Strom vorwärts bewegt werden, lagern sie sich vornehmlich auf diesen hervorragenden Stellen der Kathode ab und überziehen diese mit einer isolierenden Schicht. Der Strom findet daher hier einen größeren Widerstand und wendet sich nach den tiefer gelegenen Teilen niedrigeren Widerstandes; der Leim übt so eine ausgleichende Wirkung aus.

Stromdichte. Da gegen Ende der Elektrolyse die Säurekonzentration bis auf über 100 g/l freie H_2SO_4 steigt, muß auch die Überspannung des Wasserstoffs recht hoch gehalten werden. Aus diesem Grunde und um einen großen Umsatz zu erzielen, darf die Stromdichte nicht zu niedrig gewählt werden. Man verwendet daher meist eine solche von 300 Amp./qm.

Spannung. Die Badspannung beträgt dann 3,6 bis 3,8 V. Sie ist verhältnismäßig hoch. Dies erklärt sich aus der an sich hohen Zersetzungsspannung des Zinksulfates von 2,35 V zu der dann noch u. a. die Überspannung des Sauerstoffs an der Bleisuperoxydschicht der Anoden hinzutritt, die bei niedrigen Stromdichten 0,3 V, beträgt, bei höheren aber bedeutend zunimmt. Bei der großen Stromdichte fallen auch die Widerstände im Elektrolyten und in der Superoxydschicht sehr ins Gewicht.

Betrieb. Die Überwachung des Betriebes erstreckt sich in erster Linie auf die Beobachtung der Spannung in den Bädern. Ist die Spannung zu hoch, so sind — bei richtiger Zusammensetzung des Elektrolyten — die Kontakte an den Stromschienen nicht in Ordnung. Ist die Spannung zu niedrig, so sind Kurzschlüsse im Bade vorhanden. In diesem Falle werden auch die betreffenden Elektrodenträger heiß und die Sauerstoffentwicklung läßt nach. Ferner müssen der Laugenzufluß (die „Beaufschlagung" der Bäder mit Lauge) und der Fortschritt der Entzinkung dauernd beaufsichtigt werden. Dazu ist eine häufige Bestimmung des Säuregehaltes der Endlauge erforderlich. Dies geschieht am besten mit einer Normallösung von Natriumkarbonat unter Verwendung von Methylorange oder Methylrot als Indikator. — Je dicker nun der Zinküberzug wird, um so rauher wird er auch, und

um so größer wird daher seine Oberfläche. Dadurch hat aber die Säure des Elektrolyten eine wesentlich größere Angriffsfläche, so daß ihre Korrosionswirkung erheblich zunimmt. Außerdem wird auch die Stromdichte durch die vergrößerte Oberfläche bedeutend herabgesetzt, so daß die Überspannung beträchtlich fällt und neben verminderter Abscheidung von Zink die des Wasserstoffs stark zunimmt. Mit zunehmender Dicke der Kathoden nimmt daher die Stromausbeute beständig ab. Während früher das Abziehen der Zinkplatten nach 48stündiger Arbeit bei einer Stromausbeute von 75% erfolgte, entfernt man heute die Zinküberzüge schon nach 24 Std. und erzielt dadurch eine Stromausbeute von über 80%. Der Energiebedarf ist dann etwa 4 kWstd. für 1 kg Elektrolytzink. Um den Strom nicht zu unterbrechen, zieht man nicht sämtliche Kathoden eines Bades auf einmal heraus, sondern jeweils nur den dritten Teil. Erst nach Ersatz durch frisch vorbereitete Aluminiumbleche entfernt man dann das zweite Drittel usw. Die Aluminiumbleche werden nach dem Abheben des Zinkniederschlages mit heißem Wasser oder verdünnter Säure abgewaschen und mit Drahtbürsten gescheuert. Ein Mann kann je nach dem Zustande der Bleche in 8 Std. 250 bis 300 Kathoden herausnehmen, abziehen und wieder einsetzen.

Das Tainton-Verfahren (engl. high acid process).

Das geschilderte Verfahren hat nun Tainton durch Verwendung höherer Säurekonzentration und Stromdichte wesentlich verbessert. Bei der zuvor geschilderten Behandlung des Röstgutes werden Laugen verwendet, die neben 30 g Zn etwa 100 g freie Schwefelsäure im Liter enthalten. Durch das Rösten gebildetes Zinkferrit wird jedoch nur von einer Lauge aufgeschlossen, die mehr als 100 g freie Schwefelsäure im Liter enthält. Da nun aber bei stark komplexen Erzen die Bildung von Ferriten auch bei noch so vorsichtiger Röstung nicht zu vermeiden ist, bleibt immer ein beträchtlicher Teil des Zinks ungelöst im Rückstande zurück. Durch die Verwendung stärkerer Säure gelingt es nun Tainton, auch das Zinkferrit zu lösen. Er braucht daher nicht bemüht zu sein, dessen Auftreten zu verhindern, sondern kann bei wesentlich höherer Temperatur rösten; dies ist ja ein bedeutender Vorteil, denn der Prozeß verläuft dadurch schneller und der Brennstoffbedarf ist geringer. Um nun durch die größere Menge freier Säure in der Elektrolyse nicht behindert zu werden, muß er eine höhere Stromdichte anwenden. Dadurch wird einerseits die Überspannung des Wasserstoffs wesentlich in die Höhe getrieben und andererseits der stärkeren Korrosionswirkung der Säure die Wage gehalten.

Tainton verwendet bei der Röstung auf den oberen Röstherden eine Temperatur von 820° und auf den letzten 790°C. Das abgekühlte Röstgut gelangt in eine Siebtrommel, die groben Bestandteile werden in einer Kugelmühle zerkleinert und dann läuft das Gut über einen Magnetscheider, der das ferrithaltige magnetische Pulver vom unmagnetischen zinkoxydreichen trennt.

Da nun für das Laugen und das nachfolgende Reinigen der Lösung eine möglichst hohe Temperatur nützlich ist, verwendet Tainton als Löse-

gefäße keine Pachucatanks, sondern Laugebottiche mit mechanischer Rührung, um die abkühlende Wirkung der Luft auszuschalten. Alle Lauge- und Filtrierapparate sind mit einem Wärmemantel umgeben; infolge der bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zinkoxyd entstehenden Reaktionswärme erhitzt sich die Lauge daher allmählich bis zum Siedepunkte. In die heiße, auf 70° vorgewärmte Elektrolysenendlauge, die etwa 280 g freie Schwefelsäure im Liter enthält, wird nun so lange (etwa 1 Std.) von dem ferritreichen Röstgute eingerührt, bis der Gehalt an freier Säure auf 100 g im Liter gefallen ist, dann wird zur Oxydation des geringen Betrages an zweiwertigem Eisen Manganerz in die Lauge gegeben und darauf soviel von dem zinkoxydhaltigen Röstgute, daß die Lösung neutral reagiert. Sie enthält dann etwa 210 g Zn im Liter. Da nun wegen der starken Säure die Menge des gelösten

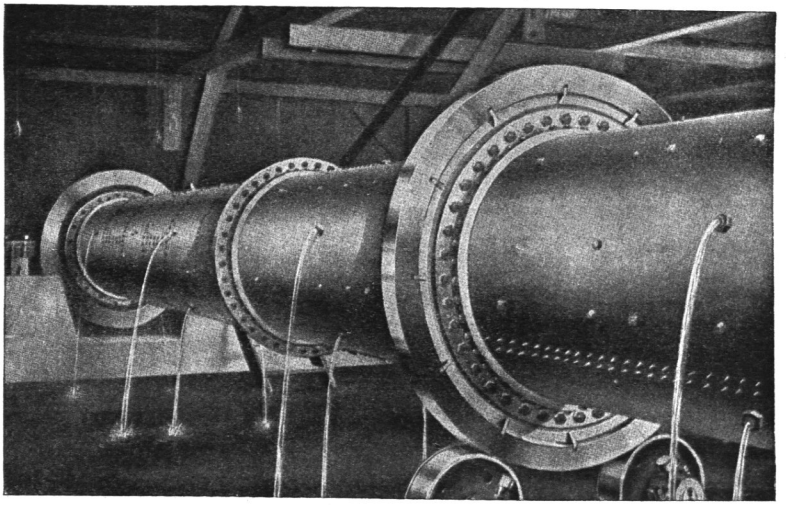


Fig. 136. Rotierendes Druckfilter nach Burt.
(Aus R. Borchers, Fortschritte der Edelmetallaugerei.

Eisens beträchtlich ist, findet durch das während der Neutralisation reichlich ausfallende Ferrihydroxyd auch eine weitgehende Reinigung der Lauge vom Arsen und Antimon statt. Weil infolge der hohen Temperatur und der konzentrierten Lösung die Kieselsäure leicht koaguliert, läßt sie sich gut filtrieren. Wegen der hohen Konzentration der Lauge ist auch die Verwendung von Schlammeindickern überflüssig, daher ist auch kaum eine Abkühlung eingetreten, wenn die Lauge in den Reinigungsbottich gelangt, denn sie durchströmt nach der Neutralisation in schneller Folge nur ein mit Wärmeschutzmantel umkleidetes Burtdruckfilter (Fig. 136).

Dieses Burtfilter besteht aus einem wagrechten, rotierenden Eisenzylinder, dessen Mantel innen mit einer Kokosmatte ausgelegt ist, die mit Filtertuch bespannt ist. An einem Ende ist die Trommel mit einem Deckel versehen. Durch die Druckluft wird die Lauge bei langsamer Drehung durch das Filter gepreßt, fließt an der Kokosmatte entlang, tritt durch Bohrungen im Zylindermantel aus

und fällt in eine unter der Trommel stehende Wanne. An dem Austreten der Druckluft erkennt man das Ende der Filtration; darauf wird Waschwasser in die Trommel geschickt und nach dessen Austritt noch eine Zeitlang Druckluft hindurchgeblasen. Nach Abstellen der Luft wird der Deckel schnell geöffnet, dadurch fällt der Filterkuchen infolge der plötzlichen Ausdehnung der im Filter vorhandenen Luft von der Filterfläche ab und kann leicht herausgezogen werden. Da sich in dem Kuchen keine Kanäle und Risse bilden, geht das Wasser gleichmäßig hindurch, so daß man mit wenig Waschwasser auskommt. Wenn bis auf $^1/_4$% lösliches Zink im Laugenrückstand ausgewaschen wird, reicht das Waschwasser gerade aus, um die während des ganzen Verfahrens durch Verdunsten usw. entstehenden Verluste zu ersetzen.

Zur Fällung der noch in der Lauge vorhandenen Verunreinigungen — Kupfer, Cadmium, Kobalt usw. — wird sie durch eine Trommel geschickt, die mit Zinkstücken gefüllt ist, und dann in einen Rührbottich, in den in einer Kugelmühle aus Elektrolytzink hergestellter Zinkstaub eingetragen wird. Durch die Siedehitze wird die Fällung des Kobalts sehr begünstigt.

Elektrolyse. Auf der nach Taintons Vorschlägen gebauten Hütte zu Kellogg in Idaho sind je 150 Bäder zu einem Stromkreise mit einer Gesamtspannung von 550 V vereinigt. Jede Zelle enthält 11 Anoden und 10 Kathoden. Unter jeder Bäderreihe befindet sich ein langer Sumpf, damit die Lauge sofort abgelassen werden kann, wenn der Strom unterbrochen ist. Die Anoden sind aus einer Bleilegierung gegossen, welche aus 99% Pb und 1% Ag besteht und wesentlich widerstandsfähiger ist als reines Blei. Infolgedessen wird ein nahezu bleifreies Elektrolytzink von außergewöhnlicher Reinheit mit 99,99% Zn gewonnen. Auch der Anodenschlamm enthält nur Spuren von Blei, so daß er ein verkaufsfähiges Mangandioxyd darstellt, das in einem besonderen Eindicker, den die Lauge nach dem Verlassen der Bäder durchströmt, abgeschieden wird. Die Anoden bestehen aus zwei parallelen, gelochten Blechen mit 25 mm Abstand. Die oberen Ränder der Löcher sind nach außen gebogen. Der emporperlende Sauerstoff sammelt sich daher in den so oben abgedeckten Zwischenräumen an, so daß die Bildung von Laugennebel vermindert wird.

Die Kathoden bestehen aus einer in einem Stücke gegossenen Aluminium-Siliciumlegierung, jede hat eine eintauchende Oberfläche von 0,75 qm. Um den richtigen Abstand zwischen Anoden und Kathoden zu gewährleisten, was bei den hohen Stromdichten sehr wichtig ist, werden die Kathoden in Holzrahmen geschoben, die mit den Bäderwandungen fest verbunden sind. Dadurch wird gleichzeitig die Bildung von Knospen an den Kathodenrändern und das Zusammenwachsen der beiderseitigen Überzüge vermieden. Ein Ohr der Kathoden wird in ausgesparte Schlitze der negativen Stromschiene eingeklemmt.

Die Lauge fließt jedem Bade aus einer gemeinsamen Verteilerleitung zu und durchströmt immer nur ein Bad. Der zufließende Elektrolyt enthält durch entsprechende Mischung von Endlauge mit neutraler Lösung etwa 70 g Zink und 210 g freie Säure im Liter und der aus den Bädern abfließende, etwa $23^1/_3$ g Zink und 280 g Säure. Von der Endlauge werden $^3/_4$ in den Hochbehälter gepumpt und auf diesem Wege in offenen Rinnen,

in denen Kühlrohre angebracht sind, auf 45 °C abgekühlt[1]). Der vierte Teil der Elektrolysenendlauge wird dagegen in die Laugerei befördert und im Hochbehälter durch frische neutrale Lauge ersetzt, die etwa 210 g Zink im Liter enthält. Dadurch wird die Anfangszusammensetzung des Elektrolyten wiederhergestellt. Die Lauge hat also in den einzelnen Betrieben etwa folgende Zusammensetzung, die immer wieder angestrebt werden muß, wenn Abweichungen eintreten:

	Zn g/l Lauge	fr. H_2SO_4 g/l Lauge
a) Anfangssäure	—	315
b) Neutrale Lauge	210	—
c) Endlauge der Elektrolyse	$23^1/_3$	280
d) Anfangselektrolyt (1 Vol. b + 3 Vol. a. c)	70	210

Außerdem werden dem Elektrolyten für jede Tonne ausgebrachten Zinks 1,5 kg Leim zugesetzt.

Bei einer Stromdichte von 1070 Amp./qm beträgt die Badspannung etwa 3,5 V. Da die Stromausbeute 90% beträgt, sind zur Erzeugung von 1 kg Elektrolytzink 3,5 kWstd. erforderlich. Das Kathodenzink, das eine sehr glatte Oberfläche und dichtes Gefüge besitzt, wird zweckmäßig in einem elektrischen Ofen umgeschmolzen, in dem sich gegenüber einem Flammofen mit 4 bis 5% Abbrand weniger als 1% Krätze bildet.

Das Verfahren nach Tainton besitzt also folgende Vorteile: Die Zinkferrite werden von der Lauge gelöst, dadurch wird das Zinkausbringen wesentlich verbessert und der Röstbetrieb kann bei höherer Temperatur und schneller durchgeführt werden. Die Röstöfen setzen mehr durch, und die Überwachung ist leichter. Auch in der Laugerei und Elektrolyse kann infolge der höheren Laugenkonzentration mit den gleichen Apparaten mehr geleistet werden. Die Anlage- und Betriebskosten ermäßigen sich daher ganz bedeutend. Die Erze dürfen mehr Eisen und Kieselsäure enthalten, da diese weder beim Laugen noch beim Filtrieren der Lauge Schwierigkeiten verursachen. Durch die höhere Stromdichte und die daher erzielte größere Überspannung des Wasserstoffs wird eine bessere Stromausbeute erzielt. Trotz der höheren Stromdichte hält sich die Spannung infolge der besseren Leitfähigkeit des Elektrolyten durch den höheren Säuregehalt auf der gleichen Höhe. Die Energieausbeute ist daher wesentlich günstiger, die Stromkosten sind also geringer.

Vorzüge der Zinkelektrolyse gegenüber dem Destillationsverfahren:

Man kann komplexe Erze ohne Schwierigkeit und auch arme Erze noch mit Nutzen verarbeiten. Man gewinnt in einem Arbeitsgang ein sehr reines Zink mit einem Feingehalt bis zu 99,99% unabhängig vom Reinheitsgrade des

[1]) Damit sich die Rohre nicht mit Salzkrusten überziehen, werden sie in kurzen Zwischenräumen als Kathoden in den Bäderstromkreis geschaltet, so daß sie einen dünnen Zinküberzug erhalten. Dieser wird von der Säure der Lauge angegriffen, und der dabei entstehende Wasserstoff stößt etwa gebildete Krusten ab, so daß die Rohre nichts von ihrer Kühlwirkung einbüßen.

Erzes, während Raffinadzink nur 98 bis 99% Zn enthält. Das elektrolytische Verfahren erzielt eine weit höhere Zinkausbeute, kann selbst die feinsten Schlämme der Flotationsapparate verarbeiten und stellt nur geringe Anforderungen an die Schulung der Arbeiter.

Die Verarbeitung komplexer Erze.

Unter komplexen Zinkerzen versteht man bekanntlich solche, die außer Zn auch noch andere Metalle, in erster Linie Pb, daneben auch Edelmetalle und Cu in einer Menge enthalten, welche deren Gewinnung als lohnend erscheinen läßt; man kann auch sagen, daß deren Nichtgewinnung einen Verlust nicht nur für die Grube oder die Hütte, sondern auch für die Gesamtwirtschaft des betreffenden Landes bedeuten würde. Natürlich kann der Pb-Gehalt den an Zn übertreffen, und man spricht dann besser von komplexen Bleierzen; solche sind in früheren Zeiten in großen Mengen und ohne Rücksichtnahme auf eine Gewinnung des Zn-Inhaltes auf Blei verarbeitet worden, wodurch unermeßliche Werte verschleudert wurden. Auch zinkhaltige Kupfererze kommen vor, und auch bei ihrer Verarbeitung wurde früher das Zn lediglich als sehr lästige Verunreinigung betrachtet und möglichst restlos in die absetzbare Schlacke getrieben; noch heute werden derartige von der Verarbeitung der Erze des Rammelsberges stammende zinkreiche Schlacken, die auch noch erhebliche Mengen an Cu enthalten, auf Zinkoxyd und Stein verarbeitet.

Ein großer Fortschritt war es, als es gelang, solche komplexen Erze, deren Menge die der reinen Erze auf der Erde bei weitem übertrifft, durch Aufbereitung weitgehend in ihre einzelnen Komponenten aufzuspalten; das Problem wurde durch die zunächst allein bekannte naßmechanische Aufbereitung nur unvollkommen, besser schon durch die zuerst auf die komplexen Broken Hill-Blei-Zinkerze angewendete Flotation gelöst. Doch widerstanden auch dann noch manche Erze erfolgreich allen Versuchen einer Trennung der einzelnen äußerst innig miteinander gemischten Mineralien. Und außerdem erhielt man so zwar ein an Zn stark angereichertes bleiarmes Zinkkonzentrat neben einem bleireichen, nur noch einige Prozente Zn enthaltenden Bleikonzentrat usw.; aber außer diesen Spitzenprodukten fiel noch eine große Menge an Mittelprodukten (engl. middlings), welche, wenn auch absolut geringe, so doch für den Grubenbesitzer immer noch schmerzlich hohe ungefähr gleiche Gehalte an Pb und Zn enthielten und vorläufig als unverkäuflich auf die Halde geworfen werden mußten. Die hüttenmännische Verarbeitung dieser meist sehr armen Aufbereitungsprodukte ist es, welche die Hüttenleute aller Länder seit langem intensiv beschäftigt hat und zu einer Unzahl von mehr oder weniger brauchbaren Vorschlägen und Patenten führte.

Seit es durch Einführung der selektiven Flotation in geradezu überraschender Weise gelungen ist, die meisten Komplexerze nahezu vollständig in ihre Komponenten, also in Gangart, Blende Bleiglanz, Kupferkies, ja sogar auch noch in Pyrit usw., zu trennen, hat das Problem der Verhüttung solcher Erze an Interesse stark abgenommen und beschränkt sich nur noch auf einige besonders widerspenstige Vorkommen, deren vollkommene Aufbereitung auch

heute noch nicht gelungen ist; hierher gehören neben einigen sulfidischen in erster Linie Oxyderze, da ja die Oxydverbindungen der meisten Metalle auch bei der Flotation das Bestreben haben, mit der Gangart zu gehen.

I. Die trockenen Methoden.

Sie kommen heute[1]) noch lediglich für solche Erze in Betracht, bei welchen die Menge an Begleitmetallen im Vergleich zu Zn gering ist, und sind in den früheren Abschnitten dieses Kapitels bereits ausführlich behandelt. Bei niedrigem Pb- und Cu-Gehalt ist der Muffelprozeß mit anschließender Verarbeitung der Räumaschen anwendbar, bei höheren Gehalten an diesen Metallen ist, wo die Stromkosten es gestatten, entschieden ein Verschmelzen im elektrischen Ofen vorzuziehen. Auch das Ashcroft-Lacell-Verfahren (s. S. 406) sei hier erwähnt. Natürlich können auch die von der Extraktion des Pb auf nassem Wege stammenden Laugerückstände, die ja das Zn in angereichertem Zustande enthalten, auf trockenem Wege verarbeitet werden.

II. Die nassen Methoden.

Sie bestehen entweder in der Herauslösung des Zn (und Cu), wobei ein an Pb (und Ag) angereicherter Rückstand verbleibt, der wie ein Bleierz weiter verarbeitet werden kann, wenn man nicht vorzieht, gleichzeitig oder anschließend auch das Pb in Lösung überzuführen; oder es wird nur Pb (und evtl. Ag) gelöst und der an Zn (und Cu) angereicherte Rückstand als Zinkerz behandelt. In den meisten Fällen, wenigstens soweit es sich um die Überführung des Zn in Lösung handelt, wird das Erz einer Vorbehandlung unterworfen, während eine Laugung des Roherzes kaum in Betracht kommt.

Als Lösungsmittel verwendet man außer Wasser Mineralsäuren (in erster Linie die billige verdünnte Schwefelsäure) und, vor allem wenn die Gangart säurelöslich ist, Ammoniak bzw. Ammonsalzlösungen. Das Ausfällen des Zn erfolgt aus schwefelsaurer Lösung prinzipiell elektrolytisch (s. S. 419 ff.), aus salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung als Hydroxyd oder basisches Salz, das leicht in ZnO übergeführt werden kann; dieses wird entweder zu Metall reduziert oder, falls rein genug, als Handelsoxyd verkauft. Daneben findet auch — je nach den Marktverhältnissen — Erzeugung von verkaufsfähigen Salzen (Zinkvitriol, Chlorzink) statt. Vor Fällung des Zn muß eine Laugenreinigung, d. h. Entfernung anderer gelöster Metalle und Verunreinigungen erfolgen: Cu ist elektrolytisch oder durch andere Metalle (vorwiegend Zn) abzuscheiden; gleichzeitig fallen Cd und Ag, das auch als AgCl gefällt werden kann. Fällung von Pb erfolgt prinzipiell durch H_2SO_4 als unlösliches $PbSO_4$. Fe scheidet sich (zusammen mit As) aus der oxydierten und durch ZnO oder eine andere Base neutralisierten Lösung als basisches Salz oder Hydroxyd aus (Näheres über Laugenreinigung s. oben, S. 410 ff.). Eine weitgehende Entfernung von As aus sehr As-reichen Erzen kann übrigens auch vor der weiteren Behandlung durch Abrösten bei sehr niedriger Temperatur, wodurch Bildung von nichtflüchtigem As_2O_5 vermieden wird, erreicht werden.

[6]) Abgesehen von der Verarbeitung auf technisches Zinkoxyd, s. S. 444 ff.

Die Apparatur ist uns schon von den nassen Kupfer- und Edelmetall prozessen (s. Bd. I) her bekannt. Das Laugen findet wegen der durchweg notwendigen feinen Ausmahlung der Erze allgemein nach dem Prinzip der Rührlaugung statt.

A. DAS HERAUSLÖSEN DES BLEIES.

Es erfolgt nach einer der im Kapitel „Blei" beschriebenen Methoden (siehe S. 160ff.): z. B. Verfahren von Holt-Dern-Christensen, Snyder-Christensen, der Amalgamated Zinc Co. usw. Diese brauchen daher hier nicht mehr näher auseinander gesetzt zu werden.

B. DAS HERAUSLÖSEN DES ZINKS.

1. Ohne Vorbehandlung.

a) Schwefelerze.

Verdünnte Säuren kommen als Lösungsmittel nicht in Betracht, sondern nur konzentrierte, deren Wirkung zweckmäßig durch Erhitzen beschleunigt wird. Auch Brom ist als Lösungsmittel für ZnS vorgeschlagen worden. Die Verfahren arbeiten daher mit kostspieligem Material und sind teuer im Betrieb, werden deshalb wohl kaum angewendet.

Bei Verwendung heißer konz. H_2SO_4 gehen Zn, Cu und Ag in Lösung, Pb geht in unlösliches $PbSO_4$ über, kann aus dem Rückstand mit heißer konz. säurehaltiger Alkali- oder Erdalkalichloridlösung gelöst werden (Verf. von Christensen, Am. Pat. 1415796).

Setzt man der Säure von Anfang an eine konzentrierte Chloridlösung zu, so geht auch Pb als $PbCl_2$ in Lösung und kann durch Abkühlen als solches bzw. durch met. Zn als Metall abgeschieden werden (Verfahren von St. C. Smith, Am. Pat. 1565215).

In konz. heißer HCl lösen sich Zn und Cu, ferner, wenn auch schwerer, Pb; auch in diesem Falle kann man dessen Löslichkeit durch Zusatz eines Chlorides erhöhen unter gleichzeitiger Lösung des Ag (Verfahren der Chemical and Metallurgical Corp., Erf. St. C. Smith, Franz. Pat. 595416).

Mit Brom arbeitet die Dorr Co. (Erf. E. W. Hale & C. G. Fink, Am. Pat. 1554575); es wird in Wasser gelöst, dessen Lösungsvermögen für Br durch Zusatz eines Salzes erhöht wurde. Abscheidung des Zn erfolgt durch Elektrolyse unter gleichzeitiger Regenerierung des gelösten Br.

b) Oxyderze.

Laugeverfahren werden nur nach Austreiben der CO_2 durch Kalzinieren angewendet, die Erze können daher in derselben Weise wie geröstete Schwefelerze behandelt werden (s. unten). Außerdem kommt für solche bleihaltigen Zinkerze in erster Linie Anreicherung des Pb- und Zn-Inhaltes in einem Rohoxyd, z. B. durch das Wälzverfahren (s. S. 459), und Trennung von den nichtflüchtigen Metallen in Betracht. Die Verarbeitung des Rohoxydes auf Zn und Pb kann auf trocknem Wege (s. S. 473) oder durch Laugung, am besten mit H_2SO_4, erfolgen.

2. Die Laugung nach Vorbehandlung.

Die Vorbehandlung kann, soweit es sich um Schwefelerze handelt, in einem oxydierenden, sulfatisierenden oder chlorierenden Rösten oder in der direkten Behandlung mit Chlorgas bestehen. Oxyderze werden, soweit sie edlen Galmei

enthalten, gebrannt und dann wie totgeröstete Sulfiderze behandelt; soweit die Gangart säurelöslich ist, muß darauf besonders Rücksicht genommen werden.

Zu den Methoden der Vorbehandlung gehört auch die Überführung von Ferriten in lösliche Form. Eine solche kann z. B. erfolgen durch Mischen mit einem Reduktionsmittel und Erhitzen auf eine Temperatur unterhalb der der Reduktion von ZnO (Verfahren der Dwight & Lloyd Met. Co., Am. Pat. 1378822) oder durch reduzierende Gase; ob ihr das Röstgut oder die unlösliches Zn enthaltenden Laugerückstände unterworfen werden, spielt dabei keine Rolle. Außer durch Reduktion kann das an Fe_2O_3 gebundene ZnO nach einem Vorschlag von Nathansohn & Leyser (D.R.P. 407638) auch dadurch frei und so der Laugung zugänglich gemacht werden, daß man das Gut bei mindestens 69° mit einer konz. $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lösung behandelt, die über 200 g/l Cl_2 enthält; es findet offenbar folgende Reaktion statt:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + 3\,CaCl_2 = ZnO + 2\,FeCl_3 + 3\,CaO.$$

a) Lösen des Zn als Sulfat.

Als Vorbehandlung kommt für Sulfiderze nur oxydierende oder sulfatisierende Röstung in Betracht, für Karbonaterze Kalzinieren. Lösungsmittel: verdünnte Schwefelsäure oder Ammonsulfat. Ausfällen aus der gereinigten Lösung durch Elektrolyse, seltener erfolgt Verarbeitung auf Oxyd oder Zinkvitriol, z. B. nach dem

Verfahren von MacKay (Engl. Pat. 262546): Die Hauptmenge des Cu wird aus der Lösung elektrolytisch niedergeschlagen, darauf wird eingedampft und $ZnSO_4$ zum Teil auskristallisiert, aus der Mutterlauge der Rest des Cu mittels Kreide oder Zinkstaub ausgefällt, worauf nochmals Eindampfen und Abscheiden von $ZnSO_4$ erfolgt; dieses kann als solches verkauft, oder wieder gelöst und elektrolysiert werden. Behandlung des Rückstandes mit einer salzsauren Chloridlösung: Pb + Ag gelöst, mit met. Fe gefällt. Au aus dem restlichen Rückstand nach gutem Auswaschen durch Cyanlaugung gewonnen.

Für die Verarbeitung von Zn-Cu-Erzen schlägt Greenawalt (Am. Pat. 1509947) vor, die durch Aufbereitung gewonnenen zinkhaltigen Cu-Konzentrate und die kupferhaltigen Zn-Konzentrate getrennt zu rösten, aus den ersteren Cu+Zn mittels H_2SO_4 auszulaugen und Cu elektrolytisch zu fällen; die an Zn und H_2SO_4 angereicherten Elektrolysenendlaugen werden zum Lösen der gerösteten Zn-Konzentrate verwendet, die Lösung durch H_2S entkupfert und auf Zn elektrolysiert.

Auf den Unterharzer Hütten (Herzog Julius-Hütte bei Goslar und Sophienhütte bei Langelsheim) werden zinkreiche Bleierze des Rammelsberges schon seit langem auf Zinkvitriol für die Lithoponefabrikation verarbeitet (Beschreibung des Verfahrens nach Schnabel, Sp. Hk. Bd. II. S. 312).

Ausgangsmaterial mit 18 bis 19,5% Zn, 10 bis 14% Pb, 0,45 bis 0,85% Cu, 110 bis 150 g/t Ag, 16 bis 18% S, 44 bis 47% Erden (in der Hauptsache $BaSO_4$). Röstung erfolgt dreimal hintereinander in Haufen von 500 und 2000 t Inhalt, Röstdauer 6 bis 7 Monate (1. Röstung), 6 bis 8 Wochen (2. Röstung) und 4 bis 6 Wochen (3. Röstung); der sulfatreiche kleinstückige Teil des Röstgutes wird jedesmal ausgehalten und der Laugung direkt zugeführt.

Diese besteht in einer mehrmaligen Behandlung mit heißem Wasser, dessen Wirkung zum Lösen von basischen Sulfaten und ZnO nach Bedarf durch H_2SO_4 unterstützt wird, in horizontalen Trommeln; die Laugen werden vereinigt, nach längerem Erhitzen (zur Überführung des Fe in basisches Sulfat) geklärt und eingedampft; der Zinkvitriol scheidet sich dann beim Abkühlen aus. In ähnlicher Weise erfolgt die Verarbeitung des 30 bis 32% Zn enthaltenden Flugstaubes von der Schachtofenarbeit.

Die Laugerückstände werden zusammen mit dem (ungenügend sulfatisierten, da im Innern der Haufen zu stark erhitzten) grobstückigen Röstgut in Schachtöfen auf Werkblei und eine Schlacke mit ca. 20% Zn verschmolzen, welche in Oker nach einem von Pape ausgearbeiteten Verfahren (s. S. 449) weiter auf ZnO verarbeitet wird.

Ein kürzlich auf Grund eingehender Laboratoriumsversuche gemachter Vorschlag (Ph. Babel, Diss. Freiberg i. S., 1927) zur Verbesserung dieses Verfahrens besteht im Glühen des totgerösteten, mit H_2SO_4 getränkten Gutes in einem Muffelofen bei 740°, der Dissoziationstemperatur des $Fe_2(SO_4)_3$. Man erzielt so praktisch vollständige Sulfatisierung des Zn; beim Laugen mit Wasser geht außer Zn nur wenig Fe und Cu, kein Pb in Lösung[1]).

Die neuerdings vor allem zur Trennung von ZnO und PbO im Rohoxyd vorgeschlagene Behandlung mit wässeriger 20proz.-Ammonsulfatlösung in der Wärme (82°) fußt auf der Reaktion

$$ZnO + (NH_4)_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Pb bleibt als unlösliches Sulfat im Rückstand.

Waring bringt durch Abkühlen der so gewonnenen heißen Lösung $ZnSO_4$ zur Abscheidung und behandelt das feste Salz mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung, wobei das Lösungsmittel regeneriert wird:

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = ZnCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Laury sättigt die ammoniakalische Zinksulfatlösung bei 4° und unter 1,4 at Druck mit CO_2:

$$ZnSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O + CO_3 = ZnCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

b) Lösen des Zn als Chlorid.

Vorbehandlung durch oxydierende, sulfatisierende oder chlorierende Röstung oder mit Chlorgas; Laugen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, will man außer Zn und Cu auch Pb und Ag lösen, unter Zusatz von $CaCl_2$ oder NaCl. Ein elektrolytisches Ausfällen des Zn aus Chloridlösung ist wegen des an der Anode auftretenden Chlorgases wenig zweckmäßig; die Lösungen werden daher in weitaus den meisten Fällen nach erfolgter Reinigung auf $ZnCl_2$ oder ZnO verarbeitet; wegen der Gewinnung von ZnO aus solchen Laugen sowie aus den Endlaugen von der Verarbeitung chlorierend gerösteter Kiesabbrände s. unten S. 475.

Chlorierende Röstung wird heute fast nur noch auf Kiesabbrände angewendet, welche Zn oder Cu oder beides enthalten (z. B. die Abbrände der Meggener Kiese der Gewerkschaft Sachtleben mit 40 bis 42% Fe, 7 bis 9% Zn, ca. 5% S, 12 bis 15% Unlösliches). Technik und theoretische Grundlagen der chlorierenden Röstung Cu-haltiger Kiesabbrände sind bereits in Bd. I, S. 359ff., ausführlich behandelt.

[1]) Ein ähnliches Verfahren wurde schon vor vielen Jahren auf den Anhaltischen Blei- und Silberwerken mit gutem Erfolg ausgeführt.

Über das Verhalten des ZnS bei der chlorierenden Röstung ist bis jetzt nur so viel bekannt, daß eine direkte Chlorierung offenbar nicht stattfindet, vielmehr ist die Anwesenheit anderer Schwermetalle (in erster Linie Fe) erforderlich, deren Chloride als Chlorüberträger wirken; ferner scheint der Überführung in das Chlorid eine solche in ZnO oder $ZnSO_4$ vorangehen zu müssen, weshalb die erforderliche Temperatur (600 bis 800°) höher als die für Cu-haltiges Material benötigte ist[1]). Vielleicht ist darauf auch der Umstand zurückzuführen, daß man bedeutend mehr Chlorierungsmittel (18 bis 22% NaCl vom Gewicht der Abbrände) braucht als dort, weil ein Teil davon sowie des intermediär gebildeten $FeCl_3$ verdampft und abtransportiert wird, bevor es wirken kann; auf denselben Grund mag die Tatsache zurückzuführen sein, daß zur Erzielung eines für den Eisenhochofen genügend entzinkten Laugerückstandes (purple ore) eine Wiederholung des Prozesses meist notwendig ist (vielleicht läßt sich durch Führung der Gase in Richtung des Erzstromes im Röstofen eine Verbesserung der Ausbeute mit geringerem NaCl-Zusatz erreichen.)

Von einem besonderen Zusatz eines Schwefelträgers (Pyrit) kann infolge des im allgemeinen geringeren Abröstungsgrades Zn-haltiger Kiese meist abgesehen werden.

Bei Behandlung des Röstgutes mit wenig Wasser geht zuerst $ZnCl_2$ mit wenig $CuSO_4$ in Lösung (Umsetzung von $ZnSO_4$ mit $CuCl_2$?). und man kann durch nochmaliges Laugen die Hauptmenge des Cu als $CuSO_4$ gewinnen (Verf. der Metallbank).

Nach dem (inzwischen wieder aufgegebenen) Verfahren von Höpfner wurde das mit 20% Kochsalz geröstete Erz noch heiß mit Endlaugen der Elektrolyse behandelt, Na_2SO_4 durch Ausfrieren abgeschieden, Fe, Mn, Ni, Co und noch vorhandenes SO_3 durch Chlorkalk und Marmor bei 40 bis 50° gefällt (s. auch Reinigung von Ni-Laugen S. 562ff.), aus dem Filtrat Cd, Pb, Cu, As und Tl durch Zinkstaub in Rührbottichen niedergeschlagen. Ausfällung des Zn aus der durch 0,1 proz. HCl schwach angesäuerten, etwa 10% Zn enthaltenden Lauge durch Elektrolyse zwischen Kohleanoden und rotierenden Zinkscheiben als Kathoden. Ableitung des frei werdenden Cl_2 aus dem durch Diaphragma vom Kathodenraum getrennten Anodenraum in mit gelöschtem Kalk beschickte Kammern zur Erzeugung von Chlorkalk.

Stromdichte: 140 Amp./qm; Spannung: 3,3 bis 3,8 V; Stromausbeute: 95 bis 97%. Elektrolytzink (nach dem Umschmelzen): 99,97 bis 99,98% Zn.

Das Verfahren wurde wegen der Unmöglichkeit, haltbare und dauernd betriebsfähige Diaphragmen herzustellen, und wegen des beschränkten Marktes von Chlorkalk wieder abgeschafft.

Recht aussichtsreich erscheint die Vorbereitung von Roherz mit Chlorgas bei 500 bis 600°, die bereits oben bei Erwähnung des Ashcroft-Lacell-Verfahrens (s. S. 406) angeführt wurde, für die Laugung. Außer den dabei entstehenden Chloriden des Zn lassen sich die des Cu, Au (als $AuCl_3$), Bi, Cd und Fe mit kaltem Wasser ausziehen und diese Metalle in Anwesenheit von Cl_2 durch ZnO ausfällen. $PbCl_2$ wird in heißem Wasser mit $CaCl_2$- oder NaCl-Zusatz gelöst und nach dem Eindampfen das trockene $ZnCl_2$ im Schmelzfluß mit Kohleanoden und einem geschmolzenen Metallbad als Kathode elektrolysiert. Die Lösung von Ag (als AgCl) und des restlichen Au (als AuCl) erfolgt dann durch Behandlung des Rückstandes

[1]) Auf der Unangreifbarkeit von ZnS bei niedrigen Temperaturen (400 bis 500°) im Gegensatz zu anderen Sulfiden (z. B. PbS) beruhen die Vorschläge von Christensen und anderen zur Trennung von Pb und Zn (s. S. 161).

mit Na-Thiosulfat. As und Sb verdampfen schon bei der Chlorierung als Chloride, S zum Teil als solcher oder ebenfalls in Chloridform.

Die Wirkung des Cl_2 auf ZnS wird durch einen geringen Zusatz von Br stark beschleunigt unter intermediärer Bildung von $ZnBr_2$, das sich mit Cl_2 unter Wiederfreiwerden von Br zu $ZnCl_2$ umsetzt.

Zur Chlorierung von Röstgut wird Chlorgas nur selten angewendet, eher ist es geeignet, wenn Zn ganz oder zum Teil als Silikat vorliegt; quantitative Überführung des Zn in $ZnCl_2$ findet erst bei höheren Temperaturen (500 bis 750°) und mit einem Überschuß von Chlorgas statt. Gleichzeitige Chlorierung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 kann durch Anwesenheit von Wasserdampf stark herabgesetzt werden, ohne die von Zn zu stören. Von dem gleichzeitig erzeugten $PbCl_2$ dürfte bei Anwendung der höheren Temperaturen allerdings ein Teil bereits verflüchtigt werden. Man trennt beide Chloride im Gut durch Lösen des $ZnCl_2$ in Wasser, $PbCl_2$ und AgCl von der Gangart in bekannter Weise durch Behandeln mit einer konz. Alkali- oder Erdalkalilösung.

Nach dem Verfahren von Clerc & Nihoul (Franz. Pat. 571198) wird das Röstgut mit verd. HCl behandelt, aus der Lösung Fe, Al und Ca durch Behandeln mit frischem Karbonaterz ausgefällt, Pb durch H_2SO_4, Cu durch met. Zn, dieses durch MgO oder $MgCO_3$ als Hydroxyd oder als basisches Karbonat, die beide auf ZnO weiter verarbeitet werden. Regenerierung von MgO und HCl aus der Endlauge; diese wird eingeengt, mit MgO neutralisiert, zur Trockne gedampft und geglüht. Gewinnung der Edelmetalle aus den in HCl unlöslichen Rückständen durch Cyanlaugung.

c) Die Ammoniaklaugung (Gordon-Prozeß).

Als Lösungsmittel für ZnO dient eine Ammonkarbonat enthaltende Ammoniaklösung; eine solche mit 1,2 bis 1,4 kg NH_3 und 1,1 bis 1,3 kg CO_2 in 10 l Flüssigkeit besitzt ein maximales Lösungsvermögen.

Das Verfahren eignet sich in erster Linie für Erze mit säurelöslicher Gangart; edler Galmei ist vorher zu kalzinieren, Blende oxydierend zu rösten, Ferrit zu reduzieren; doch darf die Reduktion nicht zu weit getrieben werden, da sonst auch Fe in Lösung geht. Zinksilikate sind kaum löslich, daher ist ihre Bildung bei der Röstung zu vermeiden (auch die bei Anwesenheit von Pb bereits bei 650° erfolgende Bildung eines Pb-Zn-Silikates). Sulfatgehalt des Röstgutes ist schädlich wegen Verlustes von CO_2 und Bildung von Ammonsulfat beim Laugen, aus dem NH_3 nicht ohne weiteres regenerierbar ist; es muß daher vorher durch Kochen mit CaO zerlegt werden. CO_2-Verluste entstehen auch durch Bildung von $PbCO_3$ aus $PbSO_4$ (nicht aus PbO).

Von den Begleitmetallen werden Pb und die Edelmetalle nicht, Fe, Mn und As nur in geringem Maße, Cu und Cd in größerer Menge gelöst. Reinigung der Laugen von Cu, Cd und As (zum Teil) durch Rühren mit Zn-Abfällen (Vorsicht! AsH_3-Entwicklung!), die als metallischer Schlamm ausfallen.

Ausfällen des Zn durch Erhitzen der Lösung, wobei NH_3 und CO_2 entweichen und aufgefangen, so regeneriert werden können (s. S. 277).

Praktische Ausführung: Laugen in geschlossenen Eisengefäßen mit Gußeisenrührern; Filtrieren der Trübe, Auswaschen in der Filterpresse mit schwacher NH_3-Lösung, Trocknen und Entfernen von überschüssigem NH_3

durch Einleiten von Dampf. Reinigen der Lauge in ähnlichen, ebenfalls kontinuierlich arbeitenden Gefäßen mit Rührern und Siebboden zur Aufnahme des Zinkschrotts. Destillation in vollkommen gasdichten Gefäßen, um jeglichen Ammoniakverlust zu vermeiden. Gesamter Ammoniakverlust: 2,5 kg je Tonne Material (bei Verarbeitung von Flugstaub bis zu 10 kg/t). Verbrauch an CO_2: 0,25 kg, an Dampf: 5 bis 9 kg je Kilogramm Zink.

Das Verfahren ist mit gutem Erfolg an verschiedenen Stellen in Betrieb.

Beispiele: 1. Afterthought-Grube, Casta Cty., Calif.; verarbeitet wird ein aus Blende, Kupferkies, wenig Bleiglanz, Silberglanz, Pyrit, Baryt, Calcit, Kieselsäure und Tonerde bestehendes Erz mit 20 bis 30% Zn. Nach Röstung erfolgt Laugung mit einer 9% NH_3 und 9% CO_2 enthaltenden Lösung. Das ausgefällte unreine Oxyd wird auf Wetherill-Rosten (s. S. 446) auf ein sehr hochwertiges Zinkweiß verblasen, doch kann es auch in der Muffel reduziert werden.

2. In Salida, Colorado (Metals Extraction Corp.) wird als Lösungsmittel für geröstete Flotationskonzentrate (35 bis 40% Zn, 10 bis 20% Pb, 200 bis 227 g/t Ag, 12 bis 16% Fe, etwas Cu und Au) das sehr billige Gaswasser verwendet; es enthält 12,5% NH_3, teils frei, teils als Karbonat; die störenden schwefelhaltigen Ammonverbindungen werden vorher durch ein besonderes Verfahren abgeschieden. 1 l Gaswasser löst 120 g Zn. Laugung des auf 40 Maschen zerkleinerten Röstgutes (mit 80% des Zn als ZnO, 20% als $ZnSO_4$) während 2 Std. in mechanischen Rührapparaten; die Trübe passiert einen Eindicker, dessen Überlauf nach Ausfällen von Cu und Cd mit 155 g/l Zn in die Heißdampfdestillierapparate wandert.

Ausbringen an Zn: 85 bis 95%.

B. DIE ERZEUGUNG VON TECHNISCHEM ZINKOXYD.

(Von Dr. Fritz Caspari, Berlin.)

Unter „technischem" Zinkoxyd soll ein auf künstlichem Wege hergestelltes Produkt verstanden sein, welches entweder ganz oder wenigstens überwiegend aus reinem ZnO besteht. Es steht im Gegensatz zu dem „Erz"-Oxyd, wie es durch Entschwefeln der Zinkblende als Röstblende oder durch Kalzinieren des Galmeis als gebrannter Galmei erzeugt wird.

Dabei unterscheiden wir wieder 2 große Klassen von Produkten, deren Abgrenzung gegeneinander allerdings nicht ganz scharf ist, das „Zinkweiß" und das „Rohoxyd".

Das Zinkweiß ist reinstes Zinkoxyd von blendend weißer Farbe, sehr gesucht, besonders als Malerfarbe. Die Deckkraft reicht zwar nicht an die des Bleiweißes heran, es besitzt aber im Gegensatz zu diesem nicht dessen Giftigkeit und neigt nicht zu Verfärbungen, insbesondere nicht zum Grauwerden unter dem Einfluß von Schwefelwasserstoff.

Es wird hergestellt aus Zinkmetall und in vereinzelten Fällen auch aus Zinkerzen und Zwischenprodukten. Für europäische Verhältnisse kann heute noch gesagt werden, daß die Erzeugung aus met. Zink im Vordergrund steht und daß es trotz vielfacher Versuche bis heute generell noch nicht gelungen

ist, das aus Erz direkt gewonnene Zinkweiß ganz frei von einem Stich ins Gelbliche zu erzeugen, der es für die besten Marken unbrauchbar macht.

Eine größere Bedeutung hat die Zinkweißfabrikation aus Erzen in Amerika (New Jersey) gewonnen, wo nach dem Wetherill-Prozeß (s. unten) große Quantitäten Zinkweiß aus eisen- und manganhaltigen Erzen direkt hergestellt werden. Neuerdings wird (auch in Deutschland) versucht, eine dem Zinkweiß ebenbürtige weiße Farbe auf den Markt zu bringen, die neben ZnO bestimmte, mit der Qualität wechselnde Mengen basischen Bleisulfates enthält. Der Vorteil dieser Farbe wäre der, daß man sie direkt aus Erzen herstellen kann, ohne dabei die gefürchtete gelbliche Nuance des Farbstoffes zu erhalten.

Als Rohoxyd werden alle Produkte bezeichnet, welche vorwiegend aus ZnO bestehen, ohne Rücksicht auf Farbe und Verunreinigungen, und als Zinkweiß nicht verkäuflich sind.

Die Hauptverunreinigung ist das Blei, dessen Gehalte je nach der Natur des Ausgangsmateriales naturgemäß sehr schwanken können. Rohoxyde mit größerem Bleigehalt, etwa von 12% Pb an aufwärts, pflegt man „Mischoxyd" zu nennen. Reinere Sorten mit geringeren Bleigehalten oder solche, die nur eine gelbliche Färbung aufweisen, können unter Umständen ebenfalls als (geringerwertige) Farbe Verwendung finden; man spricht dann auch von „Farboxyden".

Da außer Pb (als PbO oder basisches Salz) sich auch noch die Oxyde der anderen mit dem Zn verdampfenden Metalle (braunes CdO, Sb_2O_3, As_2O_3 usw.) sowie vor allem mitgerissene Beschickungsbestandteile der verwendeten Öfen als Verunreinigungen im Rohoxyd finden, so hat es in der Mehrzahl der Fälle als Farbe nur untergeordnete Bedeutung. Dagegen bildet es infolge seines hohen Zinkgehaltes ein geschätztes Ausgangsprodukt für die Weiterverarbeitung auf Metall, sowohl nach dem gewöhnlichen Muffelprozeß, als auch ganz besonders für die Verfahren der elektrolytischen bzw. elektrothermischen Zinkgewinnung.

Die Erzeugung von Rohoxyd kann auf trockenem oder nassem Wege erfolgen. Sie bezweckt, den Zinkinhalt der (meist armen) Ausgangsstoffe auf genügend billige Weise in einem möglichst hochkonzentrierten Endprodukt anzureichern; d. h. es handelt sich um ein Anreicherungsverfahren, das man zweckmäßig auch als „chemische Aufbereitung" bezeichnen kann.

Die trockenen Verfahren arbeiten meist billig; sie gestatten die Anwendung verhältnismäßig einfacher und leicht zu handhabender Apparaturen und sind daher prinzipiell anzuwenden. Um die Trennung von Zn und Gangart zu erreichen, ist es zunächst erforderlich, das Zn in eine flüchtige Form, d. h. in das Metall, überzuführen. Dies erfolgt grundsätzlich in derselben Weise wie bei der Gewinnung von Rohzink (s. dieses), d. h. durch Reduktion der im Ausgangsmaterial vorliegenden Zinkverbindung. Nur besteht, im Gegensatz zu den Verfahren der Rohzinkgewinnung, der gewaltige Unterschied, daß man auf die Vermeidung der Oxydation des Zinkdampfes und seine Kondensation in tropfbar flüssiger Form keine Rücksicht zu nehmen braucht; im Gegenteil, es wird im Anschluß an die Reduktion eine „Reoxydation" zu ZnO vorgenommen. Dies bedeutet naturgemäß eine wesentliche Verein-

fachung und Verbilligung der Verfahren und der Apparatur, die, besonders in ihrer modernsten Ausbildung, die Bewältigung großer Massen im kontinuierlichen Betriebe gestatten muß.

Die Verflüchtigungsverfahren arbeiten prinzipiell mit bewegtem Gasstrom, einmal, um das chemische Gleichgewicht der Reduktionsreaktionen nach der Seite der Metallbildung zu verschieben, zum anderen, um den erzeugten Metalldampf rasch von den nichtflüchtigen Bestandteilen zu trennen und beim Austritt aus der Apparatur oder noch innerhalb derselben durch Luft (und Kohlensäure) in das Oxyd überzuführen. Dabei werden allerdings leicht auch nichtflüchtige Bestandteile der Beschickung mitgerissen, die das Endprodukt empfindlich verunreinigen können; es gilt daher, bei Auswahl des Verfahrens und der Geschwindigkeit des Gasstromes auf die Natur der Ausgangstoffe, der zur Verfügung stehenden Brenn- und Reduktionsstoffe und der gewünschten Qualität des Endproduktes weitgehend Rücksicht zu nehmen.

Der mit dem Zinkdampf bzw. fein verteilten Oxyd beladene Gasstrom muß dann von dem ZnO befreit werden. Man leitet ihn hierzu in besondere Niederschlagsanlagen, welche nach speziellen Verfahren arbeiten und begreiflicherweise bei diesen Prozessen eine besondere Bedeutung und Wichtigkeit besitzen.

Als Ausgangsmaterialien kommen im allgemeinen solche in Betracht, welche das Zn als ZnO (frei oder gebunden) enthalten. Indessen ist ZnS in geringen Mengen nicht unbedingt schädlich, nämlich dann nicht, wenn die Möglichkeit besteht, es mit metallischem (auch intermediär gebildetem) Fe zu met. Zn oder mit Oxyden, wie Fe_2O_3 oder CaO, zu ZnO umzusetzen. Dies ist im allgemeinen bei den Prozessen der Fall, welche das Prinzip des Schachtofens verwenden, während bei den sich mehr dem Flammofentyp nähernden Trommelöfen der Sulfidgehalt niedriger sein muß. Auch unreines Rohzink oder Zinklegierungen können in Betracht kommen.

Als Reduktionsmittel wirkt in erster Linie CO, daneben auch fester Kohlenstoff und im Gut selbst reduziertes Eisen.

Der nasse Weg wird prinzipiell nur da angewendet, wo der trockene Weg — wie bei gewissen Komplexerzen — nicht zum Ziele führt, oder wo das Zn als Nebenprodukt bereits in Laugenform anfällt; dies ist z. B. bei den Endlaugen von der Ausfällung des Cu aus den Laugen von der chlorierenden Röstung Cu-Zn-haltiger Kiesabbrände der Fall. Erfolgt die Fällung des ZnO aus solchen Lösungen, die vorher genügend weitgehend von fremden störenden Bestandteilen befreit wurden, so kann unter Umständen hierbei ein handelsfähiges Zinkweiß gewonnen werden, das allerdings dem aus Metall erzeugten nicht ebenbürtig ist. Meist beschränkt man sich bei diesen nassen Verfahren darauf, die wertvollen oder störenden Bestandteile der Laugen (vorwiegend Cu, dann Na_2SO_4, Co usw., Fe) vorher zu entfernen und aus der nunmehr roh gereinigten Lauge das ZnO in geeigneter Form zu fällen, wodurch man ein Produkt erzielt, das auf einem der bekannten Wege auf Metall verarbeitet werden kann.

Wegen der grundsätzlichen Verschiedenheit in Apparatur und Arbeitsweise, je nachdem, ob metallisches Zink bzw. eine metallische Zinklegierung

oder ein das Zn als ZnO (in freier oder gebundener Form) enthaltendes Zinkerz bzw. zinkhaltiges Zwischenprodukt als Ausgangsmaterial vorliegt, seien die Verarbeitungsmethoden beider getrennt behandelt.

I. Die Verarbeitung metallischer Ausgangsprodukte.

a) Die Verarbeitung von Rohzink und Hartzink.

Als Ausgangsmaterial dient entweder ein unreines Rohzink oder, häufiger, sog. Hartzink (d. h. die bei der Raffination eisenhaltigen Rohzinks zwischen der zink- und der bleireichen Schmelze sich absetzende Zn-Fe-Legierung). Wegen der konzentrierten Form, in welcher das Zn im Ausgangsmaterial hier bereits vorliegt, kommt natürlich nur die Gewinnung eines direkt verkäuflichen Zinkweißes erster Marken in Betracht, für das ein genügender Aufpreis gegenüber Zinkmetall erzielt wird.

Das Verfahren besteht in der Erhitzung des Ausgangsmaterials über den Siedepunkt des Zn (auf 1200 bis 1300°), Abführen der Zinkdämpfe in eine Verbrennungskammer, wo unter dem Einfluß zugeführter Luft Verbrennung zu ZnO erfolgt, und Auffangen des Oxydes in einer geeigneten Anlage.

Um die erzeugten Zn-Dämpfe rasch abzuführen und dadurch die Verdampfung zu beschleunigen, ohne jedoch eine Verbrennung bereits in der Retorte und damit deren vorzeitige Verstopfung (vor allem auch der Austrittsöffnung) herbeizuführen, leitet man bei den heute allgemein üblichen Verfahren ein reduzierendes Gas (Generatorgas) über das geschmolzene Metall, so daß eine Verunreinigung der Zinkdämpfe durch Feuerungsgase vermieden wird.

Als Apparate verwendet man Retorten, ungefähr von der Form und Größe der rheinischen Muffeln, die jedoch an beiden Enden Öffnungen für den Eintritt von Gas und den Austritt der Dämpfe besitzen müssen. Als Material hat sich am besten ein Gemisch von Graphit und Ton bewährt. Sie werden zu mehreren in einer Reihe in einen durch Gas geheizten Ofenraum, den Retortenofen (s. Fig. 137), eingebaut, auf dessen flacher Sohle sie hohl liegen.

Abmessungen der Retorten z. B.: Länge 1,50 m, Höhe 0,30 m i. L., Wandstärke 3 bis 4 cm, Fassungsvermögen ca. 250 kg, Chargendauer ca. 6 Std., Durchsatz in 24 Std., also ca. 1 t. Sie ruhen auf Vorsprüngen auf, die in der Mitte unterbrochen sind, um auch eine Beobachtung der Unterfläche zu gestatten.

Das Gas-Dampf-Gemisch verbrennt vollständig in dem mit regulierbaren Luftzutrittsöffnungen versehenen Verbrennungsraum, der sich direkt an die Rückwand des Retortenofens anschließt; die mit ZnO beladenen Verbrennungsgase werden dann in Kammern aus Eisenblech gesaugt, in denen Abkühlung und Niederschlagung eines Teiles des Zinkweiß erfolgt, und gelangen schließlich zur Nachreinigung in Sackfilter (s. S. 470) oder z. B. in ein System von Kammern, in welche quer zum Gasstrom mit Sackleinen bespannte Holzrahmen eingebaut sind; die Kammern sind nach unten zur Erleichterung des Austrags konisch verjüngt.

Die Kondensationsanlage für eine Batterie von 9 Retorten besteht z. B. aus einer Vorkammer, 2,50 m hoch, 8 m breit, 2 m tief, zwei Hauptkammern von je 2,50 × 8 × 4 m, einer Zwischenkammer von 2,50 × 8 × 1 m und schließlich sechs die bespannten Holzrahmen enthaltenden Schlußkammern von 2,50 × 7 × 5 m.

Für die Erzielung eines hochdispersen, amorphen Oxydes spielen die Temperatur der die Retorten verlassenden Dämpfe sowie deren Abkühlungs-

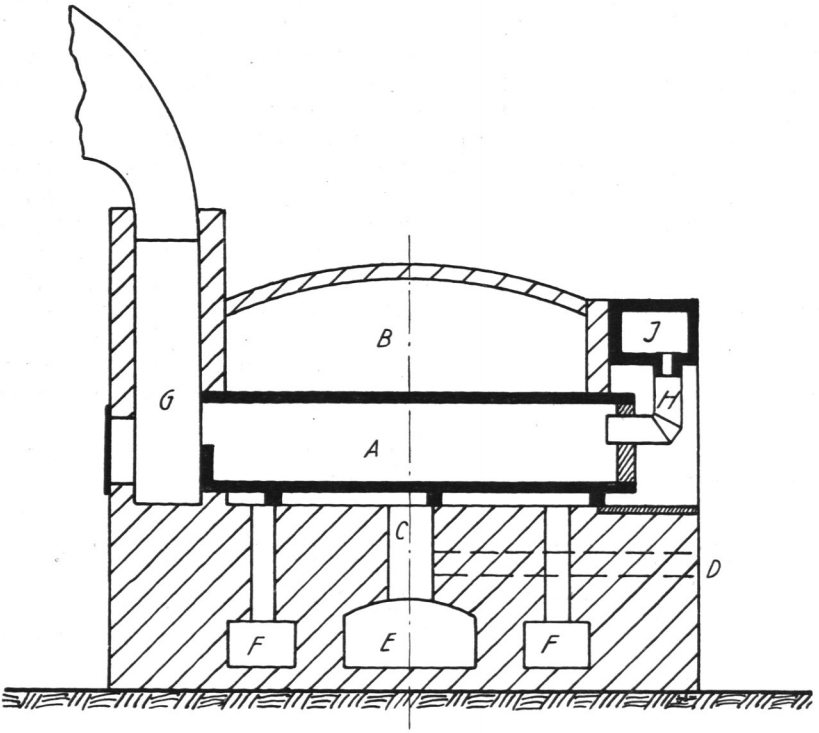


Fig. 137. Skizze eines Zinkoxydofens.
A Muffel; *B* Ofenraum; die Heizgase gelangen durch den Gaskanal *E* in den Brenner *C*, in welchen die Verbrennungsluft durch *D* einströmt; *F*, *F* Abgaskanäle zur Esse; das Generatorgas für die Muffel gelangt aus dem Kanal *J* durch *H* in die Muffel *A*; *G* Verbrennungskammer für die Muffelgase.

verhältnisse zweifellos eine wichtige Rolle, doch werden Einzelheiten von den Erzeugerfirmen streng geheimgehalten.

Um den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, ist auch die Verwendung des Trommelofens oder ähnlicher Apparate vorgeschlagen worden (Specketer, Timm); es soll hierdurch ein Zinkweiß von besonderer Reinheit erzeugt werden.

Recht interessante und, wie es scheint, auch Erfolg versprechende Versuche sind mit elektrischer Heizung durchgeführt worden. Die hierbei erzielbare hohe Temperatur der Zinkdämpfe scheint in Verbindung mit deren plötzlicher Abkühlung ein besonders fein verteiltes Oxyd zu ergeben.

b) Die Verarbeitung von Messing und Messingabfällen.

Sie spielte während des Krieges wegen der Notwendigkeit, daraus die reinen Komponenten zu gewinnen, eine recht bedeutende Rolle, während derartige metallische Abfallprodukte heute meist direkt wieder auf Messing umgeschmolzen werden. Das Verfahren ist daher nur noch von sehr untergeordneter Bedeutung.

Der Prozeß besteht im Verblasen des geschmolzenen Metalles in Konvertoren, wie sie beim Verblasen von Kupferstein üblich sind (s. Bd. I, S. 268ff.). Man schmilzt in dem vorher angewärmten Konverter einen Teil des Verblasematerials ein und setzt dann während des Blasprozesses nach Maßgabe der fortschreitenden Entzinkung nach. Die erforderliche Temperatur wird aufrechterhalten durch die Verbrennungswärme des Zinks. Man hat es in der Hand, den Wärmeeffekt noch zu steigern bzw. zu regulieren durch Zugabe von met. Eisen, dessen Anwesenheit in Messingabfällen mithin förderlich ist.

Der Vorgang beim Verblasen ist (ebenso wie der z. B. von zinnhaltigen Bronzeabfällen) wohl so zu verstehen, daß nur ein Teil des Zn verdampft und an der Badoberfläche durch überschüssige Luft oxydiert wird. Da der Dampfdruck des Zn im Messing mit zunehmendem Cu-Gehalt stark sinkt, so muß man vielmehr annehmen, daß jedes das Bad passierende Luftbläschen an seiner Oberfläche Zn oxydiert, wobei sein O_2-Inhalt in der Hauptsache verbraucht wird, und daß der restliche N_2 das erzeugte ZnO beim Verlassen des Bades mechanisch mitreißt.

Das erzeugte Rohoxyd ist im allgemeinen von sehr guter Qualität und kann sogar gewisse Farbqualitäten erreichen. Bei zu weit getriebener Entzinkung beginnt allerdings schließlich auch Cu zu verdampfen, wodurch recht erhebliche Kupferverluste entstehen können.

Neben Zinkoxyd gewinnt man als Rückstand im Konverter ein Blasenkupfer, das der weiteren Raffination unterworfen wird.

II. Die Verarbeitung von Erzen und Zwischenprodukten.

a) Der trockene Weg („Verblaseprozesse").

Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche, zum Teil nach dem bereits früher Gesagten, diesen — kurzweg Verblaseprozesse genannten — Verfahren ihr besonderes Gepräge geben, sind: Trennung der flüchtigen Bestandteile von den nicht flüchtigen durch Überführung des Zn in Metall mit anschließender Verdampfung; damit Anreicherung des Zinkinhaltes der meist armen (unter 22% Zn) Ausgangsmaterialien in einem möglichst hochkonzentrierten Oxyd mit ca. 65 bis 70% Zn.

Gewinnung des ZnO als lockeres, äußerst fein verteiltes amorphes Pulver. Etwa vorhandenes Pb geht stets in der Hauptsache in das Rohoxyd und muß, falls erforderlich, durch einen zweiten anschließenden Prozeß daraus entfernt werden. Die Niederschlagung des ZnO aus den Abgasen erfolgt nach den Prinzipien der Flugstaubkondensation und macht die Ausbildung besonderer Methoden und Apparate erforderlich. Gewinnung des entzinkten Rückstandes in gesinterter oder geschmolzener Form.

Der zur Reduktion benötigte Kohlenstoff wird ganz oder teilweise in inniger Mischung mit dem Ausgangsmaterial verwendet. Sämtliche Verfahren benötigen Zusatzbrennstoff in Form von Koks, Gas oder Staubkohle, der Brennstoffverbrauch ist durchweg hoch.

Die angewendeten Verfahren richten sich nach der zur Reduktion bzw. Zerlegung der Zinkverbindungen verwendeten Apparatur. Diese teilt man ein in: Gewölbeöfen, Schachtöfen und Flammöfen, zu welchen auch die Drehtrommelöfen zu rechnen sind.

Zunächst möge ein kurzer Überblick über diese verschiedenen Ofentypen, ihre Vor- und Nachteile usw., folgen.

1. Gewölbeöfen mit Innenbeheizung.

Der Boden eines aus hochfeuerfestem Material gebildeten und überwölbten Raumes besteht aus einem Rost, durch welchen die erforderliche Verbrennungsluft in die darüber lagernde unbrikettierte (Wetherill) oder brikettierte (Pape) Mischung von Erz- und Brenn- bzw. Reduktionskohlenstoff eintritt. (Im letzteren Fall außerdem noch Zusatz von Stückkoks.) Erzeugt werden Zinkweiß oder hochprozentiges Rohoxyd je nach der Natur des Ausgangsmaterials (Bleigehalt).

Vorteile: Schonendes Verblasen, sehr reines Rohoxyd, oft als Zinkweiß verwendbar.

Nachteile: Geringer Durchsatz, schlechte Ausnutzung des Brennstoffes, meist diskontinuierlicher Betrieb. Sulfide werden nicht oder nur unwesentlich zerlegt. Viel Handarbeit. Kosten durch Brikettierung.

2. Schachtöfen.

α) Sinterschachtöfen.

Schachtöfen geringer Höhe, deren Gestell nach unten durch einen meist gekühlten Rost abgeschlossen ist. Die brikettierte Mischung von Erz und Kohlenstoff wird zusammen mit Stückkoks aufgegeben, die erforderliche Verbrennungsluft durch den Rost hindurch, durch seitlich angebrachte Schlitze (Pape) oder durch besondere Düsen (Gelsenkirchen-Humboldt) zugeführt. Erzeugt wird hochprozentiges Rohoxyd je nach dem Ausgangsmaterial (Bleigehalt!).

Vorteile: Kontinuierlicher Betrieb, größerer Durchsatz als bei Gruppe 1. Hochprozentiges Rohoxyd, oft als Farboxyd brauchbar.

Nachteile: Gebundenheit des Verfahrens an Stückkoks, erhebliche Handarbeit (Stocharbeit) zur Freihaltung der Roste; Sulfidgehalte über 5 bis 6% stören den Prozeß und verschlechtern die Ausbeute. Kosten durch Brikettierung oder sonstiges Stückigmachen des Ausgangsmaterials.

β) Schmelzschachtöfen.

Normale Schachtöfen, meist mit Tiegelofenzustellung. Reduktion und Austreibung des Zinkes je nach der Natur der Erze durch totale Reduktion bis zum Eisenmetall, vorwiegend durch dieses zu Ende geführt (z. B. Eisenhochofen), oder durch Kalkzusatz bewerkstelligt (Abstichgenerator). Der Kokssatz muß meist so hoch sein, daß die Gicht hell ist und ein brennbares Generatorgas erzeugt wird. In diesem Fall ist das vom Gasstrom mitgeführte Zink teilweise von metallischem Zinkstaub durchsetzt und von grauer Farbe („Zinkgrau"). Helles Rohoxyd wird erst nach der Verbrennung des Generatorgases, die meist mit Energieerzeugung (Dampf!) verbunden ist, erhalten. Die

Schlacke kann manchmal als Ausgangsprodukt für Zement oder doch wenigstens verwertbare Schlackenfabrikate verwendet werden.

Ist in dem Ausgangsmaterial Kupfer vorhanden (neben Blei), so kann ebenfalls der Schachtofen Verwendung finden. Nur arbeitet man hier meist nicht auf Generatorgas, sondern verbrennt das gebildete Generatorgas an der Gicht, erhält also zinkoxydbeladene Verbrennungsabgase neben Kupfer- (bzw. Blei-)Stein. Es ist also mehr eine Steinarbeit unter Gewinnung des ZnO als Nebenprodukt, denn ein eigentlicher Verblaseprozeß in dem hier behandelten Sinn. Hierher gehört auch die Verarbeitung von Messingaschen im Schachtofen unter Erzeugung eines unreinen Schwarzkupfers.

Vorteile: Größere Durchsatzmöglichkeiten als bei Gruppe 1 und 2α. Anpassungsmöglichkeit an die verschiedensten Quantitäten und Qualitäten der Ausgangsstoffe, insbesondere Verarbeitungsmöglichkeit zinkreicher Schlakken. Restlose Aufarbeitung und Gewinnung aller im Erz vorhandenen Stoffe auf verwertbare Produkte (Komplexe Erze).

Nachteile: Gebundenheit an Stückkoks, brikettiertes, agglomeriertes oder sonstwie stückiges Material. Die Verwertung von mit Zink beladenem Generatorgas als Energiequelle macht Schwierigkeiten in der Handhabung. Notwendigkeit weitgehender Abwesenheit von Sulfiden, Arsen, Antimon und Kupfer, bei gleichzeitiger Erzeugung von Roheisen. Gefahr der Ansatzbildung durch Zinkschwamm im Hochofen.

3. Öfen vom Typus des Flammofens.

α) Mit feststehendem Herd (eigentliche Flammöfen).

Nur in geringem Umfang in Anwendung und wohl nur zur Aufarbeitung komplexer (auch sulfidischer) Blei-Zink-Kupfer-Erze in Anwendung, bei deren Verarbeitung das Zinkoxyd die Rolle eines Nebenproduktes spielt. Diskontinuierlicher Betrieb, starke Flugstaubbildung, infolgedessen Gefahr weitgehender Verunreinigung des erzeugten Oxydes, meist hoher Brennstoffverbrauch, dagegen große Anpassungsfähigkeit an wechselnde Typen komplexer Erze.

β) Mit beweglichem Herd (Drehtrommelöfen).

Diese Konstruktionen, insbesondere ausgebildet als Drehrohrofen des Wälzverfahrens, gestatten, unbrikettiertes Ausgangsmaterial zu verwenden und haben im Gegensatz zu den unter 1. und 2. genannten Verfahren größere Entwicklungsmöglichkeiten hinsichtlich des Durchsatzquantums. Auch hier geht das Blei mit in das Rohoxyd über.

Vorteile: Apparatur geeignet zum mechanisierten Massendurchsatz. Keine Kosten für Brikettierung des Materiales und Unabhängigkeit von der Natur des Brennstoffes in weiten Grenzen.

Nachteile: Das erzeugte Rohoxyd ist weniger rein (Flugstaub aus der Beschickung!) als das der übrigen Verblaseprozesse. Empfindlichkeit gegen leicht schmelzende Erze, die Ansatzbildung im Ofen verursachen.

1. Gewölbeöfen

Gewinnung von Zinkweiß und Rohoxyd aus Erzen.

α) Das amerikanische Verfahren (Wetherill-Prozeß).

Wie oben bereits bemerkt, hat für europäische Verhältnisse, vielleicht ungerechterweise, diese Art der Zinkweißherstellung nur untergeordnete Bedeu-

tung im Gegensatz zu der vorher besprochenen Gewinnung aus Metall. Seine klassische Ausbildung hat das Verfahren gefunden im Distrikt New Jersey, insbesondere auf den Werken der New Jersey Zinc and Iron Company in Newark. Bedingt war diese Entwicklung durch das Vorkommen von Erzen, welche in der Hauptsache aus Franklinit und Willemit bestehen.

Zur Verarbeitung auf Zinkweiß dient ausschließlich der Franklinit, der mittels magnetischer Separation ausgeschieden wird. Das so gewonnene Erz enthält etwa 22 bis 25% Zn, 13 bis 14% Mn und ca. 30% Fe.

Das Verfahren besteht darin, daß in diskontinuierlichem Betrieb ein Gemisch aus Franklinit und Anthrazitkohle auf Rosten besonderer Konstruktion in kleinen im Aufbau miteinander verbundenen Öfen mit Unterwind verblasen wird.

Die einzelnen Öfen älterer Bauart (s. Fig. 138) stellen überwölbte Kanäle dar, welche jeweils eine Rostfläche von 3 m Länge und 1,2 m Breite bedecken.

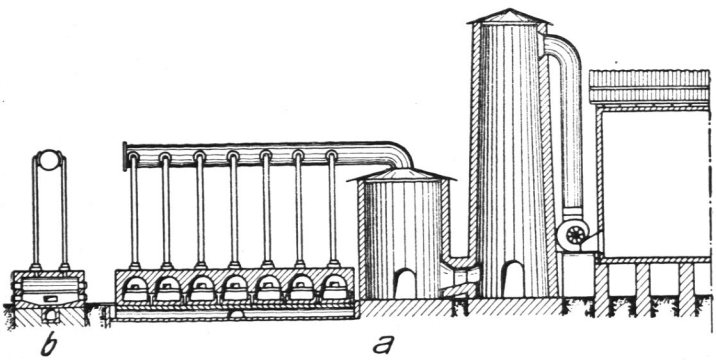


Fig. 138. Quer- und Längsschnitt durch den Ofenblock und die Kondensationskammern einer Zinkweißfabrik. — Nach Wetherill. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

Je ein Ofenrost setzt sich zusammen aus 16 auf Querbalken gelagerten Platten von 1,5 m Länge, 15 cm Breite und 25 bis 40 mm Dicke. Je qm Plattenrostfläche befinden sich für den Luftdurchtritt 1076 konisch zulaufende Löcher (Unterseite 25 mm, Oberseite 6 bis 10 mm Durchmesser wachsend mit der Entfernung von der Gebläseluftzuleitung). Im Scheitel des etwa 85 bis 90 cm über der Rostfläche liegenden Gewölbes sind zwei Austrittsvorrichtungen angebracht, durch welche die mit Zinkoxyd beladenen Gase einem eisernen Sammelrohr zugeführt werden. Unter dem Rost befindet sich ein etwa 50 cm hoher, hermetisch verschließbarer Schürraum, durch den die Verbrennungsluft mit etwa 5 bis 6 at. eingeleitet wird.

Nach neueren Konstruktionen sind die Öfen als Doppelöfen gebaut; Gesamtlänge: 3,60 m, in der Mitte durch eine Wand in zwei Abteilungen getrennt und zu je 12 halben Öfen in einem gemeinsamen Ofenblock vereinigt. Durchsatz eines derartigen Ofenblocks bei etwa 6stündiger Entzinkungsdauer: 8 bis 10 t Erz in 24 Std.

Zum Betrieb wurde früher zunächst eine etwa 25 mm hohe Anthrazitschicht auf den Rost gebracht, unter vorsichtiger Windzufuhr zur Glut an-

gefacht und auf die glühende Schicht die mit Reduktionskohle und gegebenenfalls mit Kalk gemischte unbrikettierte Erzpost aufgegeben.

Beschickungsbeispiel:

68 kg Heizanthrazit
75 kg Reduktionsanthrazit
249 kg Franklinit
41 kg gemahlener Kalkstein
} gemischt.

Die erforderliche oder erwünschte Geschwindigkeit des Prozesses wird durch Regulierung bzw. Steigerung des Winddruckes eingehalten. Die Entzinkung einer Charge ist in etwa 6 Stunden beendet, wobei etwa 70 bis 75% des im Erz enthaltenen Zinkes in Zinkoxyd übergeführt werden.

Die entzinkten Erze entfernt man durch seitliche Öffnungen des Ofenblocks, die auch zur Beschickung dienen und selbstverständlich während des eigentlichen Betriebes dicht verschlossen sind, und verarbeitet sie in Hochöfen auf Spiegeleisen.

Die mit Zinkoxyd beladenen Gase müssen naturgemäß bei einem derartigen Prozeß und bei den weitgehenden qualitativen Anforderungen, die an das Zinkweiß gestellt werden, einer äußerst sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. In der Fig. 138 sind verschiedene große Räume als Vorkammern erkenntlich, welche die Gase von unten nach oben durchziehen und in denen sich die spezifisch schwereren Teile (Erz- und Schlacketeilchen) zusammen mit etwas Zinkoxyd absetzen (weiteres hierüber weiter unten bei der Niederschlagung des Zinkoxydes aus Gasen).

Etwa aus der Beschickung mitgerissene Kohleteilchen werden durch den großen Luftüberschuß spätestens bei Austritt aus dem Ofengewölbe verbrannt, und so findet sich am Boden dieser Vorkammern zwar etwas verunreinigtes und grobkörniges, aber immer noch als Zinkweiß minderer Qualität verkäufliches Zinkoxyd an. Der Rest des erzeugten Zinkoxydes, das eigentliche Zinkweiß, wird dann in Sackkammern oder Bethfiltern in üblicher Weise niedergeschlagen (vgl. unten).

Die Nachteile dieses ursprünglichen Verfahrens sollen darin bestehen, daß durch Bildung von Blaslöchern in der Beschickung lokale Überhitzungen auftreten, wodurch unvollkommene Ausbeute und Verschlechterung der Zinkoxydqualität durch mitgerissenen Staub aus der Beschickung verursacht wird. Außerdem darf nicht übersehen werden, daß der Gesamtbrennstoffverbrauch des ursprünglichen Verfahrens recht beträchtlich ist und der ganze Betrieb ein nicht unerhebliches Maß von Handarbeit erfordert. Hierzu kommt als weiterer Übelstand, daß die Rückstände, welche im Hochofen auf Spiegeleisen verschmolzen werden, stark durch die Brennstoffasche verunreinigt sind.

Man ist daher neuerdings dazu übergegangen, die Beschickung, und zwar den Anthrazit als auch das Zinkerz-Reduktionsmittelgemisch jedes für sich, zu brikettieren und die Entzinkungsarbeit auf einem Wanderrost vorzunehmen, der sich mit einer Geschwindigkeit von 2 m/Min. vorwärts bewegt. Die Erzbriketts enthalten verhältnismäßig wenig Kohlenstoff und behalten nach der Entzinkung ihre äußere Form bei, so daß sie von den Schlacken der Brennstoffbriketts getrennt werden können. Man erhält so eisen- und

manganreichere Rückstände, was für deren Verarbeitung auf Spiegeleisen von lokaler Bedeutung ist. Auf diese Weise hat man das Zinkausbringen bei gleicher Qualität des erzeugten Zinkweißes von 70 bis 75% bei dem ursprünglichen Prozeß auf 80 bis 85% steigern können.

Weitere beachtenswerte Modifikationen des Prozesses sind, vor allem auch zur Verarbeitung reicher Zinkerze, in Kombination mit dem gewöhnlichen Muffelprozeß mancherorts vorgeschlagen und ausgeführt worden. Diese beruhen auf der Überlegung, daß der Muffelprozeß in seinen ersten Phasen, solange die Beschickung noch genügend reich an Zink ist, besonders rasch und wirksam verläuft, während gegen Ende des Prozesses eine immer mehr ansteigende Leerlaufarbeit zu leisten ist, um auf wirtschaftlich genügend weitgehend entzinkte Räumaschen zu kommen (s. auch Hale-Prozeß S. 395).

Man unterbricht also bei dieser Kombination mit dem Verblaseprozeß den Destillationsprozeß in der Muffel nach Ablauf der Hauptdestillationsperiode (etwa nach der Hälfte bis zwei Drittel der ganzen Zeit) und erhält nunmehr zinkreiche Räumaschen, welche für sich dem Verblaseprozeß unterworfen werden.

Es ist erklärlich, daß das Gesamtergebnis eines derartigen Prozesses unter Ausnutzung aller oben geschilderten Maßnahmen leicht auf ein Endausbringen an Zink von über 90% gebracht werden kann. Dies erscheint besonders beachtenswert, da die Endprodukte, Zinkmetall und wertvolles Zinkweiß, in ihrer Gesamtheit unter Umständen einen viel höheren Wert darstellen als Zinkmetall allein, wogegen die Mehraufwendungen an Betriebskosten durch die Kombination beider Verfahren insbesondere bei Vorliegen günstiger Brennstoffverhältnisse (Anthrazit!) wohl nicht sehr erheblich sein dürften.

β) Das europäische Verfahren.

Aus dem Ofentyp nach Wetherill sind speziell für europäische Verhältnisse verschiedentlich Ofentypen entwickelt worden, die als „Wannenöfen" bezeichnet werden sollen. Diese Wannenöfen unterscheiden sich von dem Wetherill-Ofen besonders durch die größere Höhe des Gewölbes über der Rostkonstruktion sowie die Möglichkeit, diese auszufahren. Es erschwert diese Bauart einerseits das Mitreißen des (im Gegensatz zu dem amerikanischen Anthrazit) hierbei als Reduktionsmaterial verwendeten Kokses und erleichtert andererseits die Beschickungs- und Reinigungsarbeiten am Ofen. Außerdem gestattet diese Konstruktion eine größere Kontinuität des Prozesses als der ursprüngliche Wetherill-Ofen.

Derartige Wannenöfen sind in Deutschland vorzugsweise verwendet worden zur Aufarbeitung der zinkhaltigen Schlacken aus dem Schmelzbetrieb früherer Zeiten mit Rammelsberger Erzen in Oker. Wir geben hier eine Beschreibung des sog. „Pape-Ofens" wieder[1]).

Die Öfen sind ausgeführt als überwölbte Doppelöfen mit gemeinsamer Verankerung und einer von innen luftgekühlten Trennwand von 420 mm Stärke, bilden also zwei nebeneinander liegende „Flammräume" mit gemeinsamer Trennwand. Jeder Flammraum hat i. L. eine Breite von 1400 mm, eine Länge von 2000 mm und 1450 mm Höhe. Die Seitenwandungen sind 250 mm, das überdeckende Gewölbe 125 mm stark.

[1]) Die Angaben über den Ofen entstammen einer uns liebenswürdigerweise von Herrn Generaldirektor Pape zur Verfügung gestellten persönlichen Information; eine Zeichnung konnte leider nicht beschafft werden.

Nach unten werden die überwölbten Flammräume durch 450 mm hohe ausfahrbare gemauerte Wannen abgeschlossen, an deren Boden 4 wassergekühlte Roste in der Längsrichtung der Gewölbe liegen. Diese Roste sind 100 mm hoch, 130 mm breit und so verlegt, daß zwischen ihnen auf eine Länge von 1300 mm Schlitze von je 50 mm Breite verbleiben. In dieser ausfahrbaren Wanne verjüngt sich der Querschnitt des Flammraumes durch Schrägmauerwerk von 2000 mm auf 1300 mm Länge und von 1400 mm auf 670 mm Breite. Jeder Flammraum besitzt 450 mm über der Wannenoberkante zwei Beschickungstüren von 260 mm lichter Höhe und 420 mm lichter Weite.

Unter den Rosten ist eine geschlossene Kammer angeordnet, durch welche die erforderliche Luft unter die Roste gepreßt wird. Die entzinkte Schlacke tropft durch die Roste hindurch in Schlackenwagen, welche in dieser Kammer aufgestellt sind und von Zeit zu Zeit durch eine besondere, natürlich hermetisch zu verdichtende Öffnung ausgewechselt werden können. Von hier unten aus können die Roste durch Stochern offen und für den Winddurchgang frei gehalten werden.

Der Betrieb des Ofens wird mit Eiformbriketts durchgeführt, die aus dem zerkleinerten zinkhaltigen Material, Kokslösche und einem Bindemittel (Pech, Kalkhydrat mit Gips, Sulfitlauge von der Zellstoffgewinnung) hergestellt werden. Diese Briketts werden zusammen mit Schmelzkoks aufgegeben und während der ganzen Dauer des Betriebes die Höhe zwischen Rostoberkante und Unterkante der Beschickungstür ausgefüllt gehalten. Eine Unterbrechung des Betriebes findet nur dann statt, wenn das Mauerwerk der Wanne infolge der hier einsetzenden stärksten Beanspruchung des Materials erneuert werden muß, was von Zeit zu Zeit der Fall ist. Gewölbe und Roste haben so eine viel größere Lebensdauer als das Wannenmauerwerk und sind nach Ausfahren der Wanne leicht zugänglich.

Die Leistung eines derartigen Ofens beträgt in 24 Stunden 10 bis 12 t zinkhaltiger Schlacke.

Die mit Zinkoxyd beladenen Ofengase verlassen den Flammraum durch eine Öffnung von 700 mm Höhe und 600 mm Breite, beheizen einen Röhrenkessel, in welchem sich periodisch zu entfernendes Zinkoxyd absetzt (etwa 20 bis 25 % des Gesamtanfalles an Zinkoxyd) und treten mit etwa 140° in eine Sackfilteranlage ein, die so dimensioniert ist, daß je cbm/Min. Gasdurchgang eine Filterfläche von etwa 4 qm zur Verfügung steht.

In diesen Öfen werden besonders zink- und bleihaltige Schlacken[1]), Aufbereitungsschlämme und Räumaschen verarbeitet. Das erzeugte Zinkoxyd ist infolgedessen je nach dem Bleigehalt der Beschickung, der restlos mit verflüchtigt wird, mehr oder weniger hoch bleihaltig, aber sonst von vorzüglicher Qualität. Ist in den Ausgangsprodukten Kupfer vorhanden und gleichzeitig genügend Schwefel, so fällt gemeinsam mit der Schlacke und von dieser mechanisch abtrennbar Kupferstein.

Hauptsächlich wohl der verhältnismäßig geringe Durchsatz der im vorstehenden Abschnitt behandelten Öfen und die zu häufigeren Reparaturen zwingende starke lokale Beanspruchung des Steinmaterials (insbesondere der Wannen) haben dann zu einer Weiterentwicklung der Zinkverblase-

[1]) Insbesondere baryt- und zinkhaltige (Blei-) Kupfer-Schlacken von der Verarbeitung der komplexen Erze des Rammelsberges mit etwa 21 % Zn.

verfahren historisch zunächst in der Richtung von schachtofenähnlichen Apparaturen geführt, ohne daß die Verwendung der Gewölbeöfen vollkommen fallen gelassen worden wäre. Ihre Anwendbarkeit entscheidet sich nach lokalen Gesichtspunkten, wie Erzbeschaffenheit, Brennstoff und Qualität des gewünschten Endproduktes.

2. Schachtöfen.

Bei der Ausbildung der für die Zwecke der Zinkoxydgewinnung benutzten Schachtofentypen haben wir nach der physikalischen Beschaffenheit des ausgetragenen und entzinkten Materials prinzipiell zwei Klassen zu unterscheiden. Benutzen wir solche Schachtöfen, bei denen das entzinkte Gut in fester, halbflüssiger oder teigiger Form den Ofen verläßt, so sprechen wir von „Sinterschachtöfen". Im Gegensatz hierzu stehen die normalen Konstruktionen der jedem Hüttenmann geläufigen „Schmelzschachtöfen", die in allen Dimensionen, vom kleinsten Metallschachtofen bis zu den gewaltigen Größen des Eisenhochofens, den Zwecken der Zinkoxydgewinnung praktisch dienstbar gemacht werden können.

α) Die Sinterschachtöfen.

Von den Schmelzschachtöfen unterscheiden sich die Konstruktionen einmal durch ihre meist beträchtlich geringere Höhe und zum anderen dadurch, daß das Gestell nach unten durch eine der im vorigen Abschnitt beschriebenen analogen, luft- oder wassergekühlten Rostkonstruktion abgeschlossen ist. Das entzinkte Material tropft durch die Roste hindurch oder setzt sich in Form sog. „Bärte" an die Roste an. Die durchgetropften oder periodisch von Hand abgestoßenen (Freihalten der Roste!) Rückstände fallen in Wagen oder auf endlose Transportbänder, durch welche sie aus dem Ofenmassiv entfernt werden.

Die Luftzuführung erfolgt durch seitlich angeordnete Schlitze (Pape) oder, wie im Fall des weiter unten näher beschriebenen Verblaseofens nach dem System Gelsenkirchen-Humboldt, durch Düsen.

Das Material wird zum überwiegenden Teil zusammen mit dem Reduktionsmittel (Kokslösche) und evtl. erforderlich werdenden Zuschlägen brikettiert[1]) aufgegeben und mit Schmelzkoks niedergebracht. Die Zuschläge sind so zu halten, daß eine genügend leichtflüssige Schlacke entsteht, um die Entzinkung vollständig vor sich gehen zu lassen, jedoch darf die Schlacke auch wieder nicht so dünnflüssig sein, daß sie zu rasch und infolgedessen unentzinkt durch die Roste tropft. Die mit ZnO beladenen Abgase des Prozesses verlassen die durchschnittlich etwa 2 bis 4 m hohen (gemessen von Rostoberkante bis Gicht), meist rechteckig ausgeführten Öfen bei so hohen Temperaturen (etwa 1000°), daß eine Abwärmeverwertung möglich oder vielmehr notwendig ist, da die Abscheidung des Zinkoxyds nur aus Gasen mit Temperaturen von maximal 150 bis 160° durchgeführt werden kann. Zu diesem Zweck leitet man sie zur Vorwärmung des Windes durch Rekuperatoren oder durch Röhrenkessel, deren Röhren aus Gründen der Zugänglichkeit

[1]) D. R. P. 462411 Kl. 40a. Vereinigte Stahlwerke.

und sicheren Reinigungsmöglichkeit zweckmäßig senkrecht angeordnet sind. Der Teil des Zinkoxydes, der sich an den Rohrwänden absetzt, wird periodisch mechanisch oder durch Einblasen von Dampf entfernt. Es lassen sich durch diese Abwärmeverwertung durchschnittlich je Tonne durchgesetzten Erzes rund 1,5 bis 1,8 t Dampf von 10 bis 12 at als Nebenprodukt gewinnen.

Der Vorteil derartiger Schachtöfen liegt in der gegenüber den vorher erwähnten Verfahren höheren Ofenleistung und in dem kontinuierlichen Betrieb. Die Briketts brauchen nicht in Eiform verwendet zu werden, es genügen Formgebungen in den Ausmaßen gewöhnlicher Normalziegel. Der Verbrauch an Brennstoff und Reduktionsmittel ist geringer als bei den vorher erwähnten Verfahren; er beträgt an Schmelzkoks z. B. in dem nachstehend beschriebenen Ofen 15% vom Gewicht der Beschickung und an Reduktionsmittel (Kokslösche in den Briketts) 100% der jeweils vorhandenen Zinkmenge.

Das erzeugte Produkt, in dem sich naturgemäß auch hier wieder das gesamte Blei der Erze befindet, ist reines Oxyd bzw., bei Vorhandensein von Blei, reines Mischoxyd.

Gehalte von Schwefel in den Erzen stören den Prozeß bis zu Beträgen von etwa 6% nicht, da der Schachtofen die Möglichkeit bietet, das fast stets in der Beschickung vorhandene Eisen, wenigstens intermediär, zu Metall zu reduzieren, welches sodann aus den Zinkverbindungen das metallische Zink frei macht. Die Verwendung von vorgewärmtem Wind — unter Benutzung der heißen Gichtgase als Wärmequelle — gestattet, diesen Effekt sehr nachdrücklich zu unterstützen.

Diese Art Öfen eignet sich besonders zur Aufarbeitung armer, nicht zu leicht schmelzbarer Zinkerze mit Zinkgehalten von 8 bis 20% Zn.

Fig. 139 zeigt eine derartige Konstruktion, wie sie prinzipiell in einer Verblaseanlage bei den Vereinigten Stahlwerken, Abt. Schalke, Gelsenkirchen, in Anwendung steht (Verfahren Gelsenkirchen-Humboldt).

Das wesentlichste Merkmal dieses Ofens ist die Verwendung einer Düsenreihe (*A*) an den Breitseiten des Ofens, welche in einer bestimmten Entfernung vom Rost *B* angeordnet sind. Der Rost besteht aus mittels Kühlwasserzuleitung *E* gekühlten Hohlstäben und trägt die ganze Charge. Die Verblaseluft kann kalt oder warm den Düsen zugeführt werden. Das vorliegende Bild zeigt eine Einrichtung *C*, bei welcher die Vorwärmung der Luft durch die Abhitze der etwa 1000° heißen, durch die Gicht *G* entweichenden Ofengase nach dem Prinzip des Rekuperators erfolgt. Aufgabe des brikettierten Gutes durch seitlich angeordnete Taschen *D* durch periodisches Setzen von Erzbriketts bzw. Schmelzkoks. Durch die in die Gicht einmündenden und daher unter Unterdruck stehenden Rohre *F* werden allenfalls unter dem Rost austretende Ofengase abgesaugt. Die Ofenkonstruktion gestattet je nach der Natur des Erzes ca. 20% feines Material mitzuverarbeiten.

Das in der heißen Beschickung reduzierte und verflüchtigte Zink verbrennt oberhalb der Gicht mit lebhafter blaugrün gefärbter Flamme. Die zinkoxydhaltigen Gase werden durch eine Staubkammer geführt, wo sich mitgerissenes grobes Material niederschlägt, und dann durch eine Kühlanlage zu der Filteranlage befördert, wo das Zinkoxyd vermittels Sackfilter

(z. B. Beth-Halbach) oder der elektrostatischen Reinigung niedergeschlagen und schließlich abgesackt wird. Das entzinkte Material gelangt vor den Düsen zum Schmelzen und tropft durch den Rost auf ein Transportmittel ab (Wagen, Transportband). Nicht abgetropfte Schlacke sammelt sich an

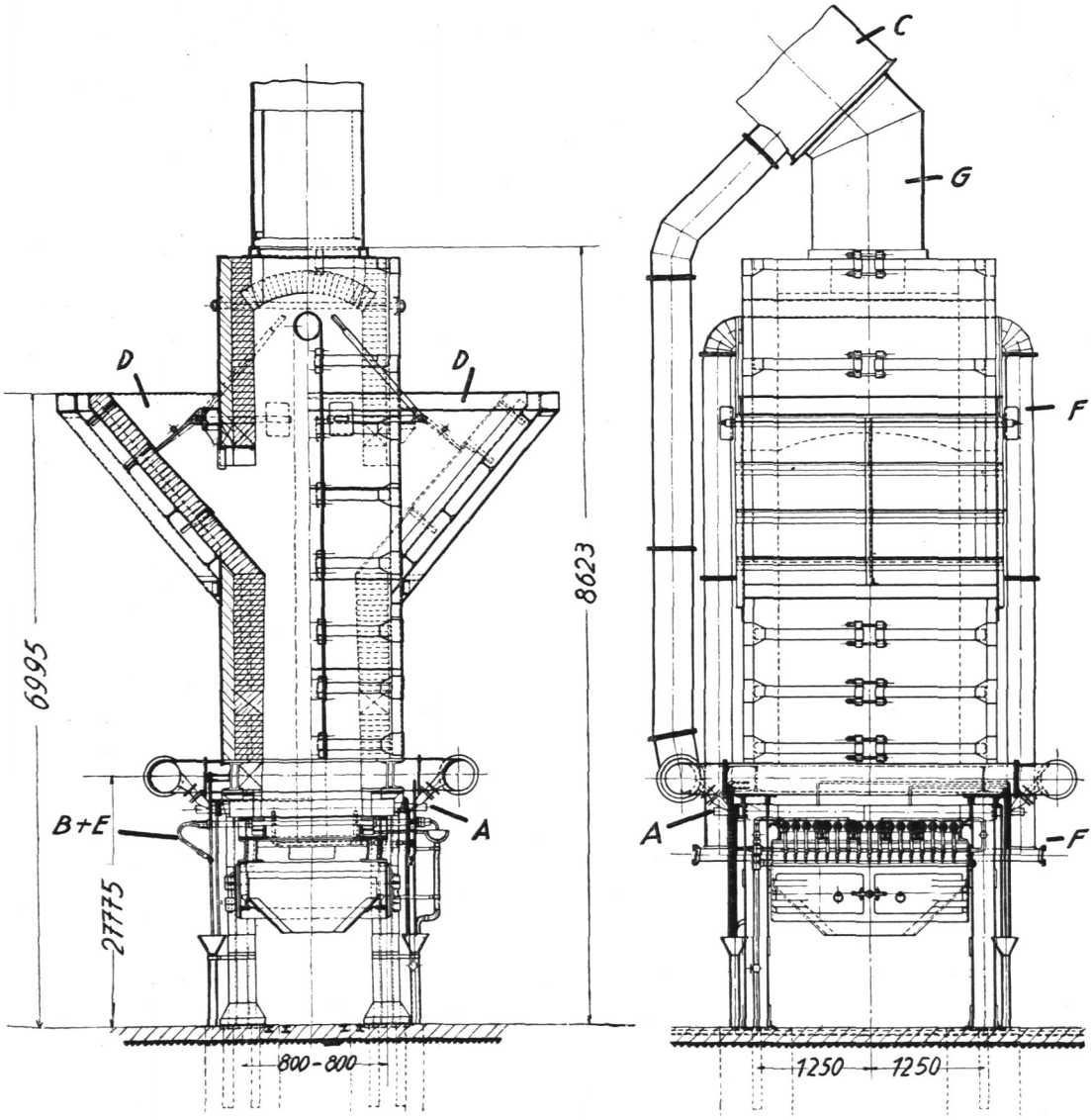


Fig. 139. Schachtofen zur Erzeugung von Zinkoxyd nach dem Verfahren Gelsenkirchen-Humboldt (Erb.: Maschinenbauanst. Humboldt, Kalk-Köln).

A Winddüsen; *B* wassergekühlter Rost; *E* Wasserzuleitung zum Rost; *D* Beschickungstaschen; *G* Gicht; *C* Blechmantel zur Erwärmung der Gebläseluft; *F* Saugrohre zur Entlüftung des Raumes unterhalb des Rostes.

der Unterseite des Rostes als anhängende „Bärte" an, die von Zeit zu Zeit von Hand abgestoßen werden müssen.

Die Leistung eines derartigen Ofens hängt von der Rostfläche ab, die sich bei der rechteckigen Bauweise der Öfen erforderlichenfalls beliebig verlängern läßt. Sie beträgt je qm Rostfläche etwa 8 bis 10 t Erz in 24 Std. entsprechend der Erzbeschaffenheit und dem Winddruck. Dieser beträgt je nach der Gichthöhe, welche zwischen 1 und 4 m schwanken kann, 200 bis 400 mm Wassersäule. Der wassergekühlte Rost *B* hat je qm Fläche bei 15° Einlauf- und 65° Auslauftemperatur einen Kühlwasserbedarf von ca. 5 cbm/Std. Zweckmäßige Ofengrößen sind solche mit einem Durchsatz von 70 bis 100 t in 24 Std. Metallausbringen: etwa 88%.

Betriebsresultate (Jahresdurchschnitt) Gelsenkirchen.

	Verarbeiteter Rohstoff	Schlacke	Gewonnenes ZnO
Zn	8,61	0,5—1,7	72,45—76,2
Pb	0,2—0,4	0,08—0,2	4,32— 1,8
Cu	—	—	0,01
S	1	0,7	0,71 (Aus dem Schmelzkoks.)
Fe_2O_3	36,26	40,2	1,03
Mn_3O_4	4,8	5,9	0,14
SiO_2	14,75	22,16	0,21
CaO	6,08	15,18	0,42
Al_2O_3	3,4	6,7	—
MgO	1,1	1,6	Spuren
H_2O	10,5	—	—

Das erzeugte Oxyd ist feinst verteilt und findet zwar nicht als Zinkweiß, jedoch bei der Herstellung von mineralischen Buntfarben Verwendung. Außerdem wird es zu den üblichen Verhüttungszwecken auf Zinkmetall benutzt.

β) Die Schmelzschachtöfen.

Auch der gewöhnliche Schmelzschachtofen kann, wie oben bereits bemerkt, zur Verhüttung von an Zink armen Erzen und Zwischenprodukten benutzt werden. Seine Vielseitigkeit gestattet denn auch, diese Art von Verfahren besonders da zur Anwendung zu bringen, wo andere Verfahren zu umständlich oder zu teuer arbeiten. Insbesondere gilt dies für komplexe Erze und Zwischenprodukte, z. B. Blei-Zink-Kupfererz, Zink-Eisenerze, zinkhaltige Schlacken u. a. m. Praktisch sind alle Schachtofentypen bis zum echten Eisenhochofen zur Zinkoxydgewinnung herangezogen worden.

Die Anforderungen, welche an die Erze für einen derartigen Schachtofenbetrieb gestellt werden müssen, sind im allgemeinen diejenigen des normalen Schachtofenbetriebes. D. h. also physikalisch: Möglichst weitgehend in Stückform übergeführtes (agglomeriertes, gesintertes, brikettiertes) Material. Chemisch: Abwesenheit von Arsen, Antimon usf. Kupfer kann nur in den dem Metallschachtofen analogen Größen mitverarbeitet bzw. als Stein gewonnen werden,

während es mit der konstruktiven Annäherung der Öfen an den Eisenhochofen nicht mehr im Erz vorhanden sein darf. Auch hinsichtlich des Zinkgehaltes des Ausgangsproduktes ist eine gewisse Beschränkung insofern zu beachten, als man, besonders in den kleineren Typen derartiger Schmelzschachtöfen, bei dem Zinkverblasen zweckmäßig nicht über 16 bis 18% Zn im Möller, entsprechend 20 bis 22% im Erz geht. Andernfalls sinkt unter Umständen die Ausbeute, oder es treten infolge vorzeitiger Rückoxydation an der Gicht Verstopfungen oder sonstige dem Hüttenmann unerwünschte Begleiterscheinungen auf (Hängen der Gicht, Rohgang beim Eisenhochofen usw.).

Chemisch ist diese Art der Zinkoxydgewinnung in nichts von dem Chemismus der normalen Vorgänge im Schachtofen unterschieden. Das Zink wird, soweit es als Oxyd vorliegt, durch Kohlenoxyd (und festen Kohlenstoff) reduziert und von dem aufsteigenden Gasstrom mitgeführt. Die Verdrängung des Zinkes aus seinen Verbindungen erfolgt dann auch durch stärkere Basen, vorzugsweise Kalk, oder durch metallisches Eisen, welches entweder intermediär aus der Beschickung reduziert wird oder, wie im Fall des Eisenhochofens, als geschmolzene Eisenphase im Überschuß vorhanden sein kann.

Eine gewisse Modulationsfähigkeit der Zinkoxydgewinnung im Schmelzschachtofen besteht hinsichtlich der den Ofen verlassenden Gase. Man wird jeweils diese Prozesse so führen, daß man an der Gicht ein mehr oder weniger gutes Generatorgas erhält. Je nachdem man dieses Gas an der Gicht sofort verbrennt (Dampferzeugung durch Abwärme) oder das Zink nach irgendeiner Reinigungsmethode zuerst abscheidet und dann das gereinigte Generatorgas für sich als Energiequelle benutzt, erhält man helles Rohoxyd oder ein mit metallischem Zink durchsetztes, dunkel gefärbtes, stets hochpyrophores Rohoxyd (Zinkgrau). Mit anderen Worten, man hat es in der Hand, bei diesen Schmelzschachtöfen das Verfahren der Zinkoxydgewinnung mit dem einer Generatorgaserzeugung zu verbinden. Man kommt dann bei den kleinen Ofendimensionen auf Öfen vom Typ der sog. Abstichgeneratoren (Trockengasgeneratoren), bei den größeren Dimensionen zwangsläufig zu einem richtigen Eisenhochofenbetrieb.

Wann man die eine oder andere Richtung zu entwickeln hat, richtet sich in erster Linie nach der Art der zur Verfügung stehenden Rohstoffe (zinkhaltige Eisenerze, Schlacken usw. — Brennstoff); daneben spielt die Frage der Möglichkeit einer wirtschaftlich gesicherten Verwertung aller erzeugten Produkte eine Rolle, also generell

1. des erzeugten Generatorgases (wohl meist nur möglich im Rahmen eines größeren Betriebskomplexes);

2. der entzinkten Schlacke, auf der sich eine unter Umständen recht günstige Schlackenverwertung (Schlackensteine, -wolle, -schotter-, -zement u. a. m.) aufbauen läßt; und schließlich

3. des erzeugbaren, gewünschten oder zulässigen Rohoxydes (helle Farbe oder Zinkgrau).

Nach diesen Gesichtspunkten hat der Schmelzschachtofen beispielsweise Verwendung gefunden zur

a) Aufarbeitung von zinkhaltigen Schlacken.

Die Schlacken von der Verarbeitung des Rammelsbergerzes, die meist aus viel früheren Betriebsperioden stammen, haben neben den bekannten Gehalten an $BaSO_4$, FeO, CaO und SiO_2 bis zu 21% Zn. Sie werden unter Kalk- und Kokszusatz in Schachtöfen niedergeschmolzen.

Ein bekannt gewordenes Beschickungsbeispiel zeigt folgende Zusammensetzung des Möllers:

100 Teile Schlacke,
17 Teile Kalkstein,
34 Teile (= 29% der Beschickung) Stückkoks.

Es wird also mit Koks im Überschuß gearbeitet. Die die Gicht verlassenden Gase müssen infolgedessen noch viel CO enthalten und im Gestell müssen so hohe Temperaturen herrschen, daß eine wenigstens intermediäre Bildung von metallischem Eisen angenommen werden darf. Dieses und der zugeschlagene Kalk reduzieren bzw. verdrängen Zn bzw. ZnO aus seinen Verbindungen. An der hellen Gicht des Schachtofens verbrennen Generatorgas und Zn; die etwa 1000 bis 1200° heißen Abgase werden zur Kesselheizung benutzt und aus ihnen, wohl in ähnlicher Weise wie S. 450 beschrieben, das Rohoxyd gewonnen.

b) Aufarbeitung komplexer Blei-Zink-Kupfererze.

Nach dieser Richtung ist der Schmelzschachtofen in dem sog. Bartlettprozeß zur Verwendung gekommen. Man verarbeitet nach diesem Prozeß beispielsweise Erze von Missouri und Colorado mit Gehalten von 2 bis 30% Pb, 10 bis 38% Fe, 12 bis 28% Zn, 5 bis 38% SiO_2, 10% Cu, wenig Silber.

Die in außerordentlich weiten Grenzen schwankenden Gehalte machen zunächst eine grobe Unterteilung der Erze notwendig in solche mit mehr als 22% Zn und in solche darunter.

Die Erze mit mehr als 22% Zn werden auf den üblichen Wetherillrosten auf Zinkweiß verblasen. Die hier anfallenden zinkarmen Rückstände wandern zusammen mit den Erzen unter 22% Zn in einen Schachtofen mit Tiegelofenzustellung — vermutlich nach vorhergehendem Stückigmachen durch Sintern oder Brikettieren —, wo man sie bei geringer Schichthöhe niederschmilzt. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Schachtöfen besitzen diese zwei Düsenreihen übereinander, von denen die obere mit heißem Wind von 160 mm W.-S. betrieben wird und dazu dienen soll, das vor der unteren Düsenreihe reduzierte Zink zu oxydieren.

Diese Erklärung erscheint wenig plausibel. Es dürfte sich vielmehr darum handeln, durch die Einführung des heißen Windes die gesamten Umsetzungen zu beschleunigen und insbesondere eine, wenigstens intermediäre Bildung von metallischem Eisen herbeizuführen, welches dann, wie oben mehrfach erwähnt, an der Reaktion teilnimmt.

Zink und Blei werden als dunkles, unreines Gemisch von Oxyden, Sulfaten und Sulfiten, das Kupfer in einem 65proz. Stein in üblicher Weise gewonnen. Aus dem durch Koksasche und Sulfat verunreinigten Flugstaubgemisch wird durch einen nochmaligen Verflüchtigungsprozeß ein Farbstoff („Pigment") gewonnen, der aus einem Gemisch von basischem Blei- und Zinksulfat zu bestehen scheint.

Einzelheiten sind über die derzeitige Ausbildung des Prozesses nicht bekannt geworden. Wir erwähnen ihn an dieser Stelle nur, um auf die eventuellen Möglichkeiten zur Ausbildung von Verhüttungsverfahren für komplexe Erze hinzuweisen.

Besonders bedenklich scheint ein derartiges Verfahren bei Erzen mit einigermaßen beträchtlichen Edelmetallgehalten zu sein, da das Silber z. B. sich in allen Endprodukten, die Schlacke einbegriffen, verteilt vorfinden muß. Auch dürfte der Brennstoffverbrauch beträchtlich sein und bei den hohen Eisengehalten erhebliche Mengen Zink in der Schlacke zurückgehalten werden. Ganz abgesehen davon, darf nicht außer acht gelassen werden, daß bei diesem Prozeß kein Oxyd, sondern ein Gemisch basischer Salze von Zink und Blei gewonnen wird, deren Verwendbarkeit als Farbstoff, wenigstens in Europa, heute immer noch auf beachtliche Schwierigkeiten stoßen wird[1]).

c) Aufarbeitung zinkhaltiger Eisenerze (Kiesabbrände).

In Deutschland werden auf diese Weise beispielsweise die sog. Meggener Kiesabbrände verhüttet. Diese fallen bei der Abröstung der Meggener Grünkiese der Gewerkschaft Sachtleben und enthalten als Hauptbestandteile etwa 40 bis 42% Fe; 7 bis 9% Zn; 12 bis 15% SiO_2 und noch ca. 5% S.

Es handelt sich also hier um eine mehr eisenhüttenmännische Aufgabe, und deshalb kann der Prozeß im Rahmen dieser Ausführungen nur gestreift werden.

Die Kiesabbrände werden zunächst in Drehrohröfen unter gleichzeitiger Agglomerierung von der Hauptmenge des in ihnen noch enthaltenen Schwefels befreit und dann in eisernen Hochöfen (Burgersöfen) auf Roheisen verschmolzen. Das Agglomerat enthält etwa 7 bis 9 % Zn und noch etwa 0,2 % Schwefel. Es wird nicht allein für sich verschmolzen, sondern so mit zinkfreien Eisenerzen und mit Eisenschrott gemeinsam verarbeitet, daß man mit einem Zinkgehalt von etwa 5 % im Möller in den Ofen geht. Die glatten Eisenwände des Hochofenschachtes vermindern die gefürchteten Zinkoxydansätze (zinkischer Ofenbruch) und verhindern das „Wachsen" des Hochofens, wie es früher bei der Verhüttung oberschlesischer Zink-Eisenerze an dortigen Hochöfen als sehr störend beobachtet wurde. Zweckmäßig arbeitet man mit hohen Temperaturen an der Gicht[2]).

Das erzeugte Zinkoxyd verläßt den Hochofen zusammen mit den Gichtgasen, also, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verblaseverfahren, in einer rein reduzierend wirkenden Atmosphäre. Es wird durch ein speziell auf Zink eingestelltes elektrostatisches Abscheideverfahren aus den Gasen entfernt. Das Produkt („Zinkgrau") ist fein verteilt und durch erhebliche Mengen (bis zu 30 % vom Gesamtzinkgehalt) metallischen Zinks dunkelgrau gefärbt. Bei Berührung mit Luft brennt es infolge seines pyrophoren Charakters mit heller Flamme. Auch werden aus dem Eisenhochofen bei den dort herrschenden großen Gasgeschwindigkeiten stets bestimmte Mengen von Verunreinigungen, Kalk, Koks usw. mitgerissen, so daß das Produkt ein zwar sehr fein verteiltes, für Farbzwecke aber nicht ohne weiteres verwendbares graues Zinkoxyd mit einem Gehalt von etwa 55 % Zn darstellt.

---

[1]) Verhalten der Edelmetalle bei den Verblaseprozessen s. S. 472.

[2]) D. R. P. 330396, Kl. 40a, Gr. 39 (Burgers); D. R. P. 414838, Kl. 18a (Vereinigte Stahlwerke).

Alle bisher behandelten Verfahren gehen in erster Linie darauf aus, ein möglichst hoch konzentriertes Zinkoxyd zu erzielen bei Metallausbeuten, die wirtschaftlich tragbar sind. Ein gewisser Nachteil, der allen diesen Verfahren anhaftet, ist, bis zu gewissem Grade die Schmelzschachtöfen ausgenommen, der verhältnismäßig geringe Materialdurchsatz, den die genannten Ofenkonstruktionen aufweisen. Hinzu kommt, wenigstens für europäische Verhältnisse, meist, wie wir sahen, noch die Notwendigkeit, das Material zusammen mit eventuellen Zuschlägen und Kokslösche als Reduktionskohlenstoff zu brikettieren, beides Erfordernisse, welche oft beträchtliche Kosten (Handarbeit!) verursachen. Diese Umstände traten und treten in denjenigen Fällen nicht besonders erschwerend auf, in denen es sich darum handelt, verhältnismäßig kleine Mengen Erz oder stückiges Gut (Schlacken) zu bewältigen oder Materialien zu verarbeiten, bei denen der Schwerpunkt darauf gelegt werden mußte, ein möglichst hochkonzentriertes Zinkoxyd bzw. Zinkweiß zu erzeugen.

3. Öfen vom Typ des Flammofens.

Die politische Entwicklung der Nachkriegszeit, die für Deutschland einen weitgehenden Verlust der früheren bedeutenden Zinkerzreserven mit sich brachte, zwang dazu, Verfahren auszuarbeiten, welche in der Lage sind, die übriggebliebenen armen Rohstoffe und Aufbereitungszwischenprodukte, an deren Verarbeitung man in früheren Jahrzehnten praktisch nicht denken konnte, zu verarbeiten; dies gelang auf dem Umwege über die Erzeugung eines Rohoxyds, welches für eine möglichst umfangreiche und breite Verwendung in Betracht kommen kann.

Die Frage der Möglichkeit der Verwendung von Flammöfen bei Verarbeitung zinkhaltiger Erze und Zwischenprodukte muß stets von Fall zu Fall sehr sorgsam erwogen werden. Sie ist abhängig von der Natur der Erze einerseits (Schmelzbarkeit, Zinkgehalt, Zerkleinerungsgrad usw.) und andererseits von den Vorteilen und Nachteilen, welche der Flammofenbetrieb generell mit sich bringt (Durchsatz, Brennstoffverbrauch, Flugstaubbildung usw.).

Bei Verwendung von Flammöfen auf Zn-haltige Materialien haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, bei denen Zinkoxyd als Endprodukt auftreten kann, einmal solche Prozesse, bei denen es nur mehr Nebenprodukt ist und mehr oder weniger an Wert hinter die anderen Produkte der (komplexen!) Erze zurücktritt, und zum anderen solche Fälle, in denen die Erzeugung des Zinkoxydes Selbstzweck ist, die übrigen Bestandteile des Ausgangsmateriales also geringeren oder gar keinen Wert haben.

Der erste der beiden genannten Fälle tritt außerordentlich häufig auf, ohne daß man gerade daran denkt, einen derartigen Prozeß nun als Zinkoxydgewinnungsverfahren zu bezeichnen. Sehr häufig erhält man zinkoxydreiche Gase bei Zwischenproduktarbeiten (Steinschmelzen, Konverterarbeit) und beim Raffinieren der Metalle.

α) Flammöfen mit feststehendem Herd.

Zweifellos bietet die Verwendung des gewöhnlichen Flammofens Möglichkeiten genug, um in ihm die direkte Verhüttung komplexer sulfidischer Kupfererze durchzuführen. So soll bei der River Smelting & Refining Co zu Florence, Colorado, der sogenannte Utley-Prozeß in Betrieb stehen. Bei diesem Verfahren wird die Hauptmenge des Pb und Zn bei hohen Temperaturen (1400°) in gewöhnlichen Flammöfen verdampft und als ein für Farbzwecke geeignetes Pigment (wohl ein Gemisch basischer Sulfate von Pb und Zn) in wollenen Säcken aufgefangen.

Das Verfahren hat manches für sich, wenn man in der Lage ist, in genügend großen Flammöfen zu arbeiten (Brennstoffverbrauch!) und die Erze nicht zu große Mengen Edelmetalle enthalten. Viel ist über das Verfahren nicht bekannt geworden, auch scheint der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens noch nicht ganz einwandfrei festgestellt zu sein.

β) Flammöfen mit beweglichem Herd (Drehtrommelöfen).

Im Gegensatz zu dem genannten Verfahren hat der Flammofen in seiner Ausbildung mit beweglichem Herd, der sogen.

Drehtrommelofen mit Innenbeheizung,

für die Erzeugung des Zinkoxydes als Selbstzweck eine recht große Bedeutung gewonnen und als sog. „Wälzverfahren", besonders auf zinkarmen Galmei, Anwendung gefunden.

Das Wälzverfahren ist im Jahre 1923 vom Krupp-Grusonwerk, Magdeburg, in die Praxis eingeführt und ausgebildet worden. In ähnlicher Richtung hatte die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft schon vor dem Kriege zunächst allein, später in Zusammenarbeit mit der I. G. Farbenindustrie, Griesheim, Arbeiten durchgeführt, deren Ergebnisse ebenso wie diejenigen des Krupp-Grusonwerks in einer Reihe von Patenten niedergelegt sind[1]). Es kam im Laufe der Entwicklung zu einer Verständigung der Gruppen, auf Grund deren das Wälzverfahren zur Verarbeitung von Erzen mit flüchtigen Metallen heute gemeinsam von dem Grusonwerk und der Metallgesellschaft A.-G. behandelt wird.

Das besondere Kennzeichen dieses Verfahrens besteht, wie bemerkt, in der Verwendung des innen beheizten Drehtrommelofens. Das zu entzinkende Material wird unbrikettiert gemeinsam mit einem Überschuß von Reduktionskohlenstoff und Heizkohle (Kokslösche, Kleinkoks) an dem der Feuerung entgegengesetzten Ofenende aufgegeben und durch die Umdrehungen des Ofens langsam der Feuerung entgegengeführt (gewälzt).

Der Vorteil, der mit diesem Verfahren in die Zinkoxydgewinnung eingeführt wurde, liegt vor allen Dingen in der Möglichkeit, große Ofenleistungen zu erzielen und in der Ersparnis irgendwelcher Brikettierungskosten.

Die Nachteile des Verfahrens sind die jedem Flammofen anhaftenden Mängel: die Gefahr eines Mitreißens von Flugstaub in die mit Zinkoxyd beladenen Abgase und speziell beim Drehtrommelofen eine gewisse Beschränkung in der Auswahl der Erze auf solche, welche nicht zu leicht schmelzen

[1]) Patente von Dedolph D. R. P. 252195; Metallbank D. R. P. 290013; Specketer D. R. P. 266221; 288282.

und so Veranlassung zu unliebsamen und den Betrieb störenden Ansätzen geben können, beides Erfordernisse, denen man durch Einstellung der Gasgeschwindigkeit, geeignete Gattierung der Beschickung und eine sachgemäße Betriebsführung bis zu einem gewissen Grade gerecht werden kann.

Der Chemismus des Prozesses ist, obwohl er auf den ersten Blick sehr einfach zu sein scheint, noch keineswegs restlos aufgeklärt. Es können nach dem Prozeß oxydische, silikatische und bis zu gewissen Grenzen auch sulfidische Erze verarbeitet werden. Nach den neueren Anschauungen über den Reaktionsmechanismus muß auch bei diesem Prozeß, ebenso wie bei dem Schachtofenprozeß, eine intermediäre Bildung von metallischem Eisen aus der Beschickung als günstig angenommen werden, welches, insbesondere bei Gegenwart von Kalk und Kohlenstoff, die Zerlegung der Silikate und Sulfide der Erze erleichtert. Der Prozeß verläuft somit in der Hauptsache wohl nach folgenden Bruttoformeln:

$$\text{I.} \quad 2\,ZnO + C \rightleftharpoons 2\,Zn\,(\text{dampff.}) + CO_2,$$
$$\text{II.} \quad ZnS + CaO + C = Zn\,(\text{dampff.}) + CaS + CO,$$
$$\text{III.} \quad ZnS + Fe \rightleftharpoons Zn\,(\text{dampff.}) + FeS,$$
$$\text{IV.} \quad 2\,Zn\,(\text{dampff.}) + O_2 = 2\,ZnO,$$
$$\text{V.} \quad Zn\,(\text{dampff.}) + CO_2 \rightleftharpoons ZnO + CO,$$
$$\text{VI.} \quad 2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Fig. 140 zeigt im schematischen Längsschnitt und Grundriß eine Wälzanlage, wie sie für die Verarbeitung armer zinkhaltiger Erze, Zwischenprodukte von Hütte und Aufbereitung usw. in Betrieb ist.

Die Erze gelangen aus der Mischbunkeranlage 1, wo sie mit den zur Reduktion des Zinkes erforderlichen Mengen Kohlenstoff — in Form von Kokslösche — und evtl. mit Zuschlägen vermischt werden, auf den Kollergang 2, den sie passieren müssen, um ein einheitlich zerkleinertes, innig vermischtes Material zu erzielen, welches sich gleichmäßig durch den Drehrohrofen hindurchbewegt. Durch eine Förderkette 3 gelangt die Beschickung dann in den eigentlichen Wälzofen (5), der sie — schwach geneigt — durch seine Umdrehungen dem Austragsende zutransportiert, an welchem sich die Hilfsfeuerung (7) befindet. Die Art der Erzaufgabe richtet sich nach der Art und Weise des zu verarbeitenden Materials. Man benutzt Einlaufrohre oder neuerdings Schüttelrinnen, die freitragend in den Ofen hineinragen und erforderlichenfalles durch eingebaute Wasserrohre gekühlt werden können.

Der Ofen selbst (5) ist ein mehr oder weniger langer, geneigt gelagerter Drehrohrofen, wie er in ähnlicher Ausführung in der Zementindustrie allgemein gebräuchlich ist. Er besteht aus einem Eisenmantel mit feuerfester Ausmauerung, der durch eine am Austragsende in den Ofen hineinragende Hilfsfeuerung (Gas, Kohlenstaub, Öl usw.) beheizt wird. Das Material wandert also nach Aufgabe an dem höher gelegenen Ende des Ofens dem Austragsende mit der Hilfsfeuerung mehr oder weniger rasch entgegen.

Auf seinem Wege wird das Gut von seinen flüchtigen Bestandteilen (außer Zink gewöhnlich noch Blei, Schwefel) befreit und verläßt den Ofen bei *6* senkrecht nach unten durch einen gußeisernen Doppelklappenverschluß, in — je nach der Art des Materials — mehr oder weniger gesintertem Zustand. Die notwendige Wärme im Ofen wird hauptsächlich durch Verbrennung der

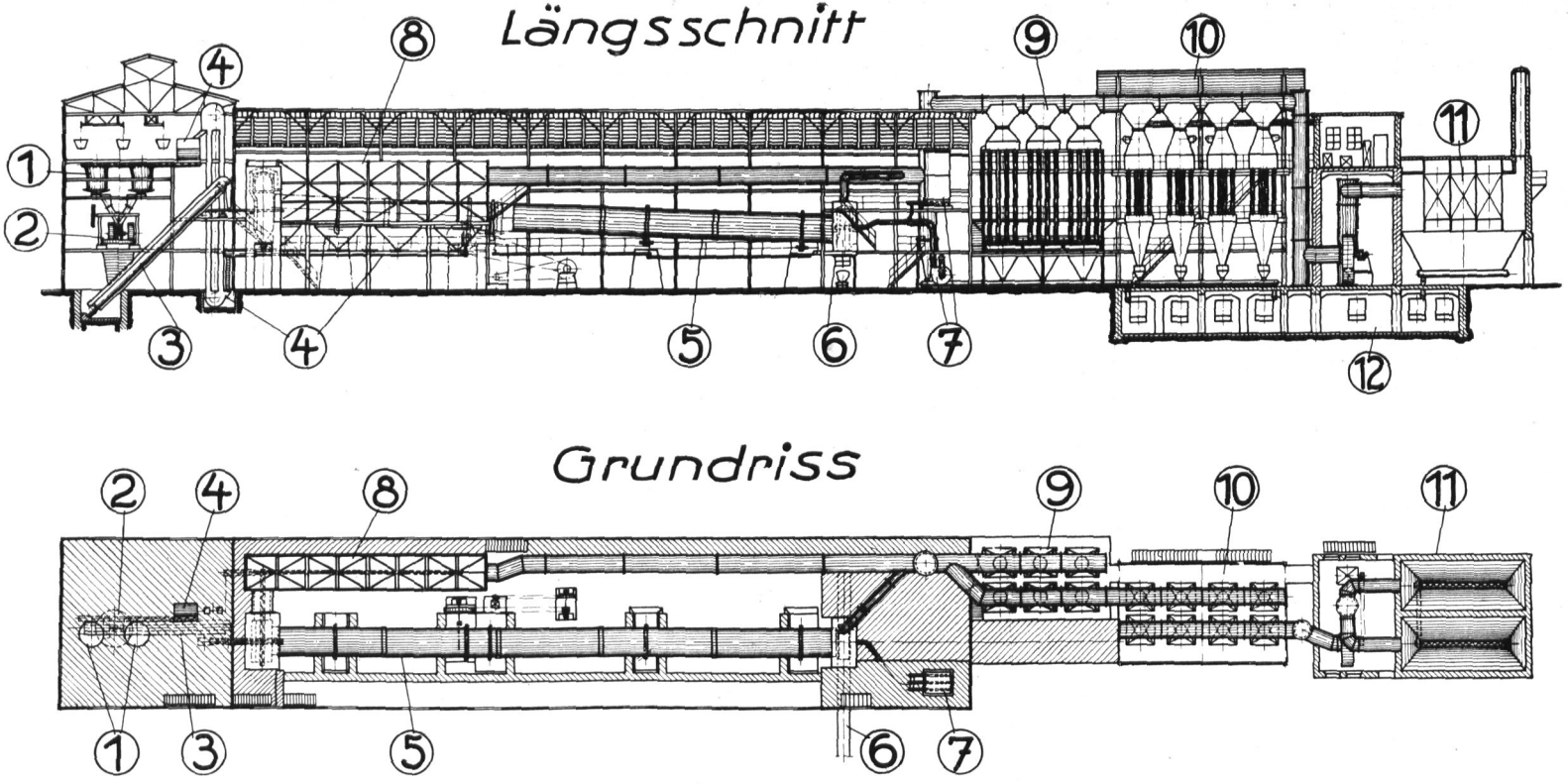


Fig. 140. Übersichtsskizze einer Wälzanlage (Erb.: Friedr. Krupp-Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

1 Mischbunkeranlage; *2* Kollergang; *3* Förderkette zur Beschickung des Trommelofens *5*; *4* Einrichtung (Schnecke, Elevator, Transportwagen) zum Rücktransport von Voroxyd aus der Flugstaubkammer *8* nach *1*; *5* Drehtrommelofen mit Austrag *6* und Kohlenstaubfeuerung *7*; *8* Flugstaubkammer für Voroxyd; *9* Kühler; *10* Röhrenapparat; *11* Plattenapparat nach Cottrell-Möller für die Abgase; *12* Oxydkeller.

der Beschickung beigemengten Kokslösche durch die mittels einer auf dem Bild nicht erkennbaren Drosselklappe einzustellende Reduktionsluft erzeugt, und weiterhin zur Deckung von Wärmeverlusten durch eine (Kohlenstaub-) Hilfsfeuerung geliefert. Der Gang des Ofens wird reguliert durch die Vorrichtung und das Maß der Aufgabe der Beschickung und muß während des Betriebes so gehalten werden, daß sämtliches in Dampfform entwickelte Zinkmetall genügend Sauerstoff vorfindet, um mit Sicherheit in Oxyd übergeführt zu werden.

Die mit Zinkoxyd beladenen Gase passieren zunächst eine Flugstaubkammer *8*, in der sich die gröberen, aus der Beschickung mitgerissenen Teile niederschlagen. Selbstverständlich geht auch hierbei bereits ein Teil des Zinkoxyds mit zu Boden. Der Anfall an derartigem „Voroxyd" ist — wenn nicht besonders staubbildende Erze verarbeitet werden müssen — ziemlich konstant und beträgt etwa 5 bis 10% vom Gewicht des aufgegebenen Erzes. Auch sein Zinkgehalt ist in großen Grenzen unabhängig von dem Zinkgehalt des Ausgangsproduktes und beträgt etwa 25 bis 35% Zn[1]). Es wird also, allgemein gesagt, prozentual um so weniger von dem Zinkinhalt des Ausgangserzes in das Voroxyd übergeführt, je reicher das Erz an Zink ist. Dieses Voroxyd muß, da es für die Weiterverarbeitung noch zu arm ist, wieder aus der Flugstaubkammer *8* durch eine Vorrichtung *4* in den Drehofen zurückgebracht und nach nochmaligem Zusatz von Kohlenstoff entzinkt werden.

Die Endgase verlassen den Ofen mit 400 bis 600°, bei welchen Temperaturen das Zink auch durch CO_2 zu ZnO oxydiert wird. Sie sind nach dem Verlassen der Flugstaubkammer (8) meist noch zu heiß, um einer der üblichen Reinigungsanlagen zugeführt werden zu können. Sie haben daher die Möglichkeit, einen besonderen Kühler (*9*) zu passieren, der aus einer Anzahl senkrechter Rohre besteht und so in die Anlage gebaut ist, daß er ganz oder teilweise aus dem Betrieb ausgeschaltet werden kann; dies ist besonders bei dem gelegentlichen Auftreten von Temperaturspitzen im Betrieb von Nutzen, da die Gase in die erwähnte Niederschlagsapparatur nur mit Temperaturen von zweckmäßig nicht über 150 bis 170° eintreten dürfen.

Die Figur zeigt eine Ausführung einer derartigen Reinigung nach dem Prinzip der elektrostatischen Gasreinigung System Cottrell-Möller (Bauweise Lurgi). Es sind hier die 2 Typen derartiger Apparaturen hintereinander geschaltet, eine Anordnung, welche die besten Ergebnisse im Betrieb gezeigt hat. Zuerst gelangen die Gase in den sog. Röhrenapparat (*10*), in dem die Hauptmenge des Zinkoxydes niedergeschlagen wird, und treten dann zur Feinreinigung in den sog. Plattenapparat *11* ein (vgl. später).

Die Qualität des abgeschiedenen Zinkoxydes steigt im Wert mit der Entfernung vom Ofen, d. h. in dem Maße, in dem die schwereren aus dem Ofen mitgerissenen Verunreinigungen entfernt sind.

Die Verflüchtigung der Metalle Zink und Blei hängt ab von der Zeit, welche für die Reduktion zur Verfügung steht, und von der Höhe der Temperatur.

---

[1]) Diese und alle übrigen Zahlenangaben über das Wälzverfahren sind uns von der Firma Krupp-Grusonwerk in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

Die Verflüchtigungszeit läßt sich in weiten Grenzen dem jeweils zu verarbeitenden Erz anpassen durch die Menge des aufgegebenen Gutes, die Art der Mischung und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens.

Die Höhe der Temperatur, welche bei einem Erz angewandt werden kann, richtet sich ausschließlich nach dessen Schmelzbarkeit. Je niedriger der Schmelzpunkt eines Erzes liegt, desto größer ist die Gefahr, daß sich im Ofen bei zu hoher Temperatur betriebshindernde Ansätze bilden und daß die schmelzenden Massen Teile unreduzierten Erzes umhüllen und so der Reduktionswirkung entziehen. Durch ansteifende Zuschläge können diese Nachteile weitgehend vermieden werden. Somit hängt von der Natur des Erzes auch der Effektivverbrauch an Gesamtbrennstoff (Reduktionskohle bzw. Kokslösche[1]) und Kohlenstaub zur Beheizung) ab. Er schwankt in Grenzen zwischen 25 und 40% vom Gewicht des aufgebrachten Erzes. Der Verbrauch an Heizkohlenstaub allein schwankt zwischen 3 und 5% vom Gewicht der Beschickung und dient nur zur Regelung der Temperatur.

Ein sehr wesentlicher Vorteil des Wälzverfahrens gegenüber den früher beschriebenen Zinkoxydgewinnungsverfahren besteht darin, daß es gestattet, große Quantitäten Erz — weitgehend mechanisiert (Ausschluß der kostspieligen Handarbeit!) — im kontinuierlichen Betrieb durchzusetzen. Es sind Öfen von 40 m Rohrlänge mit 100 bis 120 t und mehr Erzdurchsatz pro Tag in Betrieb. Die unter den derzeitigen Materialverhältnissen größtmögliche Type eines derartigen Ofens wird von der Firma Krupp-Grusonwerk mit einer (theoretischen!) Tagesleistung von 350 bis 400 t Erzdurchsatz angenommen. Der Energieverbrauch bei einer normalen Anlage wird einschließlich elektrischer Gasreinigung je Tonne verarbeiteten Roherzes angegeben mit etwa 30 kWstd. und 2 bis 3 Lohnstunden.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate, wie sie bei der Verarbeitung eines Galmeies im Großbetrieb erzielt wurden. Der Galmei hatte eine Zusammensetzung von:

Zn 17,3%; CaO 11,8%; Pb 6,7%; SiO_2 11,0%; FeO 2,5%; S 8%; Al_2O_3 8,5%; Glühverl. 16,8%; H_2O 15%; MgO 3,4%; BaO 4,4%.

Erzeugt wurde hierbei als Oxyd I ein Mischoxyd mit etwa 58% Zn und 15% Pb. Die Zinkbilanz des Prozeßverlaufes ergab folgendes Bild:

	Gehalt an Zn %	Ausbringen bezogen auf Zinkvorlauf %
Oxyd I	57,8	92,6
Voroxyd (kontinuierlich wieder aufgegeben)	34,4	
Ofenaustrag	1,0 bis 2,5	7,0
Nicht nachweisbar		0,4
Gesamtverlust		7,4

Sofern der Bleigehalt des Produktes seinen Verwendungszweck stört, muß es einem der weiter unten zu besprechenden Entbleiungsverfahren unterworfen werden.

[1]) Kokslösche hat Gehalte von etwa 50 bis 70% C.

Die Niederschlagung des Zinkoxydes aus Gasen.

Bei allen trockenen Verfahren der Gewinnung von Zinkoxyd spielt die Frage seiner restlosen Niederschlagung aus dem Gasstrom für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses eine ausschlaggebende Rolle; daneben ist man außerdem noch, wenigstens in Deutschland, durch gewerbepolizeiliche Vorschriften gezwungen, die Gase vor Austritt ins Freie weitgehend zu reinigen, um die Nachbarschaft vor Belästigung zu bewahren. Die zur Verwendung kommenden Einrichtungen unterscheiden sich meist in nichts von den zur Abscheidung von Flugstäuben aus den Gasen metallurgischer Öfen allgemein angewendeten, und ihre Beschreibung gehört daher — strenggenommen — in ein Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. Doch sei hier wegen ihrer großen Wichtigkeit im vorliegenden Falle näher darauf eingegangen.

Die Entscheidung, welche der möglichen Niederschlagseinrichtungen in Betracht kommt, richtet sich in erster Linie nach dem Verteilungsgrad des erzeugten Oxydes, d. h. nach dessen Korngröße, die ja außerdem (abgesehen von der chemischen Zusammensetzung) für seine Qualität dann von ausschlaggebender Bedeutung ist, wenn es sich um verkaufsfähiges Zinkweiß handelt; d. h. je feiner das Korn, um so wertvoller ist das Produkt.

Der Verteilungsgrad des Zinkoxydes scheint abhängig zu sein hauptsächlich von 2 Faktoren, der Höhe der zur Verflüchtigung des Zinkdampfes verwendeten Temperatur bzw. der Temperatur, bei welcher die Oxydation zu Zinkoxyd vor sich geht, und der Geschwindigkeit, mit welcher die Abkühlung der mit Zinkoxyd beladenen Gase erfolgt. In elektrisch erzeugtem und rasch abgekühltem Zinkoxyd wurden Teilchengrößen von 0,25 $\mu\mu$[1]) bestimmt. Praktisch wird man jedoch nie die ganze Menge des erzeugten Zinkoxydes in einer vollkommen einheitlichen Teilchengröße erhalten, sondern stets ein Gemisch aus den verschiedensten Korngrößen, das daher aus verschieden wertvollen Sorten Zinkoxyd besteht, welche zunächst klassiert werden müssen.

Diese Klassierungsarbeit wendet man naturgemäß jedoch nur bei den edlen Zinkweißsorten an, indem man das erzeugte Zinkoxyd durch Einschaltung verschiedener Vorkammern fraktioniert niederschlägt, d. h. nur die gröberen Bestandteile in den Vorkammern aussondert und die leichtesten Anteile einer nachfolgenden End- oder Feinreinigung zuführt. Bei der außerordentlich feinen Verteilung und dem geringen Gewicht des erzeugten Produktes läßt sich leicht einsehen, daß in diesen Vorkammern nur ein geringer Teil davon zur Abscheidung kommt. Wird Rohoxyd hergestellt, so bietet diese Fraktionierung keinen Vorteil; desungeachtet fallen aber auch hierbei, und zwar bedingt durch die Notwendigkeit, die heißen Gase zum Zweck der Feinreinigung abzukühlen, stets gewisse Mengen Voroxyde, welche je nach der Art des angewendeten Verblaseverfahrens verschieden hochprozentig sein können (25 bis 72% Zn).

[1]) 1 $\mu\mu = 10^{-6}$ mm.

Da die Wirkung der Kammern und anderer evtl. in Betracht kommender Einrichtungen für die Vor- oder Grobreinigung hier als bekannt vorausgesetzt werden kann, so genüge ein näheres Eingehen auf

die Methoden der Feinreinigung.

Es stehen dafür 3 verschiedene Wege zu Gebote:

1. Die naßmechanische Reinigung.
2. Die elektrostatische Reinigung.
3. Die Filtration mittels Tuchfilter.

In der Mehrzahl der Fälle wird man einer der trockenen Methoden den Vorzug geben (dies gilt aus begreiflichen Gründen vor allem in den Fällen, in denen ein verkaufsfähiges Zinkweiß erzeugt wird oder ein Rohoxyd, das auf trockenem Wege weiterverarbeitet werden soll); die hierfür geeigneten Einrichtungen bedingen fast alle eine weitgehende vorhergehende Abkühlung der Gase (Abscheidung von Voroxyd [Wärmeausnutzung]).

1. Die naßmechanische Niederschlagung.

Sie besteht in höchst einfacher Weise darin, daß man die mit Zinkoxyd beladenen evtl. noch heißen Gase nach dem Gegenstromprinzip in mit Koks oder Eisenhorden ausgesetzten Türmen mit Wasser behandelt oder den Zinkoxyd-Gasstrom durch mechanisch angetriebene, nach dem Prinzip der Desintegratoren (Theißenwäscher) arbeitende Apparate leitet. In beiden Systemen wird das Zinkoxyd durch das Wasser vollkommen aus dem Gas ausgewaschen und als mehr oder weniger wässeriger Schlamm gewonnen.

Die so erhaltenen Schlämme werden in Klärteiche geleitet, in denen dann der Zinkschlamm sich ansammelt und periodisch durch Auspumpen gewonnen wird. Dieses Verfahren erfordert verständlicherweise zur Bewegung der recht erheblichen Wassermengen und zum Antrieb der bewegten Apparaturen einen sehr beachtlichen Energieaufwand. Dazu wird das Zinkoxyd in nasser Form als Schlamm mit bis zu 60 und 70% Wasser gewonnen, was weitere Kostenaufwendungen für die Trocknung des Materials erfordert.

Demgegenüber steht als ein verhältnismäßig geringer Vorteil der Umstand, daß derartige Niederschlagungsanlagen in bestimmten Grenzen unabhängig von Temperaturhöhe und Temperaturschwankungen sind. Das aus solchen Anlagen gewonnene Zinkoxyd stellt nach dem Trocknen ein spezifisch schwereres Produkt dar, als das auf trockenem Wege abgeschiedene, ist aber für diejenigen Zwecke, bei denen es auf eine möglichst feine Verteilung des Zinkoxydes ankommt (z. B. für Farbzwecke) nicht zu gebrauchen.

Diese Methode der naßmechanischen Niederschlagung des Zinkoxydes aus Verflüchtigungsverfahren ist denn auch nur in einzelnen Spezialfällen in Anwendung und verschwindet mehr und mehr zugunsten der in den folgenden Abschnitten behandelten trockenen Niederschlagungsmethoden.

2. Die elektrostatische Niederschlagung.

Dieses Verfahren, dessen großtechnische Entwicklung zu Beginn dieses Jahrhunderts eingesetzt und das sich seitdem in außerordentlicher Weise ent-

wickelt und vervollkommnet hat, wird nach Überwindung gewisser anfänglicher Schwierigkeiten heute in steigendem Maße zur Abscheidung des Zinkoxydes als trockenes Produkt angewendet.

Im Laufe der Entwicklung dieses Verfahrens, welches zu ungefähr gleicher Zeit im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts von dem Deutschen Möller und dem Amerikaner Cottrell auf Grund früher bekannter physikalischer Vorgänge in eine für die Praxis geeignete Konstruktionsform gebracht worden war, hat sich eine Unzahl von Spezialverfahren, Apparaturen und elektrischen Einrichtungen her-

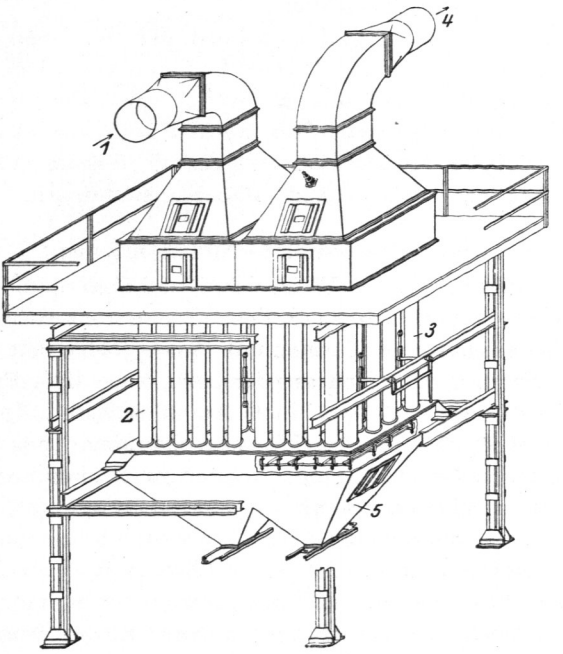


Fig. 141. Schematische Skizze eines EGR.-Röhrenapparates.
(Erb.: Lurgi-Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).
1 Gaseintritt; *2*, *3* Rohrgruppen; *4* Gasaustritt; *5* Staubbunker.

ausgebildet, die in Deutschland im wesentlichen von vier verschiedenen Firmen gebaut und ständig weiter vervollkommnet werden. Es sind dies die Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H. (Elga) Kaiserslautern, die Siemens-Schuckert-Werke, Berlin-Siemensstadt, die Oski-Hannover und die „Lurgi" Apparatebaugesellschaft m. b. H. in Frankfurt a. M., deren Apparate kurz als „EGR"- (= Elektrische Gas-Reinigungs-)Apparate bezeichnet werden.

Das Verfahren der letztgenannten Gesellschaft, welche die Konstruktionen von Cottrell-Möller bearbeitet und weiter ausgebildet hat, ist in großen Zügen für die Konstruktionen aller genannten Firmen charakteristisch. Wir beschränken uns deshalb auf dessen Wiedergabe.

Fig. 141 zeigt in einer schematischen Skizze die Anwendung des als bekannt vorausgesetzten Prinzipes in der Praxis. Die Rohre sind zu einem System von Rohrbündeln zusammengefaßt, die, außen von Luft bespült, in einen oberen

Raum münden, der an die Gaszuleitung angeschlossen ist, und die nach unten durch einen Sammelraum abgeschlossen werden.

Neben diesen Rohrapparaten wird das gleiche Prinzip auch angewendet in einer Ausbildung als sogenannter Plattenapparat. Hier treten an Stelle der Rohre als Niederschlagselektroden ebene oder gewellte Platten bzw. Siebe, denen ein System von feinen Sprühdrähten gegenüber angeordnet ist. Je nach der Art des Gasdurchtrittes unterscheidet man hier Apparate, in denen (Fig. 142) die geerdeten Niederschlagsplatten senkrecht in einem wagerechten Gaskanal derart eingebaut sind, daß das zu reinigende Gas quer zu den Sprühdrähten oder in deren Längsrichtung parallel zu den Platten zwischen diesen hindurchströmen kann. Die andere Bauart dieses „Plattenapparates" (Fig. 143) zeigt einen senkrecht orientierten Gasweg, bei dem also die zu reinigenden Gase die Apparate von

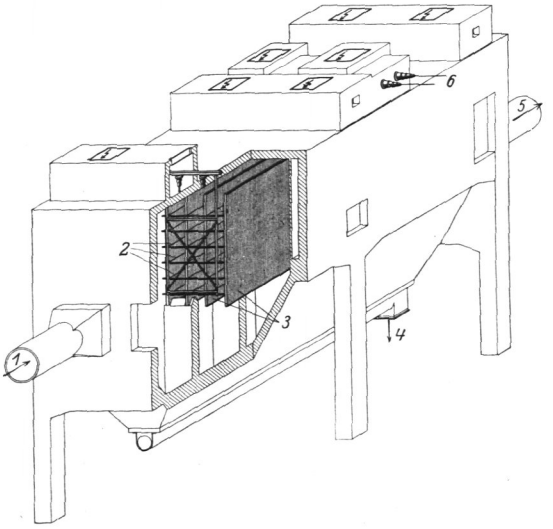


Fig. 142. Schematische Skizze eines EGR.-Plattenapparates mit horizontalem Gasweg (Erb.: Lurgi-Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).
1 Gaseintritt; *2* Sprühdrähte; *3* Niederschlagsplatten; *4* Schnecke zur Entleerung der Staubbunker; *5* Gasaustritt; *6* Hochspannungszuführung der Sprühelektroden.

unten nach oben durchziehen. Die erstgenannte Form des Plattenapparates gleicht also einer mit Hochspannungselektrode ausgesetzten gewöhnlichen Flugstaubkammer, während der letztgenannte Apparat mehr einem in den Dimensionen erweiterten Rohrapparat gleichkommt.

Derartige Niederschlagsverfahren sind mit der steigenden Entwicklung der Zinkverblaseverfahren für diese besonders bedeutsam geworden, nachdem anfängliche Schwierigkeiten, die vor allem auf der Bildung festhaftender und den elektrischen Strom isolierender Überzüge von Zinkzementen beruhten, heute als überwunden gelten dürfen. Insbesondere bei dem oben beschriebenen Wälzverfahren sind die Notwendigkeiten und Modifikationen erkannt und studiert worden, die für die Abscheidung von Zinkoxyd aus Gasen besonders wichtig und bedeutsam sind. Neuerdings verwendet man für die Sprühelektroden automatisch arbeitende Klopfvorrichtungen, während für die Niederschlagselektroden ein periodisches Abklopfen von Hand genügt.

Fig. 144 zeigt die Ansicht einer Anlage, die durchschnittlich 7 t Staub in 24 Std. niederschlägt.

Die Betriebsergebnisse einer an einen Wälzofen angeschlossenen Zinkoxydgewinnungsanlage, wie sie auf der Brzozovicegrube der Hohenlohe A. G. in Polen

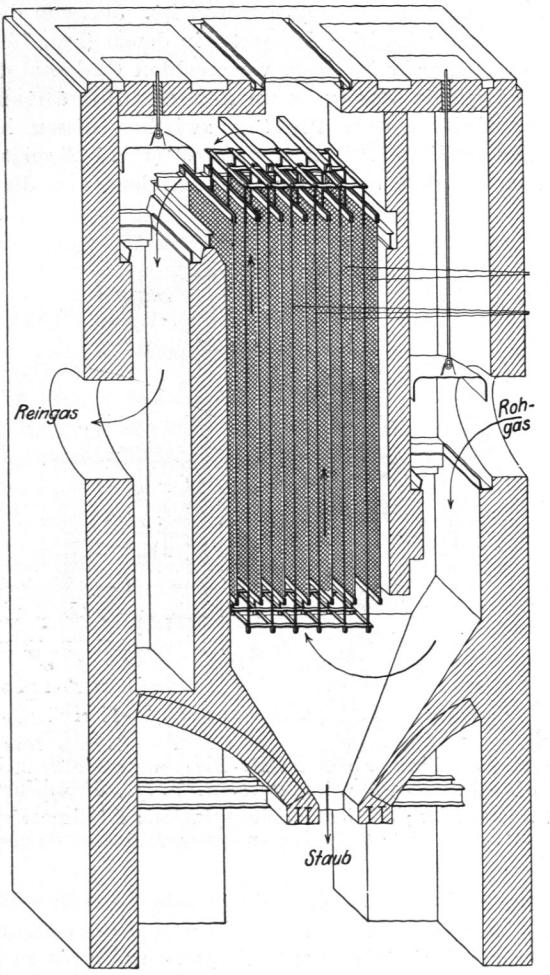


Fig. 143. EGR.-Plattenapparat mit vertikalem Gasweg, schematische Skizze (Erb.: Lurgi Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).
1 Gaseintritt; *2* Niederschlagselektroden; *3* Sprühdrähte; *4* Gasaustritt; *5* Sammelbehälter für Staub.

erhalten wurden, ist nachstehend kurz wiedergegeben; sie ist den besonderen durch die Verhältnisse des Wälzofens gebotenen Erfordernissen — neben der Abscheidung des Zinkoxydes den während des Betriebes schwankenden Temperaturen und Gasmengen — gegenüber den sonst zur Niederschlagung von Metallrauch dienenden einfacheren Apparaturen entsprechend angepaßt und in einen Röhren- bzw. Plattencottrell unterteilt.

Unterhalb der Niederschlagsapparate sind Bunker angebracht, aus denen das Oxyd durch Förderschnecken ohne Unterbrechung des Betriebes entfernt werden kann.

In dieser Anlage können gereinigt werden 800 bis 860 cbm/Min. bei einer Betriebsspannung von etwa 55000 V und einer Abscheidungstemperatur von bis 160° C. Der Temperaturabfall in der gesamten Anlage zeigt bei zufriedenstellender Reinigung folgende Mittelwerte.

Ofenkopf des Wälzofens .	400° C.
Vor dem Kühler.	200° C.
Vor dem Röhrencottrell .	160° C.
Vor dem Plattencottrell .	80° C.
Im Kamin	70° C.

Bei einer Trockenerzaufgabe im Wälzofen von 100 t enthalten die Gase im Mittel etwa 13 g/cbm feste Bestandteile, von denen 99% gewonnen werden,

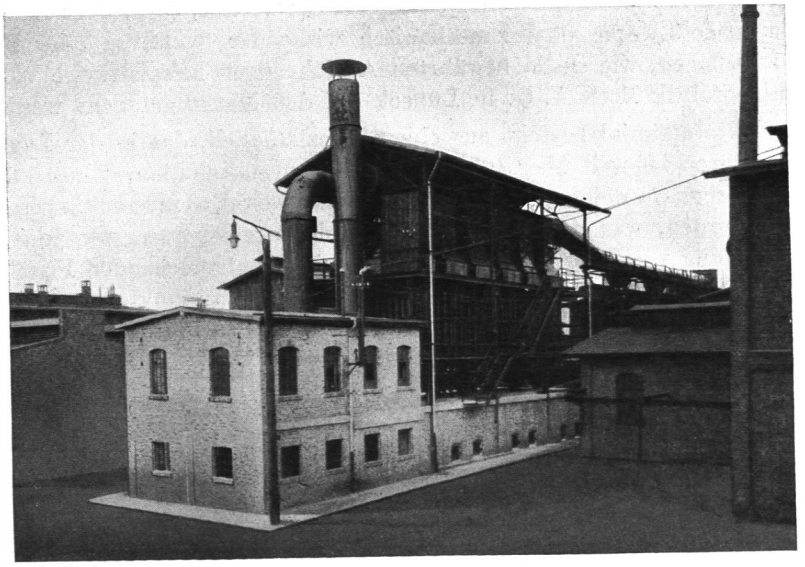


Fig. 144. Ansicht einer EGR.-Röhrenanlage für 7 t Zinkoxyd in 24 Std.

was einem ungefähren Gehalt der Abgase an festen Bestandteilen von 0,05 bis 0,08 g/cbm entspricht bei einer Gaszusammensetzung von: CO 0,4%; CO_2 4,8%; O_2 17%. Kraftverbrauch, bezogen auf den Energiebedarf der Hochspannungs-Erzeugungsanlage: durchschnittlich 7 kW.

Von besonderer betriebstechnischer Bedeutung ist bei allen derartigen elektrischen Gasreinigungsanlagen der Umstand, daß eine Störung des Betriebes durch brennbare Abscheidungen nicht eintreten kann. Derartige entflammbare (pyrophore) Produkte treten aber häufig in metallurgischen Betrieben — insbesondere bei der Niederschlagung von Zinkdämpfen — auf durch Bildung, wenn auch nur noch teilweise oxydierbarer Metallniederschläge oder durch das Mitreißen feinst verteilten Kohlenstoffes aus der Beschickung; beide Erscheinungen bewirken mehr oder weniger rasch ein-

tretende Entzündungen in dem abgeschiedenen Produkt, gegen welche die ausschließlich aus Metall erbauten Cottrellapparate in weiten Grenzen unempfindlich sind.

Die Anlagen arbeiten am günstigsten bei einer möglichst gleichmäßigen, wenig über dem Taupunkt liegenden Temperatur und einer Gasgeschwindigkeit von 1 bis höchstens 2 m/Sek.

3. Die Niederschlagung mittels Tuchfilter.

Sie besteht in ihrer einfachsten Form darin, daß, wie wir beim Zinkweiß (vgl. S. 442) gesehen haben, in die Kammern senkrecht zum Gasstrom mit Tuch bespannte Holzrahmen eingesetzt werden, durch welche das Zinkoxyd in mehr oder weniger vollkommener Weise zurückgehalten wird.

Da hierbei Verluste nicht zu vermeiden sind und die Poren der Filtertücher mit der Zeit sich verstopfen und undurchlässig werden, so bedient man sich für derartige Zwecke besser mechanisch wirkender Sackfilter oder Filterschlauchanlagen, wie sie in bewährten Ausführungen beispielsweise von der Maschinenfabrik Beth A. G. in Lübeck auf den Markt gebracht werden.

Das Filtermaterial besteht aus einem Spezialflanell, das in der Lage ist, Temperaturen bis weit über 100° ohne Schaden auszuhalten. Wenn die mit ZnO beladenen Gase eine zu hohe Temperatur aufweisen, so müssen sie heruntergekühlt werden, was durch Rohrkühler, Abhitzekessel oder, wie meist bei der Reinigung von Konvertergasen, durch einen entsprechenden Frischluftzusatz zu geschehen hat. Ein Unterschreiten des Taupunktes muß jedoch unter allen Umständen vermieden werden und ist dann besonders schädlich, wenn die Gase sauer sind.

Fig. 145 zeigt in schematischer Darstellung die Konstruktion und Betriebsweise eines „Beth"-Spülluftfilters neuester Bauart mit 45 Filterschläuchen für eine Leistung von ca. 130 cbm/Min.

Die Schläuche *a* sind in 3 Abteilungen I bis III eingeteilt, die voneinander durch Wände *c* getrennt und jeweils unterhalb der Schlauchböden mit einem Auffangtrichter *d* in Verbindung stehen. Die Auffangtrichter führen in einen mit einer Förderschnecke *e* versehenen Kanal *f*, durch welchen das abgeschiedene Zinkoxyd bei *g* das Reinigungssystem verläßt und abgesackt wird.

Durch den über dem Filtergehäuse angeordneten Kopfkanal *h* saugt der Exhaustor *k* durch die Rohrverbindung *l* die Gase aus den jeweils mit *h* in Verbindung gebrachten Abteilungen I bis III. Die mit Zinkoxyd beladenen Dämpfe treten durch das Rohr *m* nach Passieren der Rückschlagklappe *q* in die Trichterräume *d* unter die Schlauchböden und von da in die unten offenen Schläuche *a* ein, in denen das Zinkoxyd zurückgehalten wird. Die gereinigten Gase gelangen durch den Kopfkanal *h* und den Exhaustor *k* ins Freie. Oberhalb des Schlauchsystemes befindet sich ein Mechanismus, welcher automatisch durch periodisches Heben und Fallenlassen des die Schläuche tragenden Rahmens das zurückgehaltene Zinkoxyd zum Abfallen bringt. Gleichzeitig wird die Frischluftklappe *p* geöffnet, die nach *h* führende Klappe *n* und Rückschlagklappe *q* geschlossen, so daß Frischluft aus *i* in umgekehrter Richtung durch die Säcke der betreffenden Abteilung gesaugt wird; man erreicht so eine sehr vollkommene Reinigung der Säcke.

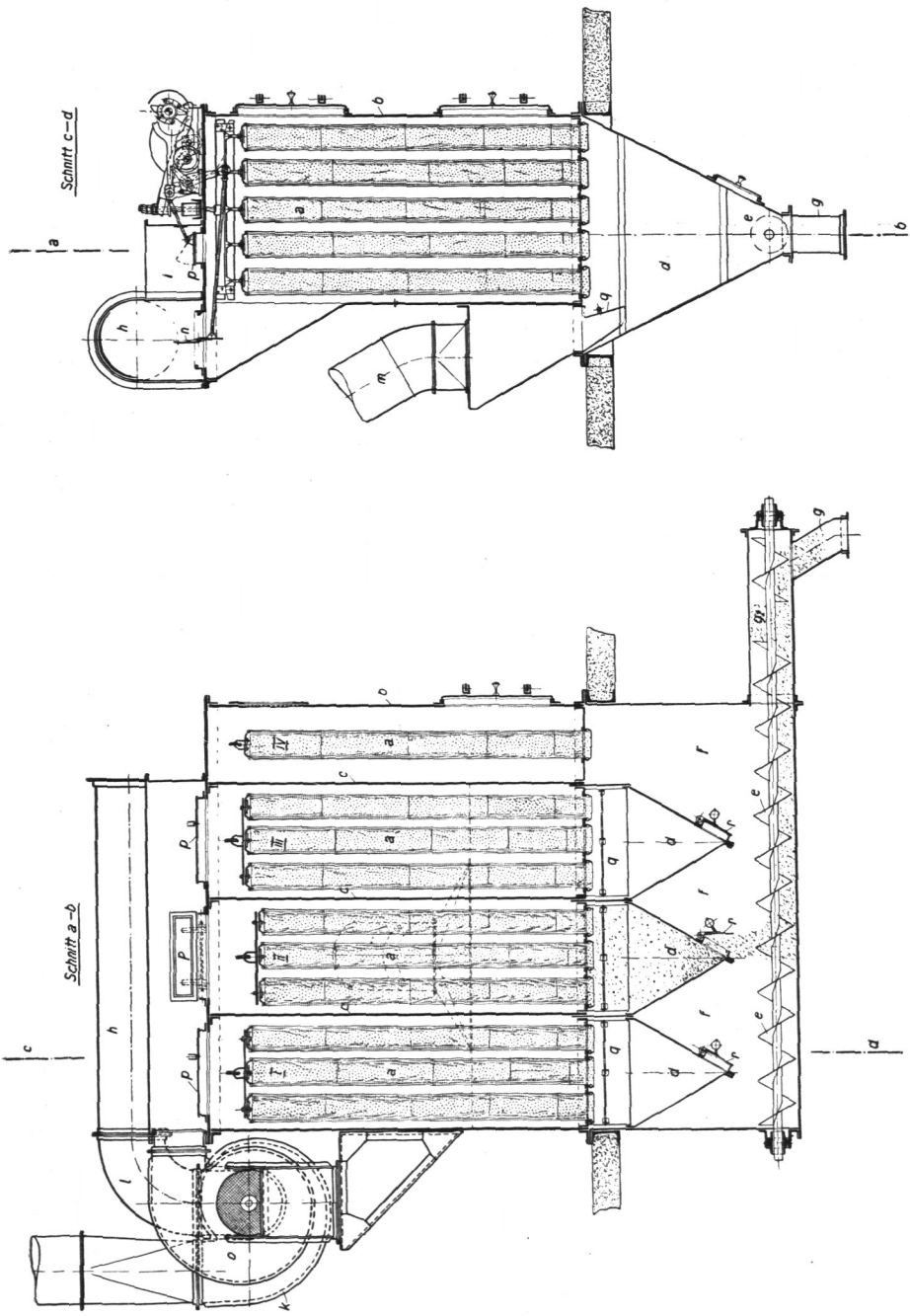


Fig. 145. Sackfilter System „Beth“ (Erb.: Maschinenfabrik Beth A.-G., Lübeck.) Erklärung der Buchstaben im Text.

Die Schlauchabteilung IV dient dazu, den im Raum *f* beim Herabfallen des Zinkoxydes aufgewirbelten Staub gesondert abzureinigen.

Die Skizze zeigt die Abteilung II in der Abreinigungsperiode, die Abteilung I und III in der Sauge- bzw. Arbeitsperiode.

Die Leistung einer derartigen Anlage beträgt bei einem ZnO-Gehalt der Abgase von 10 bis 20 g 130 cbm je Minute, der Kraftverbrauch ca. 12 PS.

Die Reinigung von Rohoxyd.

Wie weiter oben verschiedentlich ausgeführt, stellt das technische Zinkoxyd, wie es namentlich aus den Verblaseprozessen gewonnen wird, meist kein reines Zinkoxyd dar, sondern ist neben anderen prozentual nicht so auffälligen Verunreinigungen fast stets mit mehr oder weniger großen Mengen PbO und CdO vermischt, da die Zinkerze fast alle bestimmte Blei- und Cd-Gehalte aufweisen.

Etwaige Silbergehalte der Erze werden — und das ist eine gewisse Schwäche aller Verflüchtigungsverfahren — zum Teil in das Verblaseprodukt übergeführt, zum Teil verbleiben sie mit den anderen Edelmetallen in den Rückständen und sind dann meist als Verlust anzusehen. Es bedarf deshalb bei Vorhandensein von wirtschaftlich beträchtlichen Mengen von Silber im Erz sehr vorsichtiger und kritischer Auswahl des zweckmäßigsten Verarbeitungsverfahrens, um sich vor empfindlichen Verlusten zu schützen. Ausgenommen sind naturgemäß solche Prozesse, bei denen neben dem Verblaseprodukt ein Edelmetallsammler, wie z. B. Stein, gewonnen wird.

Aber auch diejenigen Mengen Silber, die mit in das Verblaseprodukt übergeführt wurden, können (zusammen mit dem Blei) nur dann praktisch restlos gewonnen werden, wenn das Zinkoxyd auf elektrischem Wege verarbeitet wird. Bei der Zinkelektrolyse fallen Silber und Blei bei der Bereitung des Zinksulfatelektrolyten (s. dort) gemeinsam in einem Schlamm an, der der üblichen Blei- und Silberarbeit (Bd. I, Silber) zur endgültigen Trennung zugeführt werden kann. Bei der elektrothermischen Zinkgewinnung sammelt sich das verflüchtigte Edelmetall in dem bei der Feinzinkherstellung zurückbleibenden Werkblei an (s. dort).

Aber auch in Fällen, in denen ein etwaiger Silbergehalt keine oder nur untergeordnete Bedeutung hat, kann es namentlich dann von Bedeutung sein, das Blei von Zink im Oxyd zu trennen, wenn höhere Bleigehalte das Zinkoxyd für manche Zwecke (z. B. Gewinnung von Zinkmetall in der Muffel) ungeeignet machen. Eine Norm für einen etwa schädlichen Bleigehalt läßt sich hierbei nicht angeben, da dies von der übrigen Zusammensetzung des Erzes bzw. Oxydes, insbesondere aber von lokalen wirtschaftlichen Erwägungen abhängt.

Derartige — meist bleihaltige — Rohoxyde (Mischoxyde) können nun auf trockenem oder nassem Weg von ihrem Bleigehalt befreit werden. Grundlegend bei der Überlegung, ob man das Rohoxyd einem Reinigungsprozeß unterwerfen soll, muß die Berücksichtigung der Tatsache sein, daß durch fast alle derartigen bekannten Prozesse das ursprüngliche äußerst lockere Gefüge des Rohoxydes zerstört und ein spezifisch schwereres Oxyd erzeugt wird. Die Reinigung der Rohoxyde kann also nur da vorgenommen

werden, wo diese Änderung im physikalischen Zustand nicht ins Gewicht fällt oder gar erwünscht ist (z. B. Muffelverfahren).

Ebenso spielt die Frage nach dem Verbleib etwa vorhandener Edelmetalle bei der Auswahl des geeignetsten Reinigungsverfahrens naturgemäß eine ausschlaggebende Rolle.

1. Die Entbleiung des Rohoxydes auf trockenem Weg.

Der trockene Weg ist in jüngster Zeit im Anschluß an das oben beschriebene Wälzverfahren, wie es scheint, mit Erfolg beschritten worden (Krupp-Grusonwerk).

Er besteht darin, daß die Mischoxyde einer nochmaligen thermischen Behandlung in einem kurzen Drehofen unterworfen werden, diesmal jedoch ohne Zusatz von Reduktionskohle; hierbei verflüchtigt sich das Bleioxyd und das Zinkoxyd kommt mit einem etwa 4 mal so hohen Schüttgewicht gegenüber dem des Mischoxydes zum Austrag. Es soll auf diese Weise gelingen, 70 bis 80% des in dem Mischoxyd enthaltenen Bleies in einem Bleioxyd zu gewinnen, in dem nur 3 bis 5% des ursprünglich im Mischoxyd vorhandenen Zinkes sich vorfinden, da eine Reduktion und Verflüchtigung von Zink infolge von im Rohoxyd enthaltenem mitgerissenem Kohlenstoff sich naturgemäß nicht vollständig unterbinden läßt. Wenn diese Trennung auch nicht als quantitativ zu bezeichnen ist, so mag sie doch für manche Zwecke von wirtschaftlichem Vorteil sein. Vor allem bietet diese Nachbehandlung den großen Vorteil, daß das lockere und für die Reduktion in der Muffel deshalb nicht sehr geeignete Oxyd in kompakte Form übergeführt wird; außerdem verliert es einen etwaigen Chlorgehalt, was für die elektrolytische Weiterverarbeitung von großer Wichtigkeit ist.

Von anderen trockenen Verfahren, z. B. Behandlung von Mischoxyd mit Kochsalz bei 800 bis 1000°, wobei $PbCl_2$ verflüchtigt wird und ZnO zurückbleibt, ist nicht bekannt geworden, ob sie über den Rahmen von Vorschlägen hinausgekommen sind.

2. Die Entbleiung des Rohoxydes auf nassem Weg.

Die Trennung des Zinkes vom Blei auf nassem Wege kann durch Laugung mit sauren und alkalischen Agenzien ausgeführt werden.

Die Laugung mit Säuren — insbesondere verdünnter Schwefelsäure — kommt insbesondere da in Betracht, wo das Zinkoxyd der Verarbeitung auf Zinkmetall auf elektrolytischem Wege zugeführt werden soll. Das Blei geht dabei in unlösliches Sulfat über und bildet mit unlöslichem Ag und anderen unlöslichen Bestandteilen einen Schlamm.

Verschiedentlich finden sich in der Literatur (s. dort) sehr einleuchtend erscheinende Verfahren, bei denen Zink und Blei aus solchen Mischoxyden mit neutralen oder alkalischen Mitteln, insbesondere Ammonsalzen, Natriumhydroxyd, Alkalizinkatlösungen, getrennt gewonnen werden können. Eine mehr als lokale Bedeutung haben aber diese, auch z. B. die Behandlung mit wässerigem Ätznatron, nicht erreichen können. Dieses Verfahren beruht auf der leichten Löslichkeit des Alkalizinkates in einer etwa 50proz. Natronlauge. Evtl. mit in Lösung gegangenes

Pb-Zinkat wird durch Zinkstaub als metallisches Blei oder auf elektrolytischem Wege abgeschieden und aus der reinen Zinkatlösung ein Gemisch von Zinkhydroxyd und Zinkoxyd durch Hydrolyse oder Fällung erhalten.

b) Die Gewinnung des Zinkoxydes auf nassem Weg.

1. Ohne vorbereitende Behandlung der Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Zinkoxyd auf nassem Wege kommen Erze und Zwischenprodukte aus dem Hüttenbetrieb in Frage. Es ist einleuchtend, daß bei der verhältnismäßig leichten Gewinnbarkeit des Zinkoxydes durch die weiter oben behandelten Verfahren der reduzierenden Verflüchtigung mit anschließender Oxydation der Zinkmetalldämpfe die nassen Verfahren bei solchen Materialien, welche neben Zink keine oder doch nur unwesentliche Mengen anderer gewinnbarer Metalle aufweisen, eine mehr untergeordnete Bedeutung haben. Keine unwesentliche Rolle spielt hierbei die Tatsache, daß das auf nassem Wege erzeugte Zinkoxyd in der Mehrzahl der Fälle keine Farbqualitäten aufweist und somit in der Hauptsache zur Alimentierung von Zinkhütten Verwendung finden muß, was aus Gründen wirtschaftlicher Natur besonders auch deshalb eine gewisse Reserve nötig macht, weil derartige arme Zinkerze ohne weitere Begleitmetalle meist eine Gangart aufzuweisen pflegen, die für sich allein bereits Lösungsmittel verbraucht und so zu Verlusten führt.

Es sind nun in der Literatur eine Unmenge derartiger Verfahren empfohlen und beschrieben worden, nach denen eine direkte Behandlung solcher armer Zinkerze mit sauren und alkalischen Mitteln ermöglicht werden soll (s. auch S. 434). Da es jedoch bei der Mehrzahl der Fälle bei den Vorschlägen geblieben und eine generelle Einführung solcher Verfahren nicht bekannt geworden ist, so soll hier nur auf die am Ende des Kapitels aufgeführte Literatur verwiesen sein, in welcher sich diese Vorschläge wiedergegeben finden. Im wesentlichen laufen sie alle darauf hinaus, das Zinkoxyd mittels Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure oder schweflige Säure — unter Überführung des Zinkes in lösliches Zinkbisulfit und nachherige Überführung in unlösliches Monosulfit —) oder Alkalien (Ammonsalze) in Lösung zu bringen und aus der gereinigten Lauge durch Fällung als Zinkhydroxyd zu erhalten, aus dem dann durch Kalzination das Zinkoxyd gewonnen werden kann (s. unter 3.).

2. Mit vorbereitender Behandlung der Ausgangsprodukte.

Von der großen Anzahl der hier vorgeschlagenen Verfahren (vgl. Literatur) hat eigentlich nur die chlorierende Röstung eine mehr allgemeine technische Bedeutung gewonnen, und auch diese nur in Verbindung mit den Abbränden zinkhaltiger Pyrite, wie sie für Deutschland z. B. in den sog. Meggener Kiesen der Gewerkschaft Sachtleben — Zusammensetzung von Meggener Kiesabbränden z. B. 40 bis 42% Fe; 7 bis 9% Zn; 12 bis 15% Rückstand; ca. 5% S — vorkommen.

Die Technik der chlorierenden Röstung ist in Bd. I des Lehrbuches ausführlich erörtert worden, so daß sich eine nochmalige Wiedergabe des Verfahrens an dieser Stelle erübrigt, da die Ausführung des Verfahrens sich bei der Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände mit dem dort Gesagten im wesentlichen deckt (s. auch S. 436).

Die Laugen aus der chlorierenden Röstung reiner Zink-Kiesabbrände werden auch vorwiegend nicht auf Zinkoxyd, sondern auf die weit wertvolleren Zinkfarben, chemisch reines Zinksulfid oder das unter dem Namen „Lithopone" bekannte Fällungsgemisch von $ZnS + BaSO_4$ verarbeitet. Hierzu müssen die Zinklaugen einer äußerst sorgfältigen Vorbehandlung zur Entfernung aller den Farbstoff verunreinigenden Bestandteile (färbende Oxyde, Fe, Ni, Co, Cd, Mn usw.) unterworfen werden. Da die Wiedergabe dieses Spezialverfahrens den Rahmen unserer Ausführungen übersteigt, sei lediglich auf die hier bestehende Spezialliteratur verwiesen (Dammer-Peters; s. auch unter 3).

3. Die Fällung des Zinkoxydes (Zinkhydroxydes) aus Laugen.

Die hauptsächlich hier in Betracht kommenden Formen, in denen das Zink in der Technik, mehr oder weniger verunreinigt durch andere Metalle, in Lösungen auftritt, sind das Sulfat, das Chlorid und die ammoniakalische Zinklauge. Abgesehen von der letzteren Form bietet die Fällung des Zinkes aus Laugen stets gewisse Schwierigkeiten infolge seiner Neigung zur Bildung basischer Salze und — bei Anwesenheit von Eisen — wegen der Eigenschaft dieses Metalles, durch die angewandten Fällmittel gleichzeitig mit dem Zink niedergeschlagen zu werden; andere Verunreinigungen lassen sich durch die bekannten Methoden der Laugenreinigung (s. S. 412ff.) verhältnismäßig leicht entfernen.

α) aus Sulfatlaugen.

Das SO_4-Ion kann auf zweierlei Art aus der Lauge entfernt werden. Einerseits durch Umsetzung der Sulfate mit Kochsalz und Tiefkühlung der erhaltenen Mischlauge, wobei die Hauptmenge des Sulfates als Glaubersalz abgeschieden wird. Das in Chlorid übergeführte Zink wird dann durch Zugabe von Kalk ausgefällt, wobei natürlich die Reste von Sulfat-Schwefel als Gips den Zinkniederschlag verunreinigen. Immerhin bietet dieser Weg die recht beachtliche Möglichkeit, daß das SO_4-Ion in die verwertbare Form des Glaubersalzes übergeführt wird, so daß also die zur Herstellung der Sulfatlauge verwendete Schwefelsäure nicht verloren gegeben zu werden braucht.

Vorgeschlagen wurde andererseits gleichzeitige Fällung von Zinkhydroxyd und Gips und Trennung der in verschiedenen Korngrößen anfallenden Produkte. Wird die Fällung mit Kalkmilch in kalter Lauge ausgeführt, so bleibt der gebildete Gips zunächst in kolloidaler Lösung, während das Zn als grobkörniges dekantierbares Produkt anfällt. Man soll auf diese Weise ein Produkt mit 90% $Zn(OH)_2$ erhalten, das durch Erhitzen auf 80° in einer Wasseraufschlämmung in reines ZnO übergeführt wird. Das so erhaltene Produkt soll nach dem (jedenfalls sehr vorsichtigen) Trocknen eine gute Farbe liefern. Die Schwefelsäure wird aber bei dieser Form nicht irgendwie nutzbar gemacht, was gegenüber dem ersteren Verfahrenstyp unter Umständen einen Nachteil bedeuten kann. Einzelheiten sind über diese Verfahren nicht bekannt geworden.

In der Mehrzahl der Fälle, in denen Zn in Form reiner Sulfatlaugen vorliegt, dürfte wohl bei der heutigen Entwicklung des Verfahrens der Zinkelektrolyse bei einigermaßen günstigen elektrischen Stromverhältnissen mehr die Abscheidung des Zinkes als Metall, denn als Oxyd in Erwägung gezogen werden.

β) aus Chloridlaugen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Zinkchloridlaugen, einmal dadurch, daß die Chlorzinkelektrolyse aus den verschiedensten Gründen eine bedeutend geringere technische Entwicklung genommen hat, und zum anderen durch die Tatsache, daß das aus Chlorzinklaugen gefällte Oxyd meist durch basische Salze verunreinigt ist, welche die Weiterverarbeitung der Oxyde, sei es auf Metall (Muffel, Elektrolyse, Elektrothermie), sei es auf Farbe, empfindlich stören. Außerdem finden sich in manchen Chloridlaugen, die aus Erzen hergestellt sind (chlorierende Röstung, Restlaugen von der Kupferzementation), beträchtliche Mengen gelösten Eisens, dessen Entfernung zwecks Erzielung eines einigermaßen eisenfreien Zinkoxydes notwendig ist.

Die Bildung der genannten basischen Zinkchloride läßt sich bei reinen Chlorzinklaugen vermeiden durch entsprechend vorsichtige Zugabe des Fällungsmittels (langsame portionsweise oder ungenügende Zugabe), sowie durch Kalzination des mit Chlor verunreinigten Fällproduktes unter Verflüchtigung des Chlorzinkes, für dessen Wiederauffangung man natürlich Sorge tragen muß. Man erhält so meist ein Zinkoxyd genügender Reinheit, um es z. B. in der Muffel verarbeiten zu können.

Schwieriger gestaltet sich bei eisenhaltigen Zinklaugen die Abscheidung des Eisens, welches meist in Form seines Ferrosalzes (von der Kupferfällung) in der Lauge vorhanden ist. Die Unmenge der zur Lösung dieses Problems der Zink-Eisentrennung (s. Literatur) vorgeschlagenen Verfahren beruht meist darauf, das Ferroeisen vor der Fällung (durch Chlorkalk) oder, wo dies zu teuer, gleichzeitig mit dem zugegebenen Fällungsmittel (unter Einblasen von Luft) in das Ferrisalz überzuführen und das weitgehend hydrolytisch gespaltene Ferrisalz anschließend aus neutraler Lösung als Hydroxyd zusammen mit etwa noch vorhandenen Metallen der Eisengruppe niederzuschlagen. Als Fällungsmittel werden im wesentlichen benutzt Kalk, Magnesia mit und ohne gleichzeitige Einwirkung von CO_2 sowie bereits vorher gefälltes Zinkhydroxyd, welches also in der dem Eisengehalt der Lauge äquivalenten Menge im Kreislauf durch den Prozeß geht. Angestrebt wird ein möglichst zinkfreier Niederschlag und eine eisenfreie Lauge, aus der das Zink dann in der obenerwähnten Art und Weise ausgefällt wird.

γ) aus ammoniakalischen Laugen.

Bei Behandlung mit einem Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure (bzw. Ammonkarbonat) geht ZnO als komplexes Doppelsalz in Lösung, etwa nach der Gleichung von Jacobsen

$$ZnO + 2\,(NH_4)OH + 2\,CO_2 = ZnCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O,$$

aus der es durch Kochen unter Rückgewinnung von NH_3 und CO_2 als basisches Karbonat wieder ausgeschieden werden kann (s. S. 277). Es ist so möglich, auch aus unreinen, besonders Fe enthaltenden oxydischen Erzen und Zwischenprodukten ein verhältnismäßig reines Zinkoxyd zu gewinnen unter Regenerierung des Lösungsmittels.

Bei der praktischen Ausführung wird das oxydische oder oxydierend geröstete, möglichst sulfatfreie Ausgangsmaterial mit CO_2-haltigem Ammoniak

(z. B. auch Gaswasser) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in luftdicht schließender Apparatur behandelt (Näheres s. S. 438).

In der Anlage der Metals Extraction Corp. zu Salida erfolgt Abscheidung von Cu (nur bei über 0,2 % lohnend) und Cd durch met. Zn; die klare, 155 g/l Zn enthaltende Lösung gelangt dann in Heißdampfdestillierapparate, wo weißes körniges $ZnO \cdot ZnCO_3$ ausfällt, während NH_3, CO_2 und Kondenswasser in einem Kondensator aufgefangen werden. Das basische Karbonat geht mit noch etwas (bei Verwendung von Gaswasser Ammonsulfat enthaltendem) Wasser in einen Eindicker; der klare Überlauf wird zur Entfernung von noch (als Ammonsulfat) gebundenem NH_3 mit CaO behandelt. Das so gewonnene basische Zinkkarbonat wird abfiltriert und geglüht, wobei körniges ZnO mit 79 % Zn entsteht, das meist mechanisch noch durch etwas Fe verunreinigt ist. Die Endlaugen enthalten im Durchschnitt 0,05 bis 0,3 g/l NH_3, Spuren Zn. Ausbringen an Zn: 85 bis 95 %.

Das Kondensat geht nach Konzentration auf 12,5 % NH_3 in die Laugung zurück. Die Laugerückstände, welche Pb, Edelmetalle, Fe und etwas Cu enthalten, werden in einem Eindicker noch zweimal mit Gaswasser behandelt; die erste so gewonnene Lauge (mit ca. 2 % Zn) geht in die Laugung zurück, die zweite in die Kondensation.

Nach einem anderen Verfahren (von Laury) erfolgt Laugung mit einer 20proz. Ammonsulfatlösung bei 82°. Ausfällung von $ZnCO_3$ nach Abkühlung auf 4° durch Sättigen mit CO_2 unter Druck (1,4 at); oder (nach Waring) durch Behandeln der beim Abkühlen sich ausscheidenden $ZnSO_4$-Kristalle mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung unter Regenerierung des Lösungsmittels (s. oben S. 436).

Die Bewertung des technischen Zinkoxydes.

Das technische Zinkoxyd wird in seinem Wert nach Reinheit und Verwendungszweck willkürlich eingeteilt. Wir unterscheiden im nachstehenden wieder Zinkweiß und Rohoxyd. Spezielle Normen und Vorschriften gibt es lediglich für das als Malerfarbe und in der Pharmazeutik in ausgedehntem Maße verwendete edelste Zinkoxyd, das Zinkweiß, während die sonst erzeugten Zinkoxydsorten (Rohoxyd) nach ihrem Effektivgehalt an Zn, bzw. nach dem Gehalt der hauptsächlichsten, von der Art des Ausgangsproduktes abhängigen Verunreinigungen bewertet werden.

Zinkweiß; die verschiedenen Handelsmarken bezeichnen nicht den effektiven Gehalt an ZnO, der bei den europäischen Sorten stets 99,5 bis 100 % beträgt, sondern Verschiedenheiten in Farbton, Deckkraft und im spezifischen Gewicht, die ausschlaggebend sind für seine Bewertung. Die feinst verteilte, leichteste Marke ist

dann folgen
- Grünsiegel (Schneeweiß),
- Rotsiegel (Zinkweiß I),
- Blausiegel (Zinkweiß II).

Besonders störende Verunreinigungen der technischen Zinkoxyde, insbesondere des Zinkweiß, sind begreiflicherweise alle solche Stoffe, welche gefärbte Oxyde ergeben, z. B. Fe, Cd, Pb. Daneben werden als störende Verunreinigungen angesehen hauptsächlich Arsen, Schwefel, Chlor. Auch organische Verunreinigungen bewirken unter Umständen bei ungenügender Oxydation einen gelblichen Ton.

Zinkweiß wird, unabhängig von seinem Effektivgehalt an Zn, mit Preisen von etwa RM. 700.— pro Tonne bewertet. Die Tonne Zink würde sich also in solchem Zinkweiß auf annähernd RM. 900.— — etwa 170 bis 180% der Metallnotierung (RM. 500.— je Tonne angenommen) — stellen, ein ohne weiteres einleuchtender Beweis für die unverhältnismäßig hohe Wertsteigerung des Produktes durch seine Verbesserung in Richtung der Farbqualität.

Rohoxyde; sofern sie der Zinkelektrolyse zugeführt werden sollen, tritt zu der notwendigen praktischen Chlorfreiheit noch die Forderung, daß SiO_2, welches gelegentlich bei den Verblaseprozessen als äußerst fein verteilte Verunreinigung mitgerissen wird, praktisch nicht vorhanden ist.

Diejenige Verunreinigung, welche sich in mehr oder weniger hohem und vom jeweiligen Ausgangsmaterial abhängigem Maße fast in jedem Rohoxyd vorfindet, ist das Blei in Form von Bleioxyd oder basischem Bleisulfat, da Blei bei den Verblaseprozessen vollkommen mitreduziert, verflüchtigt und in das Endprodukt übergeführt wird. In dieser Form stört das Blei bis zu Gehalten von 8 bis 10% im Zinkoxyd nicht, da es auf dem Wege der Verarbeitung des Zinkoxydes auf Zinkmetall ganz oder teilweise wiedergewonnen werden kann. Für Zinkoxyde mit höheren Bleigehalten müssen erforderlichenfalles Reinigungsverfahren (s. oben) Anwendung finden.

In neuerer Zeit haben sogar Bestrebungen eingesetzt, die darauf hinauslaufen, Mischoxyde von Zinkoxyd und basischem Bleisulfat als Farbe zu verwenden, die als Ersatz des Bleiweißes dienen soll („Berzeliusweiß"). Ein derartiges Farbprodukt zeigt beispielsweise folgende Zusammensetzung: 50,5% ZnO, 41,5% $PbSO_4$, 7,4% PbO. Es ist rein weiß ohne irgendwelche gelbliche Färbung und von ausgezeichneter Deckkraft, was vermutlich auf die gleichzeitige Anwesenheit von basischem Bleisulfat zurückzuführen sein dürfte.

Im übrigen unterliegen die verschiedenen Sorten der Rohoxyde der handelsüblichen Bewertung der analogen Zinkerze. An dieser Stelle soll lediglich besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß es stets zweckmäßig erscheint, auch bei der Erzeugung von Rohoxyd möglichst hohe Zinkgehalte anzustreben, da bei deren Sinken eine unverhältnismäßig rasche Minderbewertung des Oxydes eintritt. Hierbei erweist sich als erschwerend der Umstand, daß Bleigehalte im Oxyd bis 8% nicht und darüber hinaus nur schlecht bezahlt werden.

Die folgende Tabelle stellt diese Verhältnisse beispielsweise dar für einen Kurs von RM. 500.— je Tonne Zinkmetall.

Prozentgehalt an Zn im Verkaufsprodukt	Bezahlt werden von der Metallnotierung in % z. B.	Die Tonne Zn wird also im Material bewertet mit RM.
40	42	210.—
45	46	230.—
50	50	250.—
55	54	270.—
60	58	290.—
65	62	310.—
70	65	325.—

Je höher also der Zinkgehalt getrieben werden kann bei den verschiedenen Fabrikationsverfahren, desto bessere Rentabilitätsaussichten erschließen sich.