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.

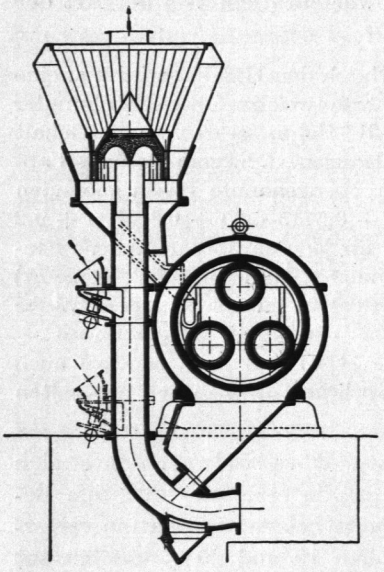


Fig. 92. Rema-Ringmühle (Schema) der Rhein. Maschinenfabrik, Neuß a. Rh., mit Windsichtung; für gröberes Korn wird sie mit einer Siebseparation verbunden.

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.

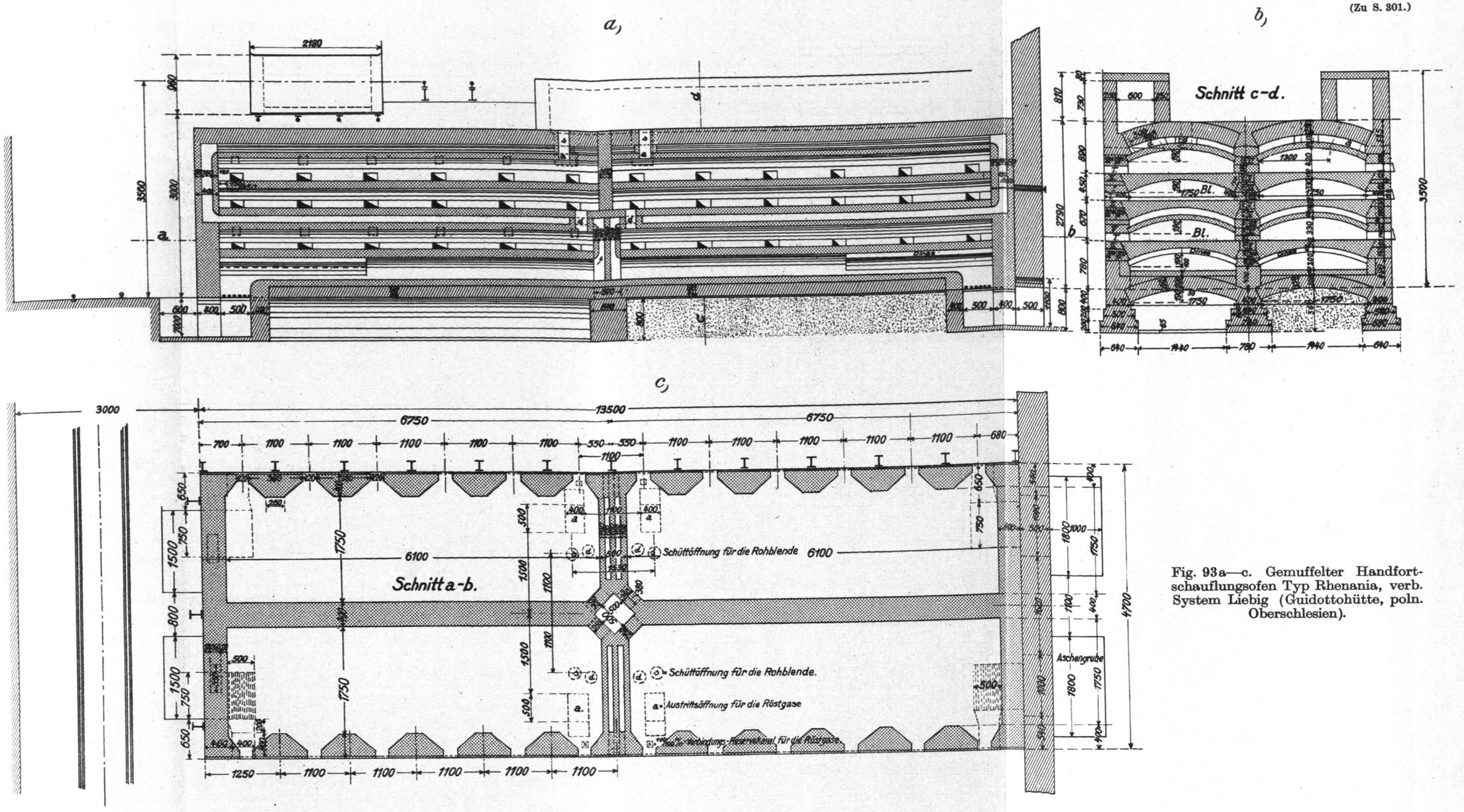


Fig. 93a—c. Gemuffelter Handfortschauflungsofen Typ Rhenania, verb. System Liebig (Guidottohütte, poln. Oberschlesien).

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-

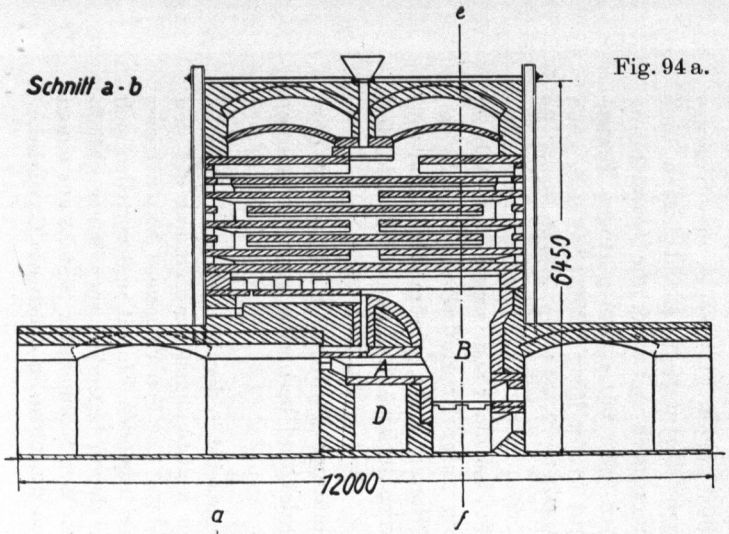


Fig. 94 a.

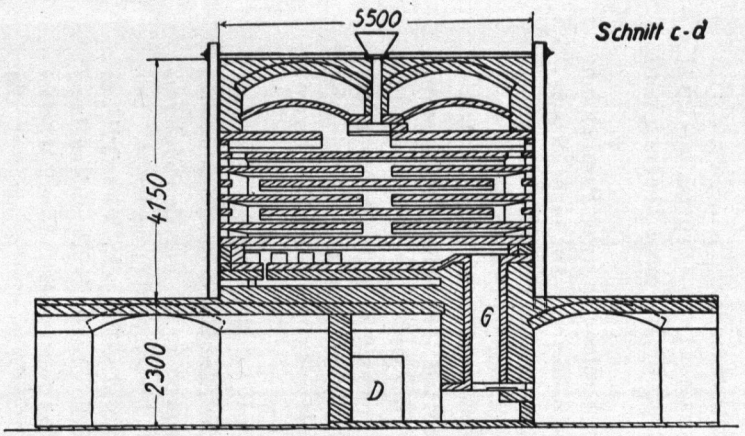


Fig. 94 b.

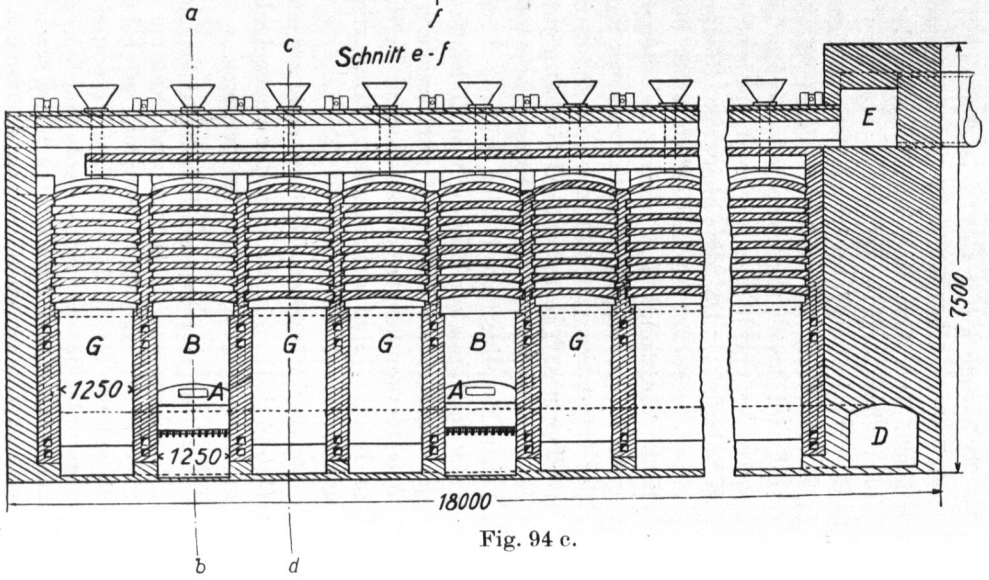


Fig. 94 c.

Fig. 94 a, 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.

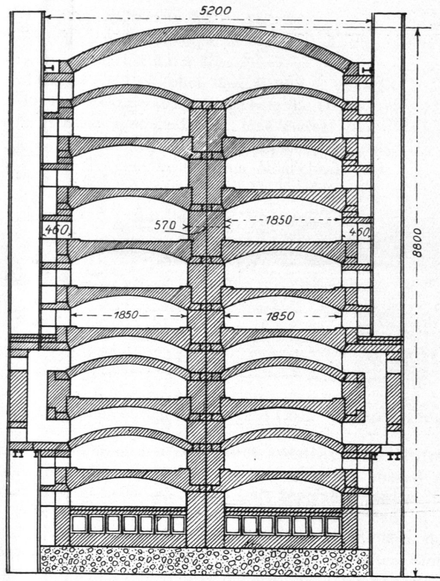


Fig. 96a.

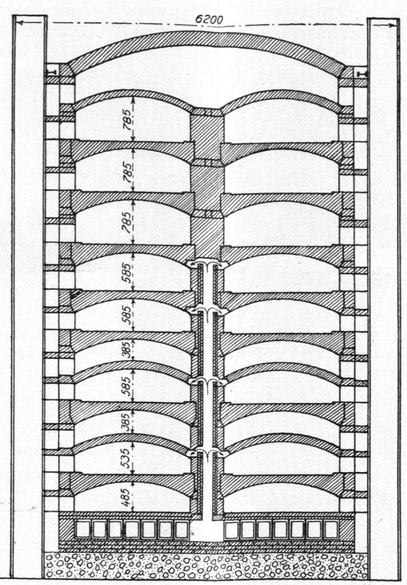


Fig. 96b.

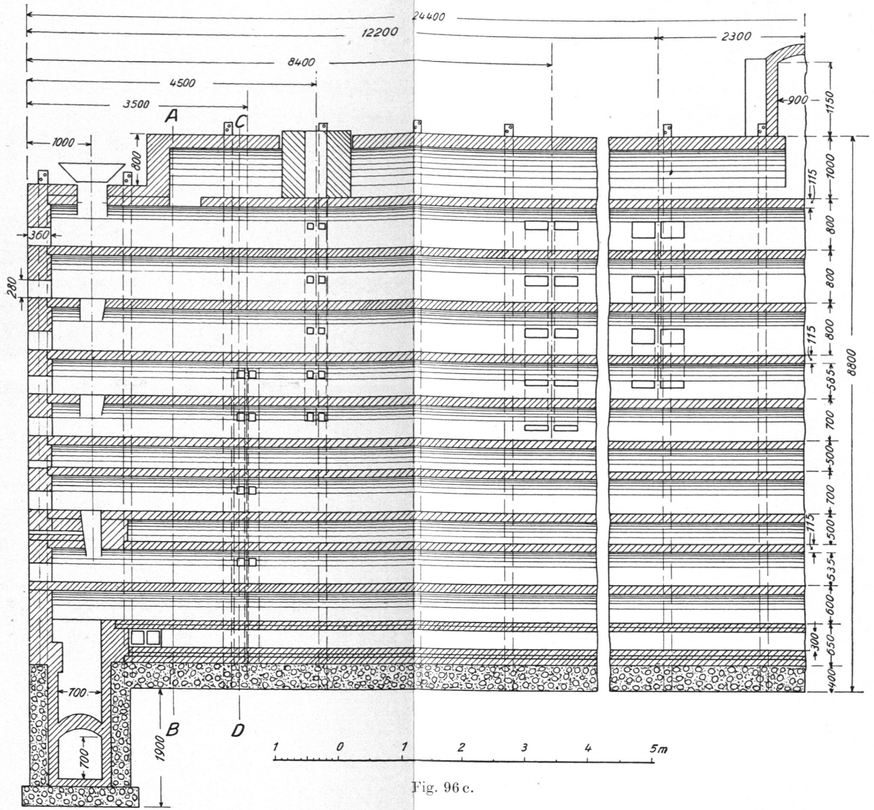


Fig. 96c.

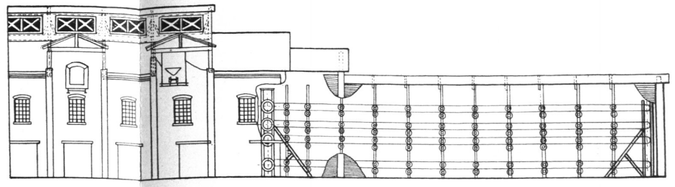


Fig. 96f.

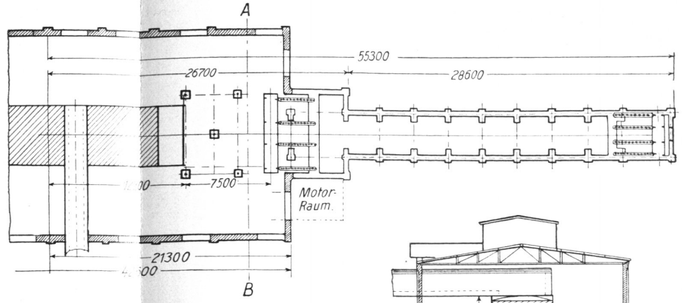


Fig. 96d.

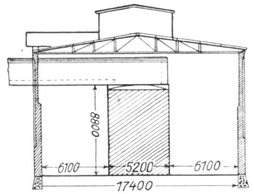


Fig. 96e.

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

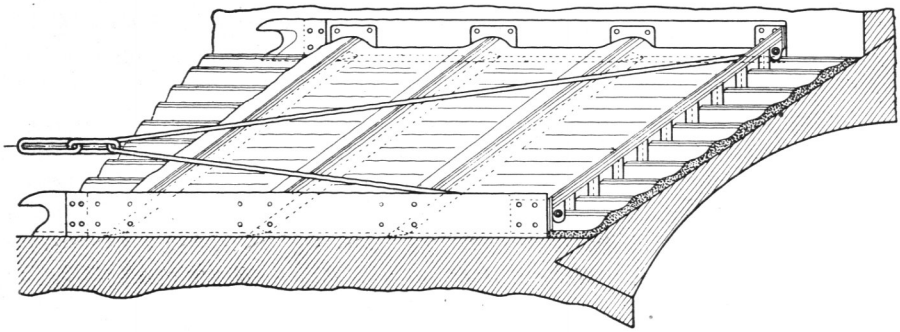


Fig. 95. Krählschlitten zum Hegeler-Ofen. — (Aus Liebig, Zink u. Cadmium.)

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

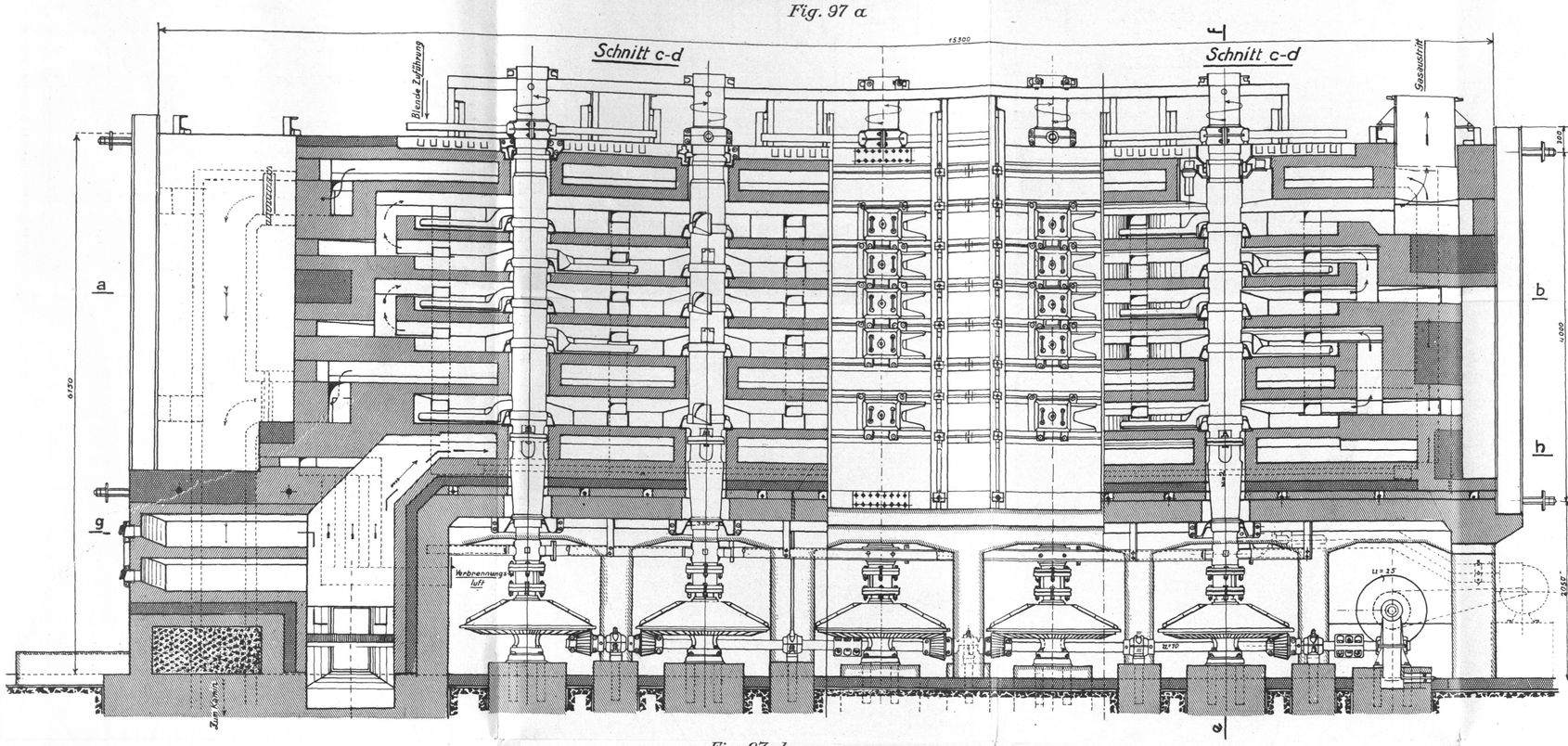


Fig. 97 b

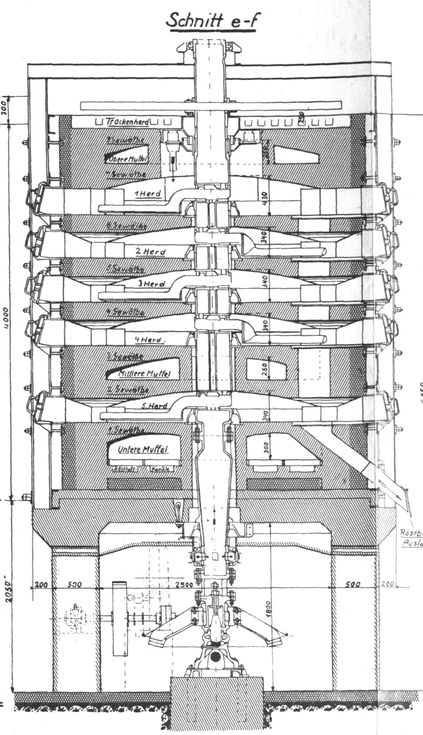


Fig. 97 c

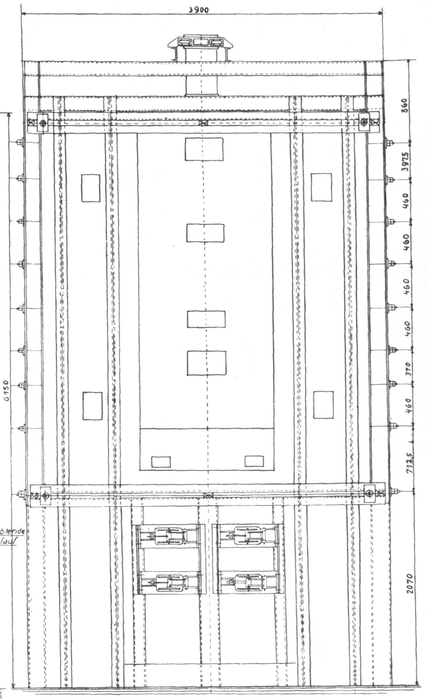


Fig. 97 d

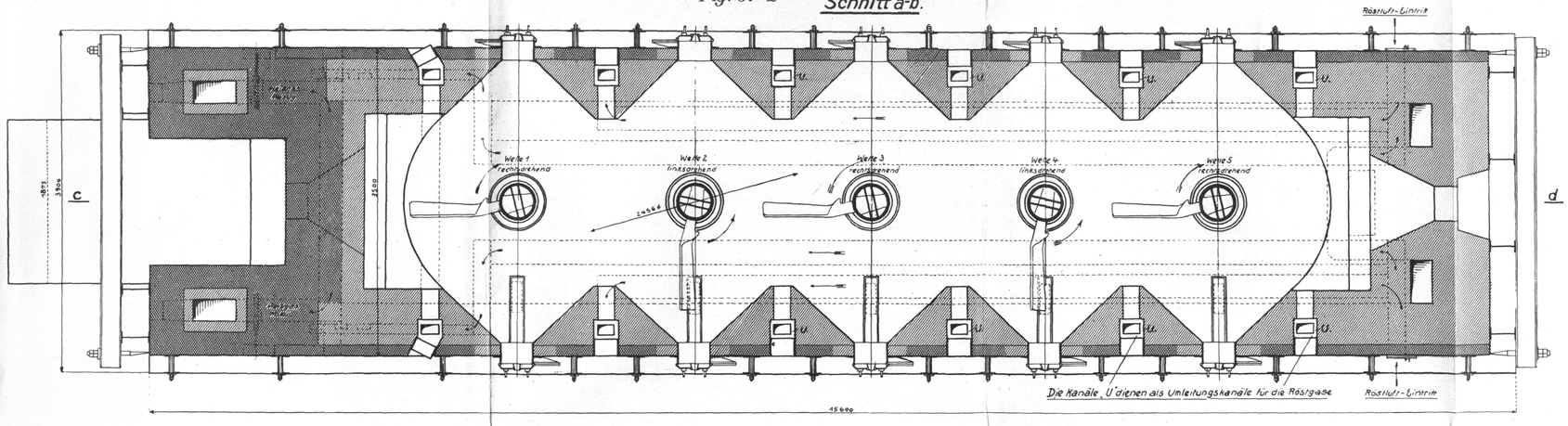


Fig. 97 e

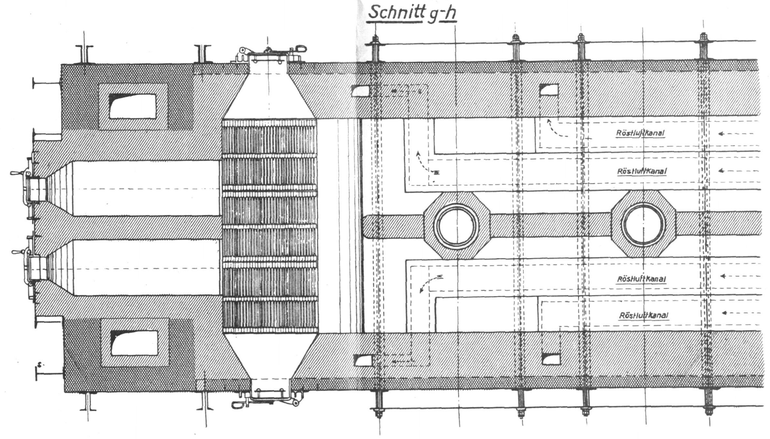


Fig. 97 f

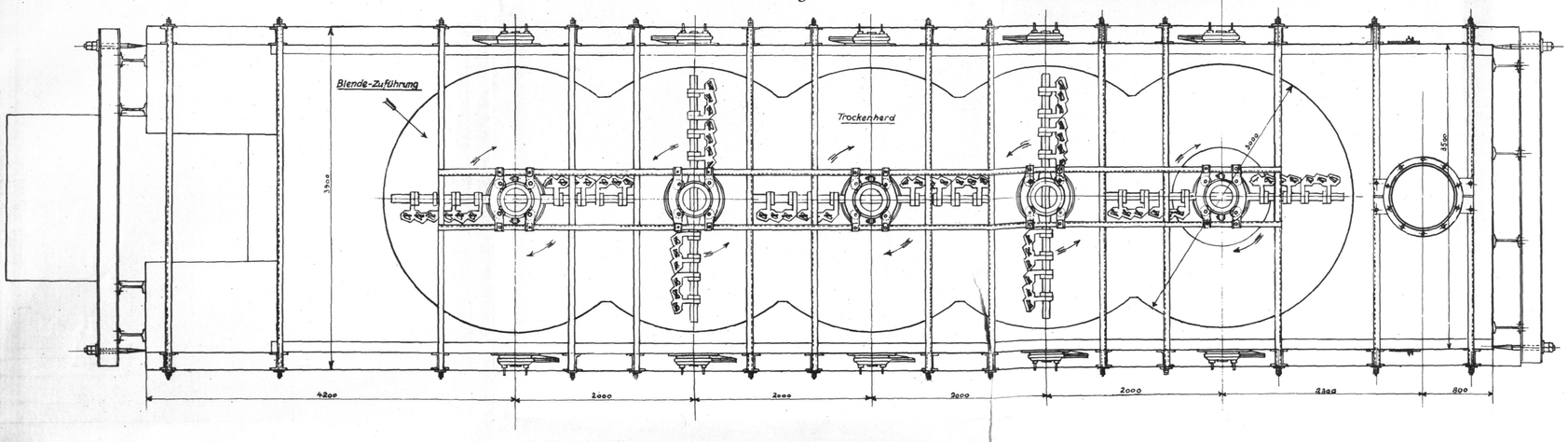


Fig. 97a—f. Merton-Röstofen (Erb. Lurgi, Ges. f. Ch. u. Hüttenw., Frankfurt a. M.).

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.

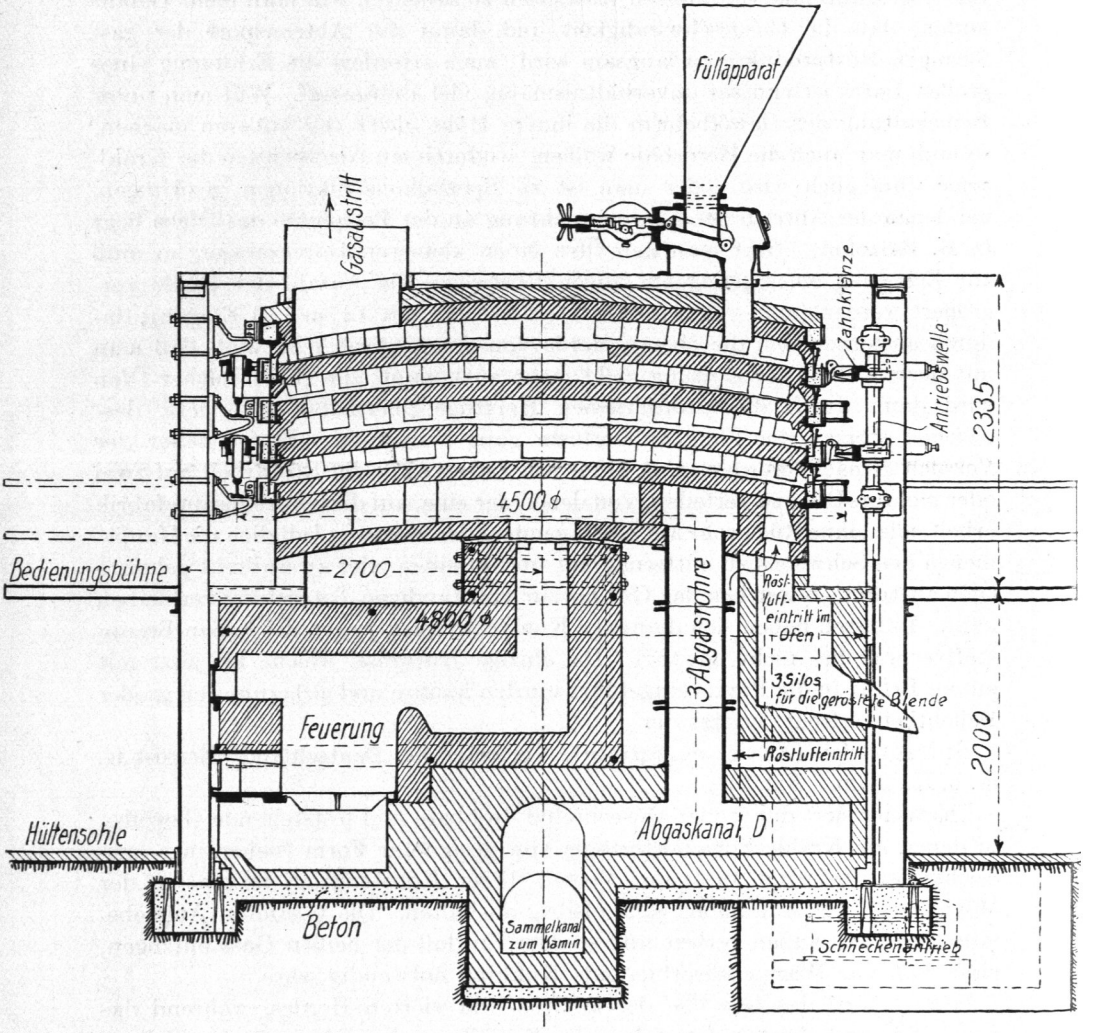


Fig. 98. Spirlet-Ofen (Erb. Erzröstges. m. b. H., Köln a. Rh.). Maße in mm.

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".

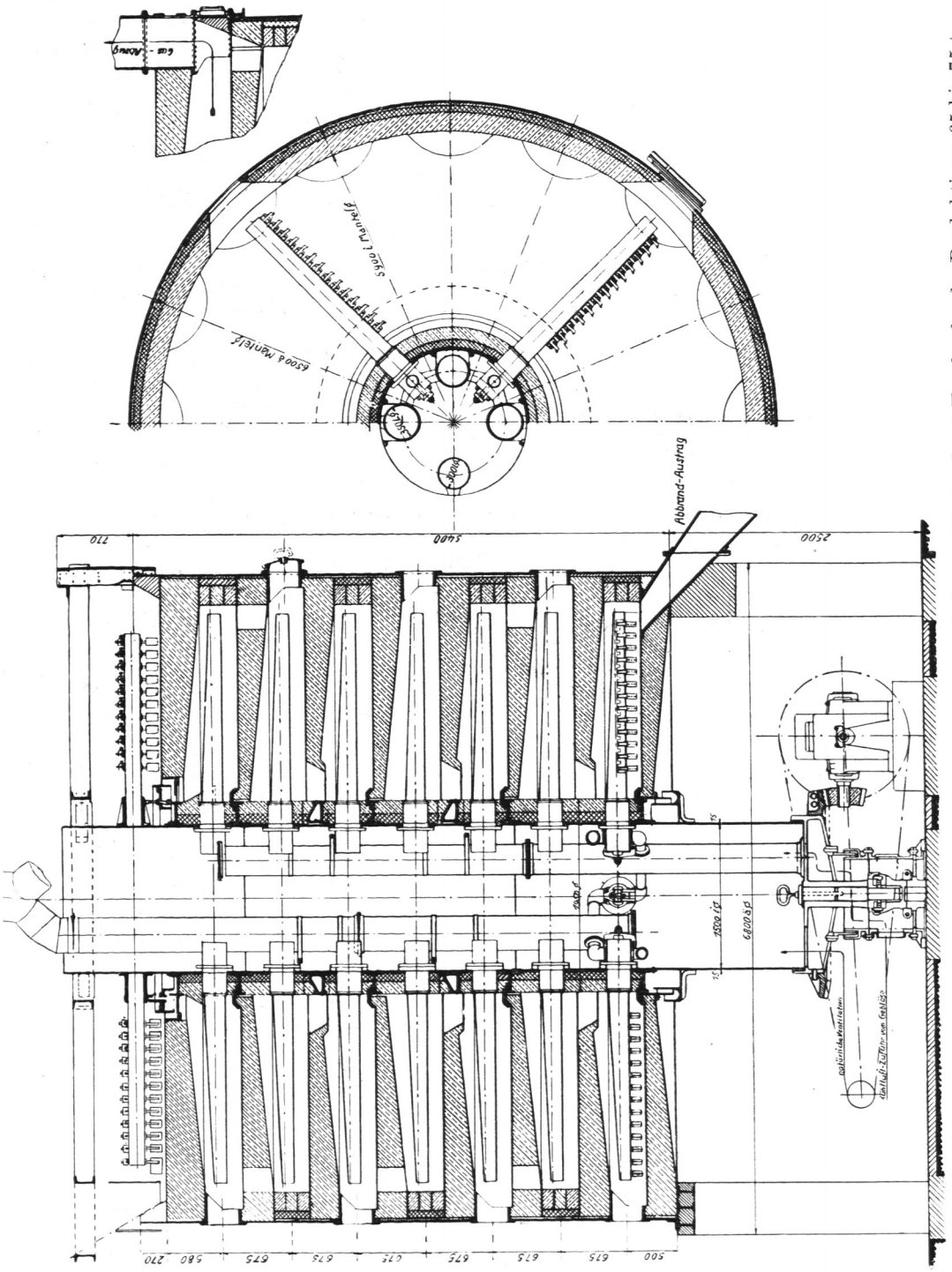


Fig. 99. Vorröstofen der Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk. 7 Röstherde, 1 Trockenherd. Produktion: 65 bis 75 t. Maße in mm.

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

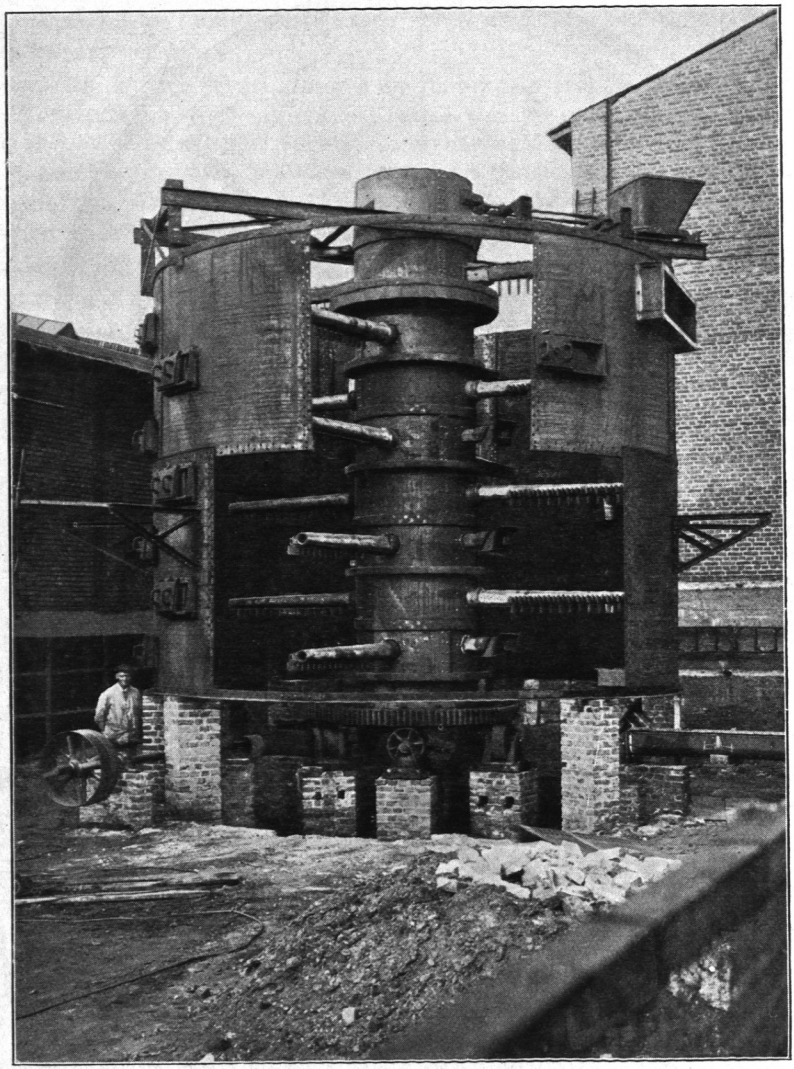


Fig. 100. Humboldt-Vorröstofen wie Fig. 99. Ansicht der Eisenkonstruktion ohne Herde und Innenausmauerung. Abtransport der Röstblende mittels Schnecke (rechts sichtbar).

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

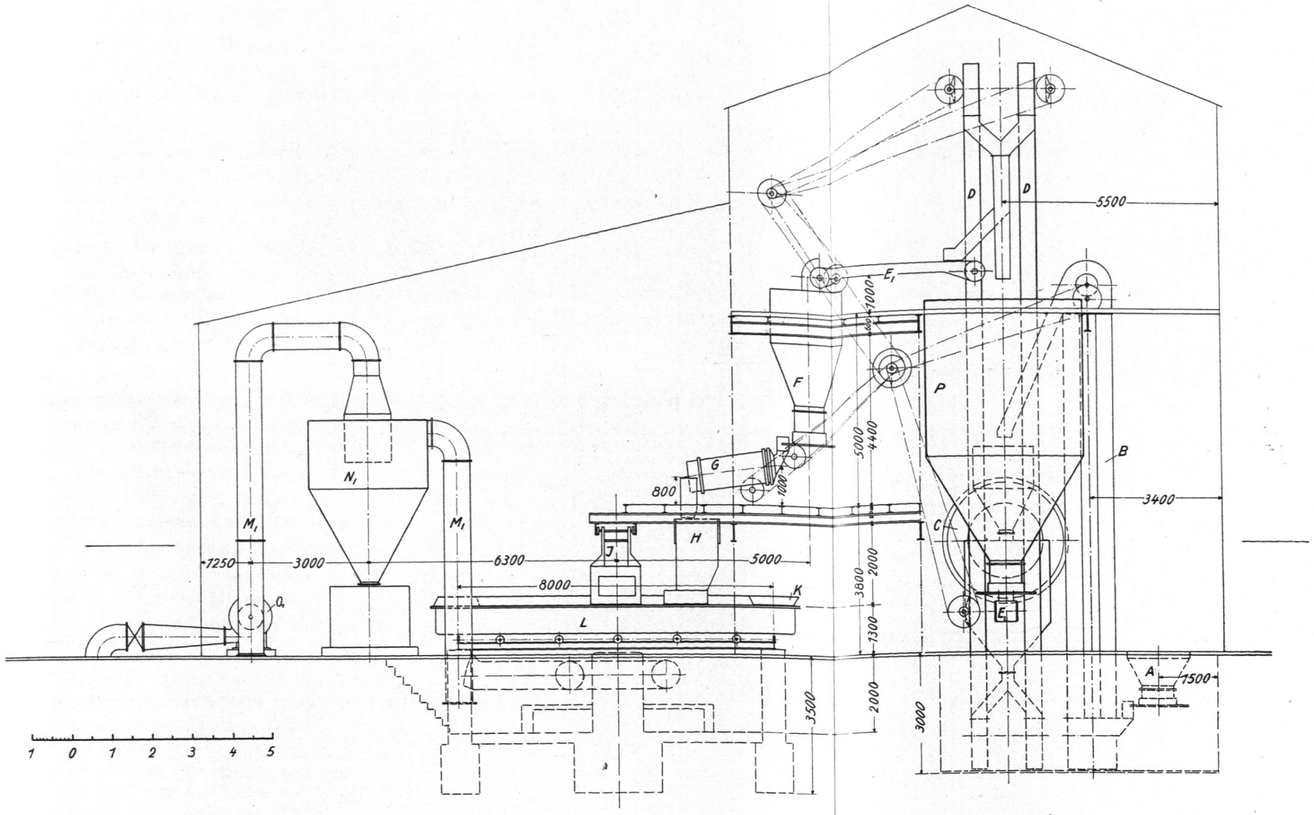


Fig. 102 a.

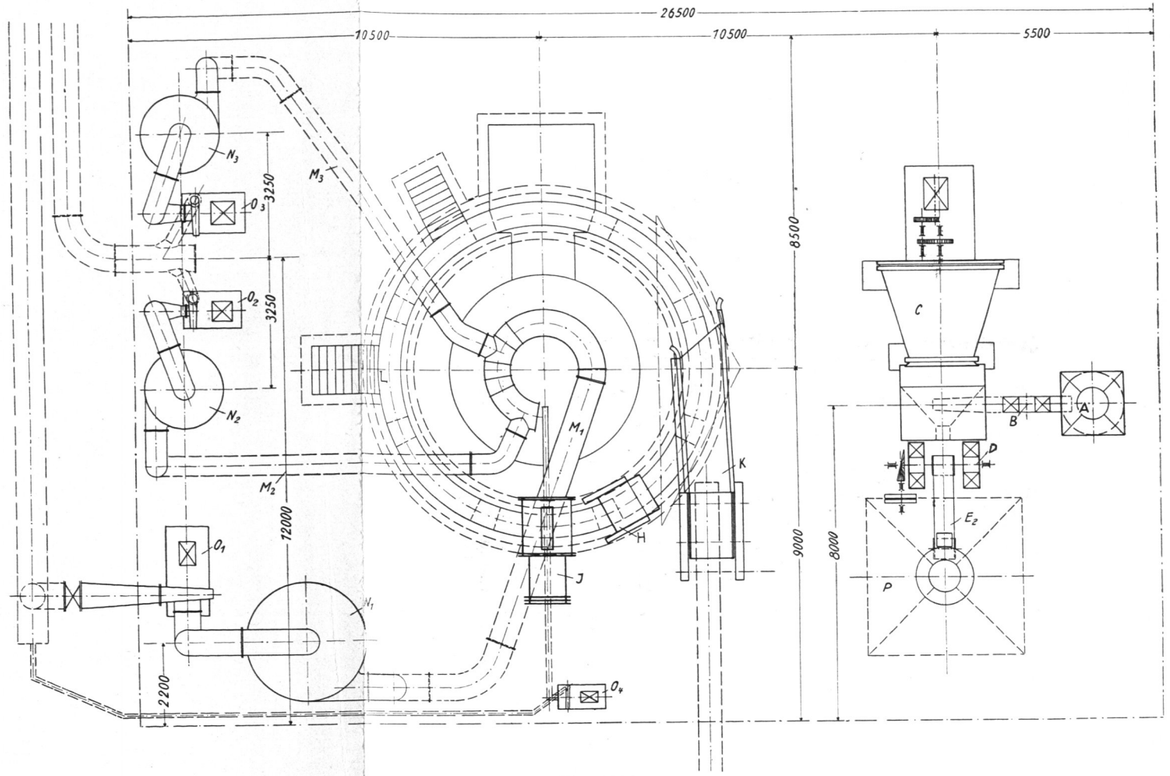


Fig. 102 b.

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.

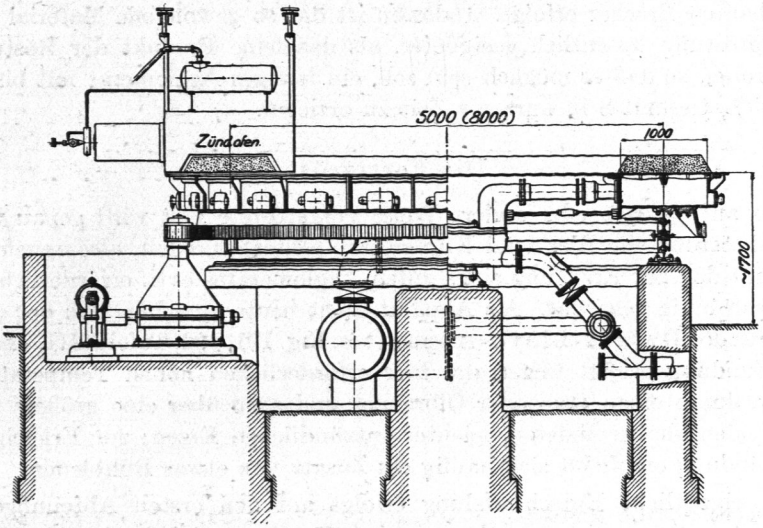
Beispiele: Hütte der National Zinc Co. zu Bartlesville[1]). Ein geradliniger Apparat von 6,70 m Länge, 1,07 m Rostbreite verarbeitet in 24 Std. rd. 120 t eines Gemisches von Roherz, schlechtem Röstgut eines Zellweger-Ofens und Rückfällen der eigenen Arbeit mit im Durchschnitt 7% S und 7% H_2O. Zur Vermeidung 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.



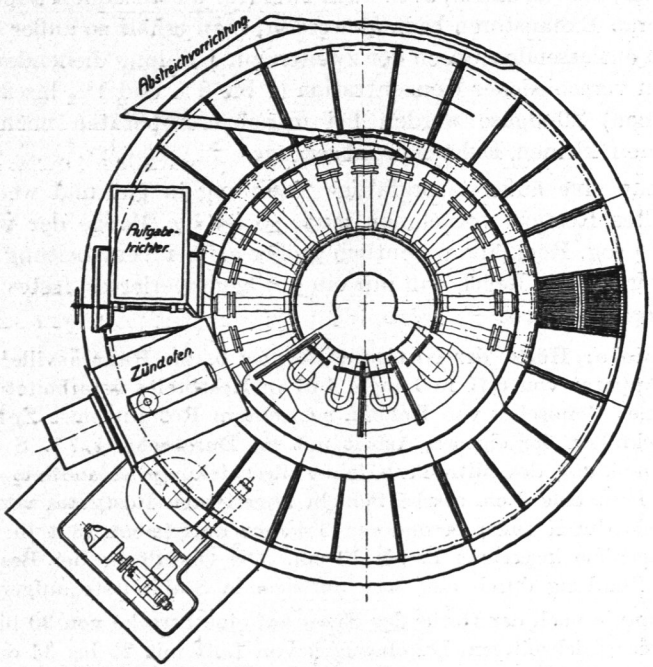


Fig. 101 b.

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.

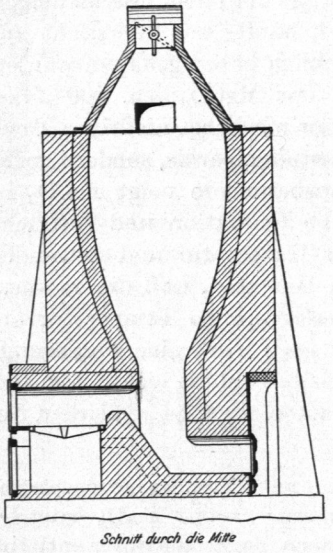


Fig. 104. Schachtofen zum Kalzinieren von stückigem Galmei mit angebauter Feuerung. (Aus Liebig, Zink u. Cadmium.) Maßstab 1 : 100.

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.

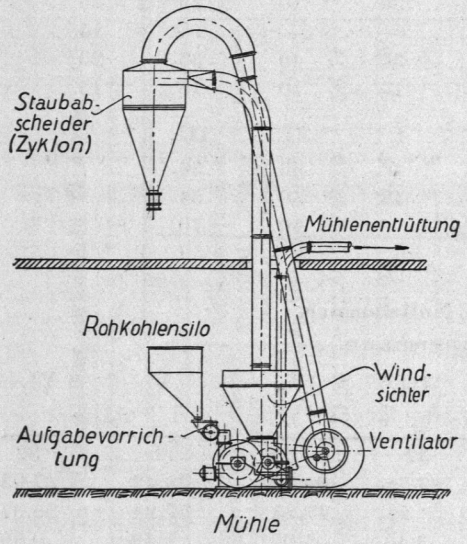


Fig. 105. Walzenmühle mit Windsichtung. (Erb. C. Mehler, Maschinenbauanstalt, Aachen.)

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.

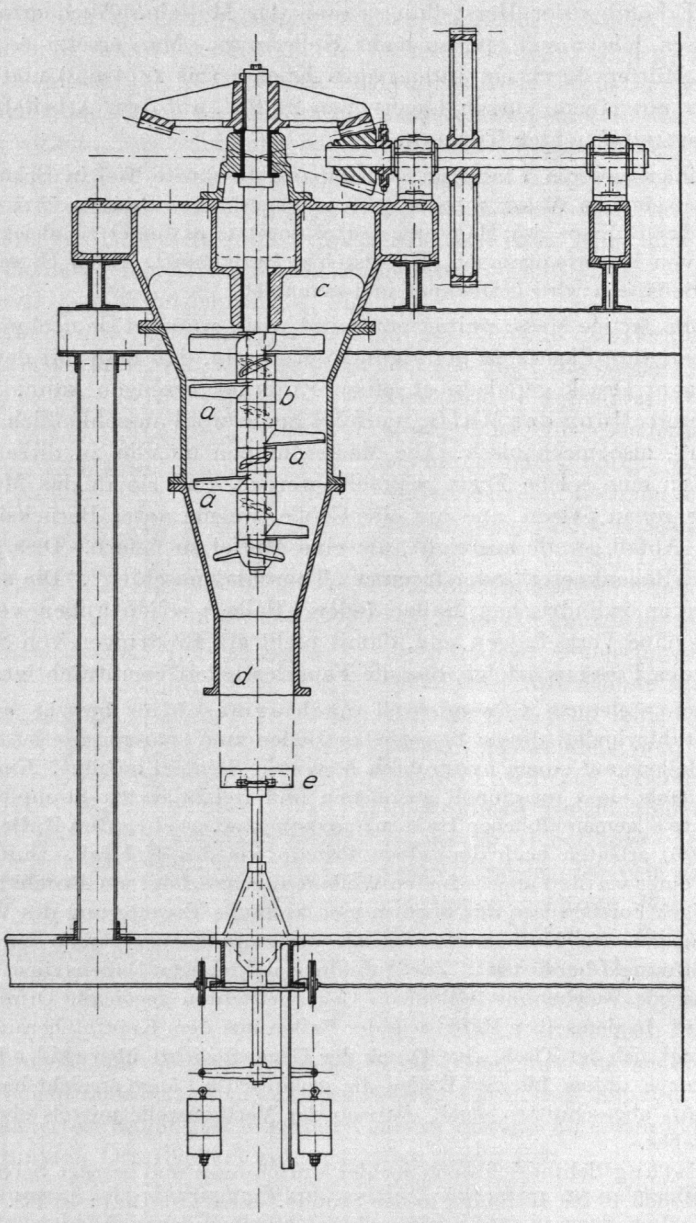


Fig. 106. Ballenpresse der Maschinenbauanstalt C. Mehler, Aachen.

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

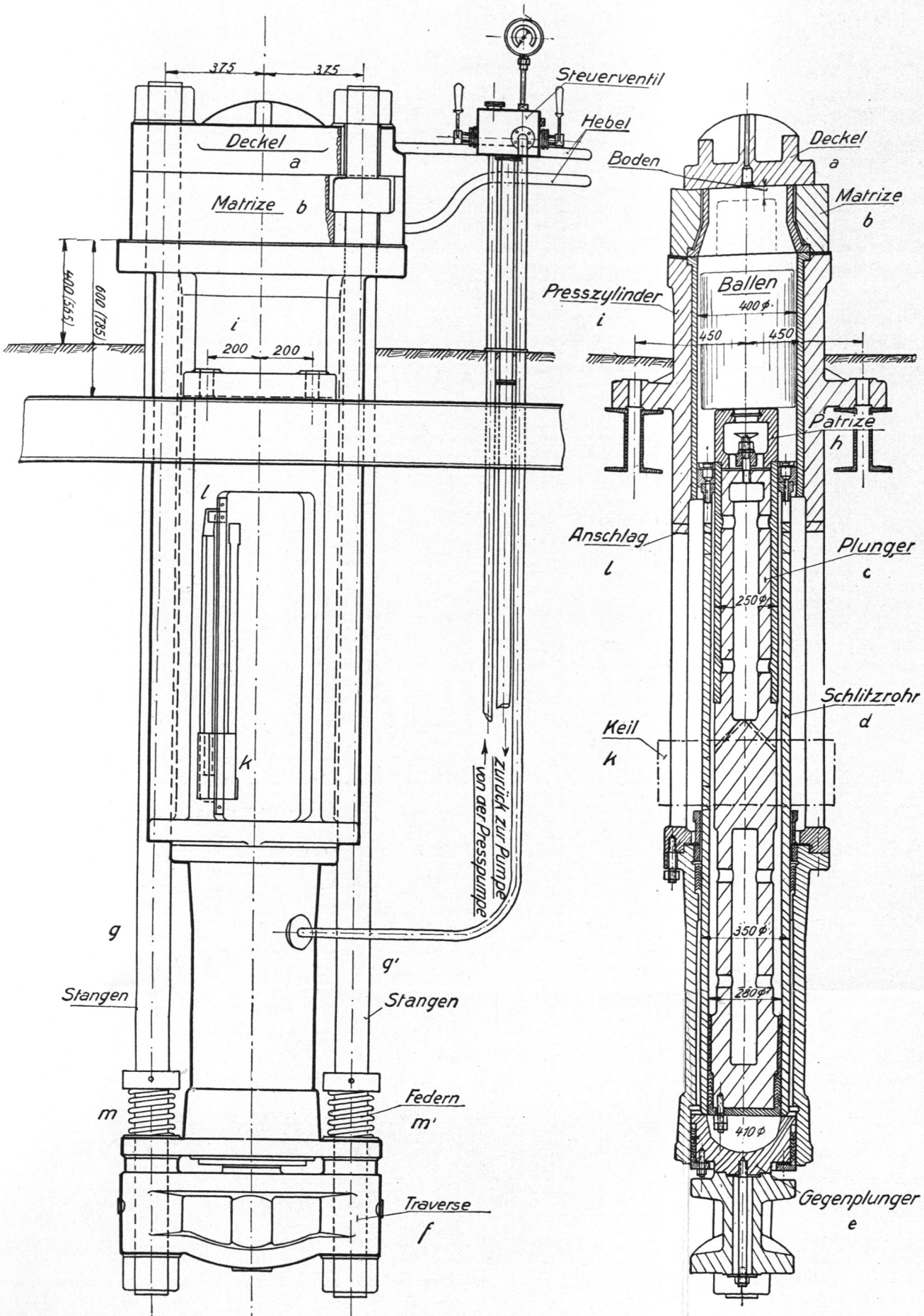


Fig. 107. Muffelpresse der Maschinenbauanstalt C. Mehler, Aachen. — Beschreibung im Text.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

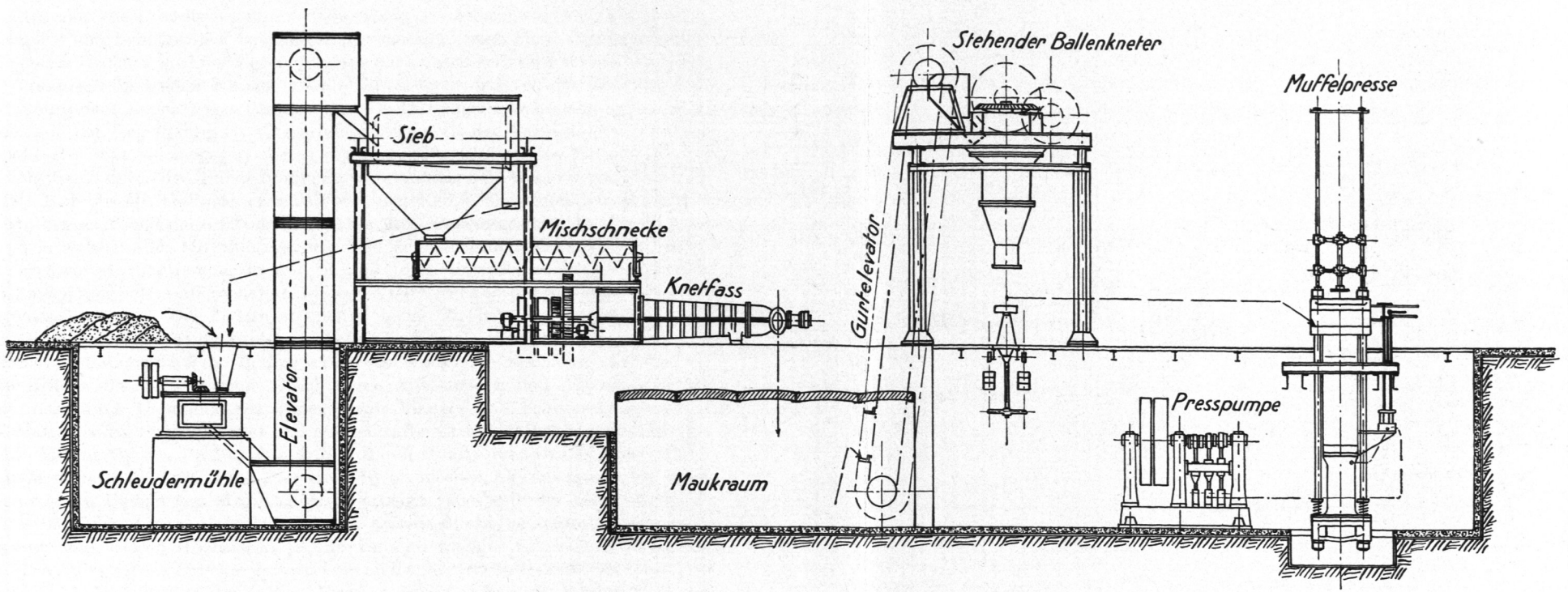


Fig. 108. Übersichtsschema einer Anlage zur Herstellung von Zinkmuffeln auf mechanischem Wege. — Nach Mehler, Aachen. Maßstab 1 : 100.
Der Weg des Gutes ist durch Pfeile gekennzeichnet.

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,

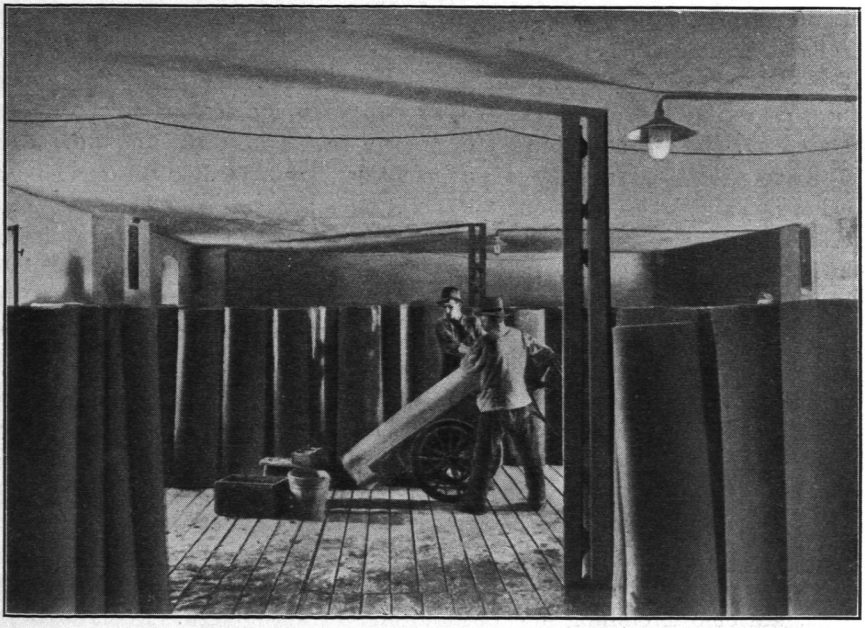


Fig. 110. Blick in eine teilweise besetzte Trockenkammer; eine frische Muffel wird gerade aufgestellt.

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.

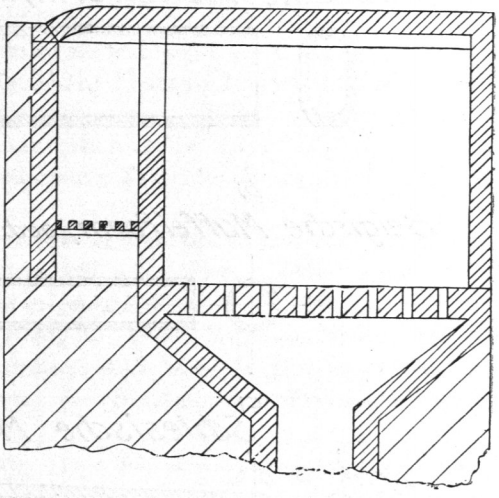


Fig. 111. Temperofen für Muffeln, schematische Skizze. (Aus Holtmann, Der Zinkdestillationsprozeß.)

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

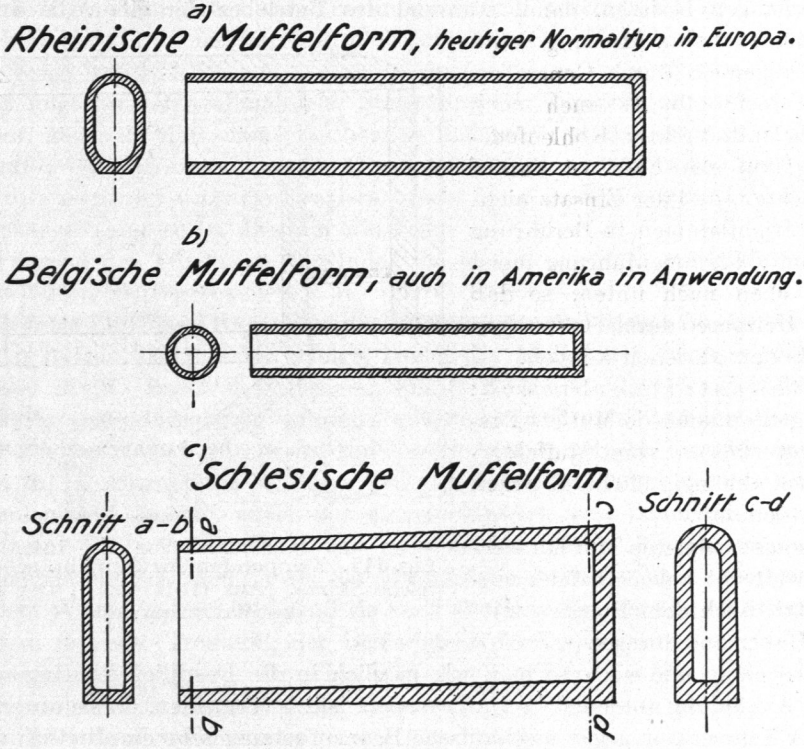


Fig. 112. Schematische Skizze der heutigen Muffelformen.

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

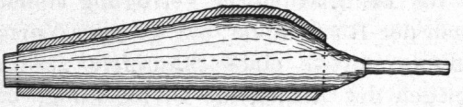


Fig. 113. Unterteiltes Holzmodell für abnehmbare Vorlagen. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.) Maßstab 1 : 15.

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-

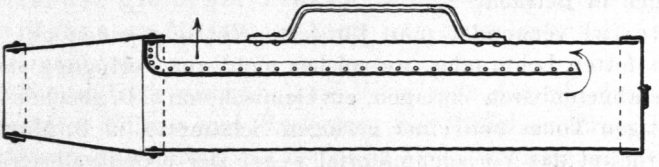


Fig. 114. Allonge der Zinkhütte Birkengang. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

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).

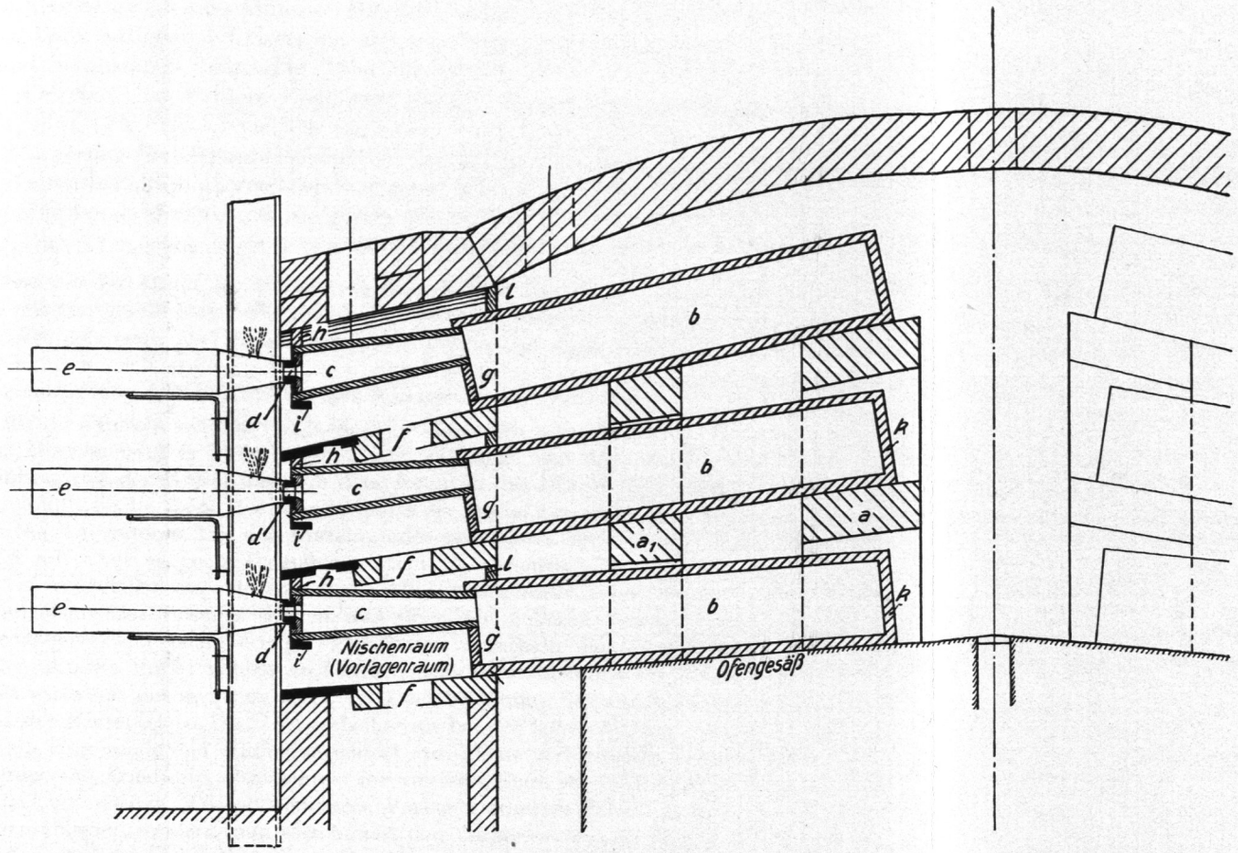
Die Muffeln werden in den beiden Längshälften des Oberofens in 2 bis 4 (und mehr) Reihen übereinander und zu je 2 Stück in einem Fenster nebeneinander untergebracht. Jede Ofenlängsseite besitzt 6 bis 24 solcher Fenster. In Amerika baut man auch heute noch Öfen mit bis zu 8 Reihen, bei denen jedoch das 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.

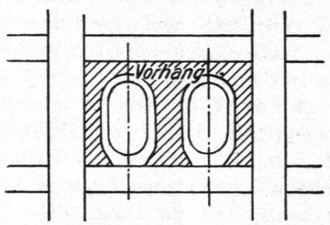
Der Rheinische Ofen wird hauptsächlich in Deutschland und Polen angewendet. Er besitzt im allgemeinen 3 Muffelreihen und zeigt deshalb vielleicht eine etwas geringere Wärmeausnutzung als der belgische mit 4 und mehr Reihen; doch ist er bequemer zu bedienen und die Gefährdung der Muffeln durch herabtropfende 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.

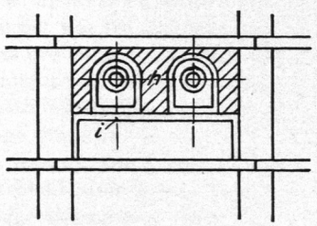
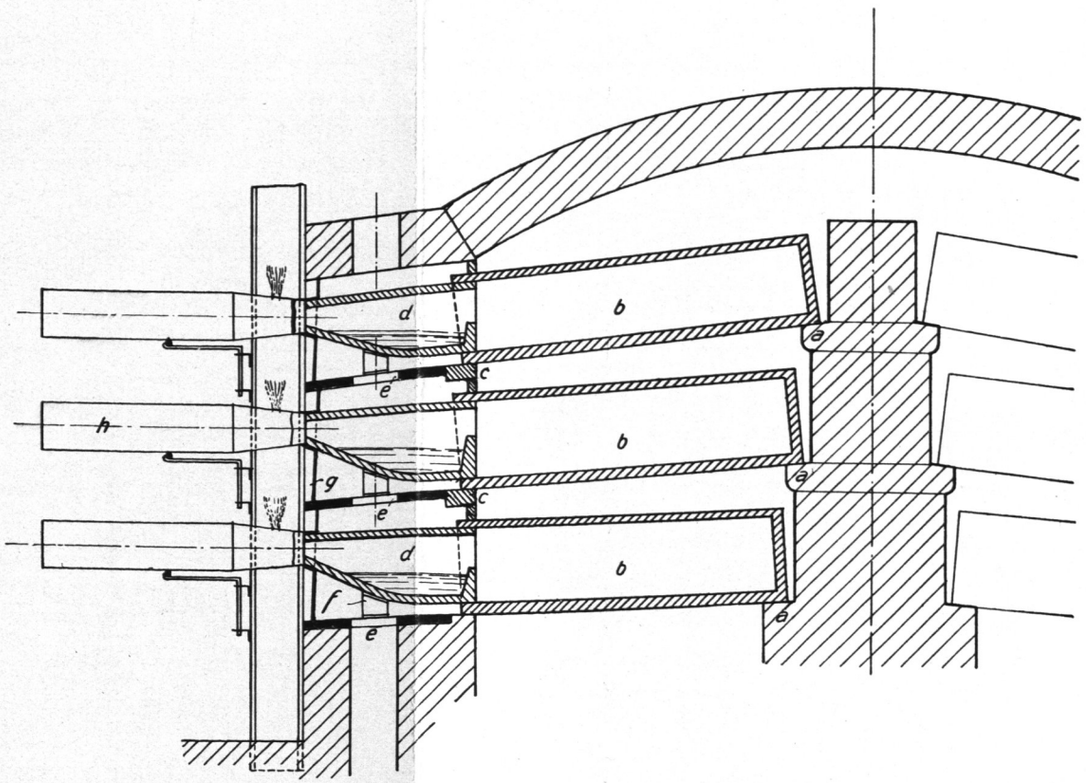


Fig. 115. Lagerung der Muffeln im Rekuperativofen; feste Vorlage, deren Verbindung mit der Muffel und ihre Anordnung im Nischenraum. — Nach Oppermann.
a hintere Bank; a_1 mittlere Bank; *b* Muffel; *c* feste Vorlage; *d* Vorlagenschließer (Tübe); *e* Allonge (Ballon); *f* Durchlaßöffnung für die Räumasche; *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.

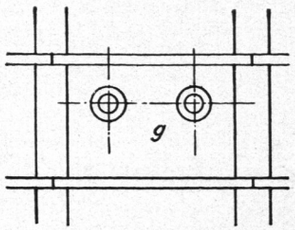


Fig. 116. Lagerung der Muffeln im Regenerativofen, Verbindung der abnehmbaren Vorlage mit der Muffel und ihre Unterbringung im Nischenraum. — Nach Oppermann.
a Konsolen als hintere Auflagen der Muffeln; *b* Muffel; *c* Tragstein als vordere Auflage der Muffel; *d* abnehmbare Vorlage; *e* Durchlaßöffnung 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-

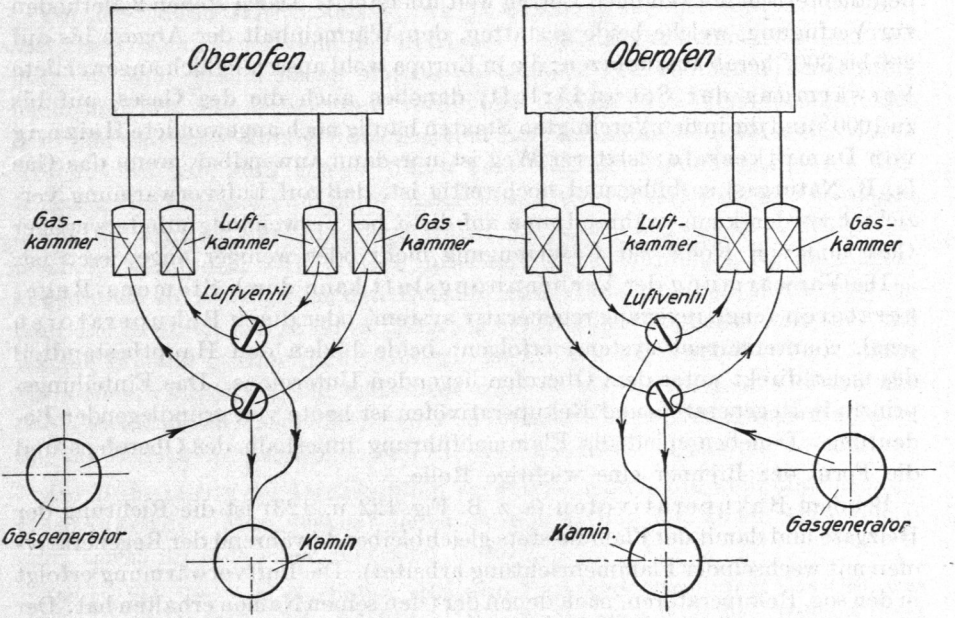


Fig. 117. Schema des Regenerativprinzips.

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.

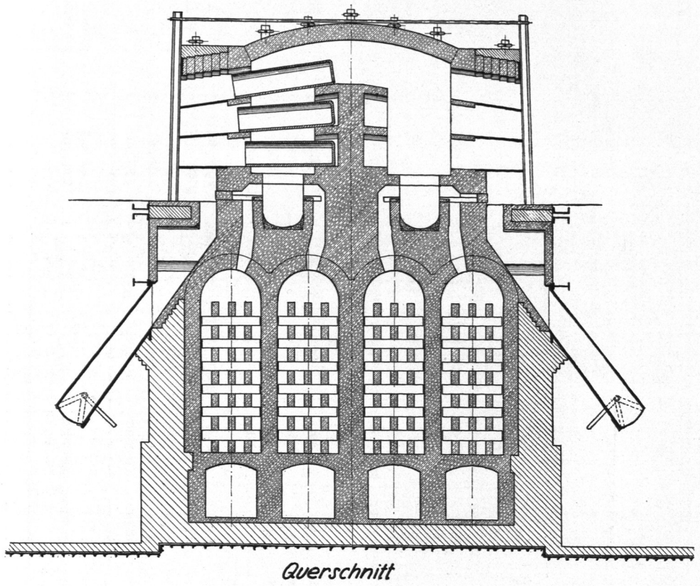


Fig. 119 a.

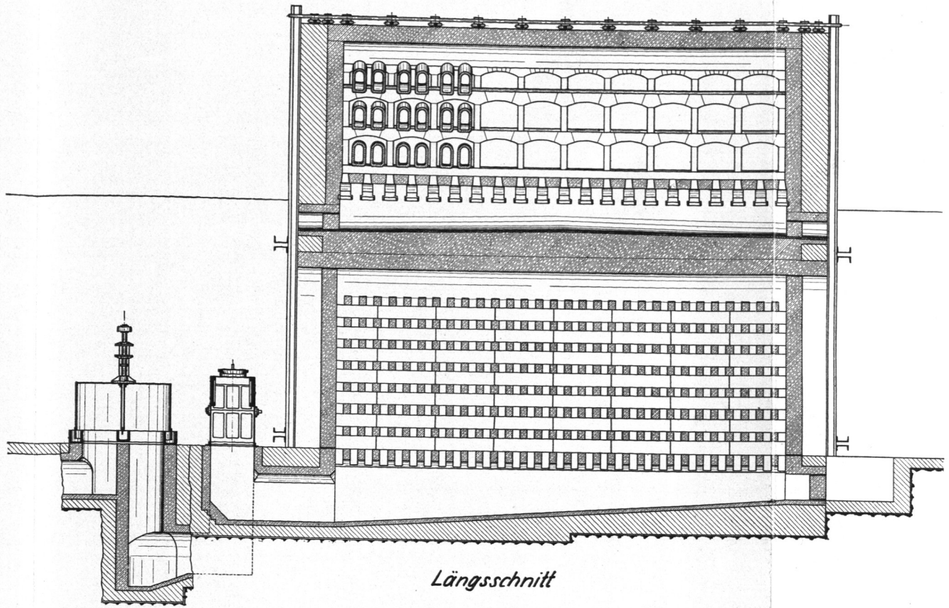


Fig. 119 b.

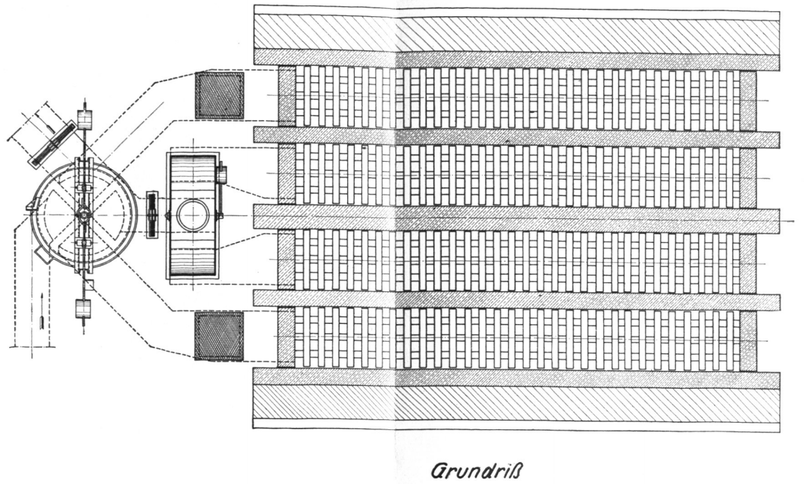


Fig. 119 c.

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.

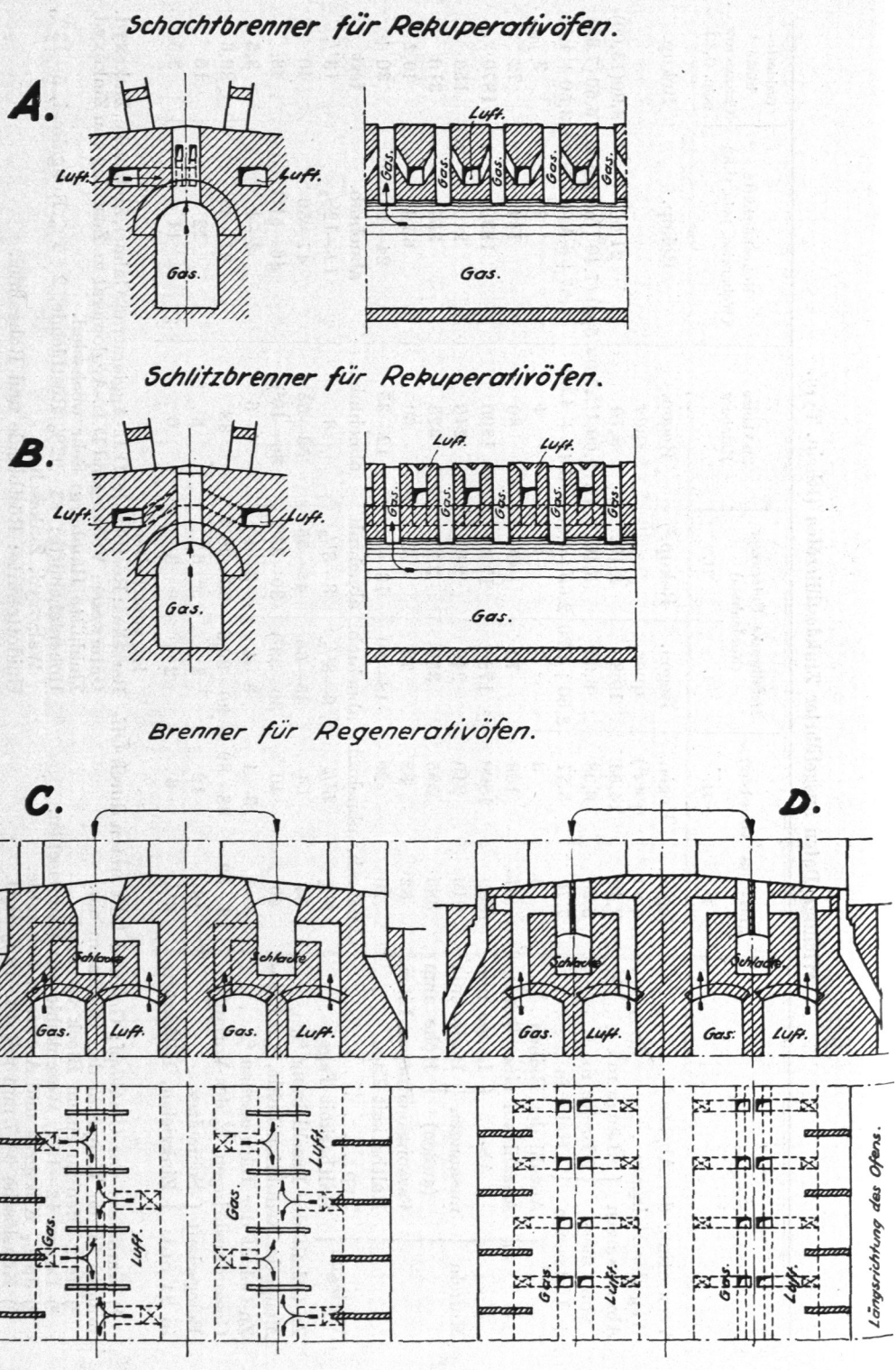


Fig. 118 A—D. Brennertypen für Zinkdestillieröfen. — Nach Oppermann.

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 Kohlen. 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.

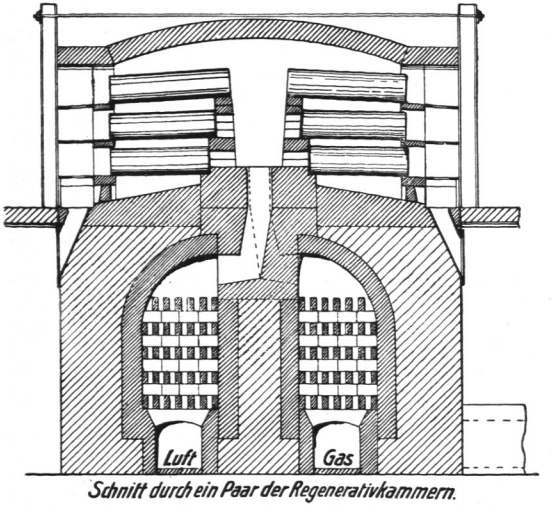


Fig. 120. Welzel-Ofen, Querschnitt. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

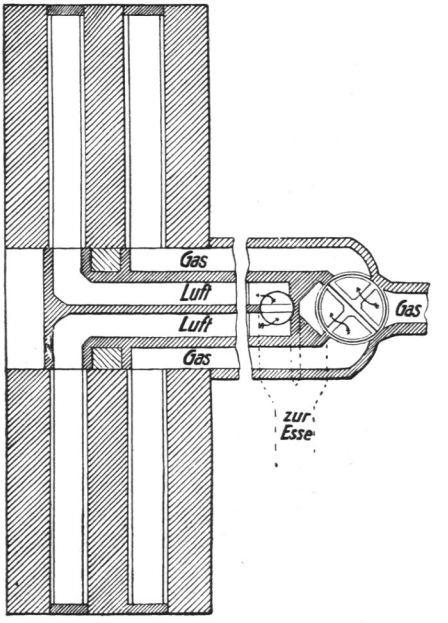


Fig. 121. Schema der Gas- und Luftführung eines Welzel-Ofens. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

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.

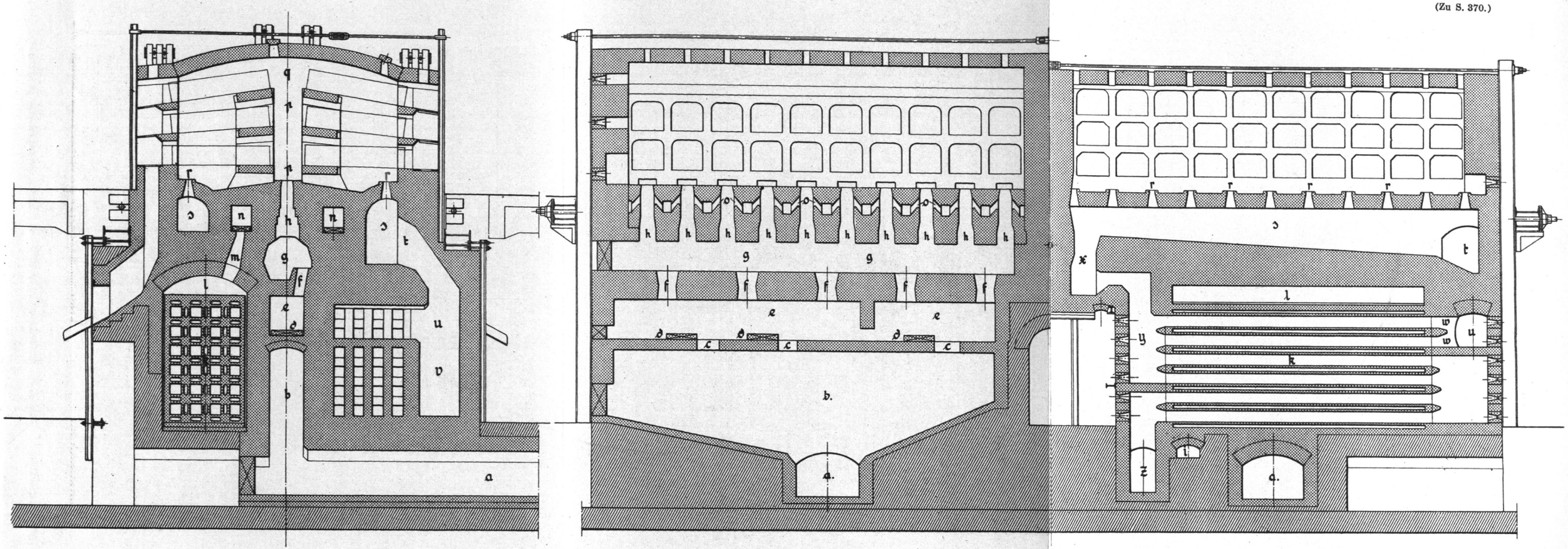
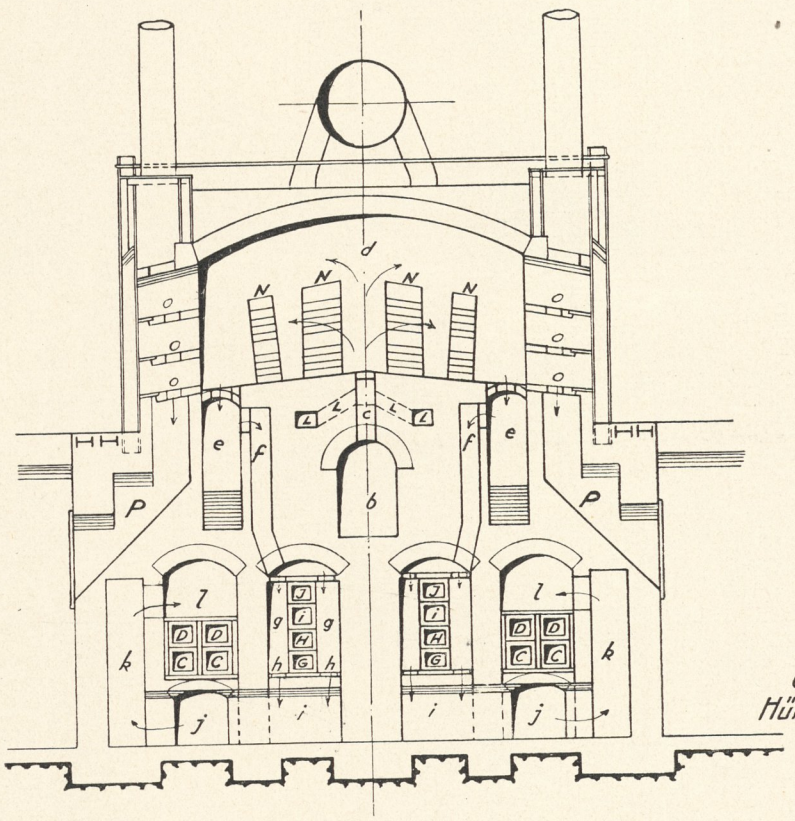


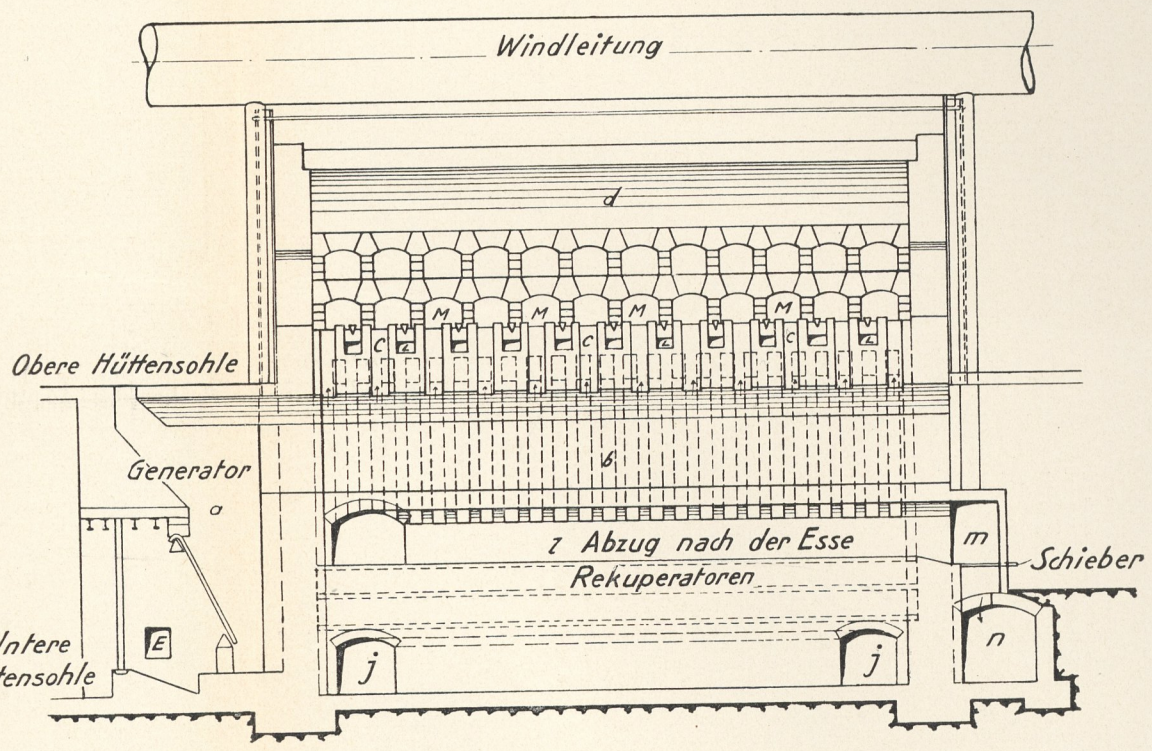
Fig. 122. Rekuperativofen mit Rekuperatoren Bauart Hecker für 240 Muffeln (Erb.: Bender & Främbs, G.m.b.H., Hagen i. W.). Maßstab 1 : 75.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

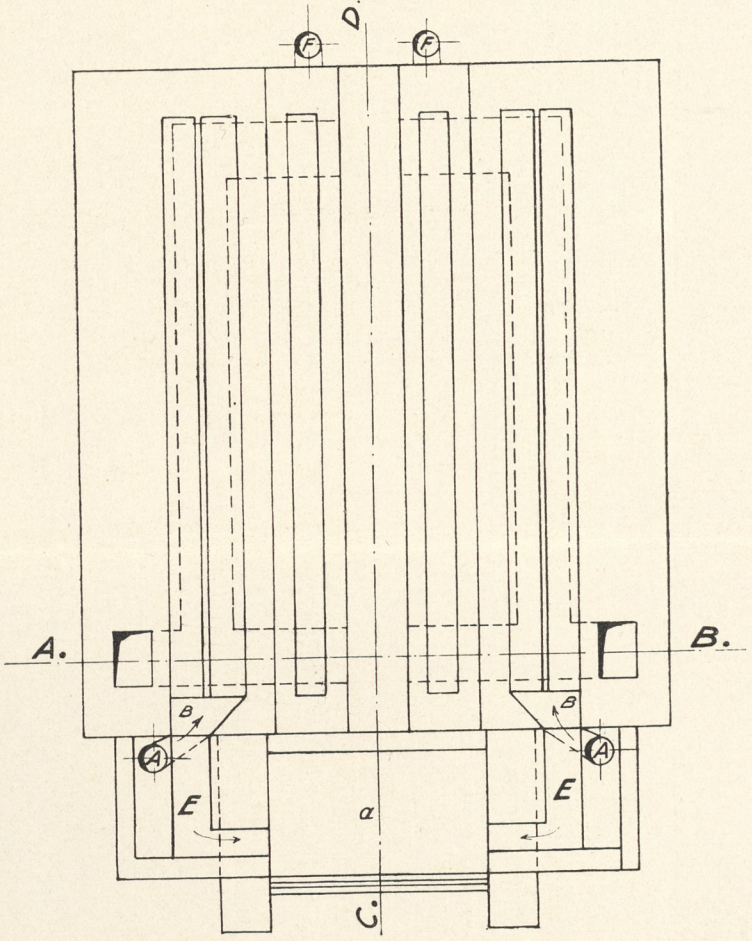
Schnitt A-B.



Schnitt C-D



Grundriß.



Lage der Feuerschächte.

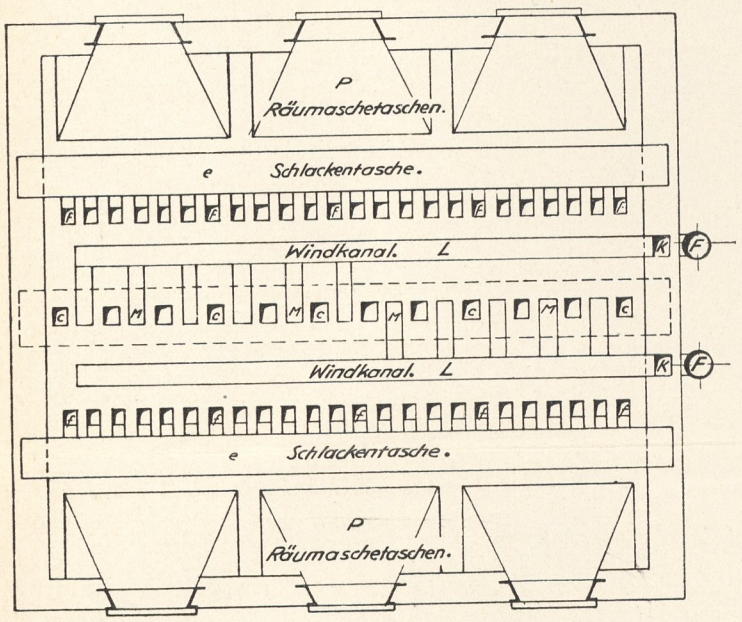


Fig. 123. Rekuperativofen mit angebauter Halbgasfeuerung (Guidottohütte, Chropaczow, poln. Oberschlesien).

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

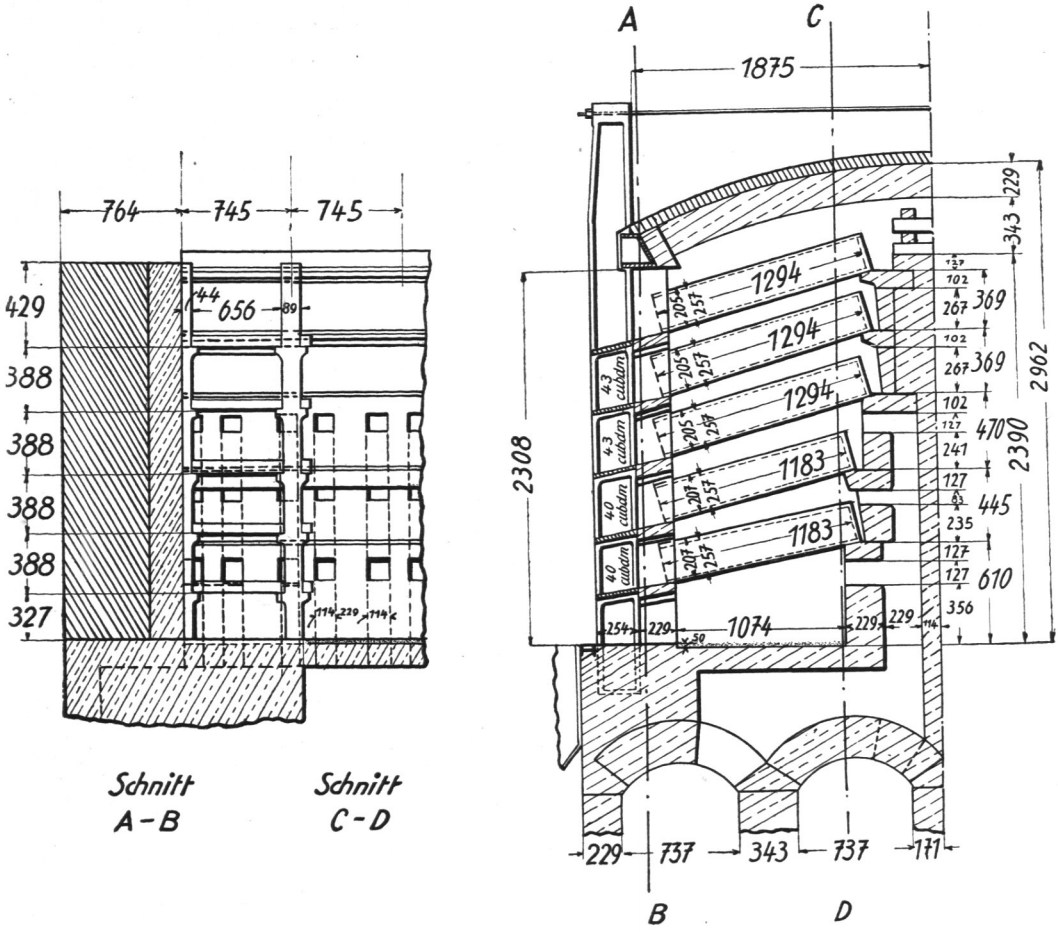


Fig. 124. Neureuther-Siemens-Ofen. — Nach Hofman, Met. of Zinc and Cadmium. Längs- und Querschnitt des Oberofens. Maße in mm.

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

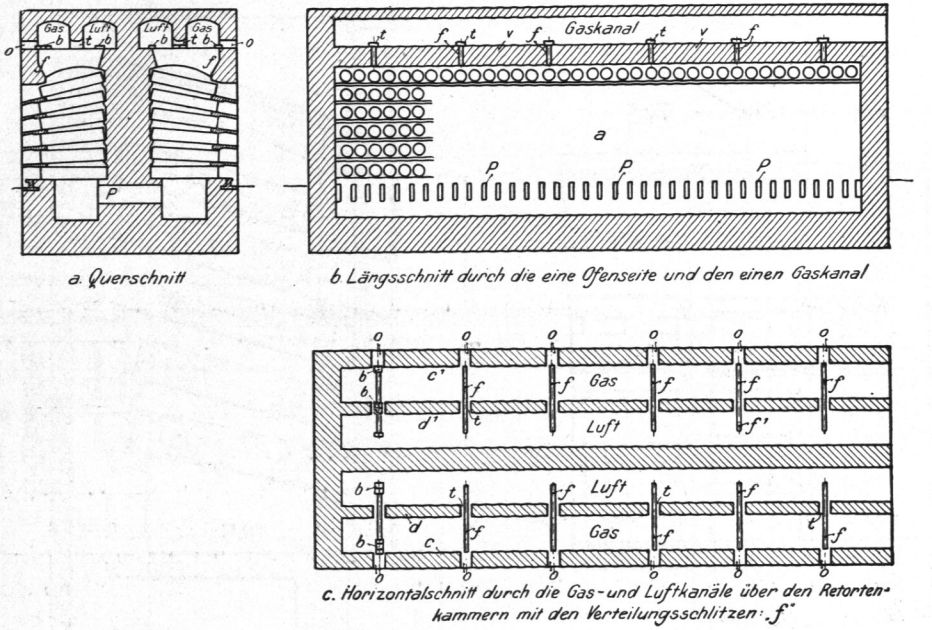


Fig. 125a—c. Ofen von Dor Delattre. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.) Gas und Luft treten durch die gemeinsamen Schlitze (Brenner) *f* von oben in den Ofenraum *a* ein; die Heizgase gelangen durch Schlitze *P* in die andere, sonst vollkommen getrennte Längshälfte des Ofen. Regelung der Gas- und Luftmenge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

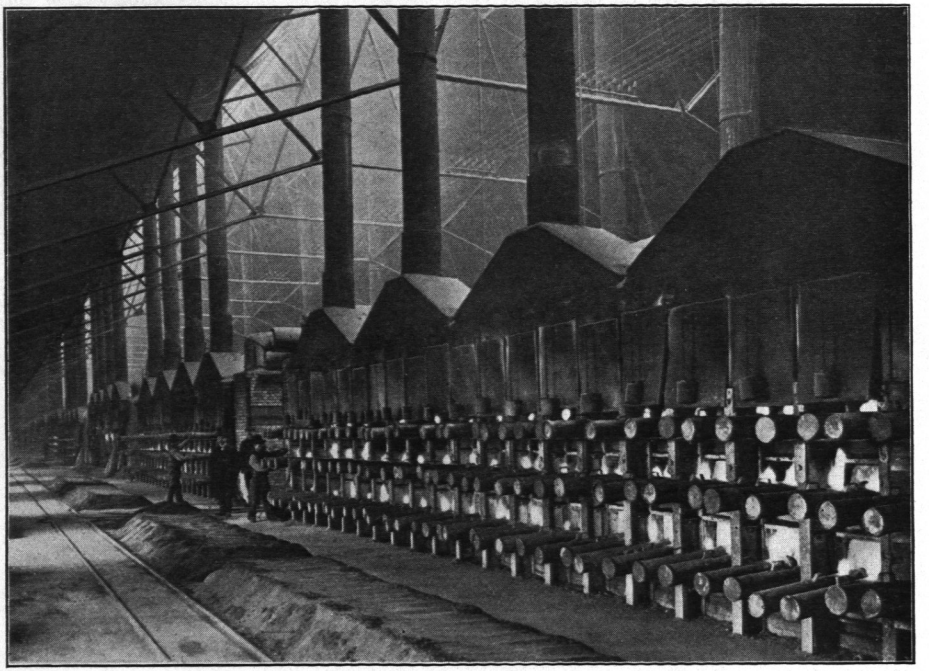


Fig. 126. Blick in eine Destillierofenhalle nach Beendigung des Manövers und Aufsetzen der Allongen. Die Beschickung für den folgenden Tag ist bereits angefahren.

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%.

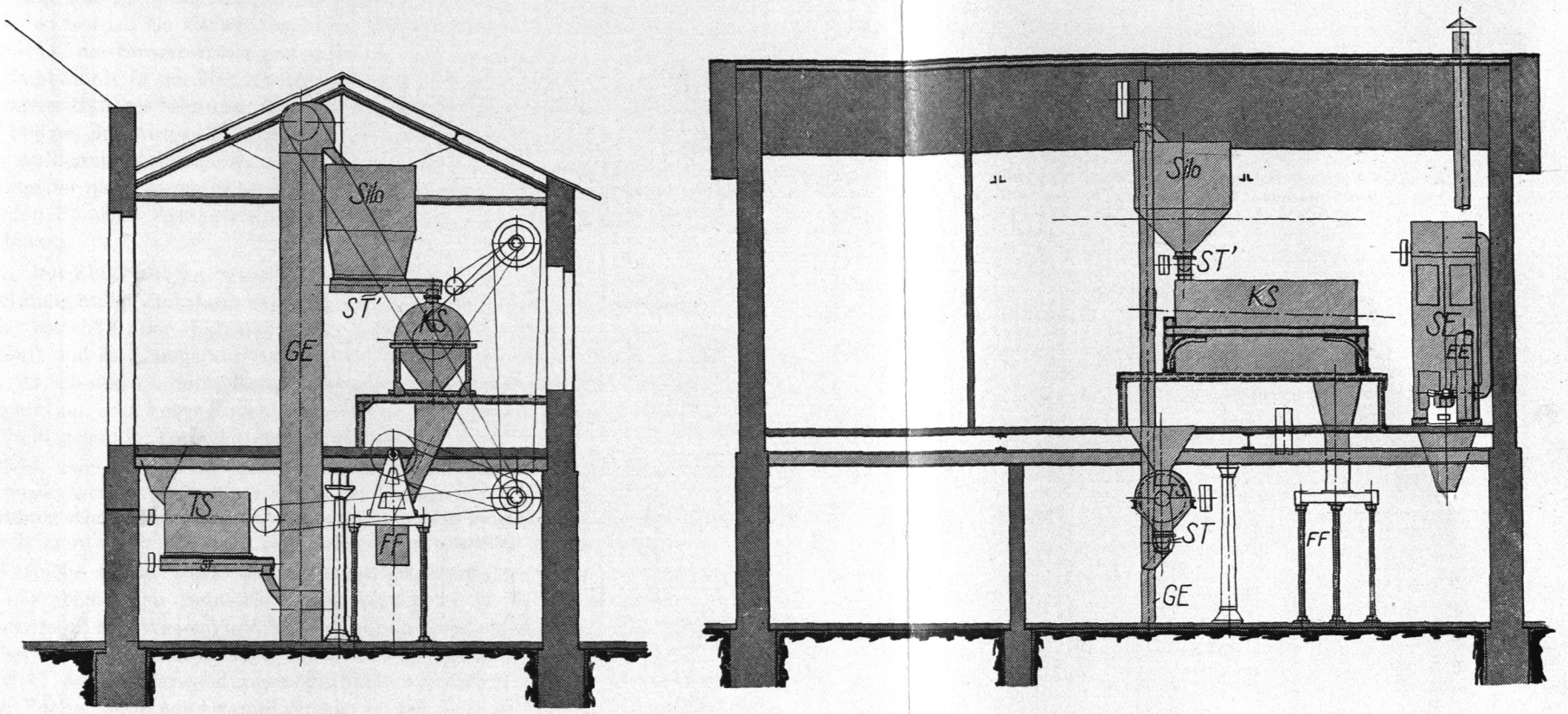


Fig. 127. Sieb- und Packanlage für Zinkstaub, schematische Skizze (Erb.: Rhein. Maschinenfabrik A.-G., Neuß a. Rh.). — Maßstab 1 : 100.

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).

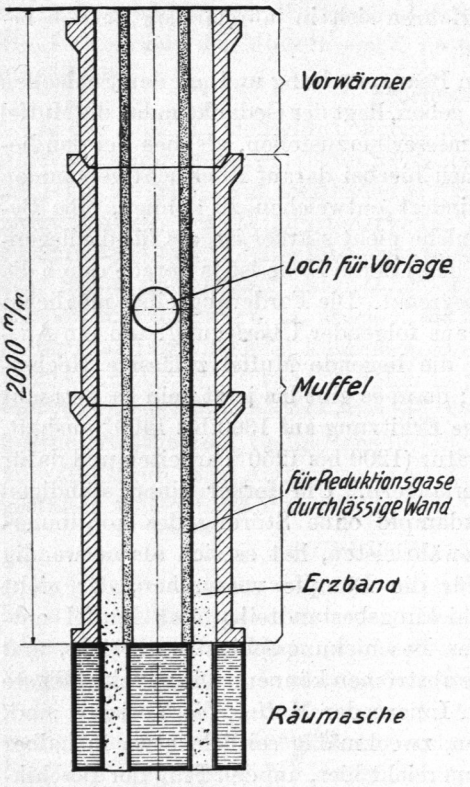


Fig. 128. Schematischer Längsschnitt durch eine stehende Muffel nach Roitzheim u. Remy (die Wasserkühlung am unteren Ende fällt heute fort).

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

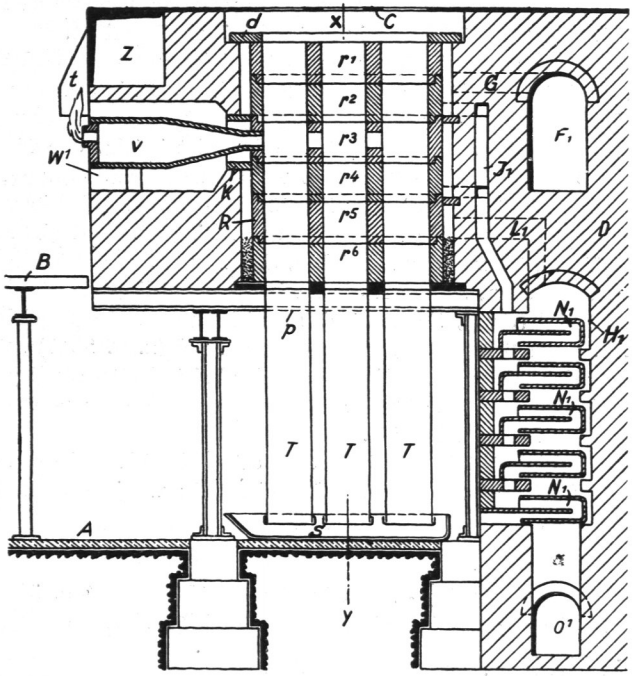


Fig. 129. Ofen für stehende Muffeln nach Roitzheim u. Remy (D. R. P. Anm. R 66012 VI/40a vom 13. XI. 1925). Schnitt durch eine dreiteilige Muffel. — Die aus den mit Nut und Feder ineinander greifenden Teilen r_1 bis r_6 bestehenden Muffeln R stehen frei auf einer mit Öffnungen versehenen Grundplatte, 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.

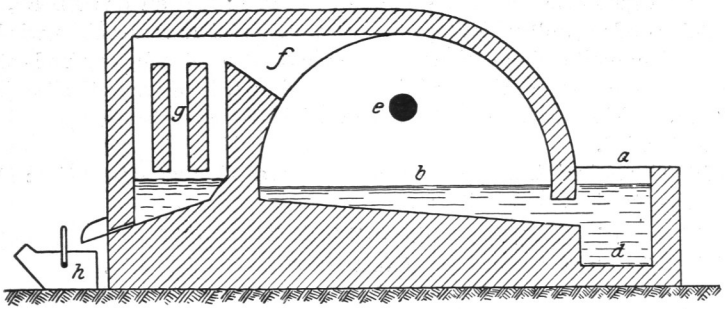


Fig. 130. Schematische Skizze eines Lichtbogenofens für Feinzink. (Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, Bd. XII.)

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

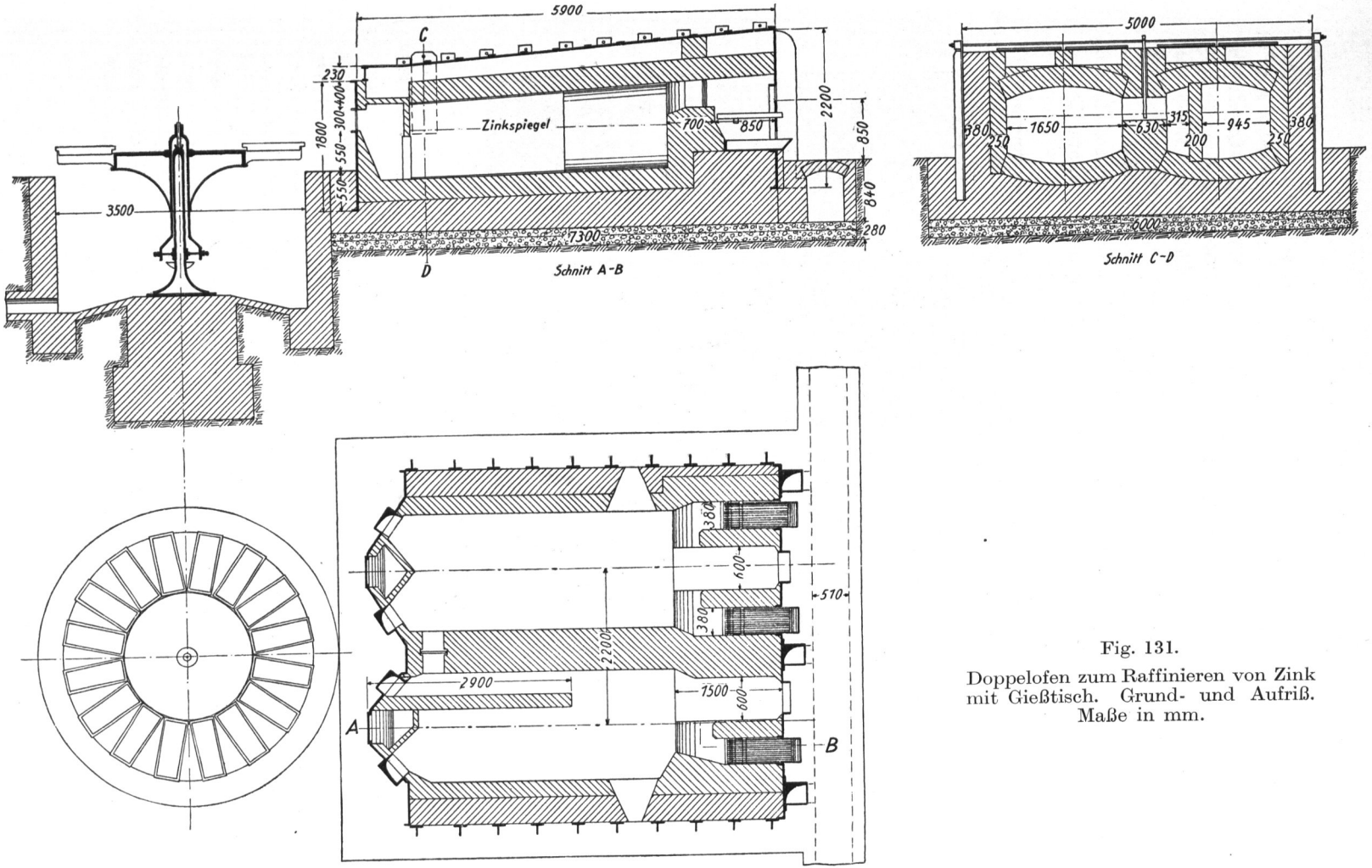


Fig. 131.

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.

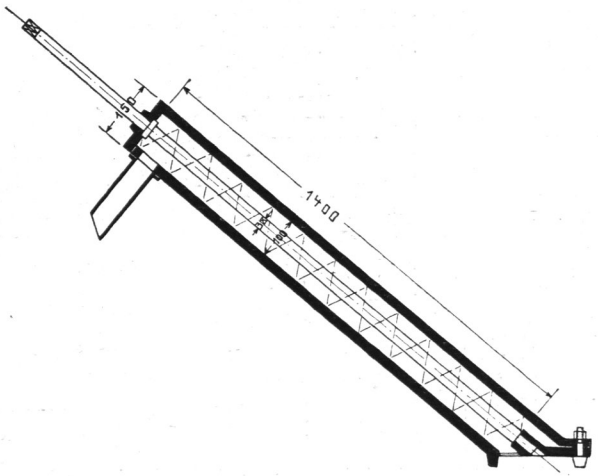


Fig. 133. Schneckenpumpe für bleiisches Bodenzink, Skizze. Steigung der Schnecke 100 mm.

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

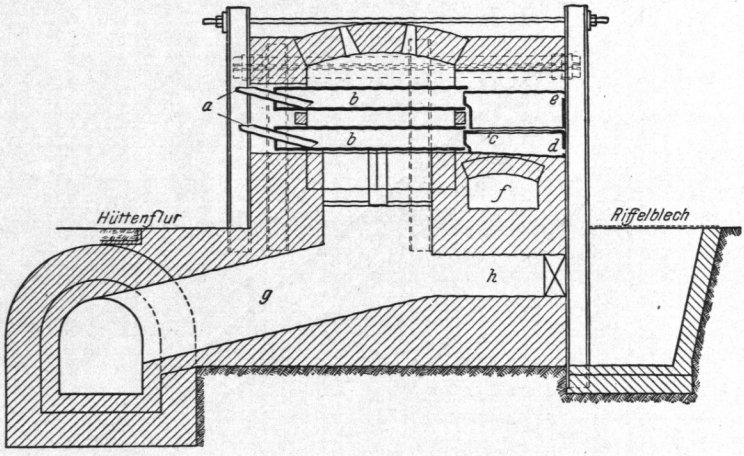


Fig. 134. Feinzinkofen von A. Roitzheim.
(Aus Ullmann, Enzyklopädie d. Techn. Chemie, Bd. XII.)
a Einlaufrinne am Hinterende der Muffeln *b*; die großen Vorlagen *c* mit Stichloch *d* und Abzugsöffnung *e* für die Gase werden durch Kanal *f* geheizt.

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