

Die Kondensationsanlage für eine Batterie von 9 Retorten besteht z. B. aus einer Vorkammer, 2,50 m hoch, 8 m breit, 2 m tief, zwei Hauptkammern von je $2,50 \times 8 \times 4$ m, einer Zwischenkammer von $2,50 \times 8 \times 1$ m und schließlich sechs die bespannten Holzrahmen enthaltenden Schlußkammern von $2,50 \times 7 \times 5$ m.

Für die Erzielung eines hochdispersen, amorphen Oxydes spielen die Temperatur der die Retorten verlassenden Dämpfe sowie deren Abkühlungs-

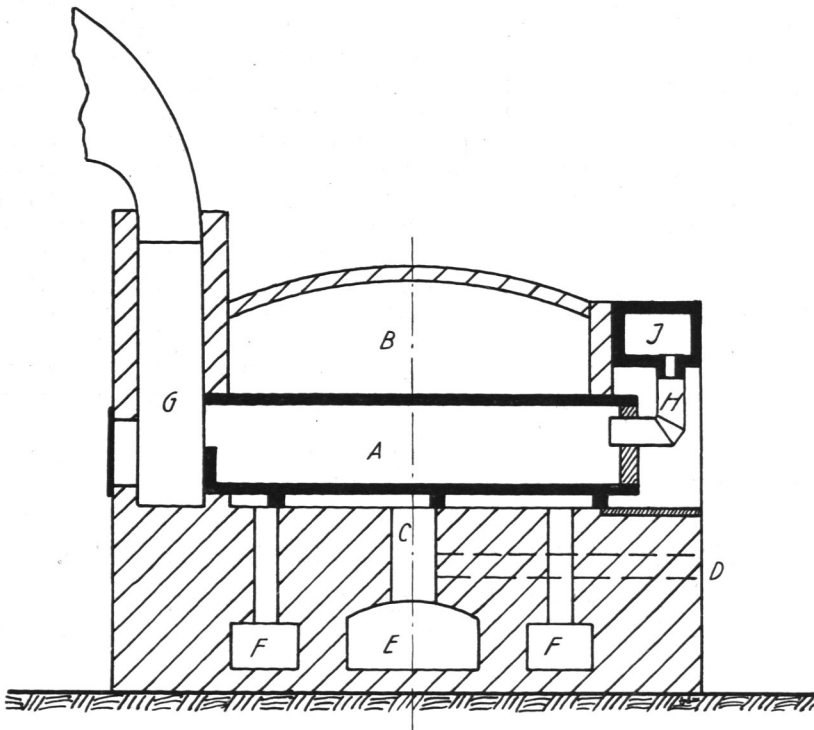


Fig. 137. Skizze eines Zinkoxydofens.

A Muffel; *B* Ofenraum; die Heizgase gelangen durch den Gaskanal *E* in den Brenner *C*, in welchen die Verbrennungsluft durch *D* einströmt; *F, F* Abgaskanäle zur Esse; das Generatorgas für die Muffel gelangt aus dem Kanal *J* durch *H* in die Muffel *A*; *G* Verbrennungskammer für die Muffelgase.

verhältnisse zweifellos eine wichtige Rolle, doch werden Einzelheiten von den Erzeugerfirmen streng geheimgehalten.

Um den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, ist auch die Verwendung des Trommelofens oder ähnlicher Apparate vorgeschlagen worden (Specketer, Timm); es soll hierdurch ein Zinkweiß von besonderer Reinheit erzeugt werden.

Recht interessante und, wie es scheint, auch Erfolg versprechende Versuche sind mit elektrischer Heizung durchgeführt worden. Die hierbei erzielbare hohe Temperatur der Zinkdämpfe scheint in Verbindung mit deren plötzlicher Abkühlung ein besonders fein verteiltes Oxyd zu ergeben.

b) Die Verarbeitung von Messing und Messingabfällen.

Sie spielte während des Krieges wegen der Notwendigkeit, daraus die reinen Komponenten zu gewinnen, eine recht bedeutende Rolle, während derartige metallische Abfallprodukte heute meist direkt wieder auf Messing umgeschmolzen werden. Das Verfahren ist daher nur noch von sehr untergeordneter Bedeutung.

Der Prozeß besteht im Verblasen des geschmolzenen Metalles in Konvertern, wie sie beim Verblasen von Kupferstein üblich sind (s. Bd. I, S. 268ff.). Man schmilzt in dem vorher angewärmten Konverter einen Teil des Verblase-materials ein und setzt dann während des Blasprozesses nach Maßgabe der fortschreitenden Entzinkung nach. Die erforderliche Temperatur wird aufrechterhalten durch die Verbrennungswärme des Zinks. Man hat es in der Hand, den Wärmeeffekt noch zu steigern bzw. zu regulieren durch Zugabe von met. Eisen, dessen Anwesenheit in Messingabfällen mithin förderlich ist.

Der Vorgang beim Verblasen ist (ebenso wie der z. B. von zinnhaltigen Bronzeabfällen) wohl so zu verstehen, daß nur ein Teil des Zn verdampft und an der Badoberfläche durch überschüssige Luft oxydiert wird. Da der Dampfdruck des Zn im Messing mit zunehmendem Cu-Gehalt stark sinkt, so muß man vielmehr annehmen, daß jedes das Bad passierende Luftbläschen an seiner Oberfläche Zn oxydiert, wobei sein O_2 -Inhalt in der Hauptsache verbraucht wird, und daß der restliche N_2 das erzeugte ZnO beim Verlassen des Bades mechanisch mitreißt.

Das erzeugte Rohoxyd ist im allgemeinen von sehr guter Qualität und kann sogar gewisse Farbqualitäten erreichen. Bei zu weit getriebener Entzinkung beginnt allerdings schließlich auch Cu zu verdampfen, wodurch recht erhebliche Kupferverluste entstehen können.

Neben Zinkoxyd gewinnt man als Rückstand im Konverter ein Blasenkupfer, das der weiteren Raffination unterworfen wird.

II. Die Verarbeitung von Erzen und Zwischenprodukten.

a) Der trockene Weg („Verblaseprozesse“).

Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche, zum Teil nach dem bereits früher Gesagten, diesen — kurzweg Verblaseprozesse genannten — Verfahren ihr besonderes Gepräge geben, sind: Trennung der flüchtigen Bestandteile von den nicht flüchtigen durch Überführung des Zn in Metall mit anschließender Verdampfung; damit Anreicherung des Zinkinhaltes der meist armen (unter 22% Zn) Ausgangsmaterialien in einem möglichst hochkonzentrierten Oxyd mit ca. 65 bis 70% Zn.

Gewinnung des ZnO als lockeres, äußerst fein verteiltes amorphes Pulver. Etwa vorhandenes Pb geht stets in der Hauptsache in das Rohoxyd und muß, falls erforderlich, durch einen zweiten anschließenden Prozeß daraus entfernt werden. Die Niederschlagung des ZnO aus den Abgasen erfolgt nach den Prinzipien der Flugstaubkondensation und macht die Ausbildung besonderer Methoden und Apparate erforderlich. Gewinnung des entzinkten Rückstandes in gesinterter oder geschmolzener Form.

Der zur Reduktion benötigte Kohlenstoff wird ganz oder teilweise in inniger Mischung mit dem Ausgangsmaterial verwendet. Sämtliche Verfahren benötigen Zusatzbrennstoff in Form von Koks, Gas oder Staubkohle, der Brennstoffverbrauch ist durchweg hoch.

Die angewendeten Verfahren richten sich nach der zur Reduktion bzw. Zerlegung der Zinkverbindungen verwendeten Apparatur. Diese teilt man ein in: Gewölbeöfen, Schachtöfen und Flammöfen, zu welchen auch die Drehtrommelöfen zu rechnen sind.

Zunächst möge ein kurzer Überblick über diese verschiedenen Ofentypen, ihre Vor- und Nachteile usw., folgen.

1. Gewölbeöfen mit Innenbeheizung.

Der Boden eines aus hochfeuerfestem Material gebildeten und überwölbten Raumes besteht aus einem Rost, durch welchen die erforderliche Verbrennungsluft in die darüber lagernde unbrikettierte (Wetherill) oder brikettierte (Pape) Mischung von Erz- und Brenn- bzw. Reduktionskohlenstoff eintritt. (Im letzteren Fall außerdem noch Zusatz von Stückkoks.) Erzeugt werden Zinkweiß oder hochprozentiges Rohoxyd je nach der Natur des Ausgangsmaterials (Bleigehalt).

Vorteile: Schonendes Verblasen, sehr reines Rohoxyd, oft als Zinkweiß verwendbar.

Nachteile: Geringer Durchsatz, schlechte Ausnutzung des Brennstoffes, meist diskontinuierlicher Betrieb. Sulfide werden nicht oder nur unwesentlich zerlegt. Viel Handarbeit. Kosten durch Brikettierung.

α) Sinterschachtöfen.

2. Schachtöfen.

Schachtöfen geringer Höhe, deren Gestell nach unten durch einen meist gekühlten Rost abgeschlossen ist. Die brikettierte Mischung von Erz und Kohlenstoff wird zusammen mit Stückkoks aufgegeben, die erforderliche Verbrennungsluft durch den Rost hindurch, durch seitlich angebrachte Schlitze (Pape) oder durch besondere Düsen (Gelsenkirchen-Humboldt) zugeführt. Erzeugt wird hochprozentiges Rohoxyd je nach dem Ausgangsmaterial (Bleigehalt!).

Vorteile: Kontinuierlicher Betrieb, größerer Durchsatz als bei Gruppe 1. Hochprozentiges Rohoxyd, oft als Farboxyd brauchbar.

Nachteile: Gebundenheit des Verfahrens an Stückkoks, erhebliche Handarbeit (Stocharbeit) zur Freihaltung der Roste; Sulfidgehalte über 5 bis 6% stören den Prozeß und verschlechtern die Ausbeute. Kosten durch Brikettierung oder sonstiges Stückigmachen des Ausgangsmaterials.

β) Schmelzschachtöfen.

Normale Schachtöfen, meist mit Tiegelofenzustellung. Reduktion und Austreibung des Zinkes je nach der Natur der Erze durch totale Reduktion bis zum Eisenmetall, vorwiegend durch dieses zu Ende geführt (z. B. Eisenhochofen), oder durch Kalkzusatz bewerkstelligt (Abstichgenerator). Der Koksatz muß meist so hoch sein, daß die Gicht hell ist und ein brennbares Generatorgas erzeugt wird. In diesem Fall ist das vom Gasstrom mitgeführte Zink teilweise von metallischem Zinkstaub durchsetzt und von grauer Farbe („Zinkgrau“). Helles Rohoxyd wird erst nach der Verbrennung des Generatorgases, die meist mit Energieerzeugung (Dampf!) verbunden ist, erhalten. Die

Schlacke kann manchmal als Ausgangsprodukt für Zement oder doch wenigstens verwertbare Schlackenfabrikate verwendet werden.

Ist in dem Ausgangsmaterial Kupfer vorhanden (neben Blei), so kann ebenfalls der Schachtofen Verwendung finden. Nur arbeitet man hier meist nicht auf Generatorgas, sondern verbrennt das gebildete Generatorgas an der Gicht, erhält also zinkoxydbeladene Verbrennungsabgase neben Kupfer- (bzw. Blei-)Stein. Es ist also mehr eine Steinarbeit unter Gewinnung des ZnO als Nebenprodukt, denn ein eigentlicher Verblaseprozeß in dem hier behandelten Sinn. Hierher gehört auch die Verarbeitung von Messingaschen im Schachtofen unter Erzeugung eines unreinen Schwarzkupfers.

Vorteile: Größere Durchsatzmöglichkeiten als bei Gruppe 1 und 2 α . Anpassungsmöglichkeit an die verschiedensten Quantitäten und Qualitäten der Ausgangsstoffe, insbesondere Verarbeitungsmöglichkeit zinkreicher Schlacken. Restlose Aufarbeitung und Gewinnung aller im Erz vorhandenen Stoffe auf verwertbare Produkte (Komplexe Erze).

Nachteile: Gebundenheit an Stückkoks, brikettiertes, agglomeriertes oder sonstwie stückiges Material. Die Verwertung von mit Zink beladenem Generatorgas als Energiequelle macht Schwierigkeiten in der Handhabung. Notwendigkeit weitgehender Abwesenheit von Sulfiden, Arsen, Antimon und Kupfer, bei gleichzeitiger Erzeugung von Roheisen. Gefahr der Ansatzbildung durch Zinkschwamm im Hochofen.

3. Öfen vom Typus des Flammofens.

α) Mit feststehendem Herd (eigentliche Flammöfen).

Nur in geringem Umfang in Anwendung und wohl nur zur Aufarbeitung komplexer (auch sulfidischer) Blei-Zink-Kupfer-Erze in Anwendung, bei deren Verarbeitung das Zinkoxyd die Rolle eines Nebenproduktes spielt. Diskontinuierlicher Betrieb, starke Flugstaubbildung, infolgedessen Gefahr weitgehender Verunreinigung des erzeugten Oxydes, meist hoher Brennstoffverbrauch, dagegen große Anpassungsfähigkeit an wechselnde Typen komplexer Erze.

β) Mit beweglichem Herd (Drehtrommelöfen).

Diese Konstruktionen, insbesondere ausgebildet als Drehrohrofen des Wälzverfahrens, gestatten, unbrikettiertes Ausgangsmaterial zu verwenden und haben im Gegensatz zu den unter 1. und 2. genannten Verfahren größere Entwicklungsmöglichkeiten hinsichtlich des Durchsatzquantums. Auch hier geht das Blei mit in das Rohoxyd über.

Vorteile: Apparatur geeignet zum mechanisierten Massendurchsatz. Keine Kosten für Brikettierung des Materiales und Unabhängigkeit von der Natur des Brennstoffes in weiten Grenzen.

Nachteile: Das erzeugte Rohoxyd ist weniger rein (Flugstaub aus der Beschickung!) als das der übrigen Verblaseprozesse. Empfindlichkeit gegen leicht schmelzende Erze, die Ansatzbildung im Ofen verursachen.

1. Gewölbeöfen

Gewinnung von Zinkweiß und Rohoxyd aus Erzen.

α) Das amerikanische Verfahren (Wetherill-Prozeß).

Wie oben bereits bemerkt, hat für europäische Verhältnisse, vielleicht ungerechterweise, diese Art der Zinkweißherstellung nur untergeordnete Bedeu-

tung im Gegensatz zu der vorher besprochenen Gewinnung aus Metall. Seine klassische Ausbildung hat das Verfahren gefunden im Distrikt New Jersey, insbesondere auf den Werken der New Jersey Zinc and Iron Company in Newark. Bedingt war diese Entwicklung durch das Vorkommen von Erzen, welche in der Hauptsache aus Franklinit und Willemit bestehen.

Zur Verarbeitung auf Zinkweiß dient ausschließlich der Franklinit, der mittels magnetischer Separation ausgeschieden wird. Das so gewonnene Erz enthält etwa 22 bis 25% Zn, 13 bis 14% Mn und ca. 30% Fe.

Das Verfahren besteht darin, daß in diskontinuierlichem Betrieb ein Gemisch aus Franklinit und Anthrazitkohle auf Rosten besonderer Konstruktion in kleinen im Aufbau miteinander verbundenen Öfen mit Unterwind verblasen wird.

Die einzelnen Öfen älterer Bauart (s. Fig. 138) stellen überwölbte Kanäle dar, welche jeweils eine Rostfläche von 3 m Länge und 1,2 m Breite bedecken.

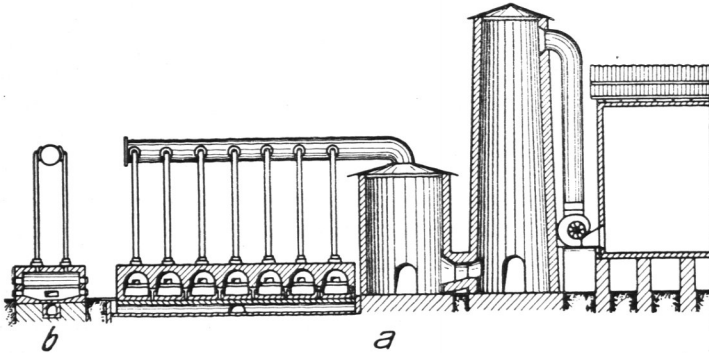


Fig. 138. Quer- und Längsschnitt durch den Ofenblock und die Kondensationskammern einer Zinkweißfabrik. — Nach Wetherill. (Aus Max Liebig, Zink und Cadmium.)

Je ein Ofenrost setzt sich zusammen aus 16 auf Querbalken gelagerten Platten von 1,5 m Länge, 15 cm Breite und 25 bis 40 mm Dicke. Je qm Plattenrostfläche befinden sich für den Luftdurchtritt 1076 konisch zulaufende Löcher (Unterseite 25 mm, Oberseite 6 bis 10 mm Durchmesser wachsend mit der Entfernung von der Gebläseluftzuleitung). Im Scheitel des etwa 85 bis 90 cm über der Rostfläche liegenden Gewölbes sind zwei Austrittsvorrichtungen angebracht, durch welche die mit Zinkoxyd beladenen Gase einem eisernen Sammelrohr zugeführt werden. Unter dem Rost befindet sich ein etwa 50 cm hoher, hermetisch verschließbarer Schürerraum, durch den die Verbrennungsluft mit etwa 5 bis 6 at. eingeleitet wird.

Nach neueren Konstruktionen sind die Öfen als Doppelöfen gebaut; Gesamtlänge: 3,60 m, in der Mitte durch eine Wand in zwei Abteilungen getrennt und zu je 12 halben Öfen in einem gemeinsamen Ofenblock vereinigt. Durchsatz eines derartigen Ofenblocks bei etwa 6stündiger Entzinkungsdauer: 8 bis 10 t Erz in 24 Std.

Zum Betrieb wurde früher zunächst eine etwa 25 mm hohe Anthrazitschicht auf den Rost gebracht, unter vorsichtiger Windzufuhr zur Glut an-

gefacht und auf die glühende Schicht die mit Reduktionskohle und gegebenenfalls mit Kalk gemischte unbrikettierte Erzpost aufgegeben.

Beschickungsbeispiel:

68 kg Heizanthrazit	} gemischt.
75 kg Reduktionsanthrazit	
249 kg Franklinit	
41 kg gemahlener Kalkstein	

Die erforderliche oder erwünschte Geschwindigkeit des Prozesses wird durch Regulierung bzw. Steigerung des Winddruckes eingehalten. Die Entzinkung einer Charge ist in etwa 6 Stunden beendet, wobei etwa 70 bis 75 % des im Erz enthaltenen Zinkes in Zinkoxyd übergeführt werden.

Die entzinkten Erze entfernt man durch seitliche Öffnungen des Ofenblocks, die auch zur Beschickung dienen und selbstverständlich während des eigentlichen Betriebes dicht verschlossen sind, und verarbeitet sie in Hochöfen auf Spiegeleisen.

Die mit Zinkoxyd beladenen Gase müssen naturgemäß bei einem derartigen Prozeß und bei den weitgehenden qualitativen Anforderungen, die an das Zinkweiß gestellt werden, einer äußerst sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. In der Fig. 138 sind verschiedene große Räume als Vorkammern erkenntlich, welche die Gase von unten nach oben durchziehen und in denen sich die spezifisch schwereren Teile (Erz- und Schlacketeilchen) zusammen mit etwas Zinkoxyd absetzen (weiteres hierüber weiter unten bei der Niederschlagung des Zinkoxydes aus Gasen).

Etwa aus der Beschickung mitgerissene Kohleteilchen werden durch den großen Luftüberschuß spätestens bei Austritt aus dem Ofengewölbe verbrannt, und so findet sich am Boden dieser Vorkammern zwar etwas verunreinigtes und grobkörniges, aber immer noch als Zinkweiß minderer Qualität verkäufliches Zinkoxyd an. Der Rest des erzeugten Zinkoxydes, das eigentliche Zinkweiß, wird dann in Sackkammern oder Bethfiltern in üblicher Weise niedergeschlagen (vgl. unten).

Die Nachteile dieses ursprünglichen Verfahrens sollen darin bestehen, daß durch Bildung von Blaslöchern in der Beschickung lokale Überhitzungen auftreten, wodurch unvollkommene Ausbeute und Verschlechterung der Zinkoxydqualität durch mitgerissenen Staub aus der Beschickung verursacht wird. Außerdem darf nicht übersehen werden, daß der Gesamtbrennstoffverbrauch des ursprünglichen Verfahrens recht beträchtlich ist und der ganze Betrieb ein nicht unerhebliches Maß von Handarbeit erfordert. Hierzu kommt als weiterer Übelstand, daß die Rückstände, welche im Hochofen auf Spiegeleisen verschmolzen werden, stark durch die Brennstoffasche verunreinigt sind.

Man ist daher neuerdings dazu übergegangen, die Beschickung, und zwar den Anthrazit als auch das Zinkerz-Reduktionsmittelgemisch jedes für sich, zu brikettieren und die Entzinkungsarbeit auf einem Wanderrost vorzunehmen, der sich mit einer Geschwindigkeit von 2 m/Min. vorwärts bewegt. Die Erzbriketts enthalten verhältnismäßig wenig Kohlenstoff und behalten nach der Entzinkung ihre äußere Form bei, so daß sie von den Schlacken der Brennstoffbriketts getrennt werden können. Man erhält so eisen- und

manganreichere Rückstände, was für deren Verarbeitung auf Spiegeleisen von lokaler Bedeutung ist. Auf diese Weise hat man das Zinkausbringen bei gleicher Qualität des erzeugten Zinkweißes von 70 bis 75% bei dem ursprünglichen Prozeß auf 80 bis 85% steigern können.

Weitere beachtenswerte Modifikationen des Prozesses sind, vor allem auch zur Verarbeitung reicher Zinkerze, in Kombination mit dem gewöhnlichen Muffelprozeß mancherorts vorgeschlagen und ausgeführt worden. Diese beruhen auf der Überlegung, daß der Muffelprozeß in seinen ersten Phasen, solange die Beschickung noch genügend reich an Zink ist, besonders rasch und wirksam verläuft, während gegen Ende des Prozesses eine immer mehr ansteigende Leerlaufarbeit zu leisten ist, um auf wirtschaftlich genügend weitgehend entzinkte Räumaschen zu kommen (s. auch Hale-Prozeß S. 395).

Man unterbricht also bei dieser Kombination mit dem Verblaseprozeß den Destillationsprozeß in der Muffel nach Ablauf der Hauptdestillationsperiode (etwa nach der Hälfte bis zwei Drittel der ganzen Zeit) und erhält nunmehr zinkreiche Räumaschen, welche für sich dem Verblaseprozeß unterworfen werden.

Es ist erklärlich, daß das Gesamtergebnis eines derartigen Prozesses unter Ausnutzung aller oben geschilderten Maßnahmen leicht auf ein Endausbringen an Zink von über 90% gebracht werden kann. Dies erscheint besonders beachtenswert, da die Endprodukte, Zinkmetall und wertvolles Zinkweiß, in ihrer Gesamtheit unter Umständen einen viel höheren Wert darstellen als Zinkmetall allein, wogegen die Mehraufwendungen an Betriebskosten durch die Kombination beider Verfahren insbesondere bei Vorliegen günstiger Brennstoffverhältnisse (Anthrazit!) wohl nicht sehr erheblich sein dürften.

β) Das europäische Verfahren.

Aus dem Ofentyp nach Wetherill sind speziell für europäische Verhältnisse verschiedentlich Ofentypen entwickelt worden, die als „Wannenöfen“ bezeichnet werden sollen. Diese Wannenöfen unterscheiden sich von dem Wetherill-Ofen besonders durch die größere Höhe des Gewölbes über der Rostkonstruktion sowie die Möglichkeit, diese auszufahren. Es erschwert diese Bauart einerseits das Mitreißen des (im Gegensatz zu dem amerikanischen Anthrazit) hierbei als Reduktionsmaterial verwendeten Kokes und erleichtert andererseits die Beschickungs- und Reinigungsarbeiten am Ofen. Außerdem gestattet diese Konstruktion eine größere Kontinuität des Prozesses als der ursprüngliche Wetherill-Ofen.

Derartige Wannenöfen sind in Deutschland vorzugsweise verwendet worden zur Aufarbeitung der zinkhaltigen Schlacken aus dem Schmelzbetrieb früherer Zeiten mit Rammelsberger Erzen in Oker. Wir geben hier eine Beschreibung des sog. „Pape-Ofens“ wieder¹⁾.

Die Öfen sind ausgeführt als überwölbte Doppelöfen mit gemeinsamer Verankerung und einer von innen luftgekühlten Trennwand von 420 mm Stärke, bilden also zwei nebeneinander liegende „Flammräume“ mit gemeinsamer Trennwand. Jeder Flammraum hat i. L. eine Breite von 1400 mm, eine Länge von 2000 mm und 1450 mm Höhe. Die Seitenwandungen sind 250 mm, das überdeckende Gewölbe 125 mm stark.

¹⁾ Die Angaben über den Ofen entstammen einer uns liebenswürdigerweise von Herrn Generaldirektor Pape zur Verfügung gestellten persönlichen Information; eine Zeichnung konnte leider nicht beschafft werden.

Nach unten werden die überwölbten Flammräume durch 450 mm hohe ausfahrbare gemauerte Wannen abgeschlossen, an deren Boden 4 wassergekühlte Roste in der Längsrichtung der Gewölbe liegen. Diese Roste sind 100 mm hoch, 130 mm breit und so verlegt, daß zwischen ihnen auf eine Länge von 1300 mm Schlitzte von je 50 mm Breite verbleiben. In dieser ausfahrbaren Wanne verjüngt sich der Querschnitt des Flammraumes durch Schrägmauerwerk von 2000 mm auf 1300 mm Länge und von 1400 mm auf 670 mm Breite. Jeder Flammraum besitzt 450 mm über der Wannenoberkante zwei Beschickungstüren von 260 mm lichter Höhe und 420 mm lichter Weite.

Unter den Rosten ist eine geschlossene Kammer angeordnet, durch welche die erforderliche Luft unter die Roste gepreßt wird. Die entzinkte Schlacke tropft durch die Roste hindurch in Schlackenwagen, welche in dieser Kammer aufgestellt sind und von Zeit zu Zeit durch eine besondere, natürlich hermetisch zu verdichtende Öffnung ausgewechselt werden können. Von hier unten aus können die Roste durch Stochern offen und für den Winddurchgang frei gehalten werden.

Der Betrieb des Ofens wird mit Eiformbriketts durchgeführt, die aus dem zerkleinerten zinkhaltigen Material, Kokslösche und einem Bindemittel (Pech, Kalkhydrat mit Gips, Sulfitlauge von der Zellstoffgewinnung) hergestellt werden. Diese Briketts werden zusammen mit Schmelzkoks aufgegeben und während der ganzen Dauer des Betriebes die Höhe zwischen Rostoberkante und Unterkante der Beschickungstür ausgefüllt gehalten. Eine Unterbrechung des Betriebes findet nur dann statt, wenn das Mauerwerk der Wanne infolge der hier einsetzenden stärksten Beanspruchung des Materials erneuert werden muß, was von Zeit zu Zeit der Fall ist. Gewölbe und Roste haben so eine viel größere Lebensdauer als das Wannenmauerwerk und sind nach Ausfahren der Wanne leicht zugänglich.

Die Leistung eines derartigen Ofens beträgt in 24 Stunden 10 bis 12 t zinkhaltiger Schlacke.

Die mit Zinkoxyd beladenen Ofengase verlassen den Flammraum durch eine Öffnung von 700 mm Höhe und 600 mm Breite, beheizen einen Röhrenkessel, in welchem sich periodisch zu entfernendes Zinkoxyd absetzt (etwa 20 bis 25 % des Gesamtanfalles an Zinkoxyd) und treten mit etwa 140° in eine Sackfilteranlage ein, die so dimensioniert ist, daß je cbm/Min. Gasdurchgang eine Filterfläche von etwa 4 qm zur Verfügung steht.

In diesen Öfen werden besonders zink- und bleihaltige Schlacken¹⁾, Aufbereitungsschlämme und Räumaschen verarbeitet. Das erzeugte Zinkoxyd ist infolgedessen je nach dem Bleigehalt der Beschickung, der restlos mit verflüchtigt wird, mehr oder weniger hoch bleihaltig, aber sonst von vorzüglicher Qualität. Ist in den Ausgangsprodukten Kupfer vorhanden und gleichzeitig genügend Schwefel, so fällt gemeinsam mit der Schlacke und von dieser mechanisch abtrennbar Kupferstein.

Hauptsächlich wohl der verhältnismäßig geringe Durchsatz der im vorstehenden Abschnitt behandelten Öfen und die zu häufigeren Reparaturen zwingende starke lokale Beanspruchung des Steinmaterials (insbesondere der Wannen) haben dann zu einer Weiterentwicklung der Zinkverblase-

¹⁾ Insbesondere baryt- und zinkhaltige (Blei-) Kupfer-Schlacken von der Verarbeitung der komplexen Erze des Rammelsberges mit etwa 21 % Zn.

verfahren historisch zunächst in der Richtung von schachtofenähnlichen Apparaturen geführt, ohne daß die Verwendung der Gewölbeöfen vollkommen fallen gelassen worden wäre. Ihre Anwendbarkeit entscheidet sich nach lokalen Gesichtspunkten, wie Erzbeschaffenheit, Brennstoff und Qualität des gewünschten Endproduktes.

2. Schachtöfen.

Bei der Ausbildung der für die Zwecke der Zinkoxydgewinnung benutzten Schachtofentypen haben wir nach der physikalischen Beschaffenheit des ausgetragenen und entzinkten Materials prinzipiell zwei Klassen zu unterscheiden. Benutzen wir solche Schachtöfen, bei denen das entzinkte Gut in fester, halbflüssiger oder teigiger Form den Ofen verläßt, so sprechen wir von „Sinterschachtöfen“. Im Gegensatz hierzu stehen die normalen Konstruktionen der jedem Hüttenmann geläufigen „Schmelzschachtöfen“, die in allen Dimensionen, vom kleinsten Metallschachtofen bis zu den gewaltigen Größen des Eisenhochofens, den Zwecken der Zinkoxydgewinnung praktisch dienstbar gemacht werden können.

α) Die Sinterschachtöfen.

Von den Schmelzschachtöfen unterscheiden sich die Konstruktionen einmal durch ihre meist beträchtlich geringere Höhe und zum anderen dadurch, daß das Gestell nach unten durch eine der im vorigen Abschnitt beschriebenen analogen, luft- oder wassergekühlten Rostkonstruktion abgeschlossen ist. Das entzinkte Material tropft durch die Roste hindurch oder setzt sich in Form sog. „Bärte“ an die Roste an. Die durchgetropften oder periodisch von Hand abgestoßenen (Freihalten der Roste!) Rückstände fallen in Wagen oder auf endlose Transportbänder, durch welche sie aus dem Ofenmassiv entfernt werden.

Die Luftzuführung erfolgt durch seitlich angeordnete Schlitze (Pape) oder, wie im Fall des weiter unten näher beschriebenen Verblaseofens nach dem System Gelsenkirchen-Humboldt, durch Düsen.

Das Material wird zum überwiegenden Teil zusammen mit dem Reduktionsmittel (Kokslösche) und evtl. erforderlichen werdenden Zuschlägen brikettiert¹⁾ aufgegeben und mit Schmelzkoks niedergebracht. Die Zuschläge sind so zu halten, daß eine genügend leichtflüssige Schlacke entsteht, um die Entzinkung vollständig vor sich gehen zu lassen, jedoch darf die Schlacke auch wieder nicht so dünnflüssig sein, daß sie zu rasch und infolgedessen unentzinkt durch die Roste tropft. Die mit ZnO beladenen Abgase des Prozesses verlassen die durchschnittlich etwa 2 bis 4 m hohen (gemessen von Rostoberkante bis Gicht), meist rechteckig ausgeführten Öfen bei so hohen Temperaturen (etwa 1000°), daß eine Abwärmeverwertung möglich oder vielmehr notwendig ist, da die Abscheidung des Zinkoxyds nur aus Gasen mit Temperaturen von maximal 150 bis 160° durchgeführt werden kann. Zu diesem Zweck leitet man sie zur Vorwärmung des Windes durch Rekuperatoren oder durch Röhrenkessel, deren Röhren aus Gründen der Zugänglichkeit

¹⁾ D. R. P. 462411 Kl. 40a. Vereinigte Stahlwerke.

und sicheren Reinigungsmöglichkeit zweckmäßig senkrecht angeordnet sind. Der Teil des Zinkoxydes, der sich an den Rohrwänden absetzt, wird periodisch mechanisch oder durch Einblasen von Dampf entfernt. Es lassen sich durch diese Abwärmeverwertung durchschnittlich je Tonne durchgesetzten Erzes rund 1,5 bis 1,8 t Dampf von 10 bis 12 at als Nebenprodukt gewinnen.

Der Vorteil derartiger Schachtofen liegt in der gegenüber den vorher erwähnten Verfahren höheren Ofenleistung und in dem kontinuierlichen Betrieb. Die Briketts brauchen nicht in Eiform verwendet zu werden, es genügen Formgebungen in den Ausmaßen gewöhnlicher Normalziegel. Der Verbrauch an Brennstoff und Reduktionsmittel ist geringer als bei den vorher erwähnten Verfahren; er beträgt an Schmelzkoks z. B. in dem nachstehend beschriebenen Ofen 15% vom Gewicht der Beschickung und an Reduktionsmittel (Kokslösche in den Briketts) 100% der jeweils vorhandenen Zinkmenge.

Das erzeugte Produkt, in dem sich naturgemäß auch hier wieder das gesamte Blei der Erze befindet, ist reines Oxyd bzw., bei Vorhandensein von Blei, reines Mischoxyd.

Gehalte von Schwefel in den Erzen stören den Prozeß bis zu Beträgen von etwa 6% nicht, da der Schachtofen die Möglichkeit bietet, das fast stets in der Beschickung vorhandene Eisen, wenigstens intermediär, zu Metall zu reduzieren, welches sodann aus den Zinkverbindungen das metallische Zink frei macht. Die Verwendung von vorgewärmtem Wind — unter Benutzung der heißen Gichtgase als Wärmequelle — gestattet, diesen Effekt sehr nachdrücklich zu unterstützen.

Diese Art Öfen eignet sich besonders zur Aufarbeitung armer, nicht zu leicht schmelzbarer Zinkerze mit Zinkgehalten von 8 bis 20% Zn.

Fig. 139 zeigt eine derartige Konstruktion, wie sie prinzipiell in einer Verblaseanlage bei den Vereinigten Stahlwerken, Abt. Schalke, Gelsenkirchen, in Anwendung steht (Verfahren Gelsenkirchen-Humboldt).

Das wesentlichste Merkmal dieses Ofens ist die Verwendung einer Düsenreihe (A) an den Breitseiten des Ofens, welche in einer bestimmten Entfernung vom Rost B angeordnet sind. Der Rost besteht aus mittels Kühlwasserzuleitung E gekühlten Hohlstäben und trägt die ganze Charge. Die Verblaseluft kann kalt oder warm den Düsen zugeführt werden. Das vorliegende Bild zeigt eine Einrichtung C, bei welcher die Vorwärmung der Luft durch die Abhitze der etwa 1000° heißen, durch die Gicht G entweichenden Ofengase nach dem Prinzip des Rekuperators erfolgt. Aufgabe des brikettierten Gutes durch seitlich angeordnete Taschen D durch periodisches Setzen von Erzbriketts bzw. Schmelzkoks. Durch die in die Gicht einmündenden und daher unter Unterdruck stehenden Rohre F werden allenfalls unter dem Rost austretende Ofengase abgesaugt. Die Ofenkonstruktion gestattet je nach der Natur des Erzes ca. 20% feines Material mitzuverarbeiten.

Das in der heißen Beschickung reduzierte und verflüchtigte Zink verbrennt oberhalb der Gicht mit lebhafter blaugrün gefärbter Flamme. Die zinkoxydhaltigen Gase werden durch eine Staubkammer geführt, wo sich mitgerissenes grobes Material niederschlägt, und dann durch eine Kühlanlage zu der Filteranlage befördert, wo das Zinkoxyd mittels Sackfilter

(z. B. Beth-Halbach) oder der elektrostatischen Reinigung niedergeschlagen und schließlich abesackt wird. Das entzinkte Material gelangt vor den Düsen zum Schmelzen und tropft durch den Rost auf ein Transportmittel ab (Wagen, Transportband). Nicht abgetropfte Schlacke sammelt sich an

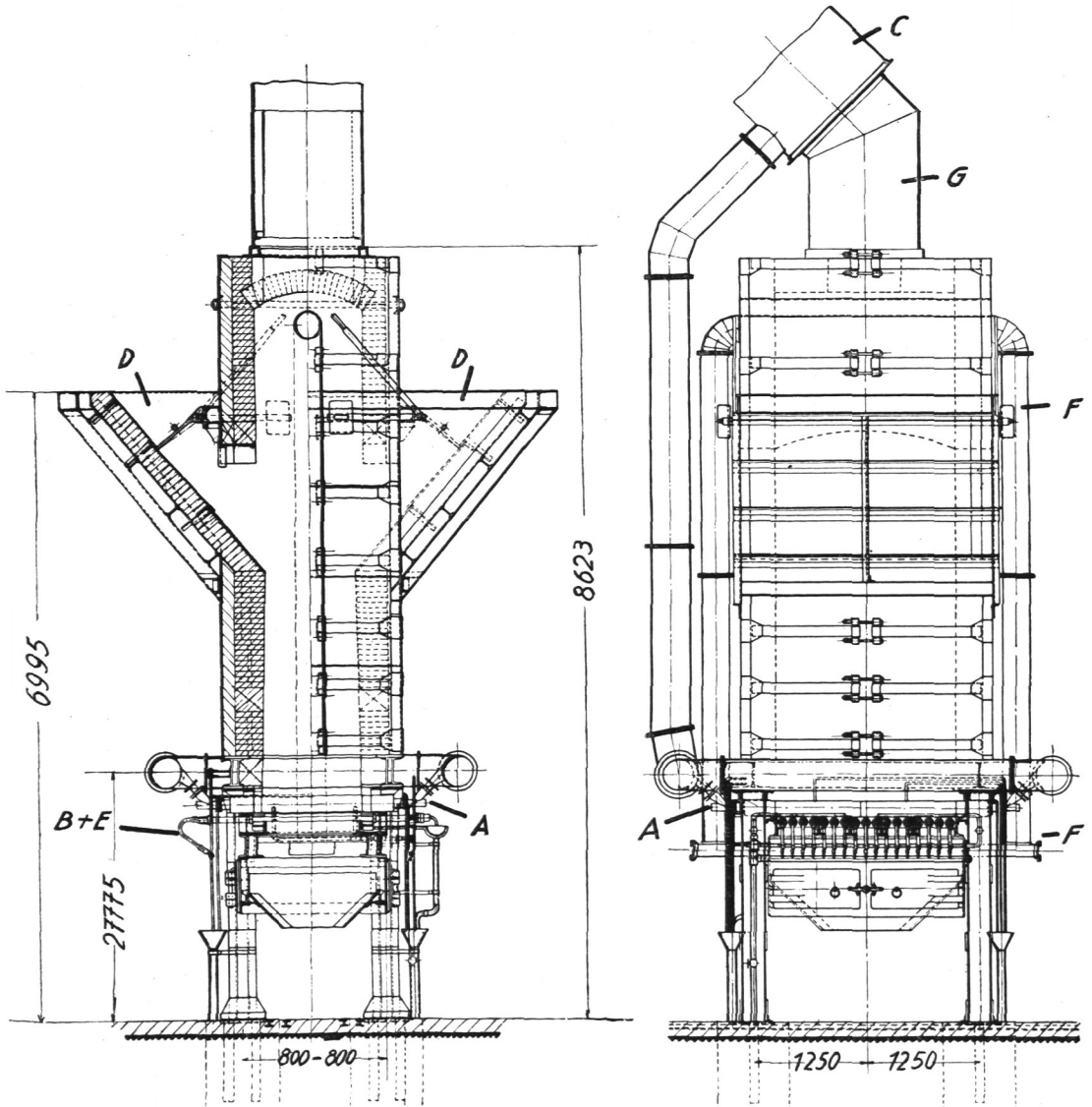


Fig. 139. Schachtofen zur Erzeugung von Zinkoxyd nach dem Verfahren Gelsenkirchen-Humboldt (Erb.: Maschinenbauanst. Humboldt, Kalk-Köln).

A Winddüsen; B wassergekühlter Rost; E Wasserzuleitung zum Rost; D Beschickungstaschen; G Gicht; C Blechmantel zur Erwärmung der Gebläseluft; F Saugrohre zur Entlüftung des Raumes unterhalb des Rostes.

der Unterseite des Rostes als anhängende „Bärte“ an, die von Zeit zu Zeit von Hand abgestoßen werden müssen.

Die Leistung eines derartigen Ofens hängt von der Rostfläche ab, die sich bei der rechteckigen Bauweise der Öfen erforderlichenfalls beliebig verlängern läßt. Sie beträgt je qm Rostfläche etwa 8 bis 10 t Erz in 24 Std. entsprechend der Erzbeschaffenheit und dem Winddruck. Dieser beträgt je nach der Gichthöhe, welche zwischen 1 und 4 m schwanken kann, 200 bis 400 mm Wassersäule. Der wassergekühlte Rost *B* hat je qm Fläche bei 15° Einlauf- und 65° Auslauftemperatur einen Kühlwasserbedarf von ca. 5 cbm/Std. Zweckmäßige Ofengrößen sind solche mit einem Durchsatz von 70 bis 100 t in 24 Std. Metallausbringen: etwa 88%.

Betriebsresultate (Jahresdurchschnitt) Gelsenkirchen.

	Verarbeiteter Rohstoff	Schlacke	Gewonnenes ZnO
Zn	8,61	0,5—1,7	72,45—76,2
Pb	0,2—0,4	0,08—0,2	4,32— 1,8
Cu	—	—	0,01
S	1	0,7	0,71 (Aus dem Schmelzkoks.)
Fe ₂ O ₃	36,26	40,2	1,03
Mn ₃ O ₄	4,8	5,9	0,14
SiO ₂	14,75	22,16	0,21
CaO	6,08	15,18	0,42
Al ₂ O ₃	3,4	6,7	—
MgO	1,1	1,6	Spuren
H ₂ O	10,5	—	—

Das erzeugte Oxyd ist feinst verteilt und findet zwar nicht als Zinkweiß, jedoch bei der Herstellung von mineralischen Buntfarben Verwendung. Außerdem wird es zu den üblichen Verhüttungszwecken auf Zinkmetall benutzt.

β) Die Schmelzschachtöfen.

Auch der gewöhnliche Schmelzschachtofen kann, wie oben bereits bemerkt, zur Verhüttung von an Zink armen Erzen und Zwischenprodukten benutzt werden. Seine Vielseitigkeit gestattet denn auch, diese Art von Verfahren besonders da zur Anwendung zu bringen, wo andere Verfahren zu umständlich oder zu teuer arbeiten. Insbesondere gilt dies für komplexe Erze und Zwischenprodukte, z. B. Blei-Zink-Kupfererz, Zink-Eisenerze, zinkhaltige Schlacken u. a. m. Praktisch sind alle Schachtofentypen bis zum echten Eisenhochofen zur Zinkoxydgewinnung herangezogen worden.

Die Anforderungen, welche an die Erze für einen derartigen Schachtofenbetrieb gestellt werden müssen, sind im allgemeinen diejenigen des normalen Schachtofenbetriebes. D. h. also physikalisch: Möglichst weitgehend in Stückform übergeführtes (agglomeriertes, gesintertes, brikettiertes) Material. Chemisch: Abwesenheit von Arsen, Antimon usf. Kupfer kann nur in den dem Metallschachtofen analogen Größen mitverarbeitet bzw. als Stein gewonnen werden,

während es mit der konstruktiven Annäherung der Öfen an den Eisenhochofen nicht mehr im Erz vorhanden sein darf. Auch hinsichtlich des Zinkgehaltes des Ausgangsproduktes ist eine gewisse Beschränkung insofern zu beachten, als man, besonders in den kleineren Typen derartiger Schmelzschachtofen, bei dem Zinkverblasen zweckmäßig nicht über 16 bis 18% Zn im Möller, entsprechend 20 bis 22% im Erz geht. Andernfalls sinkt unter Umständen die Ausbeute, oder es treten infolge vorzeitiger Rückoxydation an der Gicht Verstopfungen oder sonstige dem Hüttenmann unerwünschte Begleiterscheinungen auf (Hängen der Gicht, Rohgang beim Eisenhochofen usw.).

Chemisch ist diese Art der Zinkoxydgewinnung in nichts von dem Chemismus der normalen Vorgänge im Schachtofen unterschieden. Das Zink wird, soweit es als Oxyd vorliegt, durch Kohlenoxyd (und festen Kohlenstoff) reduziert und von dem aufsteigenden Gasstrom mitgeführt. Die Verdrängung des Zinkes aus seinen Verbindungen erfolgt dann auch durch stärkere Basen, vorzugsweise Kalk, oder durch metallisches Eisen, welches entweder intermediär aus der Beschickung reduziert wird oder, wie im Fall des Eisenhochofens, als geschmolzene Eisenphase im Überschuß vorhanden sein kann.

Eine gewisse Modulationsfähigkeit der Zinkoxydgewinnung im Schmelzschachtofen besteht hinsichtlich der den Ofen verlassenden Gase. Man wird jeweils diese Prozesse so führen, daß man an der Gicht ein mehr oder weniger gutes Generatorgas erhält. Je nachdem man dieses Gas an der Gicht sofort verbrennt (Dampferzeugung durch Abwärme) oder das Zink nach irgendeiner Reinigungsmethode zuerst abscheidet und dann das gereinigte Generatorgas für sich als Energiequelle benutzt, erhält man helles Rohoxyd oder ein mit metallischem Zink durchsetztes, dunkel gefärbtes, stets hochpyrophores Rohoxyd (Zinkgrau). Mit anderen Worten, man hat es in der Hand, bei diesen Schmelzschachtofen das Verfahren der Zinkoxydgewinnung mit dem einer Generatorgaserzeugung zu verbinden. Man kommt dann bei den kleinen Ofendimensionen auf Öfen vom Typ der sog. Abstichgeneratoren (Trockengasgeneratoren), bei den größeren Dimensionen zwangsläufig zu einem richtigen Eisenhochofenbetrieb.

Wann man die eine oder andere Richtung zu entwickeln hat, richtet sich in erster Linie nach der Art der zur Verfügung stehenden Rohstoffe (zinkhaltige Eisenerze, Schlacken usw. — Brennstoff); daneben spielt die Frage der Möglichkeit einer wirtschaftlich gesicherten Verwertung aller erzeugten Produkte eine Rolle, also generell

1. des erzeugten Generatorgases (wohl meist nur möglich im Rahmen eines größeren Betriebskomplexes);
2. der entzinkten Schlacke, auf der sich eine unter Umständen recht günstige Schlackenverwertung (Schlackensteine, -wolle, -schotter-, -zement u. a. m.) aufbauen läßt; und schließlich
3. des erzeugbaren, gewünschten oder zulässigen Rohoxydes (helle Farbe oder Zinkgrau).

Nach diesen Gesichtspunkten hat der Schmelzschachtofen beispielsweise Verwendung gefunden zur

a) Aufarbeitung von zinkhaltigen Schlacken.

Die Schlacken von der Verarbeitung des Rammelsbergerzes, die meist aus viel früheren Betriebsperioden stammen, haben neben den bekannten Gehalten an BaSO_4 , FeO , CaO und SiO_2 bis zu 21% Zn. Sie werden unter Kalk- und Koksuzusatz in Schachtöfen niedergeschmolzen.

Ein bekannt gewordenes Beschickungsbeispiel zeigt folgende Zusammensetzung des Möllers:

- 100 Teile Schlacke,
- 17 Teile Kalkstein,
- 34 Teile (= 29% der Beschickung) Stückkoks.

Es wird also mit Koks im Überschuß gearbeitet. Die die Gicht verlassenden Gase müssen infolgedessen noch viel CO enthalten und im Gestell müssen so hohe Temperaturen herrschen, daß eine wenigstens intermediäre Bildung von metallischem Eisen angenommen werden darf. Dieses und der zugeschlagene Kalk reduzieren bzw. verdrängen Zn bzw. ZnO aus seinen Verbindungen. An der hellen Gicht des Schachtofens verbrennen Generatorgas und Zn; die etwa 1000 bis 1200° heißen Abgase werden zur Kesselheizung benutzt und aus ihnen, wohl in ähnlicher Weise wie S. 450 beschrieben, das Rohoxyd gewonnen.

b) Aufarbeitung komplexer Blei-Zink-Kupfererze.

Nach dieser Richtung ist der Schmelzschachtofen in dem sog. Bartlettprozeß zur Verwendung gekommen. Man verarbeitet nach diesem Prozeß beispielsweise Erze von Missouri und Colorado mit Gehalten von 2 bis 30% Pb, 10 bis 38% Fe, 12 bis 28% Zn, 5 bis 38% SiO_2 , 10% Cu, wenig Silber.

Die in außerordentlich weiten Grenzen schwankenden Gehalte machen zunächst eine grobe Unterteilung der Erze notwendig in solche mit mehr als 22% Zn und in solche darunter.

Die Erze mit mehr als 22% Zn werden auf den üblichen Wetherillrosten auf Zinkweiß verblasen. Die hier anfallenden zinkarmen Rückstände wandern zusammen mit den Erzen unter 22% Zn in einen Schachtofen mit Tiegelfofenzustellung — vermutlich nach vorhergehendem Stückigmachen durch Sintern oder Brikettieren —, wo man sie bei geringer Schichthöhe niederschmilzt. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Schachtöfen besitzen diese zwei Düsenreihen übereinander, von denen die obere mit heißem Wind von 160 mm W.-S. betrieben wird und dazu dienen soll, das vor der unteren Düsenreihe reduzierte Zink zu oxydieren.

Diese Erklärung erscheint wenig plausibel. Es dürfte sich vielmehr darum handeln, durch die Einführung des heißen Windes die gesamten Umsetzungen zu beschleunigen und insbesondere eine, wenigstens intermediäre Bildung von metallischem Eisen herbeizuführen, welches dann, wie oben mehrfach erwähnt, an der Reaktion teilnimmt.

Zink und Blei werden als dunkles, unreines Gemisch von Oxyden, Sulfaten und Sulfiten, das Kupfer in einem 65proz. Stein in üblicher Weise gewonnen. Aus dem durch Koksasche und Sulfat verunreinigten Flugstaubgemisch wird durch einen nochmaligen Verflüchtigungsprozeß ein Farbstoff („Pigment“) gewonnen, der aus einem Gemisch von basischem Blei- und Zinksulfat zu bestehen scheint.

Einzelheiten sind über die derzeitige Ausbildung des Prozesses nicht bekannt geworden. Wir erwähnen ihn an dieser Stelle nur, um auf die eventuellen Möglichkeiten zur Ausbildung von Verhüttungsverfahren für komplexe Erze hinzuweisen.

Besonders bedenklich scheint ein derartiges Verfahren bei Erzen mit einigermaßen beträchtlichen Edelmetallgehalten zu sein, da das Silber z. B. sich in allen Endprodukten, die Schlacke einbegriffen, verteilt vorfinden muß. Auch dürfte der Brennstoffverbrauch beträchtlich sein und bei den hohen Eisengehalten erhebliche Mengen Zink in der Schlacke zurückgehalten werden. Ganz abgesehen davon, darf nicht außer acht gelassen werden, daß bei diesem Prozeß kein Oxyd, sondern ein Gemisch basischer Salze von Zink und Blei gewonnen wird, deren Verwendbarkeit als Farbstoff, wenigstens in Europa, heute immer noch auf beachtliche Schwierigkeiten stoßen wird¹⁾.

c) Aufarbeitung zinkhaltiger Eisenerze (Kiesabbrände).

In Deutschland werden auf diese Weise beispielsweise die sog. Meggener Kiesabbrände verhüttet. Diese fallen bei der Abröstung der Meggener Grünkiese der Gewerkschaft Sachtleben und enthalten als Hauptbestandteile etwa 40 bis 42% Fe; 7 bis 9% Zn; 12 bis 15% SiO₂ und noch ca. 5% S.

Es handelt sich also hier um eine mehr eisenhüttenmännische Aufgabe, und deshalb kann der Prozeß im Rahmen dieser Ausführungen nur gestreift werden.

Die Kiesabbrände werden zunächst in Drehrohröfen unter gleichzeitiger Agglomeration von der Hauptmenge des in ihnen noch enthaltenen Schwefels befreit und dann in eisernen Hochöfen (Burgersöfen) auf Roheisen verschmolzen. Das Agglomerat enthält etwa 7 bis 9% Zn und noch etwa 0,2% Schwefel. Es wird nicht allein für sich verschmolzen, sondern so mit zinkfreien Eisenerzen und mit Eisenschrott gemeinsam verarbeitet, daß man mit einem Zinkgehalt von etwa 5% im Möller in den Ofen geht. Die glatten Eisenwände des Hochofenschachtes vermindern die gefährdeten Zinkoxydansätze (zinkischer Ofenbruch) und verhindern das „Wachsen“ des Hochofens, wie es früher bei der Verhüttung oberschlesischer Zink-Eisenerze an dortigen Hochöfen als sehr störend beobachtet wurde. Zweckmäßig arbeitet man mit hohen Temperaturen an der Gicht²⁾.

Das erzeugte Zinkoxyd verläßt den Hochofen zusammen mit den Gichtgasen, also, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verblaseverfahren, in einer rein reduzierend wirkenden Atmosphäre. Es wird durch ein speziell auf Zink eingestelltes elektrostatisches Abscheideverfahren aus den Gasen entfernt. Das Produkt („Zinkgrau“) ist fein verteilt und durch erhebliche Mengen (bis zu 30% vom Gesamtzinkgehalt) metallischen Zinks dunkelgrau gefärbt. Bei Berührung mit Luft brennt es infolge seines pyrophoren Charakters mit heller Flamme. Auch werden aus dem Eisenhochofen bei den dort herrschenden großen Gasgeschwindigkeiten stets bestimmte Mengen von Verunreinigungen, Kalk, Koks usw. mitgerissen, so daß das Produkt ein zwar sehr fein verteiltes, für Farbzwecke aber nicht ohne weiteres verwendbares graues Zinkoxyd mit einem Gehalt von etwa 55% Zn darstellt.

¹⁾ Verhalten der Edelmetalle bei den Verblaseprozessen s. S. 472.

²⁾ D. R. P. 330396, Kl. 40a, Gr. 39 (Burgers); D. R. P. 414838, Kl. 18a (Verreinigte Stahlwerke).

Alle bisher behandelten Verfahren gehen in erster Linie darauf aus, ein möglichst hoch konzentriertes Zinkoxyd zu erzielen bei Metallausbeuten, die wirtschaftlich tragbar sind. Ein gewisser Nachteil, der allen diesen Verfahren anhaftet, ist, bis zu gewissem Grade die Schmelzschachtöfen ausgenommen, der verhältnismäßig geringe Materialdurchsatz, den die genannten Ofenkonstruktionen aufweisen. Hinzu kommt, wenigstens für europäische Verhältnisse, meist, wie wir sahen, noch die Notwendigkeit, das Material zusammen mit eventuellen Zuschlägen und Kokslöschel als Reduktionskohlenstoff zu brikkettieren, beides Erfordernisse, welche oft beträchtliche Kosten (Handarbeit!) verursachen. Diese Umstände traten und treten in denjenigen Fällen nicht besonders erschwerend auf, in denen es sich darum handelt, verhältnismäßig kleine Mengen Erz oder stückiges Gut (Schlacken) zu bewältigen oder Materialien zu verarbeiten, bei denen der Schwerpunkt darauf gelegt werden mußte, ein möglichst hochkonzentriertes Zinkoxyd bzw. Zinkweiß zu erzeugen.

3. Öfen vom Typ des Flammofens.

Die politische Entwicklung der Nachkriegszeit, die für Deutschland einen weitgehenden Verlust der früheren bedeutenden Zinkerzreserven mit sich brachte, zwang dazu, Verfahren auszuarbeiten, welche in der Lage sind, die übriggebliebenen armen Rohstoffe und Aufbereitungszwischenprodukte, an deren Verarbeitung man in früheren Jahrzehnten praktisch nicht denken konnte, zu verarbeiten; dies gelang auf dem Umwege über die Erzeugung eines Rohoxyds, welches für eine möglichst umfangreiche und breite Verwendung in Betracht kommen kann.

Die Frage der Möglichkeit der Verwendung von Flammöfen bei Verarbeitung zinkhaltiger Erze und Zwischenprodukte muß stets von Fall zu Fall sehr sorgsam erwogen werden. Sie ist abhängig von der Natur der Erze einerseits (Schmelzbarkeit, Zinkgehalt, Zerkleinerungsgrad usw.) und andererseits von den Vorteilen und Nachteilen, welche der Flammofenbetrieb generell mit sich bringt (Durchsatz, Brennstoffverbrauch, Flugstaubbildung usw.).

Bei Verwendung von Flammöfen auf Zn-haltige Materialien haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, bei denen Zinkoxyd als Endprodukt auftreten kann, einmal solche Prozesse, bei denen es nur mehr Nebenprodukt ist und mehr oder weniger an Wert hinter die anderen Produkte der (komplexen!) Erze zurücktritt, und zum anderen solche Fälle, in denen die Erzeugung des Zinkoxydes Selbstzweck ist, die übrigen Bestandteile des Ausgangsmaterials also geringeren oder gar keinen Wert haben.

Der erste der beiden genannten Fälle tritt außerordentlich häufig auf, ohne daß man gerade daran denkt, einen derartigen Prozeß nun als Zinkoxydgewinnungsverfahren zu bezeichnen. Sehr häufig erhält man zinkoxydreiche Gase bei Zwischenproduktarbeiten (Steinschmelzen, Konverterarbeit) und beim Raffinieren der Metalle.

α) Flammöfen mit feststehendem Herd.

Zweifellos bietet die Verwendung des gewöhnlichen Flammofens Möglichkeiten genug, um in ihm die direkte Verhüttung komplexer sulfidischer Kupfererze durchzuführen. So soll bei der River Smelting & Refining Co zu Florence, Colorado, der sogenannte Utley-Prozeß in Betrieb stehen. Bei diesem Verfahren wird die Hauptmenge des Pb und Zn bei hohen Temperaturen (1400°) in gewöhnlichen Flammöfen verdampft und als ein für Farbzwecke geeignetes Pigment (wohl ein Gemisch basischer Sulfate von Pb und Zn) in wollenen Säcken aufgefangen.

Das Verfahren hat manches für sich, wenn man in der Lage ist, in genügend großen Flammöfen zu arbeiten (Brennstoffverbrauch!) und die Erze nicht zu große Mengen Edelmetalle enthalten. Viel ist über das Verfahren nicht bekannt geworden, auch scheint der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens noch nicht ganz einwandfrei festgestellt zu sein.

β) Flammöfen mit beweglichem Herd (Drehtrommelöfen).

Im Gegensatz zu dem genannten Verfahren hat der Flammofen in seiner Ausbildung mit beweglichem Herd, der sogen.

Drehtrommelofen mit Innenbeheizung,

für die Erzeugung des Zinkoxydes als Selbstzweck eine recht große Bedeutung gewonnen und als sog. „Wälzverfahren“, besonders auf zinkarmen Galmei, Anwendung gefunden.

Das Wälzverfahren ist im Jahre 1923 vom Krupp-Grusonwerk, Magdeburg, in die Praxis eingeführt und ausgebildet worden. In ähnlicher Richtung hatte die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft schon vor dem Kriege zunächst allein, später in Zusammenarbeit mit der I. G. Farbenindustrie, Griesheim, Arbeiten durchgeführt, deren Ergebnisse ebenso wie diejenigen des Krupp-Grusonwerks in einer Reihe von Patenten niedergelegt sind¹⁾. Es kam im Laufe der Entwicklung zu einer Verständigung der Gruppen, auf Grund deren das Wälzverfahren zur Verarbeitung von Erzen mit flüchtigen Metallen heute gemeinsam von dem Grusonwerk und der Metallgesellschaft A.-G. behandelt wird.

Das besondere Kennzeichen dieses Verfahrens besteht, wie bemerkt, in der Verwendung des innen beheizten Drehtrommelofens. Das zu entzinkende Material wird unbrikettiert gemeinsam mit einem Überschuß von Reduktionskohlenstoff und Heizkohle (Kokslösche, Kleinkoks) an dem der Feuerung entgegengesetzten Ofenende aufgegeben und durch die Umdrehungen des Ofens langsam der Feuerung entgegengeführt (gewälzt).

Der Vorteil, der mit diesem Verfahren in die Zinkoxydgewinnung eingeführt wurde, liegt vor allen Dingen in der Möglichkeit, große Ofenleistungen zu erzielen und in der Ersparnis irgendwelcher Brikettierungskosten.

Die Nachteile des Verfahrens sind die jedem Flammofen anhaftenden Mängel: die Gefahr eines Mitreißen von Flugstaub in die mit Zinkoxyd beladenen Abgase und speziell beim Drehtrommelofen eine gewisse Beschränkung in der Auswahl der Erze auf solche, welche nicht zu leicht schmelzen

¹⁾ Patente von Dedolph D. R. P. 252 195; Metallbank D. R. P. 290 013; Specketer D. R. P. 266 221; 288 282.

und so Veranlassung zu unliebsamen und den Betrieb störenden Ansätzen geben können, beides Erfordernisse, denen man durch Einstellung der Gasgeschwindigkeit, geeignete Gattierung der Beschickung und eine sachgemäße Betriebsführung bis zu einem gewissen Grade gerecht werden kann.

Der Chemismus des Prozesses ist, obwohl er auf den ersten Blick sehr einfach zu sein scheint, noch keineswegs restlos aufgeklärt. Es können nach dem Prozeß oxydische, silikatische und bis zu gewissen Grenzen auch sulfidische Erze verarbeitet werden. Nach den neueren Anschauungen über den Reaktionsmechanismus muß auch bei diesem Prozeß, ebenso wie bei dem Schachtofenprozeß, eine intermediäre Bildung von metallischem Eisen aus der Beschickung als günstig angenommen werden, welches, insbesondere bei Gegenwart von Kalk und Kohlenstoff, die Zerlegung der Silikate und Sulfide der Erze erleichtert. Der Prozeß verläuft somit in der Hauptsache wohl nach folgenden Bruttoformeln:

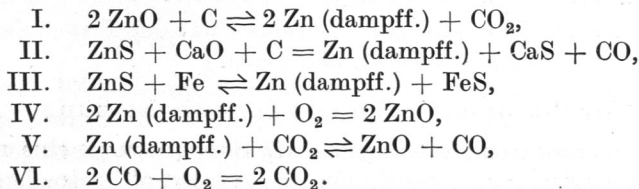


Fig. 140 zeigt im schematischen Längsschnitt und Grundriß eine Wälzanlage, wie sie für die Verarbeitung armer zinkhaltiger Erze, Zwischenprodukte von Hütte und Aufbereitung usw. in Betrieb ist.

Die Erze gelangen aus der Mischbunkeranlage 1, wo sie mit den zur Reduktion des Zinkes erforderlichen Mengen Kohlenstoff — in Form von Kokslösche — und evtl. mit Zuschlägen vermischt werden, auf den Kollergang 2, den sie passieren müssen, um ein einheitlich zerkleinertes, innig vermisches Material zu erzielen, welches sich gleichmäßig durch den Drehrohrofen hindurchbewegt. Durch eine Förderkette 3 gelangt die Beschickung dann in den eigentlichen Wälzofen (5), der sie — schwach geneigt — durch seine Umdrehungen dem Austragsende zutransportiert, an welchem sich die Hilfsfeuerung (7) befindet. Die Art der Erzaufgabe richtet sich nach der Art und Weise des zu verarbeitenden Materials. Man benutzt Einlaufrohre oder neuerdings Schüttelrinnen, die freitragend in den Ofen hineinragen und erforderlichenfalles durch eingebaute Wasserrohre gekühlt werden können.

Der Ofen selbst (5) ist ein mehr oder weniger langer, geneigt gelagerter Drehrohrofen, wie er in ähnlicher Ausführung in der Zementindustrie allgemein gebräuchlich ist. Er besteht aus einem Eisenmantel mit feuerfester Ausmauerung, der durch eine am Austragsende in den Ofen hineinragende Hilfsfeuerung (Gas, Kohlenstaub, Öl usw.) beheizt wird. Das Material wandert also nach Aufgabe an dem höher gelegenen Ende des Ofens dem Austragsende mit der Hilfsfeuerung mehr oder weniger rasch entgegen.

Auf seinem Wege wird das Gut von seinen flüchtigen Bestandteilen (außer Zink gewöhnlich noch Blei, Schwefel) befreit und verläßt den Ofen bei 6 senkrecht nach unten durch einen gußeisernen Doppelklappenverschluß, in — je nach der Art des Materials — mehr oder weniger gesintertem Zustand. Die notwendige Wärme im Ofen wird hauptsächlich durch Verbrennung der

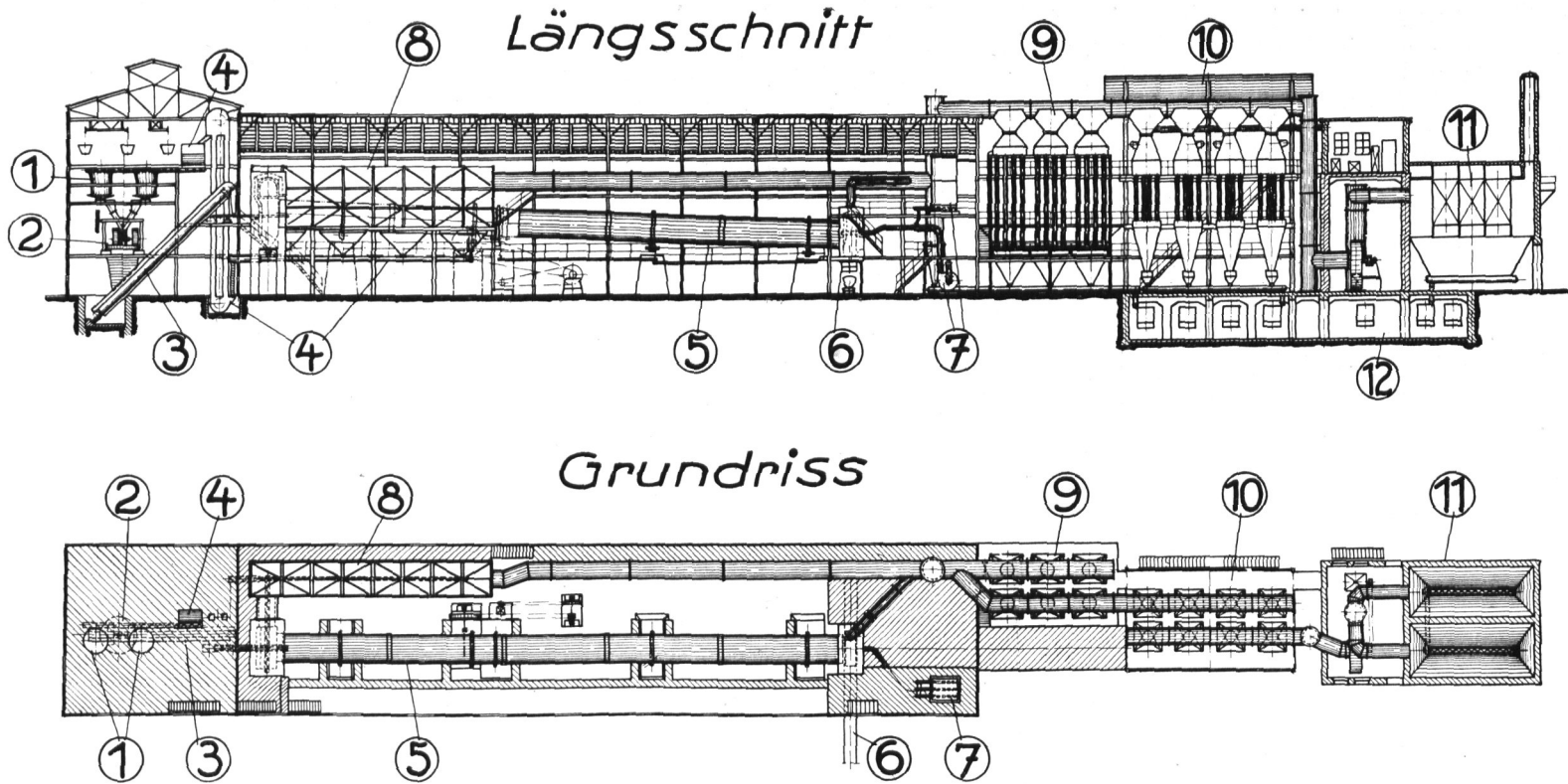


Fig. 140. Übersichtsskizze einer Wälzanlage (Erb.: Friedr. Krupp-Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

1 Mischbunkeranlage; 2 Kollergang; 3 Förderkette zur Beschickung des Trommelofens 5; 4 Einrichtung (Schnecke, Elevator, Transportwagen) zum Rücktransport von Voroxyd aus der Flugstaubkammer 8 nach 1; 5 Drehtrommelofen mit Austrag 6 und Kohlenstaubfeuerung 7; 8 Flugstaubkammer für Voroxyd; 9 Kühler; 10 Röhrenapparat; 11 Plattenapparat nach Cottrell-Möller für die Abgase; 12 Oxydkeller.

der Beschickung beigemengten Kokslösche durch die mittels einer auf dem Bild nicht erkennbaren Drosselklappe einzustellende Reduktionsluft erzeugt, und weiterhin zur Deckung von Wärmeverlusten durch eine (Kohlenstaub-) Hilfsfeuerung geliefert. Der Gang des Ofens wird reguliert durch die Vorrichtung und das Maß der Aufgabe der Beschickung und muß während des Betriebes so gehalten werden, daß sämtliches in Dampfform entwickelte Zinkmetall genügend Sauerstoff vorfindet, um mit Sicherheit in Oxyd übergeführt zu werden.

Die mit Zinkoxyd beladenen Gase passieren zunächst eine Flugstaubkammer 8, in der sich die gröberen, aus der Beschickung mitgerissenen Teile niederschlagen. Selbstverständlich geht auch hierbei bereits ein Teil des Zinkoxyds mit zu Boden. Der Anfall an derartigem „Voroxyd“ ist — wenn nicht besonders staubbildende Erze verarbeitet werden müssen — ziemlich konstant und beträgt etwa 5 bis 10% vom Gewicht des aufgegebenen Erzes. Auch sein Zinkgehalt ist in großen Grenzen unabhängig von dem Zinkgehalt des Ausgangsproduktes und beträgt etwa 25 bis 35% Zn¹). Es wird also, allgemein gesagt, prozentual um so weniger von dem Zinkinhalt des Ausgangserzes in das Voroxyd übergeführt, je reicher das Erz an Zink ist. Dieses Voroxyd muß, da es für die Weiterverarbeitung noch zu arm ist, wieder aus der Flugstaubkammer 8 durch eine Vorrichtung 4 in den Drehofen zurückgebracht und nach nochmaligem Zusatz von Kohlenstoff entzinkt werden.

Die Endgase verlassen den Ofen mit 400 bis 600°, bei welchen Temperaturen das Zink auch durch CO₂ zu ZnO oxydiert wird. Sie sind nach dem Verlassen der Flugstaubkammer (8) meist noch zu heiß, um einer der üblichen Reinigungsanlagen zugeführt werden zu können. Sie haben daher die Möglichkeit, einen besonderen Kühler (9) zu passieren, der aus einer Anzahl senkrechter Rohre besteht und so in die Anlage gebaut ist, daß er ganz oder teilweise aus dem Betrieb ausgeschaltet werden kann; dies ist besonders bei dem gelegentlichen Auftreten von Temperaturspitzen im Betrieb von Nutzen, da die Gase in die erwähnte Niederschlagsapparatur nur mit Temperaturen von zweckmäßig nicht über 150 bis 170° eintreten dürfen.

Die Figur zeigt eine Ausführung einer derartigen Reinigung nach dem Prinzip der elektrostatischen Gasreinigung System Cottrell-Möller (Bauweise Lurgi). Es sind hier die 2 Typen derartiger Apparaturen hintereinander geschaltet, eine Anordnung, welche die besten Ergebnisse im Betrieb gezeigt hat. Zuerst gelangen die Gase in den sog. Röhrenapparat (10), in dem die Hauptmenge des Zinkoxydes niedergeschlagen wird, und treten dann zur Feinreinigung in den sog. Plattenapparat 11 ein (vgl. später).

Die Qualität des abgeschiedenen Zinkoxydes steigt im Wert mit der Entfernung vom Ofen, d. h. in dem Maße, in dem die schwereren aus dem Ofen mitgerissenen Verunreinigungen entfernt sind.

Die Verflüchtigung der Metalle Zink und Blei hängt ab von der Zeit, welche für die Reduktion zur Verfügung steht, und von der Höhe der Temperatur.

¹) Diese und alle übrigen Zahlenangaben über das Wälzverfahren sind uns von der Firma Krupp-Grusonwerk in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

Die Verflüchtigungszeit läßt sich in weiten Grenzen dem jeweils zu verarbeitenden Erz anpassen durch die Menge des aufgegebenen Gutes, die Art der Mischung und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens.

Die Höhe der Temperatur, welche bei einem Erz angewandt werden kann, richtet sich ausschließlich nach dessen Schmelzbarkeit. Je niedriger der Schmelzpunkt eines Erzes liegt, desto größer ist die Gefahr, daß sich im Ofen bei zu hoher Temperatur betriebshindernde Ansätze bilden und daß die schmelzenden Massen Teile unreduzierten Erzes umhüllen und so der Reduktionswirkung entziehen. Durch ansteifende Zuschläge können diese Nachteile weitgehend vermieden werden. Somit hängt von der Natur des Erzes auch der Effektivverbrauch an Gesamtbrennstoff (Reduktionskohle bzw. Kokslöschel¹⁾ und Kohlenstaub zur Beheizung) ab. Er schwankt in Grenzen zwischen 25 und 40% vom Gewicht des aufgebrauchten Erzes. Der Verbrauch an Heizkohlenstaub allein schwankt zwischen 3 und 5% vom Gewicht der Beschickung und dient nur zur Regelung der Temperatur.

Ein sehr wesentlicher Vorteil des Wälzverfahrens gegenüber den früher beschriebenen Zinkoxydgewinnungsverfahren besteht darin, daß es gestattet, große Quantitäten Erz — weitgehend mechanisiert (Ausschluß der kostspieligen Handarbeit!) — im kontinuierlichen Betrieb durchzusetzen. Es sind Öfen von 40 m Rohrlänge mit 100 bis 120 t und mehr Erzdurchsatz pro Tag in Betrieb. Die unter den derzeitigen Materialverhältnissen größtmögliche Type eines derartigen Ofens wird von der Firma Krupp-Grusonwerk mit einer (theoretischen!) Tagesleistung von 350 bis 400 t Erzdurchsatz angenommen. Der Energieverbrauch bei einer normalen Anlage wird einschließlich elektrischer Gasreinigung je Tonne verarbeiteten Roherzes angegeben mit etwa 30 kWstd. und 2 bis 3 Lohnstunden.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate, wie sie bei der Verarbeitung eines Galmeies im Großbetrieb erzielt wurden. Der Galmei hatte eine Zusammensetzung von:

Zn 17,3%; CaO 11,8%; Pb 6,7%; SiO₂ 11,0%; FeO 2,5%; S 8%; Al₂O₃ 8,5%; Glühverl. 16,8%; H₂O 15%; MgO 3,4%; BaO 4,4%.

Erzeugt wurde hierbei als Oxyd I ein Mischoxyd mit etwa 58% Zn und 15% Pb. Die Zinkbilanz des Prozeßverlaufes ergab folgendes Bild:

	Gehalt an Zn	Ausbringen bezogen auf Zinkvorlauf
	%	%
Oxyd I	57,8	92,6
Voroxyd (kontinuierlich wieder auf- gegeben)	34,4	
Ofenausstrag	1,0 bis 2,5	7,0
Nicht nachweisbar		0,4
Gesamtverlust		7,4

Sofern der Bleigehalt des Produktes seinen Verwendungszweck stört, muß es einem der weiter unten zu besprechenden Entbleiungsverfahren unterworfen werden.

¹⁾ Kokslöschel hat Gehalte von etwa 50 bis 70% C.

Die Niederschlagung des Zinkoxydes aus Gasen.

Bei allen trockenen Verfahren der Gewinnung von Zinkoxyd spielt die Frage seiner restlosen Niederschlagung aus dem Gasstrom für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses eine ausschlaggebende Rolle; daneben ist man außerdem noch, wenigstens in Deutschland, durch gewerbepolizeiliche Vorschriften gezwungen, die Gase vor Austritt ins Freie weitgehend zu reinigen, um die Nachbarschaft vor Belästigung zu bewahren. Die zur Verwendung kommenden Einrichtungen unterscheiden sich meist in nichts von den zur Abscheidung von Flugstäuben aus den Gasen metallurgischer Öfen allgemein angewendeten, und ihre Beschreibung gehört daher — strenggenommen — in ein Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. Doch sei hier wegen ihrer großen Wichtigkeit im vorliegenden Falle näher darauf eingegangen.

Die Entscheidung, welche der möglichen Niederschlagseinrichtungen in Betracht kommt, richtet sich in erster Linie nach dem Verteilungsgrad des erzeugten Oxydes, d. h. nach dessen Korngröße, die ja außerdem (abgesehen von der chemischen Zusammensetzung) für seine Qualität dann von ausschlaggebender Bedeutung ist, wenn es sich um verkaufsfähiges Zinkweiß handelt; d. h. je feiner das Korn, um so wertvoller ist das Produkt.

Der Verteilungsgrad des Zinkoxydes scheint abhängig zu sein hauptsächlich von 2 Faktoren, der Höhe der zur Verflüchtigung des Zinkdampfes verwendeten Temperatur bzw. der Temperatur, bei welcher die Oxydation zu Zinkoxyd vor sich geht, und der Geschwindigkeit, mit welcher die Abkühlung der mit Zinkoxyd beladenen Gase erfolgt. In elektrisch erzeugtem und rasch abgekühltem Zinkoxyd wurden Teilchengrößen von $0,25 \mu\mu^1$ bestimmt. Praktisch wird man jedoch nie die ganze Menge des erzeugten Zinkoxydes in einer vollkommen einheitlichen Teilchengröße erhalten, sondern stets ein Gemisch aus den verschiedensten Korngrößen, das daher aus verschiedenen wertvollen Sorten Zinkoxyd besteht, welche zunächst klassiert werden müssen.

Diese Klassierungsarbeit wendet man naturgemäß jedoch nur bei den edlen Zinkweißsorten an, indem man das erzeugte Zinkoxyd durch Einschaltung verschiedener Vorkammern fraktioniert niederschlägt, d. h. nur die größeren Bestandteile in den Vorkammern aussondert und die leichtesten Anteile einer nachfolgenden End- oder Feinreinigung zuführt. Bei der außerordentlich feinen Verteilung und dem geringen Gewicht des erzeugten Produktes läßt sich leicht einsehen, daß in diesen Vorkammern nur ein geringer Teil davon zur Abscheidung kommt. Wird Rohoxyd hergestellt, so bietet diese Fraktionierung keinen Vorteil; desungeachtet fallen aber auch hierbei, und zwar bedingt durch die Notwendigkeit, die heißen Gase zum Zweck der Feinreinigung abzukühlen, stets gewisse Mengen Voroxyde, welche je nach der Art des angewendeten Verblaseverfahrens verschieden hochprozentig sein können (25 bis 72% Zn).

¹⁾ $1 \mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$.

Da die Wirkung der Kammern und anderer evtl. in Betracht kommender Einrichtungen für die Vor- oder Grobreinigung hier als bekannt vorausgesetzt werden kann, so genüge ein näheres Eingehen auf

die Methoden der Feinreinigung.

Es stehen dafür 3 verschiedene Wege zu Gebote:

1. Die naßmechanische Reinigung.
2. Die elektrostatische Reinigung.
3. Die Filtration mittels Tuchfilter.

In der Mehrzahl der Fälle wird man einer der trockenen Methoden den Vorzug geben (dies gilt aus begrifflichen Gründen vor allem in den Fällen, in denen ein verkaufsfähiges Zinkweiß erzeugt wird oder ein Rohoxyd, das auf trockenem Wege weiterverarbeitet werden soll); die hierfür geeigneten Einrichtungen bedingen fast alle eine weitgehende vorhergehende Abkühlung der Gase (Abscheidung von Voroxyd [Wärmeausnutzung]).

1. Die naßmechanische Niederschlagung.

Sie besteht in höchst einfacher Weise darin, daß man die mit Zinkoxyd beladenen evtl. noch heißen Gase nach dem Gegenstromprinzip in mit Koks oder Eisenhorden ausgesetzten Türmen mit Wasser behandelt oder den Zinkoxyd-Gasstrom durch mechanisch angetriebene, nach dem Prinzip der Desintegratoren (Theißenwäscher) arbeitende Apparate leitet. In beiden Systemen wird das Zinkoxyd durch das Wasser vollkommen aus dem Gas ausgewaschen und als mehr oder weniger wässriger Schlamm gewonnen.

Die so erhaltenen Schlämme werden in Klärteiche geleitet, in denen dann der Zinkschlamm sich ansammelt und periodisch durch Auspumpen gewonnen wird. Dieses Verfahren erfordert verständlicherweise zur Bewegung der recht erheblichen Wassermengen und zum Antrieb der bewegten Apparaturen einen sehr beachtlichen Energieaufwand. Dazu wird das Zinkoxyd in nasser Form als Schlamm mit bis zu 60 und 70% Wasser gewonnen, was weitere Kostenaufwendungen für die Trocknung des Materials erfordert.

Demgegenüber steht als ein verhältnismäßig geringer Vorteil der Umstand, daß derartige Niederschlagungsanlagen in bestimmten Grenzen unabhängig von Temperaturhöhe und Temperaturschwankungen sind. Das aus solchen Anlagen gewonnene Zinkoxyd stellt nach dem Trocknen ein spezifisch schwereres Produkt dar, als das auf trockenem Wege abgeschiedene, ist aber für diejenigen Zwecke, bei denen es auf eine möglichst feine Verteilung des Zinkoxydes ankommt (z. B. für Farbzwecke) nicht zu gebrauchen.

Diese Methode der naßmechanischen Niederschlagung des Zinkoxydes aus Verflüchtigungsverfahren ist denn auch nur in einzelnen Spezialfällen in Anwendung und verschwindet mehr und mehr zugunsten der in den folgenden Abschnitten behandelten trockenen Niederschlagungsmethoden.

2. Die elektrostatische Niederschlagung.

Dieses Verfahren, dessen großtechnische Entwicklung zu Beginn dieses Jahrhunderts eingesetzt und das sich seitdem in außerordentlicher Weise ent-

wickelt und vervollkommen hat, wird nach Überwindung gewisser anfänglicher Schwierigkeiten heute in steigendem Maße zur Abscheidung des Zinkoxydes als trockenes Produkt angewendet.

Im Laufe der Entwicklung dieses Verfahrens, welches zu ungefähr gleicher Zeit im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts von dem Deutschen Möller und dem Amerikaner Cottrell auf Grund früher bekannter physikalischer Vorgänge in eine für die Praxis geeignete Konstruktionsform gebracht worden war, hat sich eine Unzahl von Spezialverfahren, Apparaturen und elektrischen Einrichtungen her-

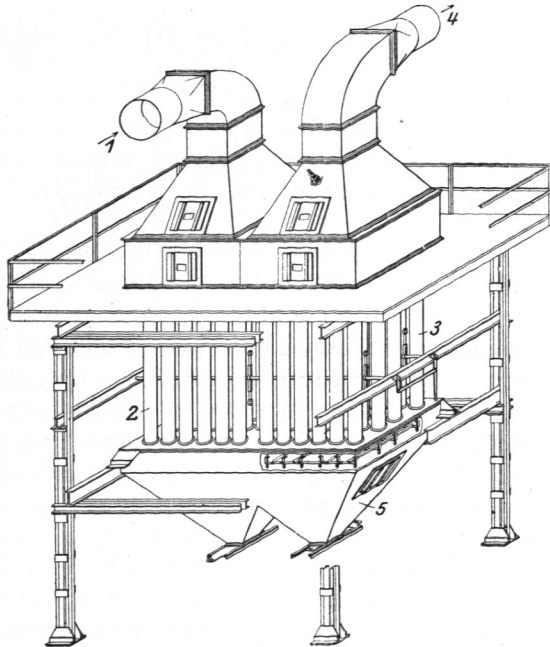


Fig. 141. Schematische Skizze eines EGR.-Röhrenapparates.
(Erb.: Lurgi-Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).

1 Gaseintritt; 2, 3 Rohrgruppen; 4 Gasaustritt; 5 Staubbunker.

ausgebildet, die in Deutschland im wesentlichen von vier verschiedenen Firmen gebaut und ständig weiter vervollkommen werden. Es sind dies die Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H. (Elga) Kaiserslautern, die Siemens-Schuckert-Werke, Berlin-Siemensstadt, die Oski-Hannover und die „Lurgi“ Apparatebaugesellschaft m. b. H. in Frankfurt a. M., deren Apparate kurz als „EGR“- (= Elektrische Gas-Reinigungs-)Apparate bezeichnet werden.

Das Verfahren der letztgenannten Gesellschaft, welche die Konstruktionen von Cottrell-Möller bearbeitet und weiter ausgebildet hat, ist in großen Zügen für die Konstruktionen aller genannten Firmen charakteristisch. Wir beschränken uns deshalb auf dessen Wiedergabe.

Fig. 141 zeigt in einer schematischen Skizze die Anwendung des als bekannt vorausgesetzten Prinzipes in der Praxis. Die Rohre sind zu einem System von Rohrbündeln zusammengefaßt, die, außen von Luft gespült, in einen oberen

Raum münden, der an die Gaszuleitung angeschlossen ist, und die nach unten durch einen Sammelraum abgeschlossen werden.

Neben diesen Rohrapparaten wird das gleiche Prinzip auch angewendet in einer Ausbildung als sogenannter Plattenapparat. Hier treten an Stelle der Rohre als Niederschlagsselektroden ebene oder gewellte Platten bzw. Siebe, denen ein System von feinen Sprühdrahten gegenüber angeordnet ist. Je nach der Art des Gasdurchtrittes unterscheidet man hier Apparate, in denen (Fig. 142) die geerdeten Niederschlagsplatten senkrecht in einem wagerechten Gaskanal derart eingebaut sind, daß das zu reinigende Gas quer zu den Sprühdrahten oder in deren Längsrichtung parallel zu den Platten zwischen diesen hindurchströmen kann. Die andere Bauart dieses „Plattenapparates“ (Fig. 143) zeigt einen senkrecht orientierten Gasweg, bei dem also die zu reinigenden Gase die Apparate von

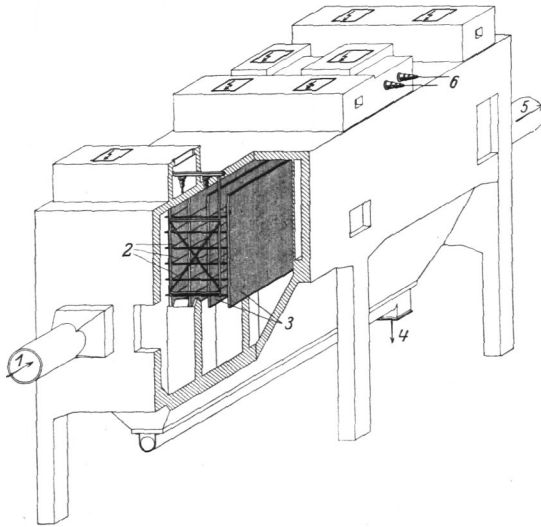


Fig. 142. Schematische Skizze eines EGR.-Plattenapparates mit horizontalem Gasweg (Erb.: Lurgi-Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).
1 Gaseintritt; 2 Sprühdrahte; 3 Niederschlagsplatten; 4 Schnecke zur Entleerung der Staubbunker; 5 Gasaustritt; 6 Hochspannungszuführung der Sprühelektroden.

unten nach oben durchziehen. Die erstgenannte Form des Plattenapparates gleicht also einer mit Hochspannungselektrode ausgesetzten gewöhnlichen Flugstaubkammer, während der letztgenannte Apparat mehr einem in den Dimensionen erweiterten Rohrapparat gleichkommt.

Derartige Niederschlagsverfahren sind mit der steigenden Entwicklung der Zinkverblaseverfahren für diese besonders bedeutsam geworden, nachdem anfängliche Schwierigkeiten, die vor allem auf der Bildung festhaftender und den elektrischen Strom isolierender Überzüge von Zinkzementen beruhen, heute als überwunden gelten dürfen. Insbesondere bei dem oben beschriebenen Wälzverfahren sind die Notwendigkeiten und Modifikationen erkannt und studiert worden, die für die Abscheidung von Zinkoxyd aus Gasen besonders wichtig und bedeutsam sind. Neuerdings verwendet man für die Sprühelektroden automatisch arbeitende Klopfvorrichtungen, während für die Niederschlagsselektroden ein periodisches Abklopfen von Hand genügt.

Fig. 144 zeigt die Ansicht einer Anlage, die durchschnittlich 7 t Staub in 24 Std. niederschlägt.

Die Betriebsergebnisse einer an einen Wälzofen angeschlossenen Zinkoxyd-gewinnungsanlage, wie sie auf der Brzozovicegrube der Hohenlohe A. G. in Polen

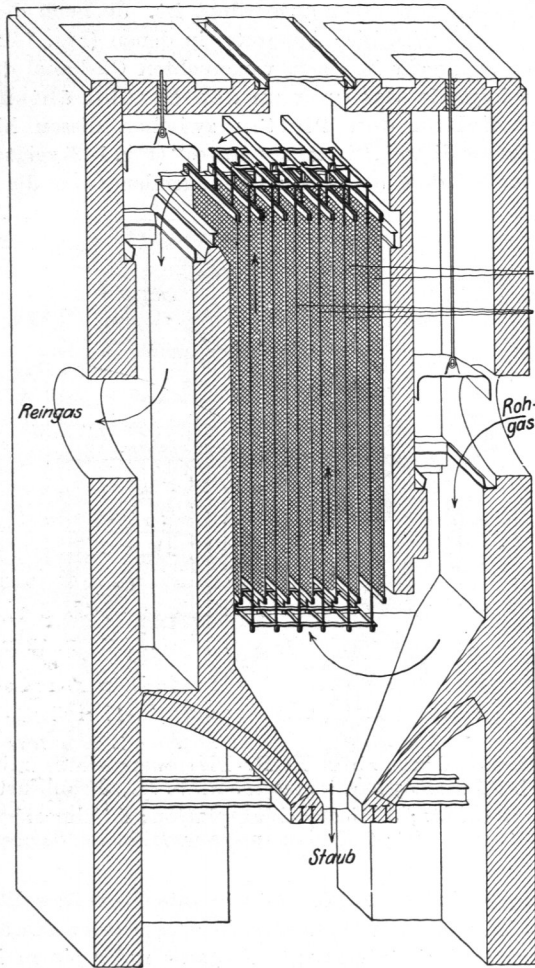


Fig. 143. EGR.-Plattenapparat mit vertikalem Gasweg, schematische Skizze (Erb.: Lurgi Apparatebauges. m. b. H., Frankfurt a. M.).

- 1 Gaseintritt; 2 Niederschlagselektroden; 3 Sprühdrahten; 4 Gasaustritt;
5 Sammelbehälter für Staub.

erhalten wurden, ist nachstehend kurz wiedergegeben; sie ist den besonderen durch die Verhältnisse des Wälzofens gebotenen Erfordernissen — neben der Abscheidung des Zinkoxydes den während des Betriebes schwankenden Temperaturen und Gasmengen — gegenüber den sonst zur Niederschlagung von Metallrauch dienenden einfacheren Apparaturen entsprechend angepaßt und in einen Röhren- bzw. Plattencottrell unterteilt.

Unterhalb der Niederschlagsapparate sind Bunker angebracht, aus denen das Oxyd durch Förderschnecken ohne Unterbrechung des Betriebes entfernt werden kann.

In dieser Anlage können gereinigt werden 800 bis 860 cbm/Min. bei einer Betriebsspannung von etwa 55000 V und einer Abscheidungstemperatur von bis 160° C. Der Temperaturabfall in der gesamten Anlage zeigt bei zufriedenstellender Reinigung folgende Mittelwerte.

Ofenkopf des Wälzofens	400° C.
Vor dem Kühler	200° C.
Vor dem Röhrencottrell	160° C.
Vor dem Plattencottrell	80° C.
Im Kamin	70° C.

Bei einer Trockenerzaufgabe im Wälzofen von 100 t enthalten die Gase im Mittel etwa 13 g/cbm feste Bestandteile, von denen 99 % gewonnen werden,

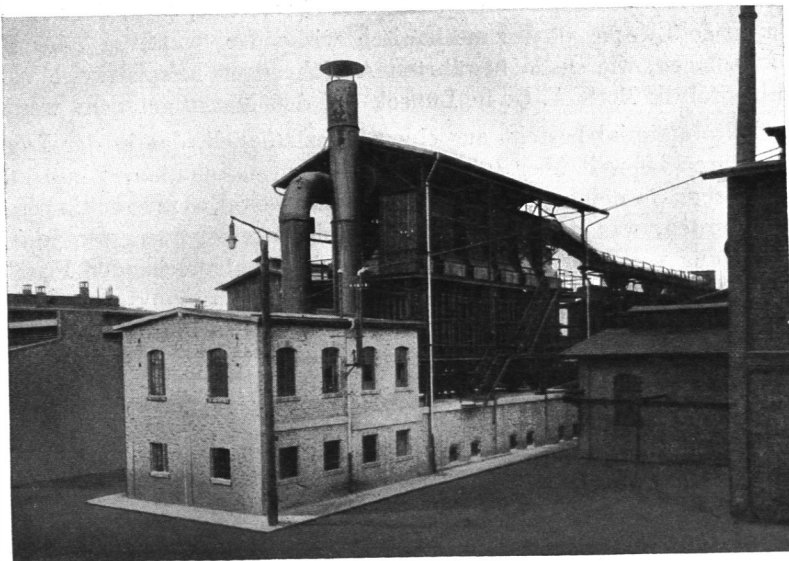


Fig. 144. Ansicht einer EGR.-Röhrenanlage für 7 t Zinkoxyd in 24 Std.

was einem ungefähren Gehalt der Abgase an festen Bestandteilen von 0,05 bis 0,08 g/cbm entspricht bei einer Gaszusammensetzung von: CO 0,4 %; CO₂ 4,8 %; O₂ 17 %. Kraftverbrauch, bezogen auf den Energiebedarf der Hochspannungs-Erzeugungsanlage: durchschnittlich 7 kW.

Von besonderer betriebstechnischer Bedeutung ist bei allen derartigen elektrischen Gasreinigungsanlagen der Umstand, daß eine Störung des Betriebes durch brennbare Abscheidungen nicht eintreten kann. Derartige entflammbare (pyrophore) Produkte treten aber häufig in metallurgischen Betrieben — insbesondere bei der Niederschlagung von Zinkdämpfen — auf durch Bildung, wenn auch nur noch teilweise oxydierbarer Metallniederschläge oder durch das Mitreißen feinst verteilten Kohlenstoffes aus der Beschickung; beide Erscheinungen bewirken mehr oder weniger rasch ein-

treten Entzündungen in dem abgeschiedenen Produkt, gegen welche die ausschließlich aus Metall erbauten Cottrellapparate in weiten Grenzen unempfindlich sind.

Die Anlagen arbeiten am günstigsten bei einer möglichst gleichmäßigen, wenig über dem Taupunkt liegenden Temperatur und einer Gasgeschwindigkeit von 1 bis höchstens 2 m/Sek.

3. Die Niederschlagung mittels Tuchfilter.

Sie besteht in ihrer einfachsten Form darin, daß, wie wir beim Zinkweiß (vgl. S. 442) gesehen haben, in die Kammern senkrecht zum Gasstrom mit Tuch bespannte Holzrahmen eingesetzt werden, durch welche das Zinkoxyd in mehr oder weniger vollkommener Weise zurückgehalten wird.

Da hierbei Verluste nicht zu vermeiden sind und die Poren der Filtertücher mit der Zeit sich verstopfen und undurchlässig werden, so bedient man sich für derartige Zwecke besser mechanisch wirkender Sackfilter oder Filterschlauchanlagen, wie sie in bewährten Ausführungen beispielsweise von der Maschinenfabrik Beth A. G. in Lübeck auf den Markt gebracht werden.

Das Filtermaterial besteht aus einem Spezialflanell, das in der Lage ist, Temperaturen bis weit über 100° ohne Schaden auszuhalten. Wenn die mit ZnO beladenen Gase eine zu hohe Temperatur aufweisen, so müssen sie heruntergekühlt werden, was durch Rohrkühler, Abhitzekeessel oder, wie meist bei der Reinigung von Konvertergasen, durch einen entsprechenden Frischluftzusatz zu geschehen hat. Ein Unterschreiten des Taupunktes muß jedoch unter allen Umständen vermieden werden und ist dann besonders schädlich, wenn die Gase sauer sind.

Fig. 145 zeigt in schematischer Darstellung die Konstruktion und Betriebsweise eines „Beth“-Spülluftfilters neuester Bauart mit 45 Filterschläuchen für eine Leistung von ca. 130 cbm/Min.

Die Schläuche *a* sind in 3 Abteilungen I bis III eingeteilt, die voneinander durch Wände *c* getrennt und jeweils unterhalb der Schlauchböden mit einem Auffangtrichter *d* in Verbindung stehen. Die Auffangtrichter führen in einen mit einer Förderschnecke *e* versehenen Kanal *f*, durch welchen das abgeschiedene Zinkoxyd bei *g* das Reinigungssystem verläßt und abgesackt wird.

Durch den über dem Filtergehäuse angeordneten Kopfkanal *h* saugt der Exhaustor *k* durch die Rohrverbindung *l* die Gase aus den jeweils mit *h* in Verbindung gebrachten Abteilungen I bis III. Die mit Zinkoxyd beladenen Dämpfe treten durch das Rohr *m* nach Passieren der Rückschlagklappe *q* in die Trichterräume *d* unter die Schlauchböden und von da in die unten offenen Schläuche *a* ein, in denen das Zinkoxyd zurückgehalten wird. Die gereinigten Gase gelangen durch den Kopfkanal *h* und den Exhaustor *k* ins Freie. Oberhalb des Schlauchsystemes befindet sich ein Mechanismus, welcher automatisch durch periodisches Heben und Fallenlassen des die Schläuche tragenden Rahmens das zurückgehaltene Zinkoxyd zum Abfallen bringt. Gleichzeitig wird die Frischluftklappe *p* geöffnet, die nach *h* führende Klappe *n* und Rückschlagklappe *q* geschlossen, so daß Frischluft aus *i* in umgekehrter Richtung durch die Säcke der betreffenden Abteilung gesaugt wird; man erreicht so eine sehr vollkommene Reinigung der Säcke.

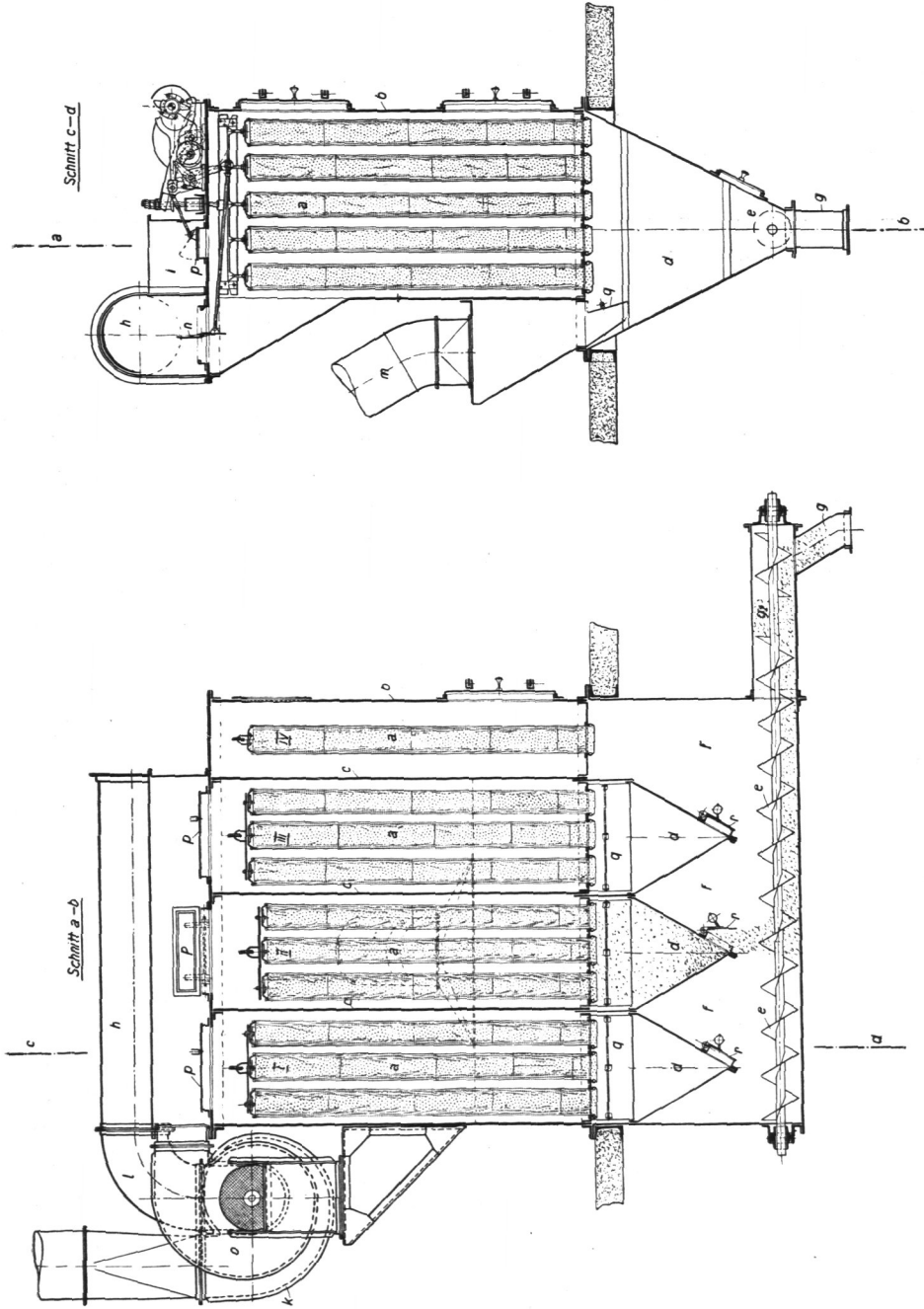


Fig. 145. Sackfilter System „Beth“ (Erb.: Maschinenfabrik Beth A.-G., Lübeck.) Erklärung der Buchstaben im Text.

Die Schlauchabteilung IV dient dazu, den im Raum *f* beim Herabfallen des Zinkoxydes aufgewirbelten Staub gesondert abzureinigen.

Die Skizze zeigt die Abteilung II in der Abreinigungsperiode, die Abteilung I und III in der Sauge- bzw. Arbeitsperiode.

Die Leistung einer derartigen Anlage beträgt bei einem ZnO-Gehalt der Abgase von 10 bis 20 g 130 cbm je Minute, der Kraftverbrauch ca. 12 PS.

Die Reinigung von Rohoxyd.

Wie weiter oben verschiedentlich ausgeführt, stellt das technische Zinkoxyd, wie es namentlich aus den Verblaseprozessen gewonnen wird, meist kein reines Zinkoxyd dar, sondern ist neben anderen prozentual nicht so auffälligen Verunreinigungen fast stets mit mehr oder weniger großen Mengen PbO und CdO vermischt, da die Zinkerze fast alle bestimmte Blei- und Cd-Gehalte aufweisen.

Etwaige Silbergehalte der Erze werden — und das ist eine gewisse Schwäche aller Verflüchtungsverfahren — zum Teil in das Verblaseprodukt übergeführt, zum Teil verbleiben sie mit den anderen Edelmetallen in den Rückständen und sind dann meist als Verlust anzusehen. Es bedarf deshalb bei Vorhandensein von wirtschaftlich beträchtlichen Mengen von Silber im Erz sehr vorsichtiger und kritischer Auswahl des zweckmäßigsten Verarbeitungsverfahrens, um sich vor empfindlichen Verlusten zu schützen. Ausgenommen sind naturgemäß solche Prozesse, bei denen neben dem Verblaseprodukt ein Edelmetallsammler, wie z. B. Stein, gewonnen wird.

Aber auch diejenigen Mengen Silber, die mit in das Verblaseprodukt übergeführt wurden, können (zusammen mit dem Blei) nur dann praktisch restlos gewonnen werden, wenn das Zinkoxyd auf elektrischem Wege verarbeitet wird. Bei der Zinkelektrolyse fallen Silber und Blei bei der Bereitung des Zinksulfatelektrolyten (s. dort) gemeinsam in einem Schlamm an, der der üblichen Blei- und Silberarbeit (Bd. I, Silber) zur endgültigen Trennung zugeführt werden kann. Bei der elektrothermischen Zinkgewinnung sammelt sich das verflüchtigte Edelmetall in dem bei der Feinzinkherstellung zurückbleibenden Werkblei an (s. dort).

Aber auch in Fällen, in denen ein etwaiger Silbergehalt keine oder nur untergeordnete Bedeutung hat, kann es namentlich dann von Bedeutung sein, das Blei von Zink im Oxyd zu trennen, wenn höhere Bleigehalte das Zinkoxyd für manche Zwecke (z. B. Gewinnung von Zinkmetall in der Muffel) ungeeignet machen. Eine Norm für einen etwa schädlichen Bleigehalt läßt sich hierbei nicht angeben, da dies von der übrigen Zusammensetzung des Erzes bzw. Oxydes, insbesondere aber von lokalen wirtschaftlichen Erwägungen abhängt.

Derartige — meist bleihaltige — Rohoxyde (Mischoxyde) können nun auf trockenem oder nassem Weg von ihrem Bleigehalt befreit werden. Grundlegend bei der Überlegung, ob man das Rohoxyd einem Reinigungsprozeß unterwerfen soll, muß die Berücksichtigung der Tatsache sein, daß durch fast alle derartigen bekannten Prozesse das ursprüngliche äußerst lockere Gefüge des Rohoxydes zerstört und ein spezifisch schwereres Oxyd erzeugt wird. Die Reinigung der Rohoxyde kann also nur da vorgenommen

werden, wo diese Änderung im physikalischen Zustand nicht ins Gewicht fällt oder gar erwünscht ist (z. B. Muffelverfahren).

Ebenso spielt die Frage nach dem Verbleib etwa vorhandener Edelmetalle bei der Auswahl des geeignetsten Reinigungsverfahrens naturgemäß eine ausschlaggebende Rolle.

1. Die Entbleiung des Rohoxydes auf trockenem Weg.

Der trockene Weg ist in jüngster Zeit im Anschluß an das oben beschriebene Wälzverfahren, wie es scheint, mit Erfolg beschritten worden (Krupp-Grusonwerk).

Er besteht darin, daß die Mischoxyde einer nochmaligen thermischen Behandlung in einem kurzen Drehofen unterworfen werden, diesmal jedoch ohne Zusatz von Reduktionskohle; hierbei verflüchtigt sich das Bleioxyd und das Zinkoxyd kommt mit einem etwa 4 mal so hohen Schüttgewicht gegenüber dem des Mischoxydes zum Austrag. Es soll auf diese Weise gelingen, 70 bis 80% des in dem Mischoxyd enthaltenen Bleies in einem Bleioxyd zu gewinnen, in dem nur 3 bis 5% des ursprünglich im Mischoxyd vorhandenen Zinkes sich vorfinden, da eine Reduktion und Verflüchtigung von Zink infolge von im Rohoxyd enthaltenem mitgerissenem Kohlenstoff sich naturgemäß nicht vollständig unterbinden läßt. Wenn diese Trennung auch nicht als quantitativ zu bezeichnen ist, so mag sie doch für manche Zwecke von wirtschaftlichem Vorteil sein. Vor allem bietet diese Nachbehandlung den großen Vorteil, daß das lockere und für die Reduktion in der Muffel deshalb nicht sehr geeignete Oxyd in kompakte Form übergeführt wird; außerdem verliert es einen etwaigen Chlorgehalt, was für die elektrolytische Weiterverarbeitung von großer Wichtigkeit ist.

Von anderen trockenen Verfahren, z. B. Behandlung von Mischoxyd mit Kochsalz bei 800 bis 1000°, wobei $PbCl_2$ verflüchtigt wird und ZnO zurückbleibt, ist nicht bekannt geworden, ob sie über den Rahmen von Vorschlägen hinausgekommen sind.

2. Die Entbleiung des Rohoxydes auf nassem Wege.

Die Trennung des Zinkes vom Blei auf nassem Wege kann durch Laugung mit sauren und alkalischen Agenzien ausgeführt werden.

Die Laugung mit Säuren — insbesondere verdünnter Schwefelsäure — kommt insbesondere da in Betracht, wo das Zinkoxyd der Verarbeitung auf Zinkmetall auf elektrolytischem Wege zugeführt werden soll. Das Blei geht dabei in unlösliches Sulfat über und bildet mit unlöslichem Ag und anderen unlöslichen Bestandteilen einen Schlamm.

Verschiedentlich finden sich in der Literatur (s. dort) sehr einleuchtend erscheinende Verfahren, bei denen Zink und Blei aus solchen Mischoxyden mit neutralen oder alkalischen Mitteln, insbesondere Ammonsalzen, Natriumhydroxyd, Alkalizinkatlösungen, getrennt gewonnen werden können. Eine mehr als lokale Bedeutung haben aber diese, auch z. B. die Behandlung mit wässrigem Ätznatron, nicht erreichen können. Dieses Verfahren beruht auf der leichten Löslichkeit des Alkalizinkates in einer etwa 50proz. Natronlauge. Evtl. mit in Lösung gegangenes

Pb-Zinkat wird durch Zinkstaub als metallisches Blei oder auf elektrolytischem Wege abgeschieden und aus der reinen Zinkatlösung ein Gemisch von Zinkhydroxyd und Zinkoxyd durch Hydrolyse oder Fällung erhalten.

b) Die Gewinnung des Zinkoxydes auf nassem Weg.

1. Ohne vorbereitende Behandlung der Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Zinkoxyd auf nassem Wege kommen Erze und Zwischenprodukte aus dem Hüttenbetrieb in Frage. Es ist einleuchtend, daß bei der verhältnismäßig leichten Gewinnbarkeit des Zinkoxydes durch die weiter oben behandelten Verfahren der reduzierenden Verflüchtigung mit anschließender Oxydation der Zinkmetalldämpfe die nassen Verfahren bei solchen Materialien, welche neben Zink keine oder doch nur unwesentliche Mengen anderer gewinnbarer Metalle aufweisen, eine mehr untergeordnete Bedeutung haben. Keine unwesentliche Rolle spielt hierbei die Tatsache, daß das auf nassem Wege erzeugte Zinkoxyd in der Mehrzahl der Fälle keine Farbqualitäten aufweist und somit in der Hauptsache zur Alimentierung von Zinkhütten Verwendung finden muß, was aus Gründen wirtschaftlicher Natur besonders auch deshalb eine gewisse Reserve nötig macht; weil derartige arme Zinkerze ohne weitere Begleitmetalle meist eine Gangart aufzuweisen pflegen, die für sich allein bereits Lösungsmittel verbraucht und so zu Verlusten führt.

Es sind nun in der Literatur eine Unmenge derartiger Verfahren empfohlen und beschrieben worden, nach denen eine direkte Behandlung solcher armer Zinkerze mit sauren und alkalischen Mitteln ermöglicht werden soll (s. auch S. 434). Da es jedoch bei der Mehrzahl der Fälle bei den Vorschlägen geblieben und eine generelle Einführung solcher Verfahren nicht bekannt geworden ist, so soll hier nur auf die am Ende des Kapitels aufgeführte Literatur verwiesen sein, in welcher sich diese Vorschläge wiedergegeben finden. Im wesentlichen laufen sie alle darauf hinaus, das Zinkoxyd mittels Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure oder schweflige Säure — unter Überführung des Zinkes in lösliches Zinkbisulfit und nachherige Überführung in unlösliches Monosulfit —) oder Alkalien (Ammonsalze) in Lösung zu bringen und aus der gereinigten Lauge durch Fällung als Zinkhydroxyd zu erhalten, aus dem dann durch Kalzination das Zinkoxyd gewonnen werden kann (s. unter 3.).

2. Mit vorbereitender Behandlung der Ausgangsprodukte.

Von der großen Anzahl der hier vorgeschlagenen Verfahren (vgl. Literatur) hat eigentlich nur die chlorierende Röstung eine mehr allgemeine technische Bedeutung gewonnen, und auch diese nur in Verbindung mit den Abbränden zinkhaltiger Pyrite, wie sie für Deutschland z. B. in den sog. Meggener Kiesen der Gewerkschaft Sachtleben — Zusammensetzung von Meggener Kiesabbränden z. B. 40 bis 42% Fe; 7 bis 9% Zn; 12 bis 15% Rückstand; ca. 5% S — vorkommen.

Die Technik der chlorierenden Röstung ist in Bd. I des Lehrbuches ausführlich erörtert worden, so daß sich eine nochmalige Wiedergabe des Verfahrens an dieser Stelle erübrigt, da die Ausführung des Verfahrens sich bei der Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände mit dem dort Gesagten im wesentlichen deckt (s. auch S. 436).

Die Laugen aus der chlorierenden Röstung reiner Zink-Kiesabbrände werden auch vorwiegend nicht auf Zinkoxyd, sondern auf die weit wertvolleren Zinkfarben, chemisch reines Zinksulfid oder das unter dem Namen „Lithopone“ bekannte Fällungsgemisch von $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ verarbeitet. Hierzu müssen die Zinklaugen einer äußerst sorgfältigen Vorbehandlung zur Entfernung aller den Farbstoff verunreinigenden Bestandteile (färbende Oxyde, Fe, Ni, Co, Cd, Mn usw.) unterworfen werden. Da die Wiedergabe dieses Spezialverfahrens den Rahmen unserer Ausführungen übersteigt, sei lediglich auf die hier bestehende Spezialliteratur verwiesen (Dammer-Peters; s. auch unter 3).

3. Die Fällung des Zinkoxydes (Zinkhydroxydes) aus Laugen.

Die hauptsächlich hier in Betracht kommenden Formen, in denen das Zink in der Technik, mehr oder weniger verunreinigt durch andere Metalle, in Lösungen auftritt, sind das Sulfat, das Chlorid und die ammoniakalische Zinklauge. Abgesehen von der letzteren Form bietet die Fällung des Zinkes aus Laugen stets gewisse Schwierigkeiten infolge seiner Neigung zur Bildung basischer Salze und — bei Anwesenheit von Eisen — wegen der Eigenschaft dieses Metalles, durch die angewandten Fällmittel gleichzeitig mit dem Zink niedergeschlagen zu werden; andere Verunreinigungen lassen sich durch die bekannten Methoden der Laugenreinigung (s. S. 412ff.) verhältnismäßig leicht entfernen.

α) aus Sulfatlaugen.

Das SO_4 -Ion kann auf zweierlei Art aus der Lauge entfernt werden. Einerseits durch Umsetzung der Sulfate mit Kochsalz und Tiefkühlung der erhaltenen Mischlauge, wobei die Hauptmenge des Sulfates als Glaubersalz abgeschieden wird. Das in Chlorid übergeführte Zink wird dann durch Zugabe von Kalk ausgefällt, wobei natürlich die Reste von Sulfat-Schwefel als Gips den Zinkniederschlag verunreinigen. Immerhin bietet dieser Weg die recht beachtliche Möglichkeit, daß das SO_4 -Ion in die verwertbare Form des Glaubersalzes übergeführt wird, so daß also die zur Herstellung der Sulfatlauge verwendete Schwefelsäure nicht verloren gegeben zu werden braucht.

Vorgeschlagen wurde andererseits gleichzeitige Fällung von Zinkhydroxyd und Gips und Trennung der in verschiedenen Korngrößen anfallenden Produkte. Wird die Fällung mit Kalkmilch in kalter Lauge ausgeführt, so bleibt der gebildete Gips zunächst in kolloidaler Lösung, während das Zn als grobkörniges dekantierbares Produkt anfällt. Man soll auf diese Weise ein Produkt mit 90% $\text{Zn}(\text{OH})_2$ erhalten, das durch Erhitzen auf 80° in einer Wasseraufschlammung in reines ZnO übergeführt wird. Das so erhaltene Produkt soll nach dem (jedenfalls sehr vorsichtigen) Trocknen eine gute Farbe liefern. Die Schwefelsäure wird aber bei dieser Form nicht irgendwie nutzbar gemacht, was gegenüber dem ersteren Verfahrenstyp unter Umständen einen Nachteil bedeuten kann. Einzelheiten sind über diese Verfahren nicht bekannt geworden.

In der Mehrzahl der Fälle, in denen Zn in Form reiner Sulfatlaugen vorliegt, dürfte wohl bei der heutigen Entwicklung des Verfahrens der Zinkelektrolyse bei einigermaßen günstigen elektrischen Stromverhältnissen mehr die Abscheidung des Zinkes als Metall, denn als Oxyd in Erwägung gezogen werden.

β) aus Chloridlaugen.

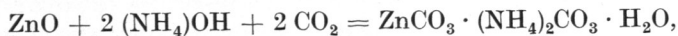
Anders liegen die Verhältnisse bei den Zinkchloridlaugen, einmal dadurch, daß die Chlorzinkelektrolyse aus den verschiedensten Gründen eine bedeutend geringere technische Entwicklung genommen hat, und zum anderen durch die Tatsache, daß das aus Chlorzinklaugen gefällte Oxyd meist durch basische Salze verunreinigt ist, welche die Weiterverarbeitung der Oxyde, sei es auf Metall (Muffel, Elektrolyse, Elektrothermie), sei es auf Farbe, empfindlich stören. Außerdem finden sich in manchen Chloridlaugen, die aus Erzen hergestellt sind (chlorierende Röstung, Restlaugen von der Kupferzementation), beträchtliche Mengen gelösten Eisens, dessen Entfernung zwecks Erzielung eines einigermaßen eisenfreien Zinkoxydes notwendig ist.

Die Bildung der genannten basischen Zinkchloride läßt sich bei reinen Chlorzinklaugen vermeiden durch entsprechend vorsichtige Zugabe des Fällungsmittels (langsame portionsweise oder ungenügende Zugabe), sowie durch Kalzination des mit Chlor verunreinigten Fällproduktes unter Verflüchtigung des Chlorzinkes, für dessen Wiederauffangung man natürlich Sorge tragen muß. Man erhält so meist ein Zinkoxyd genügender Reinheit, um es z. B. in der Muffel verarbeiten zu können.

Schwieriger gestaltet sich bei eisenhaltigen Zinklaugen die Abscheidung des Eisens, welches meist in Form seines Ferrosalzes (von der Kupferfällung) in der Lauge vorhanden ist. Die Unmenge der zur Lösung dieses Problems der Zink-Eisentrennung (s. Literatur) vorgeschlagenen Verfahren beruht meist darauf, das Ferroisen vor der Fällung (durch Chlorkalk) oder, wo dies zu teuer, gleichzeitig mit dem zugegebenen Fällungsmittel (unter Einblasen von Luft) in das Ferrisalz überzuführen und das weitgehend hydrolytisch gespaltene Ferrisalz anschließend aus neutraler Lösung als Hydroxyd zusammen mit etwa noch vorhandenen Metallen der Eisengruppe niederzuschlagen. Als Fällungsmittel werden im wesentlichen benutzt Kalk, Magnesia mit und ohne gleichzeitige Einwirkung von CO_2 sowie bereits vorher gefälltes Zinkhydroxyd, welches also in der dem Eisengehalt der Lauge äquivalenten Menge im Kreislauf durch den Prozeß geht. Angestrebt wird ein möglichst zinkfreier Niederschlag und eine eisenfreie Lauge, aus der das Zink dann in der obenerwähnten Art und Weise ausgefällt wird.

γ) aus ammoniakalischen Laugen.

Bei Behandlung mit einem Gemisch von Ammoniak und Kohlensäure (bzw. Ammonkarbonat) geht ZnO als komplexes Doppelsalz in Lösung, etwa nach der Gleichung von Jacobsen



aus der es durch Kochen unter Rückgewinnung von NH_3 und CO_2 als basisches Karbonat wieder ausgeschieden werden kann (s. S. 277). Es ist so möglich, auch aus unreinen, besonders Fe enthaltenden oxydischen Erzen und Zwischenprodukten ein verhältnismäßig reines Zinkoxyd zu gewinnen unter Regenerierung des Lösungsmittels.

Bei der praktischen Ausführung wird das oxydische oder oxydierend geröstete, möglichst sulfatfreie Ausgangsmaterial mit CO_2 -haltigem Ammoniak

(z. B. auch Gaswasser) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in luftdicht schließender Apparatur behandelt (Näheres s. S. 438).

In der Anlage der Metals Extraction Corp. zu Salida erfolgt Abscheidung von Cu (nur bei über 0,2% lohnend) und Cd durch met. Zn; die klare, 155 g/l Zn enthaltende Lösung gelangt dann in Heißdampfdestillierapparate, wo weißes körniges $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCO}_3$ ausfällt, während NH_3 , CO_2 und Kondenswasser in einem Kondensator aufgefangen werden. Das basische Karbonat geht mit noch etwas (bei Verwendung von Gaswasser Ammonsulfat enthaltendem) Wasser in einen Eindicker; der klare Überlauf wird zur Entfernung von noch (als Ammonsulfat) gebundenem NH_3 mit CaO behandelt. Das so gewonnene basische Zinkkarbonat wird abfiltriert und geglüht, wobei körniges ZnO mit 79% Zn entsteht, das meist mechanisch noch durch etwas Fe verunreinigt ist. Die Endlaugen enthalten im Durchschnitt 0,05 bis 0,3 g/l NH_3 , Spuren Zn. Ausbringen an Zn: 85 bis 95%.

Das Kondensat geht nach Konzentration auf 12,5% NH_3 in die Laugung zurück. Die Laugerückstände, welche Pb, Edelmetalle, Fe und etwas Cu enthalten, werden in einem Eindicker noch zweimal mit Gaswasser behandelt; die erste so gewonnene Lauge (mit ca. 2% Zn) geht in die Laugung zurück, die zweite in die Kondensation.

Nach einem anderen Verfahren (von Laury) erfolgt Laugung mit einer 20proz. Ammonsulfatlösung bei 82°. Ausfällung von ZnCO_3 nach Abkühlung auf 4° durch Sättigen mit CO_2 unter Druck (1,4 at); oder (nach Waring) durch Behandeln der beim Abkühlen sich ausscheidenden ZnSO_4 -Kristalle mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung unter Regenerierung des Lösungsmittels (s. oben S. 436).

Die Bewertung des technischen Zinkoxydes.

Das technische Zinkoxyd wird in seinem Wert nach Reinheit und Verwendungszweck willkürlich eingeteilt. Wir unterscheiden im nachstehenden wieder Zinkweiß und Rohoxyd. Spezielle Normen und Vorschriften gibt es lediglich für das als Malerfarbe und in der Pharmazie in ausgedehntem Maße verwendete edelste Zinkoxyd, das Zinkweiß, während die sonst erzeugten Zinkoxydsorten (Rohoxyd) nach ihrem Effektivgehalt an Zn, bzw. nach dem Gehalt der hauptsächlichsten, von der Art des Ausgangsproduktes abhängigen Verunreinigungen bewertet werden.

Zinkweiß; die verschiedenen Handelsmarken bezeichnen nicht den effektiven Gehalt an ZnO, der bei den europäischen Sorten stets 99,5 bis 100% beträgt, sondern Verschiedenheiten in Farbton, Deckkraft und im spezifischen Gewicht, die ausschlaggebend sind für seine Bewertung. Die feinst verteilte, leichteste Marke ist

dann folgen

- Grünsiegel (Schneeweiß),
- Rotsiegel (Zinkweiß I),
- Blausiegel (Zinkweiß II).

Besonders störende Verunreinigungen der technischen Zinkoxyde, insbesondere des Zinkweiß, sind begreiflicherweise alle solche Stoffe, welche gefärbte Oxyde ergeben, z. B. Fe, Cd, Pb. Daneben werden als störende Verunreinigungen angesehen hauptsächlich Arsen, Schwefel, Chlor. Auch organische Verunreinigungen bewirken unter Umständen bei ungenügender Oxydation einen gelblichen Ton.