

Idee einer Spaltung von Salzlauge in festes Salz und destillirtes Wasser durch blosse mechanische Kraft leider nur eben ein Ideal, keine practisch verwertbare Sache ist. Der geniale, unermüdlich thätige Erfinder wird auf diesem Wege schwerlich greifbare Erfolge ernten.

Die Ansicht, dass man für Eindampfung von Salzsoolen möglichst einfache Apparate anwenden müsse, wird auch bestätigt durch die Praxis der grossen Salzgewinnungsindustrie, welche in den letzten Jahren in der Umgebung von Middlesborough am Tees in England erstanden ist und schon jetzt jährlich etwa 150000 t Salz liefert. Die Werke sind hier erst in neuester Zeit von den capitalskräftigsten Fabriken und mit Benutzung aller Erfahrungen angelegt worden; aber man hat sich entschlossen, die alten einfachen Salzpfannen, wie sie überall bestehen, auch hier zu verwenden und ist mit den erzielten Ergebnissen durchaus zufrieden. Die dortigen Anlagen sind von T. W. Stuart (Journ. Soc. Ind. 1888 S. 660) ausführlich beschrieben worden, und ich kann es nach einem persönlichen Besuche derselben im September d. J. bestätigen, dass sie zu den best geplanten und reinlichsten und billigst arbeitenden in der Welt gehören.

Über die Bedeutung des Schwefels beim Zinkhüttenprocess.

Von

A. Voigt.

Bei der Verlustberechnung im Zinkhüttenbetriebe spielt der Schwefel eine sehr bedeutende Rolle, ihm wird in vielen Fällen das schlechte Ausbringen zugeschrieben, ohne dass jedoch ernstliche Beweise herbeigebracht werden könnten, weshalb und aus welchem Grunde denn dem Schwefel eine so hohe Bedeutung in diesem Falle zugemessen werden soll. In früherer Zeit brauchte man sich allerdings nicht so ängstlich mit dergleichen Hypothesen abzuquälen; erstens verhüttete man bedeutend mehr Galmei als heute, ferner wurden damals die Erze nicht so peinlich genau untersucht, und dann tröstete man sich schliesslich mit dem Dogma, dass bei der Zinkverhüttung 30 Proc. Verlust unvermeidlich seien.

Heute jedoch, wo die Galmeigruben so ziemlich erschöpft sind — ich spreche von

Oberschlesien — und 40proc. Stücke bald nur noch in Sammlungen zu sehen sein werden, wird die Sache anders. Jeder Zinkhüttenmann muss sich täglich mehr auf Blende verhüttung einrichten, 10proc. Galmeischlämme werden jetzt schon bedeutend höher geschätzt als 20proc. Gut vor 20 bis 25 Jahren, und dann verlangt man auch die Verlustberechnung unter Zugrundelegung genauer Analysen.

Zuweilen übersteigt der Hüttenverlust aber trotz vieler Mühe und vielen Rechnens die gestatteten Grenzen, und tritt ein solcher Umstand besonders häufig ein bei Verhüttung zinkarmer Erze, der Hohofenproducte und der gerösteten Blende. Besonders bei letzterer heisst es dann gewöhnlich: Ja daran ist der Schwefel schuld, Blende kann man nicht so hoch ausbringen; damit ist die Sache gewöhnlich abgethan, ohne dass in den meisten Fällen versucht würde, der Sache auf den Grund zu gehen oder wenigstens practische Versuche an der Hand der Analyse auszuführen, ob man es auf diese oder jene Weise nicht besser machen könnte.

Der Grund der Hüttenverluste ist nach Ansicht des Verfassers für die einzelnen Erze nicht immer derselbe, doch wollen wir uns heute nicht auf die einzelnen Möglichkeiten einlassen, die ja vor der Hand auch immer nur noch Hypothesen sind, sondern speciell von der Bedeutung des Schwefels sprechen.

B. Kerl sagt in seinem „Grundriss der Metallhüttenkunde, Auflage 1881 S. 436: 1 At. Schwefel (= 32 Th.) hält 1 At. Zink (= 65 Th.) zurück; ferner auf derselben Seite Zeile 7: Der Schwefel befindet sich im Röstgute entweder als Schwefelmetall oder als Sulfat“ — Verfasser möchte hinzufügen: Zuweilen auch in geringen Mengen als freier Schwefel, denn Schwefelkohlenstoff vermag aus dem Röstgute Schwefel herauszulösen, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels, bez. beim Versetzen desselben mit Alkohol in deutlichen Krystallen hinterbleibt; doch ist dies so wenig, dass wir es vor der Hand unbeachtet lassen können.

Der Sulfatschwefel in der gerösteten Blende ist zum grössten Theile als CaSO_4 , in geringeren Mengen als PbSO_4 und schliesslich in Spuren als ZnSO_4 vorhanden; der Auszug von 10 g Röstgut nämlich mit kochendem Wasser ergab beim Versetzen mit Schwefelnatrium nur eine schwache Trübung von Schwefelzink. — Kerl sagt aber nicht, ob er beide Arten des Schwefels, den Sulfid- und Sulfatschwefel in gleicher Weise für nachtheilig hält.

Bedenkt man dann, dass sich im Röstgute durchschnittlich 7 Proc. Gesamtschwefel und davon 0,5 bis 1,3 und darüber als Sulfid-, das andere als Sulfatschwefel befindet, so wäre allerdings schon ein Hüttenverlust von etwa 14 Th. Zink begründet. In diesem Falle müssten sich jedoch diese 14 Th. Zink in den Rückständen (Räumaschen) und zwar als Schwefelzink wiederfinden. Dem ist nun aber nicht so; vielmehr ist der grösste Theil des in den Rückständen verbliebenen Zinks als Oxyd und nur ein geringerer als Sulfid vorhanden; denn der erstere lässt sich mit ätzenden Alkalien ausziehen, während das Sulfid in diesem Falle ungelöst zurückbleibt, und untersuchen wir die Rückstände weiter auf Schwefel, so finden wir hiervon eine grössere Menge darin, als wir an das noch übrige — nicht durch Natronlauge ausziehbare — binden können. Der Rest des Schwefels ist entschieden als Schwefeleisen und Schwefelcalcium vorhanden; denn bei Zusatz von conc. Essigsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, ein Umstand, welcher entschieden auf Schwefelcalcium schliessen lässt, da sowohl Schwefelzink wie Schwefeleisen in Essigsäure unlöslich sind.

Genauere Monatsdurchschnittsproben von 6 Monaten wurden vom Verfasser gesammelt und analysirt. Dabei wurde speciell auf den Zinkgehalt und Schwefel Rücksicht genommen, und hinsichtlich dieser beiden Bestandtheile besonders festgestellt:

A. Gesamtzinkgehalt

- a) Zink als Oxyd (durch Natronlauge auslaugbar,
- b) Zink als Sulfid (aus der Differenz);

B. Gesamtschwefel

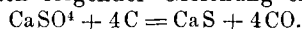
- a) in conc. Essigsäure lösl. Sulfidverbindungen,
- b) in Salzsäure lösl. Sulfidverbindungen,
- c) Sulfatschwefel wurde nur in einigen Fällen festgestellt, da diese Verbindungen uns z. Z. nicht interessiren.

Da die Kenntniss der vollständigen Zusammensetzung der Räumaschen für unsere heutigen Zwecke ohne Interesse ist, so begnüge ich mich, nur die Analysenresultate der oben speciell erwähnten Stoffe anzuführen:

Benennung der Probe	Gesamt- zink Proc.	d. Na OH auslaug- bares Zn Proc.	Rest Proc.	Gesamt- schwefel Proc.	In Essig- säure lösl. Proc.	Rest Proc.	Sulfat- schwefel Proc.
I.	3,66	2,4	1,26	3,91	0,91	3,00	—
II.	3,33	2,10	1,23	4,52	—	—	0,21
III.	3,12	1,99	1,13	4,49	—	—	—
IV.	4,17	2,86	1,31	3,88	0,86	2,87	0,15
V.	5,33	3,21	2,12	3,41	0,79	2,62	—
VI.	5,20	3,75	1,45	3,67	0,77	2,90	—

Bei den Proben II und III wurden die in Essigsäure löslichen Schwefelverbindungen nicht mit bestimmt weil die aufbewahrten Probenreste verunreinigt waren.

Diese Resultate bestätigen nun keineswegs den Satz, dass 1 At. Schwefel 1 At. Zink zurückhält, denn dann müsste, wie schon gesagt, alles Zink in den Rückständen als Schwefelzink enthalten sein, und wir sehen, dass der grösste Theil des Schwefels sich dem Zink gegenüber indifferent verhalten hat; derselbe scheint sich weit eher mit Eisen zu verbinden oder auch mit Mangan, was bisher noch nicht genau festgestellt werden konnte, und die Anwesenheit des Schwefelcalciums lässt sich leicht durch Reduction des schwefelsauren Kalks nach folgender Gleichung erklären:



Bevor wir nun die grössere oder geringere Schädlichkeit des Schwefels einer Beurtheilung unterziehen, müssen wir auch alle übrigen zur Verhüttung gelangenden Stoffe auf ihren Schwefelgehalt untersuchen. Dabei wurde festgestellt, dass sehr viele Galmeisorten mehr oder weniger gypshaltig sind und fast stets geringe Mengen Schwefelkies mit sich führen. Ferner sind es die Hohofenproducte, welche mit einem Schwefelgehalt von 1,5 bis 3,0 Proc. im Durchschnitt zur Verhüttung gelangen, und drittens ist selbst der Reductionscinder nicht frei davon, z. B. enthielten Schwefel:

Galmeisorten: 0,52 — 0,91 — 4,7 Proc.

Hohofenproducte: 1,9 — 2,5 — 1,55 — 2,97 Proc.

Cinder¹⁾ 1,21 — 0,98 — 1,15 Proc.

Bei den Hohofenproducten und im Cinder ist der Schwefel fast ausschliesslich als Sulfid vorhanden, und es liegt keine begründete Annahme vor, dem in diesen Stoffen vorhandenen Schwefel eine andere, weniger schädliche Wirkung zuzuschreiben, als dem in der Blende vorhandenen; thatsächlich verhalten sich beide auch gleich, wie aus nachstehendem Versuche hervorgeht. Eine Muffel wurde einige Tage hintereinander mit derselben Galmeisorte — behufs Probenschmelzen — beschickt, jedes andere Material war natürlich ferngehalten worden; der Galmei enthielt: 1,09, der Cinder 1,23 Proc. Schwefel. In den Rückständen waren enthalten: 2,50 Proc. Zink, davon 1,98 Proc. als Oxyd und mithin 0,52 Proc. als Sulfid, ferner 2,65 Proc. Gesamtschwefel, davon 0,86 Proc. als Schwefelcalcium.

¹⁾ Der Schwefel im Cinder wurde nach Eschka bestimmt.

Wie man sieht, herrscht hier kaum ein anderes Verhältniss als in den Rückständen derjenigen Beschickungen (wie oben angegeben), welche Blende und Hohofenproducte enthielten.

Daraus geht nun entschieden hervor, dass dem Schwefel eine zu hohe Bedeutung zugemessen wird. Thatsache ist ja, dass ein Theil des in den Rückständen verbleibenden Zinks an Schwefel gebunden ist; es ist dies aber der geringere Theil. Keineswegs kann aber behauptet werden, dass der in der Blende vorhandene Schwefel ganz besonders ungünstig wirken soll, denn wir haben gesehen, dass auch in denjenigen Rückständen über 2 Proc. Schwefel und auch Schwefelzink nachgewiesen wurde, wo überhaupt keine Blende zur Verhüttung gelangt war und der Galmei wenigstens frei von Schwefelzink war, was ich noch nachträglich hinzufügen will.

Dem Umstande, dass Blende schwerer verhüttbar als Galmei, liegen entschieden andere Ursachen zu Grunde, als allein das Vorhandensein von etwas mehr Schwefel.

Dass dabei die Temperatur keine untergeordnete Rolle spielt, liegt auf der Hand; ferner ist es jedenfalls von Wichtigkeit, die Acidität bez. Basicität der vorhandenen Minerale zu berücksichtigen, um den Schmelzpunkt derselben herabzudrücken und eine gute Schlacke zu erzielen. Doch noch ein dritter Umstand darf nicht unterschätzt werden, nämlich der zur Reduction verwandte Cinder.

Wie wichtig gerade dieses Moment ist, mag folgender Versuch beweisen.

Es waren zwei Öfen von genau gleicher Construction und Feuerungsanlage in gleicher Weise mit Erzen beschickt worden, nur der Cinder stammte aus zwei verschiedenen Quellen.

Bei dem einen Ofen waren die Rückstände völlig verschlackt und enthielten 2,5 Proc. Zink, beim anderen hingegen zeigten sich die Rückstände viel weniger gut durchgebrannt und enthielten 4,5 Proc. Zink. Es liegt auf der Hand, dass hier allein der Cinder die betreffende Wirkung hervorgebracht hat, und zwar hat er nicht allein reducirend gewirkt, sondern in dem einen Falle auch die Temperatur in der Muffel so erhöht, dass die Silicate leichter zum Schmelzen gebracht worden waren und ein besseres Ausbringen erzielt wurde.

Ohne Zweifel ist es deshalb von Wichtigkeit, Untersuchungen über die quantitative Wirkung des Cinders auszuführen²⁾.

Zweck dieser Zeilen konnte es keineswegs sein, mit positiven Vorschlägen zur Vermeidung der Verluste im Zinkhüttenbetriebe hervorzutreten, nur sollte in erster Linie die grössere oder geringere Schädlichkeit des Schwefels, speciell des in der gerösteten Blende vorhandenen, einer kritischen Beleuchtung unterzogen werden, da bei jedem momentan unerklärlichen Hüttenverluste ihm die Hauptschuld daran zugeschoben wird, und wir haben gesehen, dass eine derartige Annahme unberechtigt ist.

Ferner sollen diese Zeilen zu weiteren Versuchen anregen; denn wohl kaum auf einem Felde der Hüttenchemie hat man so wenig durchgreifende Fortschritte zu verzeichnen, wie gerade beim Zinkhüttenprocess, da noch immer zum mindesten 25 Proc. des Gesamtzinkgehalts der Erze verloren gehen, wovon nur — hoch gegriffen — 7 Proc. *) in den Rückständen verbleiben, während alles Übrige unwiederbringlich in die Luft geht.

So lange allerdings noch nichts Besseres an Stelle des Muffelbetriebes für die Zinkgewinnung getreten ist, werden freilich grosse Verluste durch Entweichen des Zinkoxydes nicht zu vermeiden sein. Aber gerade deshalb sollten alle denkbaren Verlustquellen auf ihre Ursachen hin geprüft werden, und ohne Zweifel wird man dabei auf Mittel und Wege kommen, dieselben auf ein gewisses Maass zu beschränken.

Nicht allein die rohen und empirischen Versuche des Probeschmelzens können dem Hüttenmann Aufschluss geben über den Werth oder Unwerth eines Materiales, sondern Hand in Hand mit diesen gewiss nicht unverwerflichen Versuchen müssen genaue Analysen gehen, die sich auch nicht allein auf den Zinkgehalt beschränken dürfen, sondern womöglich auch durch die Zusammensetzung des ganzen Materiales die schwerere oder geringere Schmelzbarkeit desselben nachzuweisen haben, so dass nach Mitteln gesucht werden kann, diesem Umstande in günstiger Weise entgegenzuwirken.

*) Diese Zahl bezieht sich auf Resultate, welche mir an fremden Hütten zu gebote standen.

²⁾ Vgl. Jahresb. 1880 S. 186.