

mern bildet von 12 m Breite. Hierbei würde eine geringe Zunahme der reinen Kammeroberfläche statthaben (um etwa 4,5 Proc.). Wählt man aber nur 5 Kammern (anstatt 6), so sind die reinen Oberflächen derselben übereinstimmend mit denjenigen des Falles, von welchem ausgegangen wurde, nämlich 3 Kammern zu $6 \times 6 \times 30$ m jede.

Der Eisengehalt des Rohzinks bei Verarbeitung von zinkischem Hochofenflugstaube.

Von

Edmund Jensch.

Der beim oberschlesischen Hochofenprocesse in den Gasleitungen u. s. w. gewonnene Flugstaub wird seines höheren oder geringeren Zinkgehaltes wegen in ausgedehntestem Maasse als Erz in den Zinkhütten weiter verarbeitet. Erfahrungsgemäss können indess diese zinkischen Nebenproducte der Eisenwerke für sich allein nicht mit Vortheil zur Darstellung von Zink verworthen werden, da alsdann die Verhüttungsverluste sehr bedeutend sind, einmal in Folge der äusserst feinkörnigen Beschaffenheit dieses Materials, ausserdem aber wegen seines erheblichen Gehaltes an Sand, Eisenoxydul und Bleioxyd, welche gar leicht eine umfangreiche Verschlackung des Erzmaterials mit der Masse des Muffelbodens herbeiführen und dadurch die Haltbarkeit der Destillationsgefässe recht unerfreulich verkürzen. Überdies haben die bei solcher Verschlackung entstehenden Verbindungen auch noch die Eigenschaft, Zinkoxyd in glutflüssigem Zustande zu lösen, also gegen die reducirenden Einflüsse der Muffelgase zu schützen. Bei der ausschliesslichen Verhüttung des Hochofenflugstaubes — ohne Zugabe anderer Erze — ist ferner von Bedeutung, dass das so gewonnene Rohzink im Vergleich zum Galmei- oder Blendezink erhebliche Mengen Eisen enthält, wodurch das Metall spröde, unverwalzbar wird und sich in seinen Eigenschaften dem ziemlich werthlosen Hartzink vielfach nähert. Das aus Blende oder Galmei gewonnene Rohzink des Handels weist selten einen 0,02 Proc. übersteigenden Eisengehalt auf; derselbe entstammt übrigens, wie wiederholte Untersuchungen ergeben haben, nahezu zur Hälfte dem Gestäube und den Giessformen bez. allen den

Eisentheilen, mit denen das flüssige Metall in Berührung kommt. Bei der gemischten Verarbeitung von Galmei, Blende und Flugstaub, selbst wenn die Menge des letzteren nur 6 bis 8 Proc. der Beschüttung ausmacht, stellt sich der Eisengehalt des Rohzinks immer noch auf 0,04 Proc. und wird sich wohl in den allerseltensten Fällen nur um ein Geringes ermässigen. Ist der Antheil an Flugstaub in der Beschickung ein höherer, so steigert sich auch der Eisengehalt im Metall, ja bei Versuchen, die unter ausschliesslicher Verhüttung von Flugstaub ausgeführt wurden, ergab sich ein Eisengehalt bis zu 0,71 Proc., d. i. also die 35fache Menge von der in den gewöhnlichen Handelsmarken. Da nun durch die in jüngster Zeit stattgefundenene allgemeine Einführung der Cowper-Apparate in Oberschlesien die Gewinnung von zinkischem Hochofenflugstaub in umfangreicherer Weise als bisher erfolgt, so ist der Verunreinigung des Zinks durch Eisen erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen und dies um so mehr, als seit Inbetriebsetzung der steinernen Winderhitzer jene Flugstaubsorten eine fortschreitende Verminderung ihres Zinkgehaltes erfahren haben, wogegen dementsprechend der Gehalt an Eisenoxydul gestiegen ist. Zwar wird gern anerkannt, dass der Flugstaub aus einzelnen Theilen der Gasleitungen u. dgl. bei Betrieb dieser Apparate weit reichhaltiger und reiner als bei den alten eisernen, und nahezu eisenfrei ist; diese geringen Mengen spielen aber angesichts der grossen Masse minderwerthigen Staubes keine wesentliche Rolle; im Grossen und Ganzen werden höchstens 20 Proc. des gewonnenen Flugstaubes im trockenem Zustande über 20 Proc. analytischen Zinkgehalt aufweisen, während früher das Verhältniss nahezu umgekehrt war. Mit diesen Zeilen soll aber über die Cowper-Apparate selbst kein abfälliges Urtheil gesprochen werden, da ihre Vorzüge auf einem ganz anderen Gebiete zu suchen sind.

Wenn nun auch durch Umschmelzen und Raffiniren ein Theil des Eisens unter Bildung des lästigen Hartzinks ohne erhebliche Schwierigkeit beseitigt werden kann, so hat der Hüttenmann in der Hauptsache doch sein Augenmerk auf vorbeugende Massregeln zu richten. In erster Reihe gehört hierzu die Erkenntniss, auf welche Weise das Eisen in das Zink gelangt ist. Bei der grossen Verschiedenheit der Verdampfungstemperaturen beider Metalle ist ein gleichzeitiges oder kurz auf einander folgendes Übergehen derselben aus der Muffel in die Vorlage von vornherein ausgeschlossen; es

bleibt also entweder die Möglichkeit, dass fein vertheiltes Eisenoxydul, von dem starken Gasstrom mitgeführt, auf mechanischem Wege in das Zinkbad gelangt und hier vielleicht als Oxydul sofort aufgenommen oder aber durch die Kohlenoxyd-Atmosphäre erst zu Eisen verwandelt und dann von Zink gelöst wird — oder aber es ist die Anreicherung des Zinks an Eisen auf einen etwaigen Gehalt des Flugstaubes an Chlorverbindungen zurückzuführen, sei es nun PbCl_2 , FeCl_2 oder Fe_2Cl_6 . Bei Anwesenheit von Bleichlorid liegt die Möglichkeit vor, dass dieses sich mit Eisenoxydul umsetzt; die Eisenchlorverbindungen destilliren dann in die Vorlage mit über und scheiden dort unter Bildung des leicht flüchtigen Zinkchlorides metallisches Eisen aus, das sich entweder sofort mit den umgebenden me-

Reihe B: Verhüttung von 180 k eines chlor- und eisenoxydulreichen Hochofenflugstaubes in Muffelpaar b.

Reihe C: Verhüttung von 150 k eines gerösteten oxydischen, aber chlorfreien Galmeis in Muffelpaar a.

Reihe D: Verhüttung derselben Galmeimenge unter Zugabe von 325 g wasserfreien Eisenchlorids, entsprechend dem Chlorgehalte in Reihe A in Muffelpaar b.

Reihe E: Verhüttung von je 80 k des Galmeis und des chlorreichen Flugstaubes, beide innigst mit einander gemischt, in Muffelpaar a.

Es sei noch bemerkt, dass diese Gewichtsmengen das Trockengewicht darstellen. Beide Muffelpaare hatten laut Prüfung mittels der Seeger'schen Normalthonprismen den gleichen Hitzegrad zu ertragen.

Die chemische Zusammensetzung der Versuchserze war folgende:

	Hochofenflugstaub I	Hochofenflugstaub II	Gerösteter Galmei
Si O ₂ und Thon	23,64	25,98	3,70
Zn O	28,22 (= 22,66 Proc. Zn)	21,37 (= 17,16 Proc. Zn)	56,40
Pb O	8,72	6,55	1,47
Fe O	22,96	26,60	—
Fe ₂ O ₃	Sp.	—	25,53
Al ₂ O ₃	0,30	0,62	0,24
Mn O	2,58	3,58	0,80
Ca O	Sp.	—	10,62
SO ₃	0,49	0,70	0,41
S	0,52	0,26	1,03
Cl	0,02	0,07	—
Kohle	11,68	13,79	—
	99,13	99,52	100,20

tallischen Zinkdämpfen verbindet und verdichtet, oder dasselbe wird, im Status nascendi durch die umströmenden Gase in Oxydul verwandelt, als solches vom Zinkbade aufgenommen. Der Umstand, dass im Gegensatz zum Eisenchlorid über die Flüchtigkeit des Eisenchlorürs nähere Angaben nicht zu finden sind, kann dieser Annahme nicht widersprechen; denn selbst wenn das Erz im ursprünglichen Zustande ausschliesslich Eisenchlorid enthielte, so müsste dieses dennoch seiner niedrigen Destillationstemperatur ungeachtet vor dem Überdampfen ins Chlorür verwandelt werden, da das der Muffel zugeführte Erz vom Augenblicke des Einbringens an von reducirenden Gasen umgeben ist.

Um nun festzustellen, ob bez. in welchem Umfange der Chlorgehalt des Beschüttungsmaterials an der Verunreinigung des Zinks durch Eisen betheiligt ist, wurden je 4 Tage lang in 2 neben einander befindlichen Muffelpaaren eines gewöhnlichen Schlesienschen Zinkofens mit Halbgasfeuerung nachstehende Versuche angestellt:

Reihe A: Verhüttung von 180 k eines chlorarmen und eisenoxydulreichen Hochofenflugstaubes in Muffelpaar a.

Das bei diesen Versuchen gewonnene Metall wurde, um jede Berührung mit metallischem Eisen zu vermeiden, aus den Vorlagen in Graphittiegel aufgefangen und die Probe daraus nach schnellem Umrühren mit einem Holzstabe mittels eines Silberlöffels entnommen. Der Eisengehalt in Reihe A wurde gewichtsanalytisch bestimmt, da aber im Verhältniss zu dem grossen Zinküberschuss der geringe Niederschlag von Eisenoxydhydrat nur durch wiederholtes Lösen und Ausfällen von den letzten Mengen anhaftenden Zinkes zu befreien, das Verfahren also sehr langwierig und zeitraubend ist, so wurden die übrigen Eisenbestimmungen colorimetrisch mittels Rhodankaliums ausgeführt, wobei der Titerstellung eine Lösung von der Zinkausbeute entsprechenden Metallmengen aus den Tagesproben der Reihe A zu Grunde gelegt wurde.

Der Titer wurde auf Grund der ausgebrachten Gewichtsmengen an Rohzink auf 0,107 Proc. Fe festgesetzt. In Folge dessen wurden die durch colorimetrisches Verfahren ermittelten Werthe sämmtlich unmittelbar mit einander vergleichbar.

Der Eisengehalt in den einzelnen Tagesproben des Zinks ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Versuchs- tag	Reihe A Proc. Fe	B Proc. Fe	C Proc. Fe	D Proc. Fe	E Proc. Fe
1	0,129	0,088	0,016	0,025	0,040
2	0,177	0,101	0,021	0,032	0,046
3	0,092	0,075	0,020	0,028	0,052
4	0,098	0,093	0,020	0,034	0,044
Mittel	0,124	0,089	0,019	0,030	0,045

Der Versuch mit Galmei allein hat natürlich den geringsten und noch zu duldenen Eisengehalt gegeben. Durch die künstliche Beimischung von Chlor in Gestalt von Eisenchlorid hat sich allerdings die Eisenmenge um mehr als die Hälfte bei demselben Material vergrößert, wäre aber dem Chlor der Beschickung die Steigerung des Eisengehaltes im Zink allein beizumessen, so hätte der Versuch *B*, bei welchem die gleiche Chlormenge als bei *E* zur Geltung kam, auch nicht mehr Eisen enthalten dürfen, und doch war hier die $4\frac{1}{2}$ -fache Menge von Versuch *C* und die 3fache von *D* nachweisbar. Versuch *E* mit dem Mischerz zeigt auch eine nicht unwesentliche Steigerung an Eisen, für die man vielleicht noch das Chlor begründen könnte; auffälliger Weise aber tritt die grösste Eisenmenge in *A*, also da auf, wo die Chlormenge im Erze am allergeringsten war. Es ist daher aus diesen Versuchen der Schluss zu ziehen, dass dem Chlor allerdings eine gewisse Bedeutung bei der Verunreinigung des Zinks durch Eisen beizulegen ist, doch muss die Urheberschaft einem andern Umstande zuzuschreiben sein.

Die zufällige Beobachtung, dass die feineren Siebproducte eines Zinkstaubes einen reicheren Gehalt an Eisenoxydul aufwiesen, ward die Veranlassung, auch den zu diesen Versuchen verwendeten Flugstaub I daraufhin einer näheren Prüfung zu unterziehen. Das staubtrockene Material wurde in Folge dessen gesiebt durch Siebe verschiedener Maschengrösse; der feinste Siebdurchfall noch gebeutelt; das Ergebniss der Analysen der einzelnen Siebrückstände, die für sich als Proben betrachtet und verrieben wurden, ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Bei 100°	Grosse Durchschn.-probe	über 2 mm	0,5—2,0 mm	0,20 bis 0,50 mm	Beut.-rückstand	Beut.-durchsieb
SiO ₂ u. Thon	23,64	25,01	29,48	20,11	16,30	19,90
Zn O	28,22	29,10	26,53	24,20	25,15	31,15
Pb O	8,72	3,46	4,11	7,14	9,12	10,51
Fe O	22,96	31,63	24,88	34,17	30,08	17,62
Al ₂ O ₃	0,30	0,22	0,50	0,46	0,17	0,21
Mn O	2,58	2,24	3,10	2,02	1,68	1,35
SO ₃	0,49	—	—	—	—	—
S	0,52	—	—	—	—	—
Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Kohle	11,68	6,59	10,02	10,85	11,93	18,40

Da auch in diesem Falle mit der zunehmenden Feinheit des Materials zumeist der Gehalt an Eisenoxydul erheblich gestiegen ist, so liegt der Schluss nahe, dass, da mit wachsender Feinkörnigkeit auch das Gewicht der einzelnen Theilchen sich vermindert, das leichtere, oxydulreichere Material von dem Gasstrom nach der Vorlage hinübergerissen wird, also auf mechanischem Wege in das Zinkbad gelangt. Die Rissigkeit eisenhaltigen Zinks beim Auswalzen, sowie das Auftreten kleiner Flecke beim schnellen Erstarren des Metalles deuten übrigens darauf hin, dass die Vertheilung des Eisens keine gleichmässige ist; es scheint daher keine Eisenlegirung gelöst zu sein, sondern Eisenoxydul als Verunreinigung aufzutreten. Die Versuche, durch Glühen solchen Zinks im Wasserstoffstrom nachzuweisen, ob die Beimischung als Fe oder FeO zu betrachten sei, sind leider misslungen.

Hoffentlich geben diese Zeilen Anregung zu weiteren Versuchen.

Rosamundehütte (Oberschlesien), im Decbr. 1889.

Über die Bedeutung des Schwefels beim Zinkhüttenprocess.

Von

Dr. E. Orgler.

Die Abhandlung von Herrn A. Voigt, S. 571 d. Z. bietet mir Anlass zu den folgenden Bemerkungen.

Es ist leicht verständlich, dass in den Zinkhüttenbetrieben, welche sich hauptsächlich mit der Verhüttung von Blende befassen, dem Einfluss des Schwefels mit besonderem Interesse nachgeforscht wurde. Es sind in Deutschland hauptsächlich die rhein.-westf. Zinkhütten, von welchen einzelne ausschliesslich Blende, andere Blende und Galmei, letztern aber in untergeordnetem Maassstabe, verhütten.

Diese Hütten arbeiten mit einem Gesamtzinkverlust, welcher ungefähr die Hälfte des von Herrn Voigt für ober-schlesische Zinkhütten gültigen und zu 25 Proc. angegebenen Verlustes ausmacht.

Diese Thatsache liefert scheinbar einen Beweis für die Ansicht des Herrn Voigt über die geringe Bedeutung des Schwefels in der gerösteten Blende. Der geringere Metallverlust der rhein.-westf. Zinkhütten wird aber durch Ursachen bedingt, auf welche ich später zurückkommen werde.