

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.

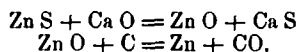
Diese Thatsache liefert scheinbar einen Beweis für die Ansicht des Herrn Voigt über die geringe Bedeutung des Schwefels in der gerösteten Blende. Der geringere Metallverlust der rhein.-westf. Zinkhütten wird aber durch Ursachen bedingt, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die Bedeutung des Schwefels kann indessen eine sehr grosse sein. Es kommt hier ganz wesentlich auf die begleitenden Umstände an. Voigt nimmt insofern Rücksicht auf dieselben, als er den der Beschickung hinzugefügten Cindern eine gewisse Bedeutung zuschreibt. Er stützt sich dabei auf einen Versuch, dessen Beweiskraft aber eine sehr geringe ist. Von ganz hervorragendem Einfluss auf die Wirkung des Schwefels ist bei der Verhüttung von Blende die Gegenwart von Kalk, welcher weder an Schwefel noch an Schwefelsäure gebunden ist — bezeichnen wir ihn als „disponibeln“ Kalk.

Ein verhältnissmässig hoher Schwefelgehalt in einer ungenügend gerösteten Blende kann bei Anwesenheit von disponibeln Kalk in hinreichender Menge wirkungslos auf das Ausbringen bleiben, während die Wirkung desselben Schwefelgehalts ohne Anwesenheit, oder genügende Anwesenheit von disponibeln Kalk die von B. Kerl in seinem Grundriss der Metallhüttenkunde zu allgemein aufgestellte Behauptung: „1 At. S hält 1 At. Zn zurück“ bestätigen könnte.

Die grosse Rolle, welche der Kalk dem Schwefel in der gerösteten Blende gegenüber spielt — die erforderliche Temp. als vorhanden vorausgesetzt — geht aus jenen Versuchen hervor, welche in grossem Maassstabe angestellt wurden, um ein i. J. 1879 Herrn E. Landsberg ertheiltes Patent durchzuarbeiten. Bei diesem Patente handelte es sich bekanntlich darum, halbgeröstete Blende zur Verhüttung zu bringen, Blenden nämlich, welche die Muffel des damaligen Hasenclever-Helbig'schen Ofens mit 10 bis 15 Proc. Schwefel verliessen. Man wollte durch dieses Verfahren das Todtrösten der Blende auf der offenen Sohle des genannten Röstofens vermeiden und somit das Entweichen der Röstgase in die Atmosphäre verhindern.

Wenn auch das betr. Patent keinen Eingang in die Praxis gefunden hat, so haben doch die im Grossen ausgeführten Versuche den Beweis geliefert, dass die Reaction in der Muffel genau nach der Formel vor sich geht:



Das Patent hat keine Verbreitung gefunden, weil der Kalkzusatz einen sehr grossen Muffelverschleiss und eine bedeutende Erhöhung der Verhüttungskosten bedingte. Die seitdem in Anwendung gekommenen Muffelröstöfen gestatten übrigens ein vollkommenes Todtrösten der Blende, ohne dass die Röstgase in die Atmosphäre entweichen.

Was nun den Schwefelgehalt in der gerösteten Blende betrifft, so befindet er sich als Sulfat- und Sulfidschwefel in derselben.

Sind die Blenden kalkhaltig, so enthalten sie im gerösteten Zustande durchschnittlich eine solche Menge Sulfatschwefel, dass aller Kalk, wenn er eine gewisse Grenze von etwa 10 Proc. nicht überschreitet, in Ca SO_4 umgewandelt ist. Der auf diese Weise an Kalk gebundene Schwefel wird ohne directe schädliche Wirkung auf das Zinkausbringen sein, denn Ca SO_4 wird durch den in der Muffel vor sich gehenden Reductionsprocess in Ca S umgewandelt und Ca S ist infolge der grösseren Verwandtschaft von Calcium zu Schwefel ohne Einfluss auf Zink.

Die Menge des Sulfidschwefels in der gerösteten Blende ist eine schwankende; eine gut geröstete Blende sollte in der Regel nicht mehr als 0,25 Proc. desselben enthalten, denn dieser Sulfidschwefel rührt her von unzersetzter Blende. Ist bei dem Reductionsprocess kein disponibler Kalk vorhanden, so wird das Ausbringen um so geringer sein, je mehr Sulfidschwefel vorhanden ist, es hält dann eben 1 At. Schwefel 1 At. Zink zurück.

Herr Voigt sagt ganz allgemein, dass sich im Röstgute 7 Proc. Gesamtschwefel befinden; diese Angabe kann sich jedoch nur auf eine sehr kalkhaltige Blende beziehen, welche selbst für oberschlesische Blenden nicht typisch ist. Der Schwefelgehalt in gerösteten kalkfreien und nicht sehr bleihaltigen Blenden geht bis zu 0,3 Proc. herunter. Der Grad der Abröstung wird bei derartigen Blenden durch ihre physikalischen Eigenschaften bedingt und zwar ist die Structur der Blende von maassgebendem Einfluss. Zuweilen wird die vollständige Abröstung dadurch eine schwierige, dass das einzelne Blendekörnchen sich mit einer Schale gerösteter Blende überzieht und den eingeschlossenen rohen Kern vor weiterer Berührung mit der oxydirenden Luft schützt. Der Sulfidschwefel wird in solchen Blenden reichlicher vertreten sein und zwar um so mehr, je weniger fein die Blende gemahlen wurde.

Die von Herrn Voigt veröffentlichten Analysenresultate der Räumaschen, in welchen etwa $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Zinks an Schwefel und die übrigen $\frac{2}{3}$ an Sauerstoff gebunden sind, liefern keinen Beweis dafür, dass der Schwefel von einem geringen Einfluss auf das Ausbringen sei. Diesen wahrscheinlich auf nur oberschlesischen Verhältnissen beruhenden Analysen stehen zahlreiche andere, speciell rheinische Zinkhütten betreffende, gegenüber, in welchen regelmässig

das umgekehrte Verhältniss festgestellt wurde; die an Schwefel gebundene Zinkmenge betrug etwa $\frac{2}{3}$ und die an Sauerstoff gebundene nur $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Zinks.

Die Erklärung dieser Thatsachen ist nach Vorstehendem nicht schwer. Die von Herrn Voigt angeführten Analysen beziehen sich, wie gesagt, auf oberschlesische Verhältnisse und oberschlesische Erze, welche, als im Muschelkalk vorkommend, allgemein kalk- (und magnesia)haltig sind. Die armen Galmeie enthalten grosse Mengen Kalk. Bringt man nun ein Gemisch von gerösteter Blende und Galmei zur Verhüttung, so ist in dem Galmei eine so grosse Menge disponibeln Kalks vorhanden, dass bei einer selbst unvollständig gerösteten Blende in Gegenwart der erforderlichen Temperatur der oben gekennzeichnete Process von Statten geht; das Zink wird frei dadurch, dass der Schwefel an Calcium gebunden wird. Bringt man hingegen nur Blende zur Verhüttung, bei welcher der event. vorhandene Kalk durch die Röstung in Ca SO_4 umgewandelt wurde, so ist kein disponibler Kalk zur Stelle, um den in der etwa ungenügend gerösteten Blende vorhandenen und an Zink gebundenen Sulfidschwefel zu binden; die Räumaschen werden in diesen Fällen also um so mehr Schwefelzink enthalten, je unvollständiger die Röstung war. Die Todtröstung der Blende ist demnach für Zinkhütten, welche nur oder hauptsächlich Blende verhütten, ein unbedingtes Erforderniss; für solche Hüttenbetriebe, in welchen oberschlesische oder denselben analoge Verhältnisse vorliegen, ist es gewiss sehr wichtig zu untersuchen, ein wie hoher Gehalt an Sulfidschwefel in der gerösteten Blende noch zulässig ist. Je grösser dieser Gehalt sein darf, um so billiger stellt sich die Röstarbeit, denn das Todtrösten der Blende verursacht die meisten Kosten an Kohlen und Arbeitslöhnen. Liefert doch bei der Röstung in Muffelöfen der verbrennende Schwefel der Blende etwa $\frac{2}{3}$ und die Heizkohle nur $\frac{1}{3}$ der aufgewandten Wärme.

Zum Schluss habe ich noch eine Zahl des Herrn Voigt richtig zu stellen. Nach seiner Angabe beträgt der Gesamtzinkverlust mindestens 25 Proc. des in dem Erze enthaltenen Zinks, wovon nur 7 Proc. in den Rückständen verbleiben. Die von ihm selbst mitgetheilten Analysen der Räumaschen ergeben 3,12 bis 5,2 Proc. Zink. Der durchschnittliche Zinkgehalt der Beschickung beträgt für oberschlesische Zinkhütten nach B. Kosmann „Oberschlesien, sein Land und seine Industrie“ etwa 20 Proc. im rohen (oder etwa 25 Proc. im gerösteten) Zustande. Nimmt man den durchschnittlichen Zinkgehalt der

Räumasche zu 3 Proc. (siehe Bernhards „Denkschrift über die Wilhelminen Zinkhütte bei Schoppinitz“), so halten die Räumaschen nicht 7 Proc., sondern 12 Proc. des Gesamtzinks oder etwa die Hälfte des überhaupt verlorengehenden Zinks zurück.

Aus diesen Gründen erklärt sich auch hauptsächlich der geringere procentuale Metallverlust der rhein.-westf. Zinkhütten. Ein Zinkgehalt von 3 Proc. in den Räumaschen verursacht für dieselben, da sie mit einer wesentlich reicheren Beschickung von 40 bis 45 Proc. Zink im rohen Zustande arbeiten, nur einen Verlust von etwa 7 Proc. Ebenso müssen alle übrigen Verluste, welche in ihrer absoluten Grösse für oberschlesische oder rhein.-westf. Hütten annähernd gleich hoch sind, für letztere procentualer geringer ausfallen, da sie sich auf eine etwa doppelt so grosse Einheit beziehen.

Der heutige Stand der Gasfeuerungsfrage.

Von

Ferd. Fischer.

Innerhalb der letzten Wochen sind fünf Abhandlungen über Gasfeuerungen erschienen, welche allgemeinere Beachtung verdienen. Auf der Versammlung des Iron and Steel Inst., Ende Sept. in Paris berichtete J. Head und Pouff (vgl. J. Ch. Ind. 1889. S. 766) über eine neue Form der Siemens'schen Feuerung, Bell las die bereits (d. Z. 1889 S. 653) erwähnte Abhandlung über Wassergas im Vergleich mit Generatorgas; ferner drei Preisarbeiten und zwar 1. R. v. Helmholtz: Licht- und Wärmestrahlung brennender Gase (Verh. Gewerbfl. 1889 S. 201); 2. W. H. Julius: Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase (das. S. 357) — beide vom Verein zur Beförderung des Gewerbflusses durch Preise ausgezeichnet — und 3. A. Gueguen: Wärmestrahlung mit Rücksicht auf Beleuchtung und Heizung¹⁾, welche Abhandlung von der „Société technique de l'industrie du gaz en France“ den 1000 Francs-Preis erhielt. Da wohl wenige Leser dieser Zeitschrift Zeit und Gelegenheit haben, diese, theilweise recht umfangreichen Abhandlungen alle selbst zu studiren und die gemachten Angaben auf ihre Richtigkeit zu prüfen, so soll in folgenden Zeilen das für die Feuerungskunde Wesentliche im Zusammenhange besprochen werden.

¹⁾ J. éclair. 1889; Gastech. 13 S. 59.