

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 3.

## Über den Zink- und Bleigehalt von verbrannten Hochofengasen.

Von

Albert Vita.

Beim Hochofenbetrieb mit zink- und bleihaltigen Erzen enthalten die in die Esse abziehenden, verbrannten Hochofengase namentlich grössere Mengen von Zinkoxyd neben wenigem Bleioxyd. Es ist bisher noch nicht gelungen das in diesen Gasen enthaltene Zink und Blei für die Industrie verwertbar zu machen, ja man war sich noch nicht einmal klar darüber, welche Mengen überhaupt mitgerissen werden. Jensch gebührt das Verdienst, zuerst die Grösse der Gesamtverluste nachgewiesen zu haben. (Z. Oberschl. November 1887.) Man hatte aber noch nicht festgestellt, wo die Hauptverluste stattfinden und wie weit man dieselben herabdrücken könnte. Seit dieser Zeit sind die Gasreinigungsanlagen bedeutend verbessert worden, und wurden bei den hier folgenden Versuchen Gase untersucht, welche vor der Verbrennung einer so weitgehenden Reinigung unterworfen waren, dass die Cowperapparate keiner anderen Reinigung als des Ausblasens bedürfen, womit also der höchste Anspruch erreicht ist, den man an eine Reinigung stellen kann. Um eben eine so gute Gasreinigung zu erzielen, sind bei jedem Hochofen 1 Macco'sches Standrohr und 5 zweitheilige Kasten von 14 m Höhe und 2×3 m Grundfläche aufgestellt. Aus diesen Reinigern tritt das Gichtgas in einen vor den Cowperapparaten liegenden Vertheilungskanal von 1,5×2 m Querschnitt und dann in die Cowperapparate.

Das Resultat ergibt, dass selbst bei der vollkommensten Reinigung es niemals gelingen wird, sämmtliches in der Beschickung enthaltene Zink und Blei zu gewinnen, ja nicht einmal sehr erhebliche Verluste zu vermeiden.

Die Entnahme der Gasproben und die damit verbundene Absorption des, im abziehenden verbrannten Gase enthaltenen, Flugstaubes geschah hinter dem Kaminventil von Cowperapparaten. Der Essenzug ist ein so bedeutender, dass im Essenkanale der Cow-

perapparate fast gar kein Staub sich absetzt und dieser Kanal niemals geputzt zu werden braucht, daher die Annahme vollkommen gerechtfertigt ist, dass das einmal bis hierher gelangte Zink und Blei für immer verloren ist. Der Versuch einer Wiedergewinnung an dieser Stelle ist vollkommen ausgeschlossen, da jede Vorrichtung hierzu unbedingt den für die vollständige Verbrennung in den Cowperapparaten nothwendigen Zug vermindern würde.

Zum Absaugen der Gase wurde bis in die Mitte des Abzugsrohres hinter dem Kaminventil der Cowperapparate ein, gegen die Richtung des Gasstromes gebogenes, eisernes Rohr von 21 mm lichter Weite luftdicht eingesetzt. Die Essengase wurden durch 5 Bunsen'sche Waschflaschen gesaugt, die der Reihe nach gefüllt waren mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Bromsalzsäure und Alkohol, letzterer zur Absorption der übergegangen Bromdämpfe. Als Aspirator diente ein Fass von etwa 150 l Inhalt. Durch Messen des abfliessenden Wassers wurde die Menge des abgesaugten Gases bestimmt. Auf diese Weise wurden die festen Bestandtheile, welche in 1202 l verbranntem Gase enthalten waren, der chemischen Analyse zugeführt. Um eine möglichst gute Durchschnittsprobe zu erhalten, wurde obige Gasmenge an 6 Tagen zu 11 verschiedenen Zeiten und bei normalem Hochofengange entnommen. Die geringste Menge des bei einem Versuche abgesaugten Gases betrug niemals weniger als 86 l. Bei jedem Versuche wurde gleichzeitig eine Gasprobe von verbranntem Gase und eine von unverbranntem Gichtgase genommen und analysirt. Aus der Menge des an dem betreffenden Tage (24 Stunden) in dem Hochofen als Koks und als Kohlensäure der Beschickung eingeführten Kohlenstoffs und aus der Zusammensetzung der Gichtgase und der verbrannten Gase wurde nach Gruner die Menge der in diesen 24 Stunden gebildeten verbrannten Gase berechnet. Bei dieser Berechnung wurde die gesammte Gichtgasmenge zu Grunde gelegt, weniger 5 Proc., welche als Betriebsverluste beim Gichten u. dgl. angenommen wurden.

Diese Rechnung ergab im Durchschnitte für 1 t erzeugten Roheisens 13296 cbm verbrannten Gases mit einem Durchschnittsgehalt

von 0,29006 g Zink in 1 cbm, woraus sich ein Zinkgehalt der verbrannten Gase (also Zinkverlust) von 3,89 k auf 1 t Roheisen ergibt. Erzeugt wurden an den Tagen, als die Versuche stattfanden, 1054 t Roheisen, wobei an zinkhaltiger Beschickung aufgegeben wurde 2716570 k mit zusammen 16090 k Zink. Daraus berechnet sich der Zinkgehalt der Beschickung für 1 t Roheisen auf rund 15 k. Da nun die verbrannten Gase 3,89 k Zink für 1 t erzeugten Roheisens enthalten, führen sie also rund 27 Proc. des in der Beschickung enthaltenen Zinks weg.

Zur Beurtheilung der gefundenen Resultate seien hier die Einzelheiten der durchgeführten Versuche angegeben. (Siehe Tabelle I und II.)

Was den Gehalt der Essengase an Bleioxyd anbelangt, so ist derselbe naturgemäss kein so bedeutender als der an Zinkoxyd, da, wie allgemein bekannt, ein beträchtlicher Theil des im Möller enthaltenen Bleies beim Hochofenbetrieb unmittelbar im metallischen Zustande gewonnen wird, während dieses beim Zink aus physikalischen Gründen nicht der Fall sein kann. In Folge dessen musste der Gehalt der Gase an Bleioxyd ein geringerer sein; von Wichtigkeit ist ferner der Umstand, dass das Bleioxyd bei niedrigerer Temperatur sich condensirt als das Zinkoxyd, sich also in Gestalt von Flocken, mit dem Flugstaube vermengt, niederschlägt, wodurch wiederum der Gehalt der Gase an diesem Oxyde verringert wird. Dieses Verhalten

Tabelle I.

Datum 1889	Abgesaugte Gasmenge	Zink- gehalt in 1 cbm ver- brannten Gases	Analysen der Gichtgase									Analysen der verbrannten Gase									Gicht- gas, ge- bildet für 1 t Rohe- isen cbm	Ver- brannt, Gas, gebildet für 1 t Rohe- isen cbm	Zinkgehalt der verbrannt. Gase für 1 t Roheisen k
			Analysen der einzelnen Versuche			Durchschnittsanalysen der an demselben Tage an- gestellten Versuche						Analysen der einzelnen Versuche			Durchschnittsanalysen der an demselben Tage an- gestellten Versuche								
			Volum-Proc.			Volum-Proc.			Gewichts-Proc.			Volum-Proc.			Volum-Proc.			Gewichts-Proc.					
CO <sub>2</sub> CO N			CO <sub>2</sub> CO N			CO <sub>2</sub> CO N			CO <sub>2</sub> O N			CO <sub>2</sub> O N			CO <sub>2</sub> O N								
l			g																				
12. Dec.	136	0,2900	8,0	30,2	61,8	8,0	30,2	61,8	12,0	28,8	59,2	15,4	6,4	78,2	15,4	6,4	78,2	22,1	6,6	71,3	5177	12106	3,51
13. -	132		10,6	26,4	63,0							13,6	9,0	77,4									
13. -	128	0,2245	8,6	28,2	63,2	9,6	27,3	63,1	14,3	25,8	59,9	14,0	8,0	78,0	13,8	8,5	77,7	19,9	8,9	71,2	5304	13916	3,12
14. -	86		10,8	27,4	61,8							17,0	6,0	77,0									
14. -	100	0,2325	8,4	28,6	63,0	9,6	28,0	62,4	14,3	26,5	59,2	16,0	7,0	77,0	16,5	6,5	77,0	23,5	6,7	69,8	5854	12452	2,895
17. -	96		8,8	27,2	64,0							19,0	4,0	77,0									
17. -	108	0,2335	8,0	28,6	63,4	8,4	27,9	63,7	12,6	26,6	60,8	14,2	7,4	78,4	16,6	5,7	77,7	23,7	5,9	70,4	5904	11959	2,79
18. -	116		7,6	30,2	62,2							15,2	7,4	77,4									
18. -	104	0,4076	8,8	28,8	62,4	8,2	29,5	62,3	12,3	28,1	59,6	11,0	10,0	79,0	13,1	8,7	78,2	19,0	9,1	71,9	5358	12388	5,05
19. -	96		8,4	28,6	63,0							12,6	8,6	78,8									
19. -	100	0,3523	7,6	29,8	62,6	8,0	29,2	62,8	12,0	27,9	60,1	12,6	8,6	78,8	12,6	8,6	78,8	18,3	9,0	72,7	6428	16955	5,97
Im Durch- schnitt		0,290006	8,6	28,7	62,7	8,6	28,7	62,7	12,9	27,3	59,8	14,7	7,4	77,9	14,7	7,4	77,9	21,1	7,7	71,2	5671	13296	3,89

Tabelle II.

Datum 1889	Zinkgehalt der Be- schickung für 1 t Roheisen k	Zinkverlust durch die ver- brannten Gase für 1 t Roheisen k	Zinkverlust durch die verbrannten Gase in Proc. des aufgegebenen Zinks	Zinkgehalt der Beschickung während 24 Stunden k	Zinkverlust während 24 Stunden durch die verbrannten Gase herbeige- führt k
12. Dec.	15,75	3,51	22,2	2930	652,86
13. -	15,68	3,12	19,8	2698	536,64
14. -	11,40	2,895	25,4	2223	564,52
17. -	21,56	2,79	12,9	3494	451,98
18. -	14,24	5,05	35,4	2607	924,41
19. -	13,70	5,97	43,5	2138	931,32
Im Durch- schnitt	15,39	3,89	26,53	2681,7	676,93

Um sich ein Bild darüber machen zu können, wie viel Zink an einem Tage, also während 24 Stunden, überhaupt durch den Essenzug verloren geht, wurden diese Verluste berechnet. Dieselben betragen bei 3 Hochofen gleicher Grösse 676,93 k, daher bei einem Hochofen 225,64 k metallisches Zink.

wurde auch durch die tägliche Erfahrung bestätigt, dass der als Nebenproduct gewonnene Flugstaub um so bleireicher ist, in je geringerer Entfernung vom Ofen er sich niedergeschlagen hat. Nachfolgendes Beispiel zeigt dies auch.

Eine aus den Cowperapparaten selbst, also ziemlich weit vom Ofen entfernt, entnommene Probe von Flugstaub enthielt nur 2 Proc. Blei neben 50 Proc. Zink, es überstieg also der Zinkgehalt den Bleigehalt um das 25fache. So konnte nun doch mit Recht angenommen werden, dass in den verbrannten Gasen diese beiden Metalle in ähnlichem Verhältnisse enthalten sein werden. Da die Gewichtsmengen an Zinkoxyd schon sehr gering waren, so hätte die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies nicht in jedem einzelnen Falle ausgeführt werden können; deshalb wurde aus allen Proben zusammen (11 Proben) eine einzige Bestimmung durchgeführt. Diese ergab für 1202 l abgesaugten, verbrannten Gases 0,0326 g metallisches Blei.

Weil sich nun, wie schon oben angegeben, 13296 cbm verbrannten Gases bilden bei der Erzeugung von 1 t Roheisen, so werden also durch die Essengase 360,6 g Blei für 1 t Roheisen weggeführt. Die Beschickung enthielt an dem Tage, als die Versuche stattfanden, für 1 t Roheisen 3,912 k Blei, also gingen von dem aufgegebenen Blei 9,2 Proc. verloren. Der Verlust an Blei aus dieser Quelle beläuft sich für jeden Hochofen und 24 Stunden auf 21,1 k metallisches Blei. Nebenbei bemerkt, hat sich aus diesen Versuchen die interessante Thatsache ergeben, dass die Ausbeute an Werkblei an diesen Versuchstagen die überraschende Höhe von 37,6 Proc. erreichte. Es betrug nämlich die durch den Möller aufzugebene Bleimenge in diesen Tagen 4124 k, wogegen das im gleichen Zeitraume gewonnene Werkblei den Betrag von 1550 k ausmachte.

Durch vorliegende Arbeit wurde versucht, den durch die Essengase beim Hochofenprocess bewirkten Verlust an Zink und Blei zu bestimmen. Es wurde dabei festgestellt, dass namentlich der Verlust an Zink ein ganz bedeutender ist; derselbe steht aber in gar keinem Vergleiche zu den Gesamtverlusten, wie sie Jensch in seiner, mit grösster Genauigkeit durchgeführten Arbeit bestimmt hat. Und doch stehen die jetzt gefundenen Resultate zu denen von Jensch in gar keinem Widerspruch. Wir müssen vor allem bedenken, dass es noch eine ganze Reihe von anderen Verlustquellen gibt, welche dem Hochöfner das Zink und Blei rauben. Diese anderen Verluste werden hervorgerufen:

1. Durch das für den Hochofenbetrieb unvermeidliche Gichten.

2. Die Hochofenschlacke enthält stets etwas Zink. Wenn der procentuelle Gehalt daran auch ein scheinbar verschwindender ist, so vertausendfacht sich derselbe doch in Wirklichkeit, angesichts der grossen Schlackenmassen, die als unvermeidlicher Ballast beim Hochofenbetrieb erzeugt werden.

3. Es tritt eine theilweise Durchsetzung und Verschlackung des Ofenmauerwerks mit Zinkoxyd ein; das entstandene, zinkische Gebilde ist nach späterem Abbruch des Ofens nur zum kleineren Theile technisch verwertbar; bleibt der Zinkgehalt unter einer gewissen Grenze, so muss die Wiedergewinnung des darin enthaltenen Zinks unterbleiben.

4. Ausser dem reicheren, zinkischen Flugstaube, der als Zinkerz in den Zinkhütten weitere Verwendung findet, werden auch nicht unbeträchtliche Mengen zinkarmen Flugstaubes gewonnen, die als unverwerthbar auf die Halde gestürzt werden müssen.

5. Während des Abstiches wird oxydirt Zink durch die Stichöffnungen des Hochofens herausgeblasen.

6. Bedeutende Verluste finden statt, wenn wegen Störungen im Betriebe der Gichtverschluss oder das Centralabzugsrohr durch längere Zeit geöffnet bleiben müssen.

Dieselben Verlustquellen können auch für das Blei gelten.

Während der Durchführung obiger Versuche war der Möller ziemlich zink- und bleiarm, er enthielt nur 0,377 Proc. Zink und 0,097 Proc. Blei; es liegt wohl die Möglichkeit nahe, dass bei Vorhandensein grösserer Mengen dieser Metalle im Möller die Verluste sich über das obige Verhältniss hinaus steigern dürften. Im Allgemeinen haben aber die Gesamtverluste an Zink und Blei abgenommen seit der vor kurzem in Oberschlesien gleichzeitig mit den Cowperapparaten erfolgten Einführung vollkommener Gasreinigungseinrichtungen.

Friedenshütte (Oberschlesien) 11. Januar 1890.

## Zur Denaturirung des Spiritus.

Von

G. Lunge.

In einer, den im Titel genannten Gegenstand behandelnden, ungemein lehrreichen Arbeit von A. W. v. Hofmann, G. Krämer und L. Löwenherz (Chem. Ind. 1889 S. 521) wird die Angabe gemacht (S. 524), dass die Schweiz, welche bisher Rohbenzol gebrauchte, dieses aufgegeben und bis auf Weiteres durch das Pyridingemisch ersetzt habe. Da in dem genannten Aufsätze unter „Pyridingemisch“ immer ein solches aus Holzgeist und Pyridinbasen verstanden wird, so kann nur dieses auch hier gemeint sein, zumal da gleichzeitig von einem „Aufgeben“ des Rohbenzols die Rede ist. Diese Angabe beruht aber, wie ich aus amtlicher Quelle versichern kann, auf einem Irrthum. Vor einiger Zeit war in der Schweiz von den Bundesbehörden eine Experten-Commission bestellt worden (bestehend aus Prof. Dr. Gnehm, Kantonschemiker Dr. Schaffer und Schreiber dieses), welche die Frage der Denaturirung des Spiritus eingehend, auch experimentell, zu untersuchen beauftragt war. Ich bin zur Zeit nicht in der Lage, unseren Bericht in extenso zu veröffentlichen, kann aber daraus mittheilen, dass die Commission das in Deutschland übliche Denaturirungsgemisch von Holz-