

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 281—296

Aufsatzteil

25. Juli 1916

Die Herstellung von Agglomeratkugeln, deren Eigenschaften und deren Verwendung in der metallurgischen und chemischen Industrie¹⁾.

Von Hütteningenieur C. A. BRACKELSBURG, Düsseldorf-Stockum.

Eingeg. 29./5. 1916.

Meine Herren! Es ist bekannt, daß die metallurgische und chemische Verarbeitung größerer Mengen feinkörniger, staubiger Erze, Abbrände und Abgänge erhebliche Schwierig-

keiten bieten. Ich befeuchte und mische in der Schale Pulver von Kiesabbränden mit einer Lösung von Magnesiumsulfat und bringe den Schaleninhalt durch kreisförmiges Schütteln in Bewegung. Wie Sie sehen, entstehen dadurch aus dem Pulver im Augenblick plastische Kugeln, deren Teilchen durch Verdunstung des Lösungsmittels fest aneinandergekittet werden. Die Bindung der Teilchen erfolgt dadurch, daß das Magnesiumsulfat beim Verdunsten des Wassers

besten ein Versuch, den ich Ihnen in einer Schale vorführen werde.

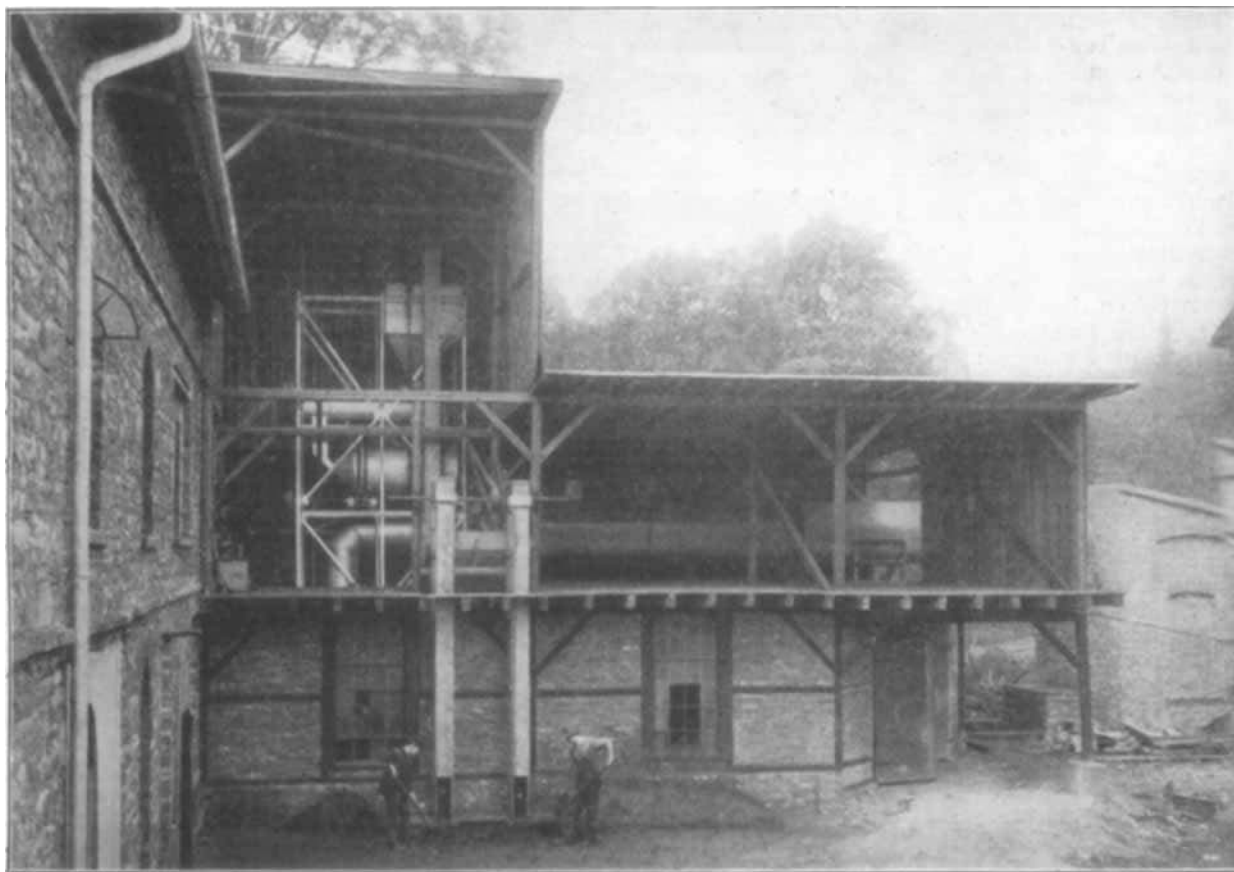


Fig. 1. Agglomerier-Anlage.

keiten bietet. Man ist deshalb dazu übergegangen, derartige Pulver durch Brikettieren oder Agglomerieren zu Stücken zu formen, um sie leichter und wirtschaftlicher verarbeiten zu können.

Die Herstellung von Briketts ist meistens teurer als die Erzeugung von Agglomeraten. Deshalb hat man sich mehr und mehr der Agglomerierung zugewandt.

Agglomerate können durch Sinterung in formlosen Masse oder durch Verarbeiten feuchter Pulver in Kugelform hergestellt werden.

Für letztere Art der Agglomerierung habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, das darin besteht, daß die Pulver mit einer als Bindemittel dienenden Lösung angefeuchtet, dann automatisch zu Agglomeratkugeln geformt und durch Verdunstung des Lösungsmittels zusammengekittet werden.

Agglomeratkugeln entstehen, wenn man entsprechend angefeuchtete Pulver in einem Drehrohr oder dergleichen rollt. Wie einfach ihre Bildung vor sich geht, zeigt am

krystallisiert, und die Krystalle die einzelnen Teilchen miteinander verbinden.

Im Großen wird die Ihnen gezeigte Herstellung der Agglomerate in einer Anlage ausgeführt, die aus Mischvorrichtung, Drehtrommel und Trockenvorrichtung besteht. Die Fig. 1 zeigt eine solche Anlage, Fig. 2 deren Erzeugnisse. Durch Elevatoren werden die Pulver in den an höchster Stelle angeordneten Vorratsraum gebracht und von da einer Mischvorrichtung zugeführt, in der sie mit der Bindemittellösung durchfeuchtet werden. Die feuchten Pulver gelangen dann zwangsläufig in die Drehtrommel und formen sich zu Kugeln, die in eine Trockenvorrichtung und von da weiter in einen Vorratsraum rollen.

Der Kraftbedarf der Agglomerieranlage ist für die Tonne und Stundenleistung etwa 1—2 Pferdekraft. Je nach Art der Pulver und Bindemittel betragen die Herstellungskosten für die Tonne etwa 1—2,50 M, wenn zum Trocknen der Agglomeratkugeln Abhitze benutzt werden kann, was meistens möglich ist.

Fast alle Pulver lassen sich auf diese Weise zu Agglomeratkugeln formen, und als Bindemittel lassen sich alle

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der II. Monatsversammlung des Rheinisch-Westfälischen Bezirksvereins, am Samstag, den 25./3. 1916, abends 8¹/₂ Uhr, im Hotel Union, Essen.

Lösungen verwenden, die krystallisieren oder einen krustenartigen Rückstand beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterlassen.

Die Eigenschaften der Agglomeratkugeln zeigen die vorliegenden Proben. Sie sind so fest, daß man sie nicht zerdrücken kann. Beim Zerschlagen springen sie in Stücke, ohne daß merkliche Mengen Mehl dabei entstehen. Durch Glühen verlieren die Agglomerate das Krystallwasser, behalten aber ihren festen Zusammenhang, wenn entsprechende Bindemittel — z. B. Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder Eisenchlorid — gewählt werden, wie die Proben — z. B. die abgerösteten, aus Zinkblende und Magnesiumsulfat hergestellten Agglomeratkugeln — erkennen lassen.

Obgleich die Teilchen in den Agglomeratkugeln sehr fest aneinandergekittet sind, bestehen doch zwischen den einzelnen Teilchen winzige Hohlräume, die durch die Verdunstung des Lösungsmittels entstanden sind. Deshalb sind die Agglomerate außerordentlich porös und gestatten den sie umgebenden Gasen den Durchgang durch die Poren. Die Gase treffen somit nicht nur die Oberfläche, sondern auch den inneren Kern der Agglomerate. Da nun, infolge der

lich schnell und vollständig. Sie verlaufen um so schneller und vollständiger, je feiner die Pulver sind, aus denen die Kugeln gebildet wurden. Die Geschwindigkeit, mit der die Gase durch die Agglomerate ziehen, kann sehr groß gewählt werden. Bildung von Flugstaub findet fast nicht statt, deshalb sind die Gase fast staubfrei. Die durch die freie Lagerung der Teilchen geschaffene große Angriffsfläche bewirkt eine intensive Ausnutzung der Gase, wodurch eine sehr vorteilhafte und wirtschaftliche Verarbeitung der Pulver ermöglicht wird.

Die genannten Eigenschaften der Agglomeratkugeln wurden durch zahlreiche Versuche in meinem Laboratorium ermittelt. So wurden z. B. Reduktionsversuche mit Agglomeratkugeln, Briketts und Sinteragglomeraten

ausgeführt und deren Ergebnis in den Ihnen vorliegenden Diagrammen 3, 4, 5 und 6 zusammengestellt.

Für die Beurteilung der Diagramme ist es

vielleicht wünschenswert zu wissen, in welcher Weise sie entstanden sind.

Da die bisher bei Reduktionsversuchen gebräuchlichen Methoden nicht gestatten, die Menge des jeweilig in Reaktion getretenen Gases zu bestimmen, so habe ich in meinem Laboratorium eine Methode ausgearbeitet, bei der die Menge des in Reaktion getretenen Gases, während der Reduktion, zu jeder Zeit bestimmt werden kann.

Die Bestimmung der reagierenden Gasmenge geschieht dadurch, daß das Gas durch zwei gleichwertig gehende Gasmesser A, B geleitet wird, von denen der eine A, die in den Tiegel geleitete Menge, der andere B, die aus dem Tiegel austretende Menge des zur Reduktion benutzten Wasserstoffgases mißt. Da die Apparatur dicht sein muß, so lassen sich Tiegel aus feuerfestem Material nicht anwenden. Es wurde deshalb aus Schmiedeeisen ein Tiegel hergestellt, mit dem Versuche bei Temperaturen bis 1250° ausgeführt werden konnten.

Die Anordnung der Apparatur ist aus der Zeichnung Fig. 7. ersichtlich.

Bei allen Versuchen wurde die gleiche Eisenmenge — 200 g Eisen als Metall gerechnet — in den vorher mit Wasserstoffgas von Oxyden befreiten Tiegel gebracht und bei einer durch Pyrometer angezeigten Temperatur von 960 bis 1000° der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt. Das aus dem Tiegel austretende Gas wurde durch Kühlung und Absorption von Wasserdampf befreit und dann gemessen. Die Gasmengen wurden alle fünf Minuten abgelesen. Sie sind in den Diagrammen durch die mehrfach gebrochene Kurve bezeichnet. Das zeitweilige Ansteigen der Kurven ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß während der Reduktion in den Briketts Risse entstehen, durch die eine größere Menge Gas gestatten einzuwirken. Bei den Agglomeratkugeln findet vereinzelt ein Aufblühen statt wie bei einer Knospe. Die vorliegenden Proben zeigen, wie die Briketts bei der Reduktion zerspringen. Bei einzelnen Agglomeratkugeln ist auch das knospenartige Aufblühen erkennbar.

Es reagierten von dem in erheblichem Überschuß zu geleiteten Wasserstoffgas auf die je 200 g Eisen enthaltende Substanz:

bei den aus Magnetitkonzentrat hergestellten Agglomeraten (Diagramm Fig. 3) 120 l in 80 Minuten, d. i. in der Minute 1,5 l.

bei den aus demselben Magnetitkonzentrat (Diagramm Fig. 4) hergestellten Briketts 113 l in 125 Minuten, d. i. in der Minute 0,9 l.

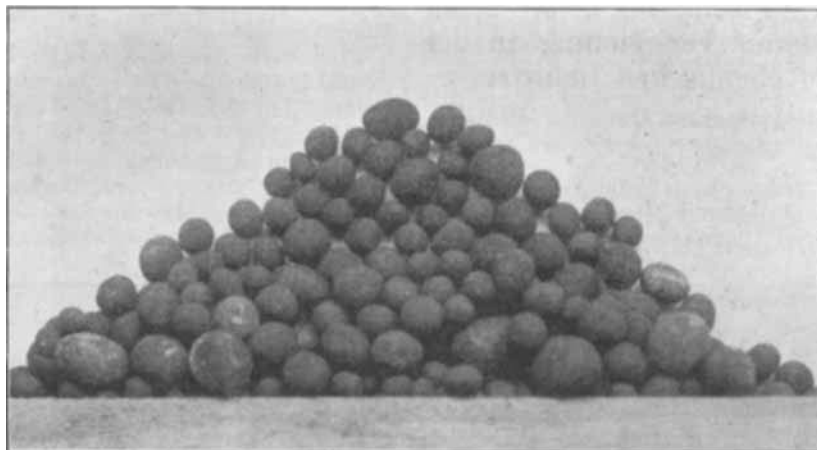


Fig. 2. Erzeugnisse der Agglomerier-Anlage.

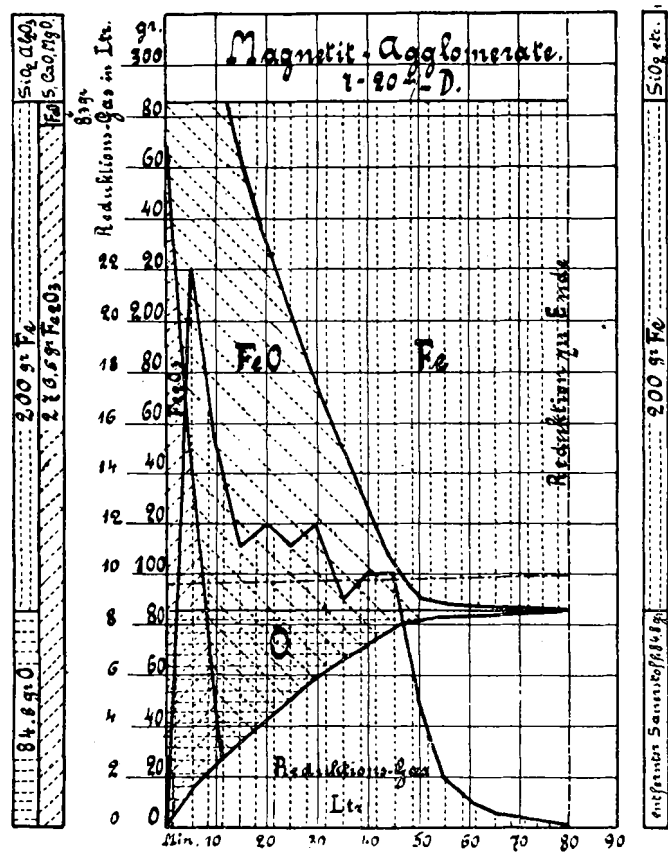


Fig. 3.

Kugelform, zwischen den Agglomeraten Lücken gebildet werden, durch welche die Gase ungehindert ziehen können, so sind für die Einwirkung der Gase die denkbar günstigsten Bedingungen geschaffen. Sie können auf alle Teilchen, trotzdem solche im Raume festgelagert sind, von allen Seiten gleichzeitig einwirken. Deshalb verlaufen die Reaktionen zwischen Gasen und Agglomeratkugeln außerordent-

Die in Reaktion getretene Gasmenge ist bei Agglomeraten somit in der Minute 1,66 mal so groß wie bei Briketts.

Reduziert wurden:

bei Agglomeraten, 200 g Eisen in 80 Minuten, in der Minute 2,5 g; bei Briketts, 200 g Eisen in 125 Minuten, in der Minute 1,6 g.

Daraus ergibt sich, daß die Reduktion in Agglomeratkugelform 1,56 mal so schnell verläuft, wie in Brikettform. Man erhält also durch die gleiche Gasmenge anstatt 1 Teil Eisen 1,56 Teile Eisen, wenn man an Stelle der Brikettform die Form von Agglomeratkugeln anwendet. Diese Agglomeratform ist demnach der Brikettform vorzuziehen, weil eine schnellere Reduktion und bessere Ausnutzung der Gase stattfindet.

Weiter wurden aus 80 Teilen Kiesabbränden und 20 Teilen Gichtstaub nach dem Konverterverfahren hergestellte dichte Sintermassen und aus der gleichen Mischung gemachte Agglomeratkugeln der Reduktion unterworfen und die Ergebnisse in Diagrammen zusammengestellt.

Es reagierten von dem im Überschuß zugeleiteten Wasserstoffgas auf die je 200 g Eisen enthaltende Substanz:

bei den Sintermassen (Diagramm Fig. 5), von zugeleiteten 782 l, in 180 Minuten 50 l, bei den Agglomeratkugeln (Diagramm Fig. 6), von zugeleiteten 450 l, in 73 Minuten 125 l.

Die in Reaktion getretene Gasmenge ist somit bei den Agglomeratkugeln 6, 17 mal so groß wie bei den Sintermassen.

Es wurden reduziert:

beim Sinterprodukt, von den 200 g Eisen nur 100,1 g in 180 Minuten, in der Minute 0,556 g,

bei den Agglomerationskugeln, von den 200 g Eisen 200 g in 73 Minuten, in der Minute 2,74 g.

Daraus ergibt sich, daß man aus einer und derselben Erz-mischung durch die gleiche Gasmenge 4,9 mal soviel Eisen erhält, wenn man sie in Form von Agglomeratkugeln anstatt in Form von Sintermassen verarbeitet.

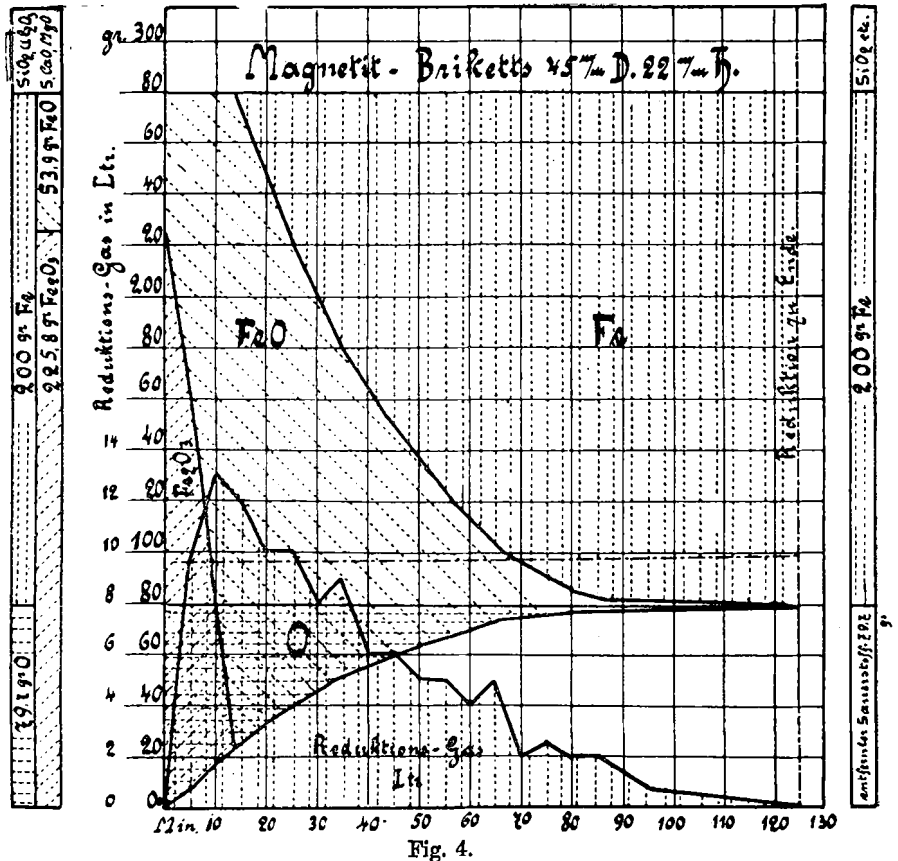


Fig. 4.

Diese Versuche zeigen, wie vorteilhaft die Anwendung von Agglomeratkugeln bei Reduktionsprozessen ist.

Ähnlich sind die Ergebnisse bei Röstprozessen.

Die sich sehr schwer abröstende Zinkblende kann in Form von Agglomeratkugeln in 2–3 Stunden totgeröstet werden, wenn man die Agglomeratkugeln im Schachtofen bei ca. 900–1000° abröstet. Bei dieser Röstung ist wesentlich, daß entweder vorgewärmte Luft angewandt wird, oder die Temperatur der mehr und mehr abgerösteten Teile durch die Verbrennungswärme des Schwefels der Blende auf ca. 900–1000° gehalten wird.

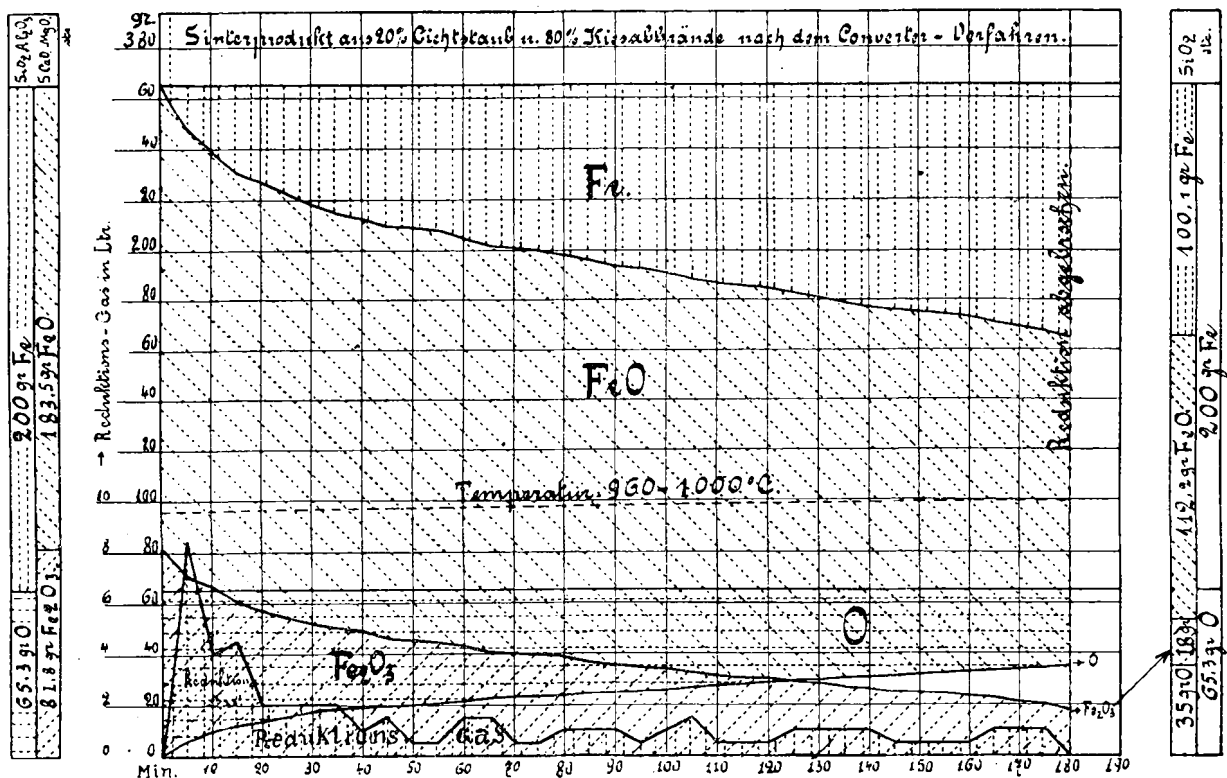


Fig. 5.

Diese Bedingung kann durch entsprechende Ofenkonstruktion leicht erfüllt werden. Die entstehenden Röstgase sind fast staubfrei und sehr reich an schwefliger Säure.

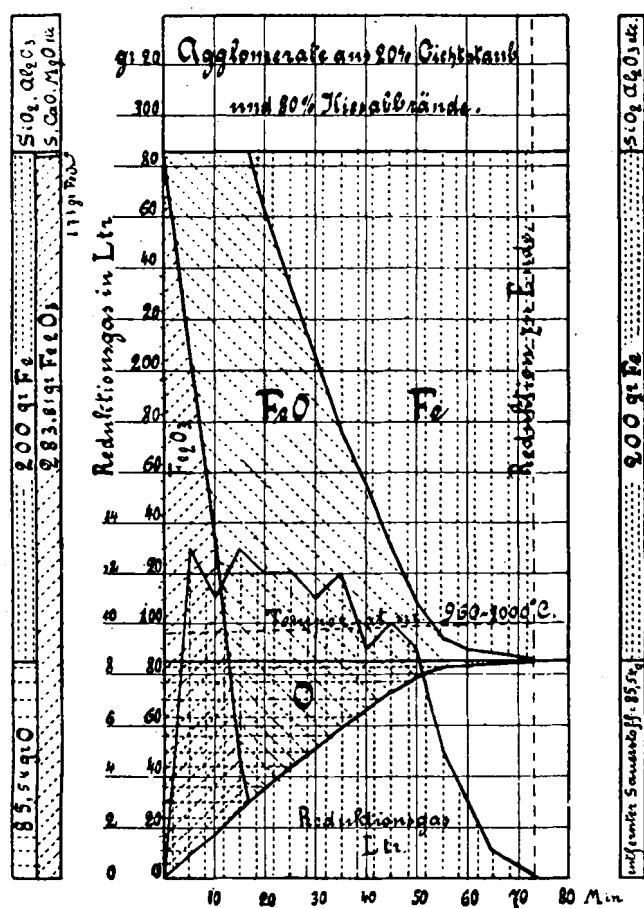


Fig. 6.

An den Ihnen vorliegenden Mustern können Sie sich von der Festigkeit der aus gemahlener Blende hergestellten Agglomeratkugeln und von der durchgehenden Röstung durch Zerschlagen der Agglomerate überzeugen.

Mit Agglomeratkugeln, die aus einer Mischung von Kiesabbränden mit Schwefelkies hergestellt waren, habe ich festgestellt, daß der ganze Sauerstoffgehalt der Luft ausgenutzt werden kann, und eine Kernröstung, wie sie bei Pyritstücken in höherer Temperatur leicht vorkommt, überhaupt nicht eintritt. Bei dem aus genannter Mischung hergestellten Agglomeraten verbrennt beim Rösten ein sehr großer Teil des Schwefels zu Schwefelsäureanhydrid, weil das Eisenoxyd der Abbrände als Kontaksubstanz wirkt.

Agglomeratkugeln aus Abbränden können als Kontaktmasse verwandt werden.

Auch aus Salzen, z. B. Steinsalz, lassen sich Agglomeratkugeln herstellen. Sie können an Stelle der Salzkuchen im Hargreavesverfahren zur Herstellung von Sulfat aus Chlornatrium, schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft verwendet werden.

Von besonderer Bedeutung sind die Agglomeratkugeln für die Chlorierung von Abbränden und Erzen. Die vorteilhafte Lagerung der Teilchen ermöglicht eine durchgreifende Chlorierung im Schachtofen. Ein Durchkrähen der Beschickung, wie es bei Flammöfen erforderlich ist, findet nicht statt. Man leitet heiße Luft oder Feuergase durch die Agglomeratsäule und zieht die Agglomeratkugeln zeitweilig oder fortlaufend ab. Die Agglomeratkugeln wandern der Hitze entgegen. Dabei verwandeln die heißen Gase den Schwefel in Sulfat und bewirken die Chlorierung der Metalle.

Wendet man — an Stelle von Kochsalz und Luft — Salzsäuregas an, so ist es möglich, in kürzester Zeit Kupfer, Blei, Thallium, Wismut, Antimon, Zinn, Gold, Silber und Zink von Eisen- und Manganoxiden, sowie von Nickeloxyd vollständig durch Verdampfen der sich bildenden Metallchloride zu trennen und die Metallchloride zu gewinnen.

Auch das jetzt so schwer zu beschaffende Platin läßt sich aus den in Deutschland vorkommenden Gesteinen in ähnlicher Weise gewinnen.

Titan- und Phosphorsäure sowie Chromoxyd lassen sich von Eisenoxiden durch Behandeln mit Salzsäuregas in der angegebenen Weise nicht trennen.

Um zu zeigen, was sich mit den Agglomeratkugeln erreichen läßt, möchte ich die Behandlung von 2 Abbränden anführen, die (wegen ihrer Beimengungen) zur Verarbeitung auf Eisen nicht verwandt werden können. Die aus den Abbränden hergestellten Agglomeratkugeln wurden in einem Tiegel (Fig. 8) auf ca. 900° erhitzt, ca. 2 Stunden durch Luft oxydiert, dann 1 3/4 Stunden der Einwirkung von Salz-

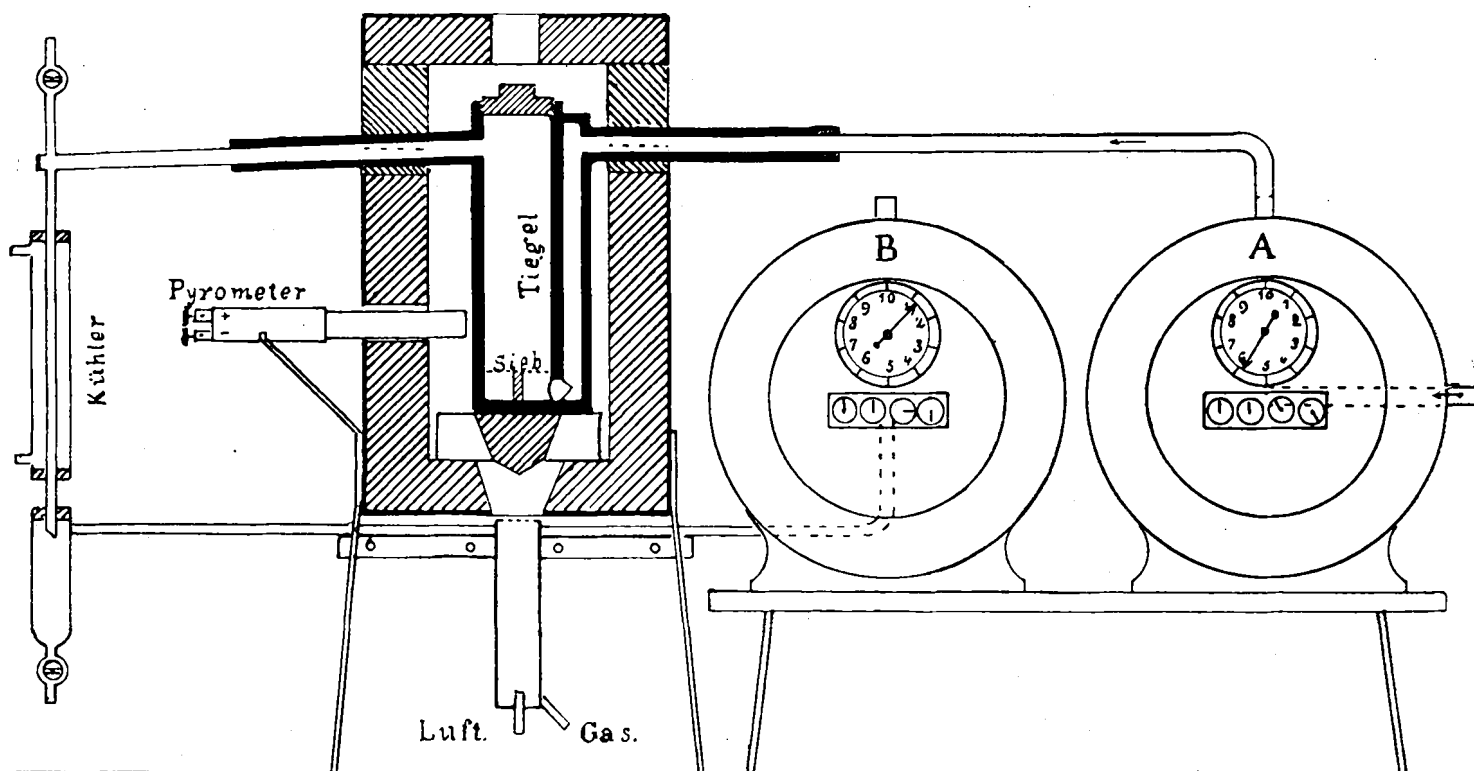


Fig. 7.

säuregas ausgesetzt und darauf durch Wasserstoffgas zu Eisenschwamm reduziert.

Der eine Abbrand enthielt:

R. 8,25%, Fe 43,30%, Zn 12,35%, Pb 3,15%, Cu 0,16%, S 6,53%.

Er ergab einen Eisenschwamm mit:

R. 15,21%, Fe 77,01%, Zn 0,05%, Pb 0,00%, Cu 0,00%, S 0,05%.

Der andere Abbrand enthielt:

R. 2,50%, Fe 58,60%, Cu 1,92%, Zn 0,63%, Pb 0,22%, As 0,035%, S 2,01%, Bi, Ag und Au Spuren.

Er ergab einen Eisenschwamm mit:

R. 4,00%, Fe 92,80%, Cu 0,02%, Zn 0,01%, Pb 0,00%, As 0,000%, S 0,006%.

Wismut, Silber und Gold waren in den Metallchloriden enthalten.

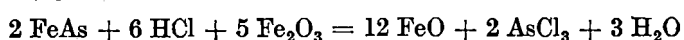
Da es auch eine Menge arsenhaltiger Eisen- und Manganerze gibt, und das Arsen zu den schädlichen Bestandteilen gerechnet wird, so habe ich auch versucht, das Arsen von Eisen- und Manganoxiden durch Salzsäuregas zu scheiden. Die Trennung geht glatt und vollständig vonstatten. Ein Erz mit 0,52% Arsen enthielt, nachdem es ca. 1 3/4 Stunden der Einwirkung von Salzsäuregas bei ca. 900° ausgesetzt war, 0,032% Arsen.

Wenn die Metalle ganz oder teilweise als Schwefelmetalle vorhanden sind, gelingt ihre Verdampfung als Chloride durch Einwirkung von Salzsäure bei ca 900° nur dann, wenn genügende Mengen Eisenoxyd vorhanden sind.

Manganoxyd wirkt in gleicher Weise. Das Oxyd ist notwendig, um den aus Schwefelmetall und Salzsäure entstehenden Schwefelwasserstoff in schweflige Säure und Wasser zu zersetzen. Durch diese Zersetzung wird die umkehrbare Reaktion $\text{Schwefelmetall} + \text{Salzsäure} \rightleftharpoons \text{Metallchlorid} + \text{Schwefelwasserstoff}$ zu einer nur nach einer Richtung verlaufenden, weil aus schwefliger Säure keine Metallsulfide mehr entstehen können, wie die Formel

$\text{ZnS} + 2 \text{HCl} + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 6 \text{FeO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erkennen läßt.

Bei Arseniden verläuft die Reaktion nach der Formel



Hier wird der Arsenwasserstoff durch das Eisenoxyd zerstört.

Es findet also bei dieser Art der Chlorierung eine Reduktion des Eisenoxyses durch den aus den Metallsulfiden gebildeten Schwefelwasserstoff statt.

Die Trennung des Nickels von Eisen läßt sich ebenfalls auf trockenem Wege mit den Agglomeratkugeln ausführen. Um die Trennung auszuführen, werden die Agglomerate durch Reduktion in Eisenschwamm verwandelt. Dabei gehen auch die Nickeloxyde in Metall über. Durch Kohlenoxyd kann dann das Nickel verflüchtigt werden, weil der Metallschwamm so porös ist, daß das Kohlenoxyd auf die einzelnen Teilchen einwirken kann.

Zink läßt sich, weil es flüchtig ist, und weil Schwefelzink durch Eisen zersetzt wird, auch ohne Salzsäure von Eisen scheiden, wenn man Sorge trägt, daß keine Sinterung eintritt. Dazu ist nur nötig, daß man bei der Reduktion des Eisenoxyses die Sintertemperatur vermeidet. Ist das Oxyd reduziert, so verhindert das entstandene Eisen, dessen Schmelztemperatur über 1500° liegt, die Sinterung.

Die Trennung der zusammen pulverförmig abgeschiedenen Chlormetalle muß auf nassem Wege ausgeführt werden. Die vorliegenden Proben veranschaulichen, daß aus den Chloriden die Edelmetalle und Wismut abgeschieden werden, und Kupfer, als Carbonat oder als Sulfat, sowie Zinkoxyd, als Zinkweiß verwendbar, gewonnen werden können.

Die Laboratoriumsversuche wurden mit Mengen von ungefähr je 300 g in dem in der Zeichnung (Fig. 8) dargestellten Ofen ausgeführt und danach Versuche mit Mengen von 300 bis 600 kg gemacht, um zu sehen, ob auch dann eine vollständige Trennung der Metalle von Eisenoxyd durchführbar war.

Die Ergebnisse entsprachen den Laboratoriumsversuchen und versprachen ein hoch wirtschaftliches Ergebnis.

Die mitgeteilten und viele andere mit gleichem Erfolg ausgeführte Versuche zeigen klar, daß es möglich ist, aus unreinen Eisenerzen bzw. Abbränden, ein Eisen herzustellen, das hinsichtlich seiner Reinheit den höchsten Anforderungen genügt. Man ist also für die Herstellung von Qualitätseisen nicht mehr auf bestimmte sehr reine Erze angewiesen, sondern kann durch dies Verfahren aus bisher nicht verwerteten, unreinen Erzeugnissen ein ebenso reines Eisen herstellen, wie man es aus den besten Erzen erhalten kann. Außerdem aber werden wertvolle Metalle, vor allem Kupfer, Blei und Zink gewonnen, die jetzt — wenn auch prozentual in geringen Mengen, bei der Menge der Erzeugnisse aber in großen Massen — unwiederbringlich verloren gehen.

Auch die jetzt bei der Röstung von Schwefelkiesen verloren gehenden Schwefelreste können, durch Anwendung

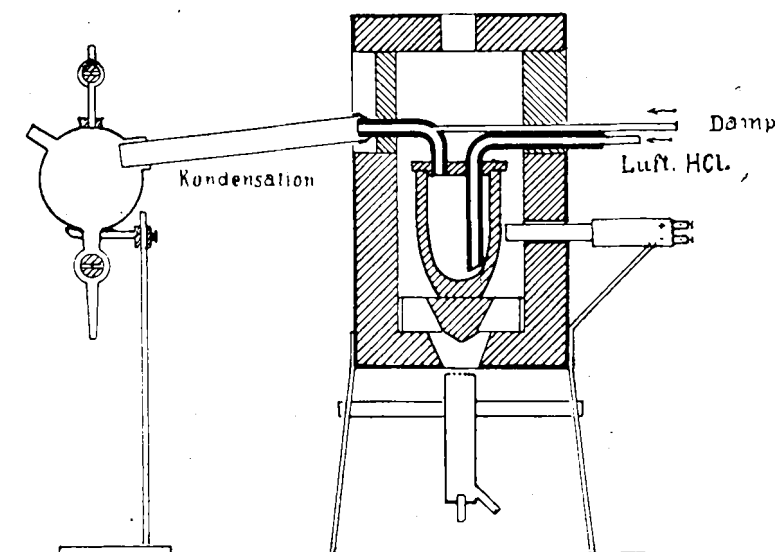


Fig. 8.

der Agglomeratkugeln, nutzbringend gewonnen werden, und es kann die durch die Verbrennung des Schwefels erzeugte Wärme für den Reduktions- oder Chlorierungsprozeß nutzbar gemacht werden.

Durch Mischen von Abbränden mit Grünkies kann — in entsprechenden Öfen — die für die Reduktion oder die für die Chlorierung und Verflüchtigung der Metalle erforderliche Temperatur erreicht und so ein großer Teil Brennstoff gespart werden.

Für die Gewinnung sämtlicher in Abbränden und Erzen als Beimengungen enthaltenen Metalle ein wirtschaftliches Verfahren zu finden, war Zweck der Ihnen mitgeteilten Versuche, und wenn meine Mitteilungen in irgendeiner Weise die Gewinnung der Metalle und die wirtschaftlichere Verarbeitung pulverförmiger Erzeugnisse fördern, dann ist ihr Zweck erreicht. [A. 89.]

Pharmazeutische Spezialitäten und Geheimmittel.

Halbjahrsbericht, im Auftrage der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie erstattet von

Prof. Dr. C. MANNICH.

(Eingeg. 10./5. 1916.)

Der große Krieg hat die Flut ständig neu auftauchender Spezialitäten und Geheimmittel nicht wesentlich einzudämmen vermocht. Eine ganze Anzahl von Neuerscheinungen ist sogar direkt auf die Bedürfnisse des Krieges zurückzuführen. Die Gesichtspunkte, die bei der Schaffung neuer Präparate maßgebend sind, haben sich ebenfalls gegen früher kaum geändert. Ein Teil der Produzenten sieht nach wie vor darauf, daß die von ihnen herausgebrachten Mittel einen gewissen therapeutischen Wert haben und von ähn-