

Die technisch wichtigste Emulsion des Pflanzenreiches ist der Milchsaft jener Tropenbäume, dessen zerteilte Phase den Kautschuk vorstellt. Gewöhnlich zerstört man die Emulsion kurzerhand und führt den Kautschuk über einen langen Weg der Verarbeitung seiner Bestimmung zu. Ein besonderes Verarbeitungsgebiet ist das der Tauchwaren, d. h. der Herstellung dünnwandiger Kautschukgegenstände durch wiederholtes Tauchen von Formen in Kautschuk-Benzin-Lösungen. Neuerdings hat man jedoch gefunden, daß man unmittelbar mit natürlichen Latexemulsionen derartige Tauchkörper herstellen und Stoffe tränken kann, wobei man erhebliche Vorteile in der Beschaffenheit der Erzeugnisse erzielt.

Als Beispiel, wo Emulsionen ein Auftreten einer unerwünschten Verteilungsform darstellen, mögen die Roherdölemulsionen genannt werden, die sich bilden, wenn bei der Bohrung Wasser in die Ölschichten eindringt. In manchen Ölfeldern entfällt etwa $\frac{1}{5}$ des erbohrten Öls als Emulsion, und man wendet physikalische und chemische Methoden an, um diese oft schwer trennbaren Gemische, in denen das Erdöl die geschlossene Phase ist, in ihre Bestandteile zu zerlegen. Der Wassergehalt der Mischung kann bis 60% betragen. Er ist meist gegen 25% und darf für die Weiterverarbeitung des Öls nicht höher als etwa 2% sein.

Außer den aufgeführten Gebieten für Anwendungen von Emulsionen gibt es noch eine Reihe weiterer, wie Fettverarbeitung, Schädlingsbekämpfung, Erzaufbereitung, Herstellung von Schmiermitteln, Poliermitteln, Schuhpflegemitteln, Backhilfsmitteln. Wir möchten uns jedoch mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum für die Erläuterung unseres Themas auf obige Ausführungen beschränken, die zugleich kurz die gegenwärtige Bedeutung der Emulsionstechnik kennzeichnen und die großen wirtschaftlichen Werte ahnen lassen, deren Erzeugung ein Umgehen mit Emulsionen zur Grundlage hat. Überall da, wo es sich um die Anwendung von Fetten und Ölen, insbesondere in zerteilter Form, handelt, wird man vielfach zweckmäßig neben der Verwendung des reinen Fettstoffes

die einer Emulsion prüfen und in sehr vielen Fällen zu Gunsten der letzten entscheiden.

Es scheint gegenwärtig wichtig, zu betonen, daß die Förderung und weitere Entwicklung dieses Gebietes in unmittelbarer Beziehung zu dem Umfang und Grad seiner wissenschaftlichen Bearbeitung stehen wird. Bemerkenswerterweise liegt die wissenschaftliche Führung auf dem Gebiet der Emulsionen bisher in England. „The Theory of Emulsions and their Technical Treatment“ lautet der Titel der zweiten Auflage (die dritte soll demnächst erscheinen) des Buches von *W. Clayton*¹⁰), das jeder zweckmäßig zur Hand nimmt, der sich über die wissenschaftlichen Grundlagen der Emulsionen unterrichten will.

Allerdings ist in Deutschland die „Technik der Emulsionen“ von *O. Lange*¹¹) sowie die Sammlung der einschlägigen Patente „Technisch verwendbare Emulsionen“ von *Aladin*¹²) erschienen. Das erste Buch ist nach dem Vorwort des Verfassers als Fortsetzung und praktische Ergänzung der deutschen Übersetzung der ersten Auflage des Buches von *Clayton* nach der technischen Seite hin gedacht. Aber so hoch diese Arbeit hinsichtlich der Sammlung des Schrifttums und aller der Fälle, bei denen Emulsionen der Technik eine Rolle spielen, zu werten ist, so sehr läßt sie andererseits erkennen, welche Arbeit der wissenschaftlichen Durchdringung dieser Gebiete noch offensteht.

Daß man in England diese Arbeit bereits mit Erfolg aufgegriffen hat, zeigt die im vorstehenden mehrfach angeführte Schrift „Technical Aspects of Emulsions“, eine Sammlung von Vorträgen der British Section der International Society of Leather Trades’ Chemists am 7. 12. 1934, die die verschiedensten Gebiete technischer Emulsionen wie auch die neuere Patentliteratur und die Fortschritte im Bau von Emulsionsmaschinen behandelt. Im Vorwort aus *F. G. Donnans* berufener Feder heißt es am Schluß: „This is work of the highest value for the advance of science and the progress of industry based on science.“ Drüben wie bei uns!

[A. 81.]

¹⁰) London 1928.

¹¹) Berlin 1929.

¹²) Berlin 1928.

Kontakt- oder Bleikammerverfahren? Eine Zusammenfassung über Entwicklung und Stand der beiden Schwefelsäurereprozesse.

Von Dr. W. SIECKE.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.

Der eigentliche Entdecker oder Erfinder der Schwefelsäure ist unbekannt. Neben unklaren Beschreibungen aus dem Beginn des Mittelalters findet sich die erste einwandfreie Mitteilung über die Schwefelsäure bei *Basilius Valentinus* (Ende des 15. Jahrhunderts), der bereits die Säure durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter herstellt. Einige Jahreszahlen mögen den Gang der Entwicklung eines Prozesses schildern, der für die gesamte chemische Industrie von so hervorragender Bedeutung ist. 1746 wird in England die erste Bleikammer errichtet, 1827 erfindet *Guy-Lussac* den nach ihm benannten Turm zur Wiedergewinnung der Stickoxyde, 1859 führt *Glover* als erster den Prozeß kontinuierlich als Kreisprozeß durch, indem er auf dem „Glover“-Turm aus der Nitrose die Stickoxyde austreibt, die dann im Kammerraum die Oxydation der SO_2 durch Übertragung des Luftsauerstoffs bewirken, um hierauf auf dem *Guy-Lussac*-Turm als Nitrose wieder gewonnen zu werden. Die Entwicklung ist jedoch sehr langsam vorwärts geschritten, erst etwa mit den Jahren 1880 sind die Erfindungen von *Glover* und *Guy-Lussac* technisches Allgemeingut geworden. Grundsätzlich war mit diesen beiden Erkenntnissen die Art der Herstellung

abgeschlossen, denn selbst in dem modernsten Turmsystem läßt sich die Dreiteilung des Prozesses noch heute unschwer erkennen.

Die weitere Entwicklung des Prozesses bewegte sich in der Richtung, die Anlagen zu „intensivieren“, d. h. möglichst viel Säure pro Kubikmeter Reaktionsraum zu gewinnen, um Anlage und Betriebskosten herunterzusetzen. Durch Errichtung von schmalen und hohen Kammern mit großen Kühlflächen sowie durch Erhöhung der im Umlauf befindlichen Stickoxyde suchte man dies zu erreichen. Mit der Leistungssteigerung ging jedoch die Notwendigkeit Hand in Hand, die Reaktionswärme der immer größer werdenden Produktionseinheiten abzuleiten, wobei man verschiedene Wege wählte. Man kühlte die turmartigen Kammern mit Wasser von außen oder erreichte das gleiche Ziel durch Kühlung der leeren Turmkammern mit kalter Nitrose, die zum Teil gegen die innere Turmwandung mittels besonderer Turbinen gespritzt wird. Beide Verfahren haben in verschiedenen Abwandlungen in England, Frankreich, den romanischen Ländern, sowie in Amerika große Verbreitung gefunden. In Deutschland und Österreich führte die alte Erkenntnis, die SO_2 -haltigen Gase mit der Nitrose in mög-

lichst innige Berührung zu bringen, zur Entwicklung des Turmsystems mit gepackten, d. h. ausgesetzten Türmen. Die Größe und Leistung derartiger Turmsysteme ist erheblich. Die Art der Säureführung und die frei werdende Reaktionswärme in derartigen Turmsystemen ermöglichte es auch, SO_2 -haltige Gase zu verarbeiten, die kalt, feucht und mit wechselndem SO_2 -Gehalt anfallen, was mit reinen Kammersystemen kaum oder nur äußerst schwierig auszuführen war. Voraussetzung für die Verwendung derartiger Turmsysteme ist ein möglichst gut entstaubtes Röstgas, um ein Verschlammern der enggepackten Türme zu vermeiden. Die „Intensivierung“ des alten Bleikammerprozesses scheint in diesen Großanlagen, deren Türme gepackten Kammern gleichen, in gewisser Weise ihr Ende erreicht zu haben, denn eine weitere Erhöhung der Stickoxydkomponente ist ohne Erhöhung der Reaktionstemperatur schwerlich möglich, die zurzeit üblichen Baustoffe lassen eine solche Maßnahme kaum zu.

Die Theorie des Kammerprozesses hat stets die Chemiker gefesselt; es ist hierüber viel geschrieben und gestritten worden. Bereits 1793 haben *Clement* und *Desormes* als erste die Rolle der Stickoxyde als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation der schwefeligen Säure richtig erkannt. Der Prozeß selbst ist jedoch überwiegend empirisch gefunden und weiterentwickelt worden, selbst die leidenschaftliche Debatte zwischen *Lunge* und *Raschig* hat praktisch keinen Niederschlag in der Betriebsweise der Schwefelsäurefabriken gefunden.

Die große Entfaltung der Schwefelsäureindustrie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts war eng verknüpft mit der allgemeinen Entwicklung der anorganischen Schwerindustrie, besonders aber mit dem alten, inzwischen verlassenen *Le Blanc*-Sodaverfahren sowie mit der Superphosphatherstellung. Beide Industriezweige benötigen und benötigten weder eine völlig reine noch hochkonzentrierte Schwefelsäure. Für viele Zwecke, bei denen es auf den Reinheitsgrad der Säure ankommt, wurde die dünne, aber verhältnismäßig reine Säure der letzten Kammer durch Fällung des Arsens mit H_2S von dieser schädlichsten Verunreinigung befreit und hierauf in Konzentrationsapparaten auf Gehalte bis zu 97% H_2SO_4 eingedickt.

Die Entwicklung des Kontaktverfahrens erhielt ihren Anstoß durch den Oleumbedarf der organischen Chemie mit Entdeckung der Anilin- und Alizarinfarbstoffe, als das sehr alte Verfahren der thermischen Zersetzung von Eisen(3)sulfat den wachsenden Anforderungen nicht mehr nachkommen konnte.

Der Erfinder des Kontaktverfahrens ist der Engländer *P. Philipps*, der 1831 das englische Patent 6096 auf die Herstellung von SO_3 aus SO_2 erhielt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß SO_2 mit Luft gemischt durch ein Rohr geleitet wird, in dem sich erhitztes feinverteiltes Platin befindet. Das auf diese Weise gebildete SO_3 soll mit Wasser absorbiert werden. Abgesehen von der Absorptionsmethode finden sich in dieser Patentschrift alle Kennzeichen des etwa 65 Jahre später zur praktischen Bedeutung kommenden Platin-Kontaktprozesses. Die Verdienste von *Clemens Winkler*, *Schröder* und vielen anderen ausgezeichneten Chemikern sind unbestritten und unvergessen; einen Markstein für die Entwicklung der Kontakt-Schwefelsäureherstellung bildet der umfassende Vortrag von *Knetsch* im Jahre 1901 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin. Die Arbeit von *Knetsch* umfaßt einen wissenschaftlichen und technologischen Teil; der wissenschaftliche hat ganz allgemein unsere theoretischen Vorstellungen von dem chemischen Gleichgewicht in der Gasphase erheblich beeinflußt, ist doch das $\text{SO}_2\text{-SO}_3$ -Gleichgewicht eines der bekanntesten Schulbeispiele für thermodynamische Rechnungen geblieben. Technologisch war die Arbeit eben-

falls bahnbrechend für die Erkenntnis des Wesens der katalytischen Vorgänge. Die Vergiftung des Katalysators durch Arsen, die Reinigung der Röstgase, die Behandlung der wärmetechnischen Fragen ist in ihren Grundzügen richtunggebend gewesen und geblieben. Das Studium dieses Berichtes ist außerordentlich lehrreich, zeigt sich doch an ihm, mit welchen ungeheuren Schwierigkeiten dieser heute so einfach erscheinende Prozeß in seinen Anfängen zu kämpfen hatte.

Der Kontaktprozeß zerfällt in 3 Stufen: in die Reinigung der Röstgase, in den eigentlichen Kontaktvorgang und in die Absorption des erzeugten SO_3 . Alle 3 Phasen des Prozesses sind in den letzten Jahren erheblich verbessert worden. Bei der Reinigung der Röstgase ist mit der Einführung der elektrischen Gasreinigung ein erheblicher Fortschritt erzielt worden. Der Kontaktprozeß selbst hat insofern eine einschneidende Änderung erfahren, als die Platinkontakte massen im Begriff sind, vollständig von den Vanadinkontakte massen verdrängt zu werden. Schon früh hatte man nach einem anderen Katalysator als dem empfindlichen und teuren Platin Ausschau gehalten, und hatte das Vanadium hierfür in Betracht gezogen. Geeignete Vanadinkatalysatoren wurden von der I. G. Farbenindustrie schon vor dem Kriege entwickelt, sie gelangten vor wenig mehr als 10 Jahren auf ungewöhnliche Weise nach Amerika, wo sie rasch bekannt wurden; zurzeit werden sie auf der ganzen Welt fast ausschließlich benutzt. Der Kontaktprozeß selbst ist bei Verwendung der heute üblichen ausgezeichneten wirksamen Katalysatoren eine rein wärmetechnische Frage geworden¹⁾.

Die SO_3 -Ausbeute war früher ein schwacher Punkt des Kontaktverfahrens, sie liegt heute bei gut arbeitenden Anlagen zwischen 97 und 99%. Durch Ausgestaltung der Wärmeaustauscher ist es gelungen, die Anlagen gegen Über- und Unterbelastungen in gewissem Maße unempfindlich zu machen; es ist auch möglich geworden, SO_2 -haltige Gase mit geringem SO_2 -Gehalt bis zu etwa 3,5% nach dem Kontaktverfahren zu verarbeiten, ohne daß man durch Zuheizen die Wärmebilanz auszugleichen hätte. Ein wesentlicher Fortschritt war die Vergrößerung der Kontakt-einheiten; Kessel von 45 t (Monohydrat) Leistung waren vor wenigen Jahren noch undenkbar, während heute derartige Kessel bei großen Kontaktanlagen die normale Type vorstellen. Auch in der entgegengesetzten Richtung vollzog sich die Entwicklung des Kontaktverfahrens, die kleinste deutsche Anlage stellt täglich etwa 1 t Monohydrat aus Schwefelwasserstoff her. Zu berücksichtigen ist bei Anwendung des Kontaktverfahrens, daß je nach den Verunreinigungen eine mehr oder minder große Menge von Waschsäure anfällt, für deren Verwendung irgendeine Möglichkeit vorhanden sein muß.

Nach dieser sehr gedrängten Zusammenfassung über die Entwicklung der beiden Verfahren sei über ihr Verhältnis zueinander folgendes gesagt: Die Herstellung von Monohydrat und Oleum ist nach dem Kammerverfahren nicht möglich. Das Gebiet der hochkonzentrierten Säure (92/93—97/98% H_2SO_4 , 66° Bé, das für die weiterverarbeitende Industrie von besonderer Bedeutung ist, wird von beiden Verfahren umstritten, doch wird zurzeit in Deutschland die weitaus größte Menge dieser Säure nach dem Kontaktverfahren hergestellt, da hierbei die Konzentration in besonderen Apparaten in Wegfall kommt. Die Produktion von Säure von 78% H_2SO_4 (60° Bé) ist

¹⁾ Wir verfügen über sehr ausführliche Handbücher der Schwefelsäureherstellung, die die Theorie des Prozesses sehr eingehend behandeln; es wäre wünschenswert, wenn in ihnen ein Kapitel der theoretischen und praktischen Behandlung wärmetechnischer Fragen gewidmet wäre.

heute noch im wesentlichen das Arbeitsgebiet des Kammerverfahrens geblieben, soweit man nicht einer völlig reinen Schwefelsäure zu Sonderzwecken bedarf und sich die Säuremenge in gewissen Grenzen hält. Säure unter 78% H_2SO_4 wird nur in verhältnismäßig geringem Maße hergestellt, und zwar im wesentlichen für den Bedarf der Superphosphatfabriken. Über die Produktion und die Anzahl der Säurefabriken in Deutschland gibt folgende Tabelle eine Übersicht.

Jahr*)	Fabriken	Blei-kammer-anlagen	Kontakt-anlagen	Beide	Gesamtprod. als Monohydrat in t
1913**) 90	68	8	12	1476000	
1929 69	45	13	10	1706000	
1930 72	47	14	10	1468000	
1931 67	42	17	8	1100000	
1932 60	37	15	8	935000	
1933 61	45	16	nicht aufgeführt	1207000	
1934 63	47	16	nicht aufgeführt	1307000	

*) Die Zahlen stammen aus den „Vierteljahrssheften zur Statistik des deutschen Reiches“ des betr. Jahres.

**) Bezogen auf das heutige Reichsgebiet.

Im Jahre 1934 arbeiteten von 63 Anlagen nur 16 nach dem Kontaktverfahren; diese stellen jedoch etwa 45% der Gesamtproduktion an Säure her. Folgende Tabelle gibt die deutsche Produktion an Schwefelsäure für die einzelnen Konzentrationen in den Jahren 1933 und 1934 wieder.

Jahr	Gesamtproduktion	50° Bé	60° Bé	66° Bé und darüber
1933	1207000 t	115000 t	628000 t	464000 t
1934	1301000 t	93000 t	678000 t	530000 t
In Prozenten:				
1933	100	9,5	52	38,5
1934	100	7,2	52	40,8

Die Produktion von hochkonzentrierter Schwefelsäure ist demnach im Jahre 1934 im Verhältnis zur Kammersäure gestiegen. Ein Teil der Kontaktäure hat bereits als 60%ige Schwefelsäure Verwendung gefunden. Die Zahl für das Jahr 1935 liegt leider noch nicht vor. Zu berücksichtigen ist, daß inzwischen die Magdeburger Zinkhütte voll in Betrieb gekommen ist, und daß auch zwei weitere große Kontaktanlagen in diesem Jahr in Betrieb kommen werden, so daß man mit einer weiteren Steigerung an Kontaktäure durch die 3 Anlagen in Höhe von etwa 80000 t Monohydrat pro Jahr rechnen kann. Hierdurch werden etwa 50% der gesamten deutschen Schwefelsäureproduktion nach dem Kontaktverfahren gewonnen werden.

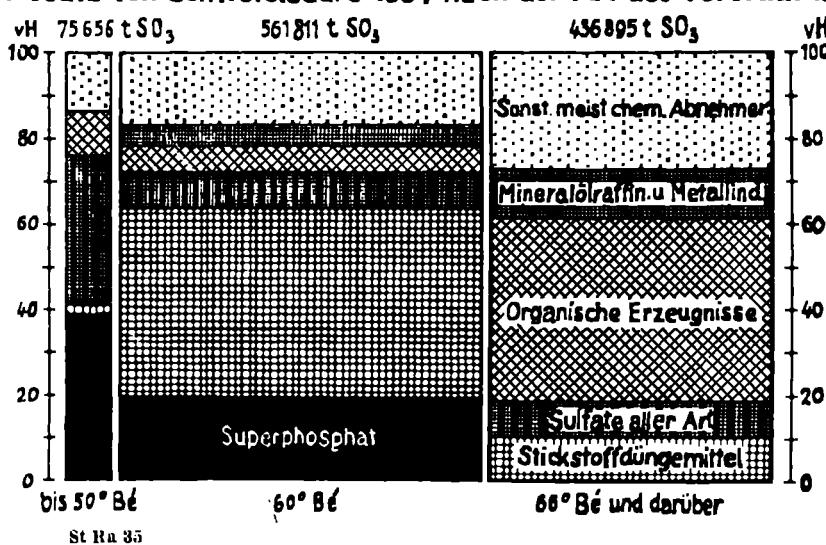
Über den Verbrauch an Schwefelsäure gibt folgende Tabelle Aufschluß. Im Jahre 1934²⁾ verbrauchten die einzelnen Betriebszweige folgende Mengen:

Ammonsulfat in Kokereien	235000 t	Monohydrat	17,9%
Stickstoffdünger in anderen Werken	127000 t	Monohydrat	9,7%
Superphosphat	171000 t	Monohydrat	13,1%
Organische Zwischenprodukte und Teifarbstoffe	149000 t	Monohydrat	11,4%
Natrium-, Aluminium-, Kupfer- und Eisensulfat	131000 t	Monohydrat	10,0%
Kunstseide	96000 t	Monohydrat	7,3%
Metallbearbeitung (Beizsäure)	62000 t	Monohydrat	4,7%
Mineralölraffinerie	34000 t	Monohydrat	2,6%
Sonstige Abnehmer	270000 t	Monohydrat	20,7%
Ausfuhr	33000 t	Monohydrat	2,6%
Summe			1308000 t Monohydrat 100,0%

2) Statistik des Deutschen Reiches 1935.

Etwa 40% der gesamten Säure werden also für die Herstellung künstlicher Dünger benötigt. Aller Voraussicht nach wird dieses Anwendungsgebiet, insbesondere die Säure für Superphosphat, dem alten Kammerverfahren vorbehalten bleiben.

Absatz von Schwefelsäure 1934 nach der Art des Verbrauchs



Es ist außerordentlich schwierig, über die Herstellungskosten der beiden Verfahren ein objektives Bild zu erhalten. Der Lohnanteil bei den Betriebskosten unterscheidet sich unter Zugrundelegung gleich großer Anlagen nicht. Pro Tonne Monohydrat erfordert das Kontaktverfahren etwa 30–60 kWh³⁾ und 30 m³ Kühlwasser. Ferner ist ein gewisser Schwefelverlust infolge unvollständigen Unisatzes sowie durch die Löslichkeit von SO_2 in den Waschsäuren zu berücksichtigen, den man mit etwa 3% veranschlagen kann. Bei einem normalen Preis von 4 Pf. pro kWh und 5 Pf. pro m³ Kühlwasser beziffern sich die Herstellungskosten im Mittel (ohne Löhne)

45 kWh à 4 Pf.	RM 1,80
30 m ³ Kühlwasser à 5 Pf.	„ 1,50
10 kg Schwefel pro 1000 kg RM 30,—	„ 0,30
pro Tonne Monohydrat	RM 3,60

Das Kammerverfahren benötigt etwa 1% HNO_3 (36° Bé auf 60° Bé), 15 m³ Kühlwasser und nur 18–22 kWh, wobei alle Angaben auf eine Tonne Säure von 60° Bé bezogen sind. Die Kostenaufstellung beläßt sich auf:

20 kWh à 4 Pf.	RM 0,80
15 m ³ Kühlwasser à 5 Pf.	„ 0,75
10 kg HNO_3 (100 kg RM 12,50)	„ 1,25
pro Tonne Säure von 60° Bé	RM 2,80

Berücksichtigt man, daß die Zahlenangabe bei der Kammeranlage sich auf Säure von 60° Bé (78% H_2SO_4) bezieht, so ist bei dieser summarischen Zusammenstellung die Herstellung von Kontaktäure ebenso teuer wie die nach dem Salpetersäureverfahren. An Stelle der teuren Salpetersäure kann man jedoch Ammoniak verbrennen, wodurch der Hauptposten der Unkosten sich etwas verringert. Es ist sehr schwer, einen einwandfreien Vergleich durchzuführen, gezeigt soll nur werden, daß die Unterschiede in den Betriebskosten nicht wesentlich sind.

³⁾ Der Verfasser kennt Kontaktanlagen, die tatsächlich mit 20 kWh pro Tonne Monohydrat auskommen, wie es auch Kammer- und Säureanlagen gibt, die einen NH_3 -Verlust von nur 0,7% 36°/60° Bé aufweisen. Bei der Gegenüberstellung soll lediglich an Hand von Mittelzahlen gezeigt werden, daß der Unterschied zwischen den beiden Verfahren in den ausschlaggebenden Betriebskosten unwesentlich ist.

Noch schwieriger ist ein Vergleich für die Anlagekosten einer Säurefabrik nach beiden Verfahren, wenn man Gebäude und Grundfläche mitberücksichtigen will. Die Erstellungskosten einer Kontaktanlage im Vergleich zu einem Turnusystem liegen wohl auch heute noch zugunsten einer Turmanlage, besonders dann, wenn man sich mit der Herstellung von Schwefelsäure mit höchstens 75% H_2SO_4 zufrieden gibt, die man nach dem Verfahren von *Gaillard* in ungefüllten Turmkamniern herzustellen vermag. Sehr groß sind jedoch die Unterschiede in den Anlagekosten einer Fabrik nach den beiden Verfahren nicht mehr.

Bei der Entscheidung, ob man an Stelle einer ausgedienten Kammeranlage eine Kontaktfabrik errichten soll, werden allgemeine Gesichtspunkte eine größere Rolle spielen als der geringere Anschaffungspreis für eine Kammeranlage. Eine Superphosphatfabrik wird vermutlich eine Turmanlage oder eine *Gaillard*-Anlage aufstellen, weil für die Super-

phosphatfabrikation die Qualität der Säure eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Werk, das die Säure als solche im freien Markt abzusetzen hat, muß bestrebt sein, sowohl hinsichtlich der Reinheit als auch in der Konzentration die beste Qualität zu erzeugen, damit die Säure für alle Verwendungszwecke geeignet ist. In diesem Punkt ist das Kontaktverfahren dem Kammerverfahren überlegen, besonders wenn man die Frachtersparnis durch höhere Konzentration mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß wehrpolitisch die Kontaktanlage gegenüber der Kammeranlage Vorteile aufzuweisen hat. Es ist deshalb aus den verschiedensten Gründen zu erwarten, daß das Kontaktverfahren das alte Bleikammerverfahren auch weiterhin verdrängen wird und daß dessen Verbreitung sich im wesentlichen auf diejenigen Werke beschränken wird, die sich überwiegend mit der Superphosphatherstellung befassen.

[A. 77.]

Versuche zur Gewinnung von Zink aus Gichtstaub von Eisenhochöfen¹⁾.

Von Dr. OTTO JOHANNSEN.

Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke A.-G., Völklingen a. d. Saar.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Beim Hochofenbetrieb reichert sich das Zink mit den anderen flüchtigen Bestandteilen der Beschickung im Gichtstaub an, und zwar besonders in den leichtesten Fraktionen, deren feinste Teilchen ultramikroskopische Abmessungen haben²⁾. Dieser feine Staub wird erst in den Filteranlagen (Bethfilter oder elektrische Gasreinigung) ausgeflockt und abgeschieden.

Über das Verhalten des Zinks im Hochofenbetrieb gibt nachstehende Zinkbilanz der Hochöfen der Röchlingschen Eisen- und Stahlwerke in Völklingen/Saar (Monat Juni 1933) Auskunft:

Eingebracht mit der Beschickung	244 t Zink
Ausgebracht:	
41000 t Roheisen mit 0,15% Zn	62 t Zink
35000 t Hochofenschlacke mit 0,2% Zn.....	70 t Zink
400 t Filterstaub mit 28% Zn	112 t Zink
Summe	244 t Zink

Der Zinkgehalt des Roheisens ist hiernach fast ebenso hoch wie derjenige der Schlacke. Das Zink aus dem Roheisen beim Verblasen in der Thomasbirne zu gewinnen, ist theoretisch möglich, da das Zink im Konverter verbrennt, und zwar schon bei Beginn der Blaszeit. Dieses Verfahren käme aber erst dann in Frage, wenn das Problem des kontinuierlichen Verblasens gelöst wäre. Die Gewinnung des Zinks aus der Schlacke dürfte selbst dann unwirtschaftlich sein, wenn das Zink ein Nebenprodukt wäre. Für die Zinkgewinnung kommt somit nur der Filterstaub in Betracht, in dem das Zink am stärksten angereichert ist. Die Zinkgehalte des Filterstaubes der Völklinger Hochofen betragen durchschnittlich: 1932 34%, 1933 27%, 1934 18%, 1935 17%, 1936 (Jan.-April) 17%.

Während das Zink im Gichtstaub der oberschlesischen Hüttenwerke von dem hohen Zinkgehalt der dortigen Eisenerze herrührt, erklärt sich das ungleichmäßige Zinkvorkommen bei den Völklinger Hochöfen durch die Verhüttung wechselnder Mengen von eisenreichem Gichtstaub aus den I.othringer Hüttenwerken. Die Minette enthält 0,03- 0,04% Zink, das sich in dem schweren Gichtstaub der Minettehochöfen bis auf 0,3 - 0,4% Zink anreichert. Der Völklinger Filterstaub enthält das Zink also in zweimaliger Anreicherung.

¹⁾ Nach Versuchen von stud. Jakob Willems.

²⁾ Stahl u. Eisen 41, 1648 [1921] (nach einer Mitteilung von W. Spieth).

Der Filterstaub enthält etwa 10% wasserlösliche Chloride, und zwar neben etwas Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Natriumchlorid größtenteils Kaliumchlorid. Die Chloride stören die weitere Verarbeitung des Filterstaubes und müssen durch Auslaugen mit heißem Wasser entfernt werden. Das Material läßt sich gut filtrieren, doch hält die Masse einen Teil des Chlors hartnäckig zurück, wie folgender Versuch zeigt:

200 g Filterstaub wurden 24 h mit $1/2$ l Wasser unter Umrühren auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand wurde abgesaugt und 10 mal mit heißem dest. Wasser ausgewaschen. Da sich noch immer Chlor nachweisen ließ, wurde der Rückstand von neuem in $1/2$ l Wasser aufgeschlämmt und 2 h auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde wieder abgesaugt und der Rückstand noch 4 mal ausgewaschen. Der Rückstand wurde nun mit verd. Schwefelsäure behandelt. Die Lösung enthielt 1,23 g Chlor entsprechend 0,62% Cl, bezogen auf das Ausgangsmaterial.

Der Gasfilterstaub enthält wechselnde Mengen organischer Bestandteile, und zwar größtenteils adsorbierte Mineralöle, die von der Verhüttung ölhaltiger Abfälle (Dreispäne u. dgl.) stammen. Es ist verständlich, daß bei der starken Verdünnung der Dämpfe im Hochofen auch schwer siedende Stoffe verdampfen. Im übrigen stellt der Gichtstaub eine durch Zink und mechanisch mitgerissene Teilchen der Beschickung verunreinigte Schlacke dar, die durch Verflüchtigung von Mineralbestandteilen unmittelbar vor den Windformen entstanden ist und sich von der normalen Hochofenschlacke durch den geringeren Kalk- und höheren Phosphorgehalt unterscheidet. Der Staub enthält das Zink größtenteils als Zinkoxyd, bei hohen Zinkgehalten kann aber auch bis zur Hälfte des Zinks in metallischem Zustand vorliegen³⁾.

Die Gewinnung des Zinks kann auf trocknem oder nassem Wege erfolgen. Während in Oberschlesien der zinkreiche Gichtstaub unmittelbar in der Zinkmuffel verarbeitet wird, ist das vorliegende Material für die direkte Verhüttung zu arm. Die Anreicherung durch das Wälzverfahren wäre möglich, nachdem man das Material in stückige Form gebracht hat. Trotzdem würde der Verstaubungsverlust beträchtlich sein.

Für die Naßaufbereitung kommen verschiedene Verfahren in Frage. Beim Aufschluß mit verd. Schwefelsäure geht das Zink bis zu 90% in Lösung, doch wird dabei auch die Silicatmasse des Staubes angegriffen. Es scheidet sich Kieselsäure ab, Eisen und Tonerde gehen in Lösung, so

³⁾ H. Eckstein, Stahl u. Eisen 50, 1270 [1930].