## CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. ARTHUR BINZ, BERLIN

SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

## DIE PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN GRUNDLAGEN DES EISENHÜTTENWESENS

VON

## WALTHER MATHESIUS

PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BERLIN

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 39 FIGUREN IM TEXT UND AUF EINER TAFEL, 106 DIAGRAMMEN IM TEXT UND 12 DIAGRAMMEN AUF ZWEI TAFELN



LEIPZIG VERLAG VON OTTO SPAMER 1924  $ISBN-13:978-3-642-90083-9 \\ e-ISBN-13:978-3-642-91940-4$ 

DOI: 10.1007/978-3-642-91940-4

Copyright 1924 by Otto Spamer, Leipzig Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1924



## Vorwort zur ersten Auflage.

Vom Herausgeber der "Chemischen Technologie in Einzeldarstellungen" wurde der unterzeichnete Verfasser ersucht, die Bearbeitung des Sonderheftes "Eisenhüttenwesen" zu übernehmen.

In der deutschen Spezialliteratur dieses Gebietes nehmen zwei umfangreiche Handbücher der Eisenhüttenkunde den ersten Rang in Anspruch, die, von den Professoren Wedding und Ledebur verfaßt, rühmlichst bekannt und in mehrfachen Auflagen bis in die neueste Zeit fortgeführt sind. Diese beiden großen Werke sind indessen lediglich für den Spezialfachmann des Eisenhüttenwesens geschrieben, und ihre Verfasser haben es als ihre Aufgabe betrachtet, sowohl die chemischen Prozesse, die die Grundlagen des Eisenhüttenwesens bilden, als auch die mannigfaltigen konstruktiven Ausgestaltungen der hüttenmännischen Einrichtungen und die Betriebsvorgänge zur Darstellung zu bringen. Diese umfassende Wahl des Bearbeitungsstoffes mußte einen relativ sehr großen Umfang der Werke zur Folge haben, und dadurch wird demjenigen, dessen Interesse im wesentlichen den chemischen und physikalischen Vorgängen im Eisenhüttenwesen gewidmet ist, die Orientierung nicht unbeträchtlich erschwert.

Die Bedeutung, welche die Eisenindustrie sich im Laufe der Jahre unter den vaterländischen Industrien errungen hat, und die tiefgehende Ausgestaltung, welche besonders in den beiden letzten Jahrzehnten die im Eisenhüttenwesen in Anwendung befindlichen chemischen Prozesse erfahren haben, ließen es deshalb wünschenswert erscheinen, in dem vom Herausgeber der "Chemischen Technologie" in Angriff genommenen, in Einzeldarstellungen gegliederten Werke auch eine Sonderdarstellung des Eisenhüttenwesens zu geben, bei der, unter Berücksichtigung der Tendenz des Gesamtwerkes, das Hauptgewicht auf eine möglichst sorgfältige Behandlung der chemischen Prozesse zu legen war, während die Schilderung der konstruktiven Einrichtungen des Eisenhüttenwesens hierbei nur so weit Berücksichtigung zu finden hatte, als dies für die Erläuterung der chemischen Prozesse und die Ermöglichung einer ausreichenden Klarstellung der in Erörterung zu stellenden Vorgänge unumgänglich erforderlich schien.

Bei diesen Erörterungen muß allerdings eine allgemeine Kenntnis der eisenhüttenmännischen Prozesse vorausgesetzt werden, wie sie der gebildete Laie etwa gewinnen kann aus der "Gemeinfaßlichen Darstellung des Eisenhüttenwesens", herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute oder aus dem vom Verfasser geschriebenen Abschnitt: "Die Erzeugung von Eisen aus Eisenerzen und seine Umwandlung zu schmiedbarem Eisen, Stahl oder

Gießereierzeugnissen" in dem von Geheimrat *Miethe* herausgegebenen Werke: "Die Technik im XX. Jahrhundert".

Da bei der Erzeugung von Eisen im allgemeinen chemische Vorgänge nur solange von ausschlaggebender Bedeutung sind, bis das gewonnene Roheisen in Gießereierzeugnissen eine definitive Form erhalten hat, oder bis aus dem Roheisen schmiedbares Eisen in fester Form dargestellt worder ist, soll die Aufgabe der vorliegenden Einzeldarstellung mit diesen Stufen der eisenhüttenmännischen Prozesse als abgeschlossen erachtet werden.

Das vorliegende Werk ist in Abänderung der ursprünglichen Absicht des Herausgebers mit dem Titel versehen worden: "Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens", weil der Verfasser bei eingehendem Studium der Materie die Erkenntnis gewann, daß eine sorgfältige Erörterung und eingehende Zusammenstellung der die chemischen und physikalischen Prozesse des Eisenhüttenwesens bestimmend beeinflussenden Vorgänge in der Literatur noch nicht vorhanden ist.

Das Werk ist in V Teile gegliedert, deren I. die in Betracht kommenden physikalischen und chemischen Gesetze und Erfahrungstatsachen behandelt.

In diesem Teil finden die in hüttenmännischem Gebrauche stehenden Mittel zur Wärmeerzeugung eingehende Erörterung. Ferner enthält dieser Teil besondere Kapitel über die verschiedenen Wärmewerte der in hüttenmännischen Prozessen in Betracht kommenden Stoffe.

Kapitel 6 ist einer allgemeinen Erörterung über Lösungen und Legierungen gewidmet, und hieran schließt sich in Kapitel 7 die Behandlung der metallurgischen Chemie des Eisens.

Im II. Teil sind die festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe eingehend behandelt, während der III. Teil speziell der Erzeugung von Roheisen gewidmet ist.

Hier ist nach einer kurzen Erörterung der zur Zeit zur Verhüttung gelangenden Erze und Zuschläge sowie der Vorbereitungsarbeiten für die Verhüttung derselben das umfangreiche Kapitel 13 den Hochofenschlacken gewidmet.

Auf die hierdurch gewonnene Kenntnis von der Konstitution der Schlacken stützt sich eine neue, in Kapitel 14 gegebene Möllerberechnung auf graphischem Wege.

Das Kapitel 15 enthält endlich den wertvollsten Teil des Werkes, eine vollständige Theorie des Hochofenprozesses, die so weit ausgebaut ist, daß auf Grund der hier entwickelten Gesetzmäßigkeiten eine zutreffende Berechnung des Koksverbrauches irgendeines Hochofenschmelzbetriebes verhältnismäßig leicht durchgeführt werden kann.

Der IV. Teil ist der Erzeugung von Flußeisen gewidmet und bringt ohne wesentliche Neuerungen in gedrängtester Form eine Zusammenstellung alles dessen, was in physikalisch-chemischem Sinne über die Flußeisenprozesse bekannt geworden ist.

Im V. Teil wird die Eisen- und Stahlgießerei behandelt. Es sei hier besonders hingewiesen auf die in Kapitel 22 gegebenen Erörterungen über Bau und Betrieb von Kupolöfen, in denen wichtige, bisher weder in der Literatur noch in der Praxis ausreichend erkannte Betriebsbedingungen für diese Öfen klargestellt worden sind.

Kapitel 24 bringt ebenfalls neue, unter Bezugnahme auf die bekannten Versuche von Geheimrat  $J\ddot{u}ngst$  begründete Darlegungen über Festigkeit von Gußeisen.

Für die Durchführung der diesem Werke an vielen Stellen als Grundlage dienenden umfänglichen Untersuchungen und Berechnungen ist ein Zeitraum von über 4 Jahren erforderlich gewesen.

Während dieser ganzen Zeit bin ich von meinem ersten Assistenten, Herrn Dr.-Ing. *Th. Dieckmann*, insbesondere bei den Berechnungen, die den Hochofenbetrieb betreffen, hingebungsvoll unterstützt worden.

Ich kann deshalb nicht unterlassen, ihm für seine sehr wertvolle Mitarbeit an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Charlottenburg, Oktober 1915.

Mathesius.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Im Vorwort zur 1. Auflage dieses Buches habe ich darauf hingewiesen, daß das Kapitel 15 den wertvollsten Teil desselben, eine vollständige Theorie des Hochofenprozesses, enthält. Der Versuch, eine solche ausführliche Theorie des Hochofenprozesses zu geben, ist bisher von anderer Seite nicht gemacht worden.

Ich habe im Buch selbst bei Erörterung der Ergebnisse der Theorie gesagt, daß ein Beweis für deren Richtigkeit erst dann als erbracht angesehen werden könnte, wenn es gelungen sein würde, durch sorgfältige Untersuchung einer größeren Zahl von Hochofenbetrieben nach den durch diese Theorie gegebenen Regeln eine Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Praxis und der Theorie nachzuweisen. Ich bin in der Lage, der Fachwelt in der vorliegenden 2. Auflage des Buches an Hand der Ergebnisse der Untersuchung von zwanzig verschiedenen Hochofenbetrieben diesen Nachweis zu erbringen, und habe bereits am 24. Juni 1922 Gelegenheit gehabt, in einer Vollversammlung des Hochofenausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute über die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeiten einen Bericht zu erstatten, der den einmütigen Beifall der Versammlung fand.

Es ist auf Grund dieser Rechnungen möglich geworden, anzugeben, durch welche Betriebsveränderungen bei den verschiedenen Öfen mehr oder minder große Produktionserhöhungen und Koksersparnisse erzielt werden können. Aus einer dem betreffenden Kapitel beigefügten Zahlentafel geht hervor, daß bei einzelnen Betrieben Koksersparnisse bis zu 20% als erreichbar angesehen werden müssen.

Bei der Durchführung dieser sehr umfänglichen Rechnungen, die den Zeitraum einer Reihe von Jahren in Anspruch genommen haben, ist mir, wie schon bei der 1. Auflage dieses Buches, der damalige erste Assistent des Eisenhüttenmännischen Laboratoriums der Technischen Hochschule Berlin, Herr Professor Dr. *Th. Dieckmann*, in weitgehendem Maße behilflich gewesen. Durch den im Oktober 1922 plötzlich erfolgten Tod dieses meines treuen Mitarbeiters hat sich die Herausgabe der 2. Auflage bis jetzt verzögert.

Es wird begreiflich erscheinen, daß auch in der 2. Auflage des Buches der Hochofenbetrieb verhältnismäßig den größten Raum einnimmt. Er ist aber auch derjenige Betrieb, über dessen Verlauf bisher in Wissenschaft und Praxis noch die am weitesten voneinander abweichenden Anschauungen bestehen, und bei dem die physikalischen und chemischen Vorgänge am verwickeltsten und am wenigsten geklärt sind. Bei allen anderen eisenhüttenmännischen Prozessen, die in dem Buch behandelt worden sind, sind die physikalisch-chemischen Vorgänge in viel weitergehendem Maße bekannt, als gerade beim Hochofenprozeß. Sie konnten deshalb in viel kürzerer Darstellung unter Berücksichtigung der Zweckbestimmung des Buches, welches nicht ein Lehrbuch des Eisenhüttenwesens sein soll, behandelt werden.

Die 1. Auflage des Buches war bereits im Frühjahr 1922 im Buchhandel vergriffen. Der Umfang der oben erwähnten rechnerischen Arbeiten war aber so groß, daß es mir nicht möglich war, das Manuskript des Buches vor Februar 1923 fertigzustellen. Es ist mir bisher auch noch nicht möglich gewesen, die neuere Literatur bei den einzelnen Kapiteln des Buches in dem Umfange zu berücksichtigen, als es mir erforderlich erscheint. Ich bedaure diesen Mangel lebhaft, glaubte aber dem Drängen des Verlages auf Herausgabe der 2. Auflage nicht länger widerstehen zu sollen. Der Leser wird indessen an vielen Stellen des Buches beim Vergleich mit der 1. Auflage erhebliche Ausgestaltungen finden.

Die fachmännische Kritik hat sich fast ohne Ausnahme zur 1. Auflage meines Buches freundlich anerkennend ausgesprochen und hat mir manche Anregung gegeben, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Insbesondere danke ich Herrn Professor *Fraenkel* für eine Reihe wertvoller Hinweise in der Besprechung des Buches in der "Zeitschrift für Elektrotechnik", denen bei der Bearbeitung der 2. Auflage durchweg entsprochen werden konnte.

Die Zeitschrift "Stahl und Eisen" brachte in ihrer Nummer vom 3. August 1916 ebenfalls eine sachlich anerkennende Besprechung des Buches, aber sie enthielt folgenden Satz: "Bei dieser offenen und frischen Aussprache wäre indessen eine gleichzeitige, ab und zu etwas scharfe Kritik anderer Ansichten seiner schriftstellerisch tätigen Amtsgenossen besser unterblieben." Ich schrieb darauf durch Vermittlung der Redaktion von "Stahl und Eisen" an den Verfasser der Kritik und ersuchte ihn, mir aus meinem Buch wenigstens eine einzige Stelle zu zeigen, an der eine solche Bemängelung der schriftstellerischen Tätigkeit meiner Kollegen stattgefunden hätte, oder diesen Ausspruch zu widerrufen. Ich empfing durch die Redaktion von "Stahl und Eisen" die Nachricht, daß der Kritiker es abgelehnt habe, meinem Ersuchen zu ent-

sprechen, da er nicht die Zeit habe, das Buch nochmals daraufhin durchzusehen.

Ich habe bei der Niederschrift des Manuskriptes ganz besondere Sorgfalt darauf verwendet, jeden Angriff auf die Arbeiten eines Kollegen zu vermeiden, da ich der Ansicht bin, daß im Laufe der Zeit sich ganz von selbst — ohne Professorengezänk — richtige Erkenntnis und Irrtum voneinander scheiden.

Ich übergehe deshalb die einzige zu meiner Kenntnis gelangte abfällige Beurteilung meines Buches, die von einem inzwischen leider verstorbenen Spezialkollegen in der "Chemiker-Zeitung" veröffentlicht wurde, mit Stillschweigen.

Charlottenburg, Februar 1923.

Mathesius.

## Inhaltsverzeichnis.

## I. Teil.

Physikalische und chemische Gesetze und Erfahrungstatsachen.	Seite
Einleitung	5ene 1
Kapitel 1. Über Oxydations- und Reduktionsreaktionen und die wichtigsten	0
Mittel zu deren Durchführung	2
Abschnitt 1. Oxydation und Reduktion	2
Abschnitt 2. Erörterung der Reaktionsvorgänge	3
Diagramm 1. Übersicht über den allgemeinen Verlauf exothermer und endothermer Reaktionen (S. 4).	
Abschnitt 3. Oxydations- und Reduktionsmittel	7
Abschnitt 4. Anwendung der wichtigsten Reduktionsmittel	9
Kapitel 2. Verbrennung und Wärmeabgabe	11
Abschnitt 1. Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure	12
Liagramm 2. Gleichgewichte im System $CO_2 + C = 2 CO$ (S. 12).	
Abschnitt 2. Wasserstoff	16
Abschnitt 3. Kohlenwasserstoff	17
Kapitel 3. Wärmebewegung bei Durchführung von Oxydations- und Reduktions-	1,
reaktionen	19
Abschnitt 1. Wärmeleistungen verbrennender Substanzen	19
e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	19
Tabelle 1. Wärmewerte von Oxydationsreaktionen (S. 20). Tabelle 2. Wärmemengen, die 1 kg Sauerstoff entwickelt, wenn er nach den in der	
Spalte 1 angegebenen Gleichungen mit den erforderlichen Mengen der übrigen Körper in	
Reaktion tritt (S. 23).	
Tabelle 3. Spezialisierung der Werte der Tabelle 2 für die Verbindungen der Metalle	
Mangan und Eisen (S. 24).	
Tabelle 4. Wärmewerte der Bildung höherer Oxyde der Metalle Mangan und Eisen aus niederen Oxyden (S. 25).	
Tabelle 5. Verbrennungsgleichungen (S. 27).	
Abschnitt 2. Einfluß der Temperatur auf die bei der Reaktion entstehende	
Wärmemenge	29
Abschnitt 3. Verbrennungstemperatur und Wärmeübertragung	29
Beispiele für die Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur (S. 31).	20
	37
Kapitel 4. Der elektrische Strom als Mittel zur Wärmeerzeugung	91
Figur 1. Ofen von Kjellin (S. 40). Figur 2. Strömungserscheinungen in der Herdrinne von Kjellin-Öfen (S. 40).	
Figur 3. Ofen nach Röchling-Rodenhauser für Wechselstrom (S. 41).	
Figur 4. Ofen nach Röchling-Rodenhauser für Drehstrom (S. 41).	
Figur 5. Doppelringofen von Frick (S. 42).	
Figur 6. Ofen von Stassano (S. 43).	
Figur 7. Ofen von Héroult (S. 44).	
Figur 8. Ofen nach Girod (S. 45). Figur 9. Ofen nach Keller (S. 45).	
Diagramm 3. Kraftverbrauch von Elektrostahlöfen (S. 46).	
Diagramm 4. Durchschnittlicher Kraftverbrauch pro Tonne geschmolzenen Ferromangans	
(S. 47).	
Kapitel 5. Schmelzwärme, Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Lösungswärme	48
Abschnitt 1. Allgemeine Begriffsbestimmungen	48
Abschnitt 2. Spezifische Wärme	49

Seite
Diagramm 5. Beziehungen zwischen wahrer und mittlerer spezifischer Wärme (S. 50).  Tabellen 6—22 Diagramme 6—17 für die Stoffe:
Calciumoxyd (S. 54),
Eisen (S. 55), Mangan (S. 55 u. 56),
Phosphor (S. 56),
Amorpher Kohlenstoff (S. 56), Graphit (S. 56),
Silicium (S. 56),
Quarz (S. 57), Gläser, Mineralien (S. 58),
Schlacken (S. 58),
Schamottestein (S. 59), Kohlensäure, schweflige Säure, Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Luft
und Wasserstoff (S. 59 u. 60),
Wasser (S. 61), Kohlenwasserstoffe (S. 62),
Wasserdampf, überhitzt (S. 62).
Abschnitt 3. Schmelzwärme
Tabelle 23. Schmelzwärmen (S. 64).
Abschnitt 4. Verdampfungswärme
Abschnitt 5. Lösungswärme
Kapitel 6. Lösungen, Legierungen
Diagramm 19. System Wismut-Blei (S. 69).
Diagramme 20—22. Häufig auftretende Formen von Abkühlungskurven (S. 71).
Kapitel 7. Die metallurgische Chemie des Eisens
Abschnitt 1. Reines Eisen und seine Eigenschaften
Tafel 1, Figur 10. Tannenbaumkrystalle (8. 75).
Abschnitt 2. Eigenschaften der Legierungen des Eisens
Abschnitt 3. Eisen und Sauerstoff
Abschnitt 4. Oxydation metallischen Eisens
Abschnitt 5. Oxydation mäßig erhitzten Eisens
Abschnitt 6. Oxydation des geschmolzenen Eisens
Abschnitt 7. Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd . 88  Tabelle 25. Wärmetönungen bei der Reduktion von Eisenoxyden durch Kohlenstoff oder
Kohlenoxyd (S. 89).
Abschnitt 8. Eisen und Kohlenstoff
Mikrophotographische Abbildungen geschliffener und geätzter Proben der hauptsächlich- sten Erscheinungsformen der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen:
Diagramm 23. Abkühlungsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff (S. 93).
Tafel 1, Figur 11. Ferrit (S. 94). Tafel 1, Figur 12. Ledeburit (S. 95).
Tafel 1, Figur 13. Zementit-Ledeburit (S. 95).
Tafel 1, Figur 14. Mischkrystalle und Ledeburit (S. 96). Tafel 1, Figur 15. Martensit (S. 96).
Tafel 1, Figur 16. Lamellarer Perlit (S. 96).
Tafel 1, Figur 17. Ferrit, Cementit und Temperkohle (S. 97).  Tafel 1, Figur 18. Graphit, Perlit und Ledeburit oder Phosphid (S. 97).
Abschnitt 9. Eisen und Silicium
Diagramm 24. System Eisen-Silicium (S. 100).
Abschnitt 10. Eisen und Phosphor
Diagramm 25. System Eisen-Phosphor (S. 103).
Abschnitt 11. Eisen und Schwefel
Diagramm 26. System Schwefel-Eisen (S. 106).
Abschnitt 12. Eisen und Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Titan 109  Abschnitt 13. Bor und Aluminium

Inhaltsverzeichnis. XII	Ι
Seit Abschnitt 14. Eisen und Magnesium, Calcium, Strontium, Barium	
Abschnitt 15. Eisen und Nickel, Kobalt, Kupfer	
Abschnitt 16. Eisen und Zink (Wismut)	.5
Abschnitt 17. Eisen und Blei	.5
Abschnitt 18. Eisen und Zinn	
Abschnitt 19. Eisen und Arsen, Antimon	6
Abschnitt 20. Eisen und Wasserstoff	
Abschnitt 21. Eisen und Stickstoff	
Abschnitt 22. Eisen und Kohlenoxyd	.9
II. Teil.	
Die Brennstoffe.	
Kapitel 8. Die festen Brennstoffe	
Abschnitt 1. Die festen rohen Brennstoffe	1
Tabelle 26. Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der festen rohen Brennstoffe (S. 121).	
Abschnitt 2. Die Verkohlung des Holzes	4
Abschnitt 3. Die Verkokung der Steinkohle	25
Abschnitt 4. Eigenschaften des Koks	28
Abschnitt 5. Die Kohlenstaubfeuerung	
Kapitel 9. Die flüssigen Brennstoffe	
Kapitel 10. Gase als hüttenmännische Brennstoffe	
Abschnitt 1. Natürlich vorkommendes Gas	
Abschnitt 2. Gas aus Koksöfen	37
Tabelle 27. Gase von Koksöfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte (S. 137).  Tabelle 28. Gase von Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte (S. 138).  Diagramm 27. Kurven der Zusammensetzung des Koksofengases aus verschiedenen Vergasungsperioden (S. 138).	
Abschnitt 3. Hochofengichtgas	39
Tabelle 29. Zusammensetzung von Hochofengichtgasen (S. 139). Diagramm 28. Schaulinien über durch Gas- oder Luftüberschuß entstehende Verluste bei Verbrennung von Hochofengas (S. 142).	
Abschnitt 4. Generatorgas	13
Tabelle 30. Die Zusammensetzung von Generatorgas, aus verschiedenen rohen Brennstoffen erzeugt (8. 150).	
Abschnitt 5. Wassergas	31
Tabelle 31. Zusammensetzung von Wassergas, welches bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurde (8. 162).	
III. Teil.	
Die Erzeugung von Roheisen.	
Kapitel 11. Die zur Zeit verhüttbaren Eisenerze und Zuschläge 16	
Abschnitt 1. Allgemeine Begriffserklärungen	
Abschnitt 2. Die Spateisensteine	
Abschnitt 3. Tonige Sphärosiderite; Kohleneisenstein (Blackband) u. dgl.) 16	
Abschnitt 4. Die Brauneisenerze	
Abschnitt 5. Roteisenerze	
Abschnitt 6. Magneteisenerze	วช
Abschnitt 7. Nebenerzeugnisse aus anderen Verfahren, die als Eisenerze verwendet werden	70
wendet werden	
Abschnitt 9. Zuschläge	
Kapitel 12. Die Vorbereitungsarbeiten für die Verhüttung	
Abschnitt 1. Anreicherung der geförderten Eisenerze durch Aufbereitung 17	
Abschnitt 2. Die Stückbarmachung von Gichtstaub und mulmigen Eisenerzen . 17	
Abschnitt 3. Das Rösten der Eisenerze	

	Seite
Kapitel 13. Hochofenschlacken	184
Tabelle 32. Zusammenstellung von Schmelzungs- bzw. Dissoziationstemperaturen einiger markanter Punkte des Kalk-Tonerde-Kieselsäure-△-Diagramms (€. 186).  Diagramm 29. Einteilung eines △-Diagramms der Körper Kalk, Tonerde, Kieselsäure	
nach Gewichtsprozenten (S. 187).	
Diagramm 30. Schmelzdiagramm des binären Systems CaO—SiO <sub>2</sub> (S. 188). Diagramm 31. Schmelzdiagramm des binären Systems SiO <sub>2</sub> —Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S. 188).	
Diagramm 32. Schmelzdiagramm des binären Systems SiO <sub>2</sub> —Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S. 188).	
Figur 19. Körperliche Darstellung der Schmelz- resp. Erweichungstemperaturen im	
△-Diagramm Kalk, Tonerde, Kieselsäure (S. 189).	
Diagramm 33. Schmelzdiagramm $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (S. 190). Tabelle 33. Chemische Zusammensetzung zahlreicher Hochofenschlacken verschiedenster	
Betriebe und Berechnung ihrer Ordinaten im $\triangle$ -Diagramm (S. 192—199).	
Diagramm 34. △-Diagramm der Schlacken von Betrieben auf graue Roheisensorten (S. 200).	
Diagramm 35. △-Diagramm der Schlacken von Betrieben auf weiße Roheisensorten	
(S. 201).	
Kapitel 14. Möllerberechnung	207
Tabelle 34. Grundlegende Angaben für die Durchführung einer Möllerberechnung (S. 210	
bis 211).	
Diagramm 36. △-Diagramm einer Möllerberechnung (S. 212). Diagramm 37. Erläuterungsfigur zu einem allgemeinen mathematischen Lehrsatz (S. 213).	
Diagramm 38. Vereinigung von vier Erzen in einem Möller (S. 214).	
Diagramm 39.	
Diagramm 40. Diagramm 41.	
Tabelle 35. Friënteringsfiguren und Tabellen zur Durchführung einer Möller-	
Tabelle 36. Tabelle 37.  Tabelle 37.  Tabelle 36.  Tabelle 37.	
Tabelle 38.	
Diagramm 42.	
Tabelle 39.	
Kapitel 15. Der Hochofenprozeß	221
Abschnitt 1. Allgemeine Erörterung der möglichen Reaktionen zwischen Gasen	
und Beschickung	221
Diagramm 43. Gleichgewichte zwischen Fe, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , C, CO und CO <sub>2</sub> nach den Versuchen von Boudouard sowie Baur und Glaessner (S. 224).	
Diagramm 44. Nach Schlesinger $\left.\begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right. = \text{m'-Verhältnis und Profilskizzen zweier Hoch-Diagramm 45. Nach Metz} \right\} \left.\begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{O in (S. 227).} \end{array}\right.$	
Abschnitt 2. Theorie des Hochofenprozesses	<b>23</b> 0
Diagramm 46. Darstellungen des Zusammenhanges zwischen Windtemperaturen. Cx Diagramm 47. Und m-Verhältnissen im Hochofenbetriebe (S. 240 u. 245).  Tabelle 40. Untersuchungen über die Vorgänge im Hochofen (S. 246, Tafel).  Diagramm 48. Kühlwasser und Ausstrahlungsverluste (S. 249).	
Abschnitt 3. Getrennte Gestell- und Schachtwärmebilanzen	250
Abschnitt 4. Allgemeine Anordnung der Diagrammblätter Serie I	252
Diagramme (Serie I) 49-54. Verbrauch an Kokskohlenstoff beim Hochofenbetrieb auf	
weißes und graues Roheisen bei einem Ausbringen von je 30, 40 und 50%, einer Betriebsgeschwindigkeit entsprechend je 500 und 1000 Cal. Wärmeverlust, 0—50% direkter Reduktion und allen Windtemperaturen von 100—1000° C, berechnet unter der Voraussetzung, daß die direkte Reduktion ausschließlich im Gestell verläuft.	
Abschnitt 5. Diskussion des Inhaltes der Diagrammblätter Serie I, Entwicklung	
der Diagramme der anschließenden Serien II, III, IV und Folgerungen aus	254
Diagramme (Serie II) 55—58. Verbrauch an Kokskohlenstoff unter den Betriebsbedingungen	
der Diagramme Serie I, aber unter der Voraussetzung berechnet, daß die direkte Reduktion ausschließlich im Schacht erfolgt (S. 263-266).	
Diagramme (Serie III) 59—70. Verbrauch an Kokskohlenstoff unter den Betriebsbedingungen der Serien I und II, nur für die Windtemperaturen von 600° und 800°, dafür aber für alle möglichen Verhältnisse der Verteilung der direkten Reduktion zwischen Schacht und Gestell	

innaitsverzeichnis.	$\mathbf{X}\mathbf{V}$
	Seite
Diagramme (Serie IV) 71—74. Verbrauch an Kokskohlenstoff unter den Betriebsbedingungen der Serien I und II, berechnet für die Windtemperaturen von 600° und 800° und alle Ausbringen zwischen 30 und 50%, aber unter der einschränkenden Bedingung, daß beim Betrieb auf Thomasroheisen die Verteilung der direkten zu 30% im Schacht und 70% im Gestell, beim Betrieb auf Graueisen zu 75% im Schacht und 25% im Gestell erfolgt (S. 278 bis 279).	Selle
Abschnitt 6. Beweis für die Richtigkeit der vorstehend entwickelten Theorie des Hochofenprozesses durch Nachweisung der Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit denjenigen der praktischen Betriebe. Ableitung wichtiger Folgerungen für die Praxis. Bestimmung des für jeden Betrieb geringstmöglichen Koksverbrauches	
Tafel 40 a. Kokskohlenstoffverbrauchszahlen für das kg Roheisen (S. 280). Tafel II. Betriebsdiagramme der Weißeisenbetriebe. Diagramm 1—7 (S. 282). Tafel III. Betriebsdiagramme der Graueisenbetriebe. Diagramm 8—12 (S. 287).	
Abschnitt 7. Verwendung von leichtverbrennlichem Koks. Qualitätsforderungen an Hochofenkoks. Betriebsmaßnahmen	289
Zusammenfassung der Ergebnisse aus den in Abschnitt 6 u. 7 gegebenen Darlegungen (S. 292).	
Abschnitt 8. Anwendung der Theorie des Hochofenprozesses auf den Betrieb eines neuzeitlichen amerikanischen Hochofens  Rechnerische Betrachtungen über den Verbrauch von Kohlenstoff in neuzeitlichen amerikanischen Hochöfen (S. 293).	-
Diagramm 74a. Kohlenstoffverbrauch bei einem Ausbringen von 47,2 Proz. und einer Windtemperatur von 594° (S. 294).	
Diagramm 74b. Kohlenstoffverbrauch bei einem Ausbringen von 47,2 Proz. und einer Windtemperatur von 800° (S. 300).	
Abschnitt 9. Wirkung von Betriebsveränderungen und -störungen auf den Koks-	011
verbrauch	311
produkten	313
Abschnitt 11. Hochofenbetrieb mit an Sauerstoff angereicherter Gebläseluft $$	317
IV. Teil.	
Die Erzeugung von Flußeisen.	
Kapitel 16. Allgemeine Erörterungen	319
Kapitel 17. Mischerbetrieb	324
<ul> <li>Kapitel 18. Die Windfrischprozesse (Thomas- und Bessemerprozeß)</li> <li>Abschnitt 1. Allgemeine Einleitung</li></ul>	
Abschnitt 2. Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Windfrischen .	331
Diagramm 90. Diagramm 91. Diagramm 92. Diagramm 93. Diagramm 93. Diagramm 94.	
	336
Tabelle 44. Zusammensetzung des Bessemer- und Thomas-Roheisens (S. 336).	

Abschnitt 4. Zeitdauer der Chargen und allgemeiner Verlauf derselben . . . .  $337\,$ 

	seite
Diagramm 95. Wärmetönungen zweier Thomaschargen (S. 340).	
Diagramm 96. / Diagramm 97. Durchschnittliche Temperaturen der Thomasflamme nach Wüst u. Laval (S. 341).	
Abschnitt 6. Erreichbarer Grad der Entphosphorung	342
Abschnitt 7. Zusammensetzung der Schlacken	
Tabelle 45. Bessemerschlacke (S. 344).	
Tabelle 46. Thomasschlacke (S. 344).	
Abschnitt 8. Die Zusammensetzung der Konverterabgase	347
Diagramm 98. Gaszusammensetzung einer Bessemercharge (S. 347).	
Diagramm 99. Diagramm 100. Gasdiagramme zweier Thomaschargen (S. 348).	
Abschnitt 9. Citronensäurelöslichkeit der Thomasschlacke	240
Abschnitt 10. Herstellung der Ausmauerung der Thomasbirnen	
Kapitel 19. Das Martinverfahren	
Abschnitt 1. Anwendungsbereich des Martinverfahrens	352
Abschnitt 2. Durchschnittliche Zusammensetzung des Einsatzes	354
Abschnitt 3. Entschwefelung	355
Abschnitt 4. Kohlenverbrauch	
Abschnitt 5. Heizgase für Martinöfen	
Abschnitt 6. Temperatur der Martinchargen	358
Abschnitt 7. Beachtenswerte Vorgänge während des Verlaufs einer Charge	<b>36</b> 0
Abschnitt 8. Entphosphorung im Martinofen	363
Diagramm 101. Charge der Hubertushütte (S. 335).	
Abschnitt 9. Desoxydation und Rückkohlung	366
Abschnitt 10. Abbrand	367
Abschnitt 11. Relative Mengenverhältnisse von Roheisen und Schrott	367
Abschnitt 12. Der Verlauf des Roheisenschrottprozesses im sauren und basischen	
Ofen	368
Tabelle 47 (S. 368).	
Abschnitt 13. Der Roheisenerzprozeß	369
Tabelle 48. Chemischer Verlauf der Charge Nr. 4850 (Hubertushütte) (S. 372).	
Abschnitt 14. Talbotverfahren	
Abschnitt 15. Bertrand-Thiel-Verfahren	
Abschnitt 16. Hoeschverfahren	378
Diagramm 102. Verbrennungskurven der Metalle, Charge 1465 (Hoeschverfahren) (S. 379).	
Abschnitt 17. Wärmebilanz des Martinofens	381
Diagramm 103. Wärmebilanz (S. 380).	
Tabelle 49. Wärmeeinnahme in Cal. (S. 382). Tabelle 50. Wärmeausgabe in Cal. (S. 382).	
Abschnitt 18. Besondere Arten der Chargenführung	381
a) Silicierte Chargen	
b) Fangchargen	383
Abschnitt 19. Abhitzeverwertung bei Siemens-Martinöfen	384
Kapitel 20. Einige zusammenfassende Betrachtungen über die physikalischen und	
chemischen Vorgänge beim Vergießen von Flußeisen	386
	386
indicating	389
Abschnitt 3. Rückphosphorung	389
22000111100 27 22411100 011411100	390
Figur 20—22. Yerschiedene Lunkerformen (S. 392).	
Abschnitt 5. Saigerung	393
Figur 23 und 24. Blöcke nach dem Riemerschen Verfahren zur Verhinderung der Lunker-	
bildung behandelt und in der Längsrichtung durchschnitten (S. 394). Tabelle 51. Chemische Zusammensetzung dieser Blöcke an einzelnen wichtigen Stellen	
(S. 395).	

## XVIII

#### Inhaltsverzeichnis.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Seite
Kapitel 24. Festigkeit von Gußeisen	440
Abschnitt 1. Festigkeitseigenschaften von Gußeisen	<b>44</b> 0
Abschnitt 2. Schmelzversuche mit Ferrosilicium von C. Jüngst, Berlin	
Diagramm 104. Schmelzversuche mit Ferrosilicium (S. 444).	
Abschnitt 3. Diagramme nach dem Werke "Beitrag zur Untersuchung des Guß-	
eisens" von C. Jüngst	447
Diagramm 105. Diagramm 106. Nach Jüngst, "Untersuchung des Gußeisens" (S. 446 u. 447).	
Diagramm 106. J Mach Jungst, "Untersuchung des Gubeisens (S. 446 u. 447).	
Anhang.	
Zusammenstellung detalliert durchgeführter Berechnungen einzelner Betriebsbei-	440
spiele aus dem Hochofen-, Windfrisch- und Martinofenbetrieb	
Anhang zu Kap. 15, Hochofenprozeß, Abschn. 2 bis 5	<b>4</b> 50
1. Aufstellung der Gesamtwärmebilanz des Hochofens zur Ermittelung der Kühl-	450
wasser- und Ausstrahlungsverluste	
2. Berechnung des Prozentgehaltes an direkter Reduktion	494
3. Beispiel für die Aufstellung einer getrennten (Gestell- und Schacht-) Wärmebilanz	4 ~ 4
eines Hochofens, bei dem sich die direkte Reduktion nur im Gestell vollzieht.	494
4. Beispiel für die Aufstellung der getrennten Gestell- und Schachtbilanz für den vor-	
her berechneten Fall, unter der veränderten Annahme, daß die gesamte direkte	
Reduktion sich im Schacht vollzieht, also in der Form der Kohlensäurespaltung	
nach der Gleichung $CO_2 + C = 2CO$	
5. Die Aufstellung der Diagramme	
Anhang zu Kap. 18	
Windfrischverfahren (Bessemer- und Thomasverfahren)	
Wärmetönungen und Zubrandergebnisse bei der Herstellung von Flußeisen nach dem	
Martinverfahren: Roheisen-Schrottprozeß	
Wärmetönungen und Zubrandergebnisse bei der Herstellung von Flußeisen nach dem	
Martinverfahren: Roheisen-Erzprozeß	
Sachregister	
Nacrio 210 for a contraction of the contraction of	I . C

#### I. Teil.

# Physikalische und chemische Gesetze und Erfahrungstatsachen.

#### Einleitung.

Unsere Erde ist nach der Kant-Laplaceschen Theorie durch Kondensation aus einem glühenden Gasnebel von so hoher Temperatur entstanden, daß alle Substanzen in Gasform nebeneinander vorhanden waren, ohne daß zwischen ihnen irgendwelche chemischen Verbindungen bestehen konnten.

Im Verlaufe der Abkühlung bildeten sich naturgemäß zunächst diejenigen Verbindungen, die in höchster Temperatur beständig sind, während wahrscheinlich ziemlich gleichzeitig Verflüssigungen der höchstsiedenden Substanzen — einiger Metalle — stattfanden.

In dieser Periode der Entwicklung mußte sich eine Sonderung der Substanzen nach ihrem spezifischen Gewicht und der gegenseitigen Löslichkeit der Massen ineinander vollziehen. Wir wissen aus der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Erde (ungefähr = 5 gegen Wasser = 1) und aus der Untersuchung der Substanz größerer Meteoriten, daß der Kern unseres Erdballes aller Wahrscheinlichkeit nach aus Metallen und Metallcarbiden besteht. An der Oberfläche der Erdkugel haben sich während der Erstarrungsvorgänge die spezifisch leichteren Substanzen, die oxydischen Verbindungen, unsere Gesteine und Wasser abgesondert. Die Atmosphäre enthielt außer Stickstoff und Sauerstoff, besonders bei Obwalten einer verhältnismäßig hohen Temperatur, erhebliche Mengen von Wasserdampf und Kohlensäure.

Nach diesen Erdbildungsvorgängen können an der Erdoberfläche weder Eisen noch irgendwelche anderen leicht oxydierbaren Metalle als solche vorhanden sein.

Eisen ist deshalb in der Natur in metallischer Form nur an einigen wenigen seltenen Fundstellen und in so geringen Mengen gefunden worden, daß sie für eine industrielle Verwertung, bisher wenigstens, nicht in Betracht gezogen worden sind. Dagegen enthält die Erdrinde gewaltige Mengen von Eisen in der Form irgendwelcher chemischer Verbindungen, die zum größeren Teile relativ geringe Prozentsätze fast aller Gesteine und Erden bilden, sich aber auch im Laufe der geologischen Umbildungen an einzelnen Orten in besonderen Ablagerungen angehäuft haben.

Als Ausgangsmaterial für eine hüttenmännische Erzeugung von Eisen benutzt die Industrie ausschließlich die Sauerstoffverbindungen dieses Elementes.

Eine von vorwiegend chemischen Gesichtspunkten ausgehende Darstellung dieser hüttenmännischen Prozesse hat deshalb in erster Linie diejenigen Reaktionsbedingungen in Erörterung zu ziehen, die bei der Bildung oder der Zerstörung von Sauerstoffverbindungen des Eisens und der bei der gewerblichen Erzeugung von Eisen in Reaktion tretenden Elemente maßgebend sind.

Derartige Vorgänge bezeichnet man im chemischen Sprachgebrauch mit den Worten Oxydation und Reduktion.

#### Kapitel 1.

## Über Oxydations- und Reduktionsreaktionen und die wichtigsten Mittel zu deren Durchführung.

#### Abschnitt 1.

#### Oxydation und Reduktion.

Wir nennen einen chemischen Vorgang eine Oxydation, wenn in seinem Verlauf die Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff erfolgt. Als Typus einer solchen Reaktion kann die Gleichung

$$C + O = CO$$
 (Gleichung 1)

angesehen werden<sup>1</sup>.

Die durch diesen Vorgang entstandene Verbindung kann wieder zerstört werden, entweder durch eine entsprechende Erhöhung der Temperatur (Dissoziation), wobei sich lediglich die Richtung der Reaktion umkehrt, oder durch Einwirkung der eben gebildeten Moleküle aufeinander, wenn das System einer neuen Gleichgewichtslage zustrebt. In diesem Falle wird die Einstellung des neuen Gleichgewichts häufig durch die Anwesenheit dritter Körper, die an der Reaktion selbst nicht teilnehmen, erheblich beschleunigt (Zerfall durch Katalyse).

Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion:

$$2 \text{ CO} = \text{C} + \text{CO}_2$$
. (Gleichung 2)

Findet dagegen eine Entziehung von Sauerstoff statt durch einen Körper, der an der Reaktion teilnimmt, so nennen wir den Vorgang eine Reduktion<sup>2</sup>.

$$CO_2 + C = 2 CO$$
. (Gleichung 3)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Reaktionen, bei denen z. B. FeCl<sub>2</sub> in FeCl<sub>3</sub> umgewandelt wird, werden vielfach in übertragenem Sinne auch als Oxydationen bezeichnet. Von dieser erweiterten Bedeutung soll hier nicht Gebrauch gemacht, sondern das Wort Oxydation nur in seinem ursprünglichen, strengen Sinne angewendet werden.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Unter Reduktion soll hier nur ein Vorgang verstanden werden, bei dem der Sauerstoffgehalt eines Körpers positiv durch Wegnahme von Sauerstoff vermindert wird. Es sind dagegen diejenigen Vorgänge unter dieser Bezeichnung hier nicht gemeint, bei denen der Sauerstoffgehalt eines Körpers relativ vermindert wird durch Anlagerung von Wasserstoff an ein vorhandenes Molekül.

Die Gleichungen 2 und 3 betreffen denselben Reaktionsvorgang, der aber in ihnen in entgegengesetzter Richtung verläuft. Von solchen Reaktionen sagen wir, sie sind umkehrbar, reversibel; wir kennzeichnen einen Reaktionsvorgang als umkehrbaren, indem wir die betreffende Gleichung in der folgenden Form schreiben:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2 CO$$
. (Gleichung 4)

Es ist bereits bei einer sehr großen Zahl von Reaktionen gelungen, nachzuweisen, daß sie umkehrbar sind; der Verlauf einer umkehrbaren Reaktion nach der einen oder anderen Richtung hängt nur ab von der Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen.

Von den vorstehenden, mit Zahlen bezeichneten Gleichungen entspricht Gleichung 1 einer reinen Oxydationsreaktion, die ohne Mitwirkung dritter Körper verläuft. Reine Reduktionsreaktionen gibt es nicht. Im Verlaufe einer Reduktion muß stets derjenige Körper, der als Reduktionsmittel dient, oxydiert werden. Eine Reduktionsreaktion ist also auch stets eine Oxydationsreaktion im Hinblick auf den als Reduktionsmittel dienenden Körper.

#### Abschnitt 2.

#### Erörterung der Reaktionsvorgänge.

Bei fast allen chemischen Reaktionen wird Wärme verbraucht oder erzeugt. Diejenigen, bei denen Wärme entwickelt wird, nennt man exotherme; in ihrem Verlauf wird chemische Energie in fühlbare Wärme umgewandelt. Diejenigen, bei denen Wärme unter Umwandlung in chemische Energie verbraucht wird, nennt man endotherme Vorgänge. Eine exotherme Reaktion wird bei ihrer Umkehrung naturgemäß endotherm. Die Entwicklung oder der Verbrauch von Wärme bilden aber nicht die Veranlassung zum Entstehen einer Reaktion, sondern sind deren Folge. Wir nennen die Kraft, welche zwei Körper veranlaßt, miteinander in chemische Verbindung zu treten, um einen neuen dritten Körper zu bilden, die chemische Affinität der Körper. Als Maß für die chemische Affinität zweier Körper bezeichnet Nernst<sup>1</sup>, die maximale äußere Arbeit eines chemischen Prozesses (Änderung der freien Energie)".

Durch die Menge der bei einer Reaktion entwickelten oder verbrauchten Wärme wird in sehr vielen Fällen die Temperatur bedingt, innerhalb deren sich der Reaktionsvorgang vollzieht. Diese Temperatur beeinflußt ihrerseits in hohem Grade den Verlauf einer Reaktion; sie bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Anzahl der bei unbehinderter Reaktionsmöglichkeit in der Zeiteinheit in Reaktion tretenden Moleküle.

Sinkt im Verlauf einer Reaktion die Temperatur, so verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mehr und mehr, bis schließlich ein Reaktionsstillstand erreicht wird. Bei einer Temperatur von  $-273\,^{\circ}$ C, dem absoluten Nullpunkt, muß, wie aus den Gasgesetzen gefolgert werden kann, jede Reaktion zum Stillstand gelangen.

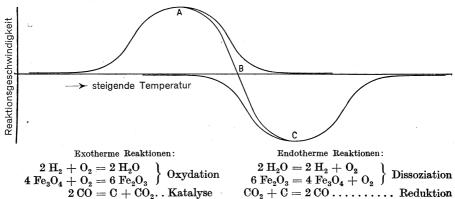
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nernst: Theoretische Chemie. 5. Aufl. Stuttgart, Enke, 1906/07. II. Teil. S. 692.

Eine Erhöhung der Temperatur tritt bei einer exothermen Reaktion von selbst ein, wenn die durch die Reaktion freiwerdende Wärmemenge größer ist als der etwaige Verlust von Wärme an die Umgebung. Ganz allgemein steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung außerordentlich, häufig um 10 bis 12 Proz. pro 1° Temperatursteigerung, solange die Dissoziationstemperatur der entstehenden Verbindung noch nicht erreicht ist. Dieser Umstand hat schließlich einen stürmischen Verlauf der Reaktion zur Folge.

Einen exothermen Oxydationsvorgang, in dessen Verlauf sich Feuerund Lichterscheinungen einstellen, nennen wir eine "Verbrennung".

Führt man einer endothermen Reaktion in der Zeiteinheit nicht diejenige Wärmemenge zu, die dem Verbrauch entspricht und die überdies genügt,

Diagramm 1. Übersicht über den allgemeinen Verlauf exothermer und endothermer Reaktionen.



etwaige Wärmeverluste an die Umgebung zu decken, so muß eine Temperaturverminderung eintreten, die schließlich den Stillstand der Reaktion bewirkt. Man nennt dies "Einfrieren der Reaktion".

 $Fe_3O_4 + CO = 3 FeO + CO_2$ 

 $3 \operatorname{FeO} + \operatorname{CO_2} = \operatorname{Fe_3O_4} + \operatorname{CO}$ 

Zur weiteren Veranschaulichung der in den vorstehenden einzelnen Sätzen behandelten Tatsachen wird es beitragen, wenn die Ergebnisse dieser Erörterung in ein schematisches Schaubild, Diagramm 1, zusammengefaßt werden, welches den Verlauf der Reaktionen endlicher Mengen für sich abgeschlossener Körper oder Substanzgemische bei allmählicher Temperaturerhöhung zur Darstellung bringt.

Auf der Abszissenlinie seien in der Richtung von links nach rechts ansteigend diejenigen Temperaturen aufgetragen, bei denen sich fortlaufend irgendwelche Reaktionen vollziehen. Die Ordinaten mögen in beliebigen Maßstäben die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit darstellen, und zwar in dem Sinne, daß die Ordinaten für exotherme Reaktionen von der Abszissenachse ausgehend in der Richtung nach oben, diejenigen für endotherme Reaktionen in der Richtung nach unten aufgetragen werden. Die Ordinaten

entsprechen dann auch gleichzeitig den Wärmetönungen der Reaktionen, die oberhalb der Abszissenlinie positiv, unterhalb derselben negativ sind.

Das oberhalb der Abszissenachse aufgetragene Kurvenbild soll nun den Reaktionsverlauf bei exothermen Reaktionen aller Art zur Anschauung bringen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zunächst in tiefen Temperaturen außerordentlich gering sein und sehr langsam mit steigender Temperatur wachsen, bis diejenige Temperaturgrenze erreicht ist, die im chemischen Sprachgebrauch die Bezeichnung "Reaktionstemperatur" erhalten hat. Bei dieser wird ein meistens sehr rasches Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen sein. Es wird dann bei weiterem Steigen der Temperatur ein Reaktionsoptimum erreicht, von dem aus die Ordinatenwerte wieder fallen, bis die Kurve sich asymptotisch der Abszissenlinie nähert.

Die Steilheit des Anstieges und des Abfallens der Kurven wird naturgemäß durchaus verschieden sein, je nach der Reaktionsintensität, die im einzelnen Falle obwaltet.

Im Prinzip genau gleich muß der Verlauf der einzeln für sich betrachteten endothermen Reaktionen sich abspielen.

Für den tatsächlichen Verlauf einer umkehrbaren Reaktion bestimmend ist nun die relative Lage der beiden Temperaturgebiete der exothermen und der endothermen Reaktion zueinander. In vielen Fällen wird diese Lage ungefähr so sein, wie im Schema des Diagrammes 1 angenommen worden ist, d. h. die Gebiete des Ausklingens der exothermen Reaktion und des Beginns der endothermen Reaktion überdecken sich gegenseitig. Es muß dann zwischen diesen beiden Reaktionen ein Ausgleich stattfinden, der etwa der Lage der Linie ABC im Diagramm 1 entsprechen wird. Je nach der relativen Lage der beiden Temperaturgebiete zueinander wird die Neigung, in welcher die Linie ABC die Abszissenachse schneidet, eine flachere oder steilere sein. In allen Fällen ist der Schnittpunkt B der Linie ABC mit der Abszissenachse als Umkehrpunkt im Verlaufe des Gebietes der umkehrbaren Reaktion besonders ausgezeichnet.

Am Umkehrpunkt B muß die Reaktionsgeschwindigkeit der ganzen umkehrbaren Reaktion gleich Null sein, d. h. es vollziehen dann gleich viele Moleküle die Reaktion nach der einen wie nach der anderen Richtung. Infolgedessen muß auch am Umkehrpunkte die Wärmeleistung der Reaktion gleich Null sein. Der Umkehrpunkt B entspricht aus diesen beiden Bedingungen heraus der absoluten Gleichgewichtslage des ganzen Systems.

Je mehr nun das System von dieser Gleichgewichtslage sich entfernt, um so stärker muß die Reaktionsgeschwindigkeit wachsen, bis in einem der beiden Maxima, die im Diagramm 1 mit A und C benannt sind, die größtmögliche Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist. Hieraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils um so größer sein muß, je weiter das System von der Gleichgewichtslage entfernt ist, vorausgesetzt, daß eine günstige Reaktionstemperatur obwaltet, insbesondere, daß ein Unterschreiten derselben nicht stattfindet.

Aus dem Diagramm 1 läßt sich eine allgemein gültige Definition der umkehrbaren Reaktionen ableiten, wenn vorausgesetzt wird, daß alle Systeme das Bestreben haben, in den jeweils stabilsten Zustand überzugehen. Es werden dann diejenigen Reaktionsvorgänge umkehrbar sein, deren Systeme unter veränderten Temperatur- und Druckverhältnissen voneinander verschiedene Stabilitätsmaxima besitzen.

In das Diagramm 1 sind 4 Gleichungen eingetragen, die den Verlauf der betreffenden umkehrbaren Prozesse verdeutlichen sollen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, eine exotherme Oxydationsreaktion, verläuft in tiefen Temperaturen, wie Nernst nachgewiesen hat, so außerordentlich langsam, daß viele Jahre vergehen müßten, ehe eine Vollendung der Reaktion erreicht sein würde. In Verfolg einer Temperatursteigerung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit und infolgedessen auch die in der Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge relativ rasch derart, daß die Reaktionswärme bald den Abfluß von Wärme an die Umgebung übersteigt. Von diesem Moment an erfolgt durch die Reaktion selbst eine rasche Steigerung der Temperatur, die ihrerseits wieder eine so erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, daß der Vorgang schließlich zu einer heftigen Explosion führt. Wasserstoff- und Sauerstoffgemische können deshalb nicht auf höhere Temperatur erwärmt werden. Es ist indessen ohne erhebliche experimentelle Schwierigkeiten möglich, Gasströme von Wasserstoff und Sauerstoff, die für sich auf höhere Temperatur erwärmt worden sind, kontinuierlich in einem Verbrennungsraum zur Mischung zu bringen und dadurch eine Knallgasflamme zu erzeugen.

Verbrennungsvorgänge im

Die hier in Betracht gezogene Reaktion vollzieht sich regelmäßig neben Herde eines anderen Reaktionen, beispielsweise in dem Herde eines Martin-Ofens. Solange Martin-Ofens. während einer Anheizperiode die Temperatur des Herdraumes verhältnismäßig niedrig ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Gase gering. Den Herd durchzieht eine lange, träge brennende Flamme von relativ geringer Heizkraft. Mit wachsender Temperatur steigert sich die Intensität der Verbrennungsvorgänge sichtlich, die Flamme wird kürzer und kürzer, bis sie bei höchster Heizkraft den Herd kaum noch füllt. Von diesem Zeitpunkt an verlängert sich die Flamme wieder, bis schließlich in den höchsten hier erreichbaren Temperaturen die reagierenden Gase, ohne daß ihre Verbrennung vollendet würde, den ganzen Herd des Ofens überstreichen und noch in die Abzugskanäle hineinbrennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich hier also bei steigender Temperatur wesentlich, ganz entsprechend den Linien des Schaubildes, und es müßte schließlich, wenn die Ofenbaustoffe standhalten würden, eine Temperatur erreicht werden, über die hinaus eine weitere Steigerung nicht mehr bewirkt werden könnte, weil durch den umgekehrten Lauf der Reaktion infolge der eintretenden Dissoziation ebensoviel Wärme verbraucht wird, als die exotherme Reaktion liefert, wenn im Laufe dieser Darstellung die Notwendigkeit der Deckung der Ausstrahlungsverluste unberücksichtigt bleibt. Dann ist der Umkehrpunkt des Schaubildes erreicht.

Würde nun durch weitere Zuführung von Wärme, vielleicht durch einen elektrischen Lichtbogen oder dergleichen, die Temperatur noch erheblich weiter gesteigert werden, so würde die exotherme Reaktion vollständig verschwinden, und es würde lediglich durch den Zerfall etwa vorhandener, dissoziierbarer Verbindungen, z. B. Wasserdampf, Wärme verbraucht werden.

Einen prinzipiell gleichen Verlauf zeigt die zweite der im Schaubilde angeführten Reaktionen, bei welcher in mäßiger Temperatur Eisenoxyduloxyd durch Sauerstoff unter Wärmeentwicklung zu Eisenoxyd oxydiert wird (Gröndals Verfahren der Brikettierung magnetischen Eisenoxyduloxyds), Gröndals während bekannt ist, daß Eisenoxyd in Temperaturen, die oberhalb der Brikettierung Grenze von etwa 1300° liegen, unter Wärmeverbrauch dissoziiert wird zu magnetischen Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd und Sauerstoff.

oxyds.

Der dritte im Schaubild angeführte Vorgang entspricht einem anderen Reaktionstypus. Es ist bekannt, daß in Temperaturen von etwa 300 bis 700° Kohlenoxyd infolge der Einwirkung von gewissen Katalysatoren unter starker Wärmeentwicklung zerfällt zu Kohlenstoff und Kohlensäure, während oberhalb 700° die Reaktion in umgekehrter Richtung verläuft, indem Kohlenstoff und Kohlensäure unter ebenso starker Wärmeabsorption Kohlenoxyd bilden.

Aus den Erörterungen kann man die Regel ableiten, daß eine umkehrbare Reaktion in niederen Temperaturen exotherm ist, und daß sie beim Überschreiten einer für jede Reaktion bei gleichem Druck unveränderlich festliegenden Temperaturgrenze in umgekehrter Richtung verläuft und endotherm wird.

#### Abschnitt 3.

#### Oxydations- und Reduktionsmittel.

Als Oxydationsmittel dienen in hüttenmännischen Betrieben Sauerstoff und sauerstoffhaltige Verbindungen, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen an andere Körper Sauerstoff abzugeben vermögen, z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $Fe_3O_4$ , FeO,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  usw.

Als Reduktionsmittel kommen in Betracht: C, H, CO, Fe, Mn, Si, P, Al usw., also im allgemeinen Körper, die unter den obwaltenden Umständen von anderen Körpern Sauerstoff aufzunehmen imstande sind.

Im Falle sich chemische Vorgänge in wässeriger Lösung vollziehen, finden Oxydations- und Reduktionsvorgänge in vergleichsweise sehr niedrigen Temperaturen statt. In der eisenhüttenmännischen Praxis wird indessen mit Körpern, die sich in wässeriger Lösung befinden, so gut wie gar nicht Es handelt sich hier vielmehr stets um Reaktionen, die im Schmelzflusse vor sich gehen oder die sich zwischen festen Körpern und Gasen abspielen.

Die Frage, ob in einem gegebenen Falle überhaupt eine Reaktion eintreten kann, wird der Hüttenmann in fast allen Fällen am allerleichtesten beantworten können, wenn er sich des alten lateinischen Spruches erinnert: Corpora non agunt nisi fluida. Als flüssig sind im Sinne dieser Sentenz anzusehen sämtliche gasförmige Körper und diejenigen Substanzen, die entweder selbst im schmelzflüssigen Zustand sich befinden, oder die in einer anderen geschmolzenen Substanz (also in einer Flüssigkeit) gelöst sind. In besonderen Fällen sind indessen auch feste Substanzen in festen Körpern als im Lösungszustande befindlich anzusehen, und es ist hierin die Erklärung zu erblicken für eine Reaktionsfähigkeit dieser Körper, die ihnen sonst nach den oben angeführten allgemein gültigen Grundsätzen nicht innewohnen könnte. Es wird später an geeigneter Stelle hierauf zurückzukommen sein.

In vergleichsweise niederen Temperaturen können sich nach oben Gesagtem Oxydations- und Reduktionsreaktionen nur abspielen entweder zwischen festen Körpern und Gasen oder zwischen zwei festen Körpern, wenn sich Gase als Reaktionsvermittler in unmittelbarer Berührung mit ihnen befinden. Feste Körper können miteinander nicht in Reaktion treten. Soll zwischen ihnen eine Reaktion eingeleitet werden, so ist es notwendig, daß entweder die Schmelztemperatur der Körper erreicht wird oder daß mindestens einer von ihnen, vielleicht unter Beihilfe eines dritten, schmelzflüssigen Körpers, in Lösung übergeführt wird.

bedingungen für

Aus vorstehendem ergibt sich, daß bei hüttenmännischen Operationen in niederer Temperatur zunächst Gase auf feste Körper einzuwirken vermögen. Als gasförmiges Oxydationsmittel dient in dieser Hinsicht ausschließlich der Reaktions- Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Man bedient sich desselben zu diesem den Sauerstoff Zwecke bei allen Röstoperationen, deren Schilderung ein besonderes Kapitel der atmosphädieses Buches<sup>1</sup> gewidmet ist. Die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes der rischen Luft bei Röst- atmosphärischen Luft gegen die hier in Betracht kommenden Substanzen — Eisensulfide, Eisenoxydulverbindungen — beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. (Feinverteilte Eisensulfide werden beispielsweise in den Schächten und Stollen von Erzbergwerken durch den Luftsauerstoff zu Eisensulfat oxydiert.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier aber außerordentlich gering. Es muß deshalb zu einer wirtschaftlich erfolgreichen Ausführung der Röstoperationen die Temperatur erhöht werden. Man benutzt hierzu entweder die Reaktionswärme der zu röstenden Substanz, wenn reichere sulfidische Erze zu rösten sind, oder man führt dem zu röstenden Erze Wärme zu, die durch Verbrennung von Kohle oder von brennbaren Gasen erzeugt wird.

> Die Röstreaktion verläuft am raschesten bei einer möglichst ausgiebigen Erhöhung der Temperatur. Als obere Grenze ist in allen Fällen aber diejenige Temperatur anzusehen, bei der eine Sinterung des zu röstenden Materials beginnt. Durch etwaige Sinterung der Erze wird die Porosität derselben aufgehoben und dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft der Eintritt in das Innere der zu röstenden Erze verwehrt, der Fortgang der Röstoperation also unmöglich gemacht.

> Die vorerwähnten sauerstoffhaltigen Metalloxyde können als Oxydationsmittel nur in Anwendung gelangen, wenn sie in Schmelzlösung übergeführt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kap. 12, Abschn. 3.

werden. Ihre Verwendung erfordert also das Vorhandensein relativ hoher Temperaturgrade. Man macht deshalb von ihren oxydierenden Eigenschaften lediglich Gebrauch bei Schmelzoperationen, von denen beispielsweise hier genannt sein sollen der Puddelprozeß und der Roheisen-Erzprozeß im Siemens-Martin-Ofen.

#### Abschnitt 4.

#### Anwendung der wichtigsten Reduktionsmittel.

In hüttenmännischen Prozessen werden weitaus am häufigsten von allen Reduktionsmitteln Kohlenstoff und Kohlenoxyd verwendet. Kohlenstoff verbindet sich mit freiem Sauerstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion verläuft aber wieder so langsam, daß von ihr eine wirtschaftliche Anwendung nicht gemacht werden kann. Eine wesentliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt von etwa 400° C an in Erscheinung. Fester Kohlenstoff kann indessen gegen feste Körper nur dann als Reduktionsmittel wirksam sein, wenn die zu reduzierende Substanz sich im Schmelzzustande befindet, und in diesem Zustande mit dem unschmelzbaren Kohlenstoffe in innige molekulare Berührung tritt. Wenn in der Praxis vielfach Fälle beobachtet werden können, in denen fester Kohlenstoff als Reduktionsmittel wirksam zu sein scheint, obgleich sich die Materialien nicht im Schmelzzustande befinden, so wird eine genauere Untersuchung der Reaktionsvorgänge stets den Nachweis liefern, daß Gase, insbesondere Kohlenoxyd, als Reduktionsmittel tätig sind.

Kohlenoxyd, CO, ist auch in den höchsten, in unseren Öfen erreichbaren Temperaturen nicht dissoziierbar und wirkt im allgemeinen nicht oxydierend auf Körper ein, die im Eisenhüttenbetrieb vorkommen<sup>1</sup>.

Die Tatsache, daß Kohlenoxyd auch in den höchsten für uns erreichbaren Temperaturen noch nicht dissoziiert, gibt die Erklärung dafür, daß die Wirksamkeit von Kohlenstoff als Reduktionsmittel mit der Steigerung der Reaktionstemperatur ständig zunimmt. Wir sind deshalb imstande, unter der Anwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel in höchster Temperatur Metalle aus ihren Sauerstoffverbindungen zu reduzieren, die in niederen Temperaturen sich der reduzierenden Einwirkung des Kohlenstoffes gegenüber widerstandsfähig erweisen.

Kohlenoxyd ist schon in niedrigerer Temperatur als Kohlenstoff befähigt, sich mit einer verhältnismäßig großen Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd (Kohlensäure) zu vereinigen. Als Gas vermag es auch in niederer Temperatur mit festen Körpern in molekulare Berührung zu treten und ist deshalb imstande, sein Vereinigungsbestreben zu Sauerstoff, also seine reduzierende Kraft, geltend zu machen. Beispielsweise beginnt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Körper mit höchstem Verbindungsbestreben zu Sauerstoff, wie z. B. Ca, Al, Mg, vermögen allerdings sogar dem Kohlenoxyd Sauerstoff zu entziehen, etwa nach den Gleichungen:

 $<sup>2</sup> Al + 3 CO = Al_2O_3 + 3 C$  $3 Ca + 2 CO = 2 CaO + CaC_2$ .

bereits bei 200° eine Reaktion zwischen feinverteiltem Eisenoxyd und Kohlenoxyd, bei welcher ersterem ein Teil seines Sauerstoffgehaltes entzogen

Da indessen die bei einer höheren Oxydierung des Kohlenoxydes entstehende Kohlensäure schon bei einer zwischen 1000 und 1200° liegenden Temperatur zu dissoziieren beginnt, so muß hierdurch die Reduktionswirkung des Kohlenoxydes in höherer Temperatur geschwächt werden. Immerhin sind nach den Angaben von Nernst, Theoretische Chemie, bei 2000° C und gewöhnlichem Atmosphärendruck erst ca. 4 Proz., bei 3000° dagegen ca. 40 Proz. der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten. Die Dissoziation wird indessen erheblich zurückgedrängt, wenn in dem vorhandenen Gasgemisch auch nur eines der Dissoziationsprodukte, Kohlenoxyd oder Sauerstoff, in erheblichem Überschusse vorhanden ist. In unseren hüttenmännischen Öfen wird deshalb bei Sauerstoffüberschuß die Wirkung des Kohlenoxyds als Heizgas durch die Dissoziation nur in geringem Maße vermindert. Andererseits wirkt Kohlensäure in höherer Temperatur oxydierend auf viele Körper, die in weniger hohen Temperaturen durch Kohlenoxyd reduziert werden können. Um in höheren Temperaturen durch Kohlenoxyd eine kräftige Reduktionswirkung ausüben zu können, muß deshalb stets ein Überschuß von Kohlenoxyd zugegen sein, um durch diesen die Dissoziation der zu bildenden Kohlensäure herabzudrücken. Eine nähere Erklärung dieser Verhältnisse wird gegeben werden bei der Erörterung der Reaktionsbedingungen zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Eisenoxyden resp. metallischem Eisen.

Für Reduktionsreaktionen, die in Temperaturen unter  $1000\,^{\circ}$  C ausgeführt werden sollen, ist nach vorstehendem im allgemeinen Kohlenoxyd als Reduktionsmittel zu verwenden, während in höheren Temperaturen, vorausgesetzt, daß Schmelzlösungen vorhanden sind, Kohlenstoff als das geeignetere Reaktionsmittel erscheint. Solange die Substanzen fest sind, kann nur Kohlenoxyd, sobald sie flüssig sind, auch Kohlenstoff als Reduktionsmittel in Frage kommen.

Verhalten von Wasserdampf

Wasserstoff verhält sich als Reduktionsmittel sehr ähnlich wie Kohlenim Hochofen. oxyd. Sein Verbrennungsprodukt, der Wasserdampf, beginnt ebenfalls bei 1000 bis 1200° zu dissoziieren, aber dessen Bildungsenergie ist geringer als die der Kohlensäure aus Kohlenoxyd. In einer hochtemperierten Flamme, beispielsweise in derjenigen des Martin-Ofens, bleibt deshalb der Wasserstoff in höherem Prozentsatze unverbrannt als das Kohlenoxyd, wenn nicht ein erheblicher Luftüberschuß vorhanden ist. In vollkommen reduzierender Atmosphäre, beispielsweise im Schachte des Hochofens, bleibt der Wasserstoff bis zu einer Temperatur von etwa 600° herunter ohne Bindung mit Sauerstoff. Etwa in den Ofen eingeführter Wasserdampf tritt in Reaktion gegen den überschüssig vorhandenen Kohlenstoff und bildet nach der bekannten Wassergasreaktion Kohlenoxyd und Wasserstoff, während schon ein beträchtlicher Teil des Kohlenoxyds durch Reaktion mit dem Sauerstoff des Erzes in Kohlensäure umgewandelt sein kann.

Im Falle Reaktionen in Temperaturen verlaufen, in deren Nähe das Stabilitätsmaximum des Systems des entstehenden Körpers liegt (siehe Diagramm 1), wird der im Gange befindliche Prozeß ziemlich restlos bis zu Ende geführt. Liegt die Temperatur, in der der Prozeß verläuft, in der Nähe des Umkehrpunktes der Reaktion, so bildet sich ein Gleichgewicht heraus zwischen den auf beiden Seiten der betreffenden Gleichung befindlichen Körpern, bei dessen Erreichung die Reaktion zum Stillstand gelangt. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse der im Gleichgewicht verharrenden Körper sind abhängig von dem Dissoziationsgrade und von der Konzentration derselben, deren Einfluß sich nach dem Guldberg-Wageschen Massenwirkungsgesetze geltend macht. Infolge dieser Umstände muß der Verlauf aller dieser Reaktionen in hohem Maße beeinflußt werden durch die Anwesenheit Beeinflussung dritter Körper, welche die Fähigkeit haben, einen oder mehrere dieser verlaufes durch Körper zu lösen oder zu binden, da hierdurch die Konzentrationsverhältnisse Anwesenheit von Körpern, der betreffenden Reaktionsteilnehmer ausschlaggebend verändert werden die nicht un-Als Beispiel der Beeinflussung eines Oxydationsvorganges in diesem Sinne der Reaktion sei auf das Verhalten des Phosphors beim Frischen von Eisen hingewiesen. teilnehmen. Aus geschmolzenem Eisen wird auch unter dem Obwalten kräftig oxydierender Einwirkungen Phosphor nur dann abgeschieden, wenn eine Schlacke vorhanden ist, die die Fähigkeit besitzt, die entstehende Phosphorsäure unter Bildung von Phosphaten zu binden. Beim Puddelprozeß bewirken diese Bindung die in den Schlacken gelösten Eisenoxyde, beim Thomasprozeß der in der Schlacke im Überschuß gelöste Ätzkalk.

Die Reduktion von Kieselsäure durch Kohlenstoff gelingt in der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens. Die Reaktion wird indessen ungemein erleichtert, wenn Eisen zugegen ist, welches als Lösungsmittel für das entstehende Silicium dient. In diesem Falle genügt sogar die im Gestelle eines heißgehenden Hochofens erreichbare Temperatur, um Ferrosilicium mit einem Gehalt bis zu 13 oder 14 Proz. Silicium zu erzeugen. Sinkt dagegen die Temperatur im Hochofen unter einen gewissen Grad, so wird bei genau der gleichen Zusammensetzung der Beschickung evtl. nur ein Eisen erzeugt mit wenigen Zehntel Prozent Silicium.

## Kapitel 2. Verbrennung und Wärmeabgabe.

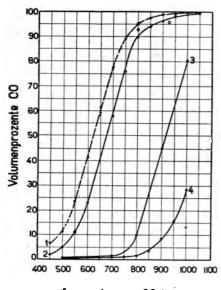
Unter Verbrennung im engeren Sinne versteht man im hüttenmännischen Sprachgebrauch diejenigen Reaktionen, die sich abspielen, wenn Brennstoffe durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydiert werden. Unsere Brennstoffe enthalten als brennbare Stoffe Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe. Man nennt die Verbrennung eine vollständige, wenn die Verbrennungsvorgänge sich derart vollziehen, daß die Endprodukte der Oxydation, Kohlensäure und Wasser, entstehen. Man nennt sie unvollkommen, wenn neben Kohlensäure und Wasser noch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoff (in der Form von Ruß oder Rauch), teerige Produkte u. dgl. in den Verbrennungserzeugnissen vorhanden sind.

#### Abschnitt 1.

#### Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure.

Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure sind innerhalb gewisser Temperaturgebiete nebeneinander dauernd beständig. Die einem ruhenden Gleich-

Diagramm 2. Gleichgewichte im System  $CO_2 + C = 2CO$ .



femperaturen in °Celsius

Kohlenoxyd gebildet werden.

gewicht bei wechselnden Temperaturen entsprechenden Mengenverhältnisse von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Berührung mit Kohlenstoff sind zu einer übersichtlichen Darstellung gelangt in einem Diagramm, welches von Boudouard<sup>1</sup> veröffentlicht worden ist.

Die von Boudouard angegebenen Kurven sind in einer etwas veränderten Form zur Darstellung gelangt als Kurve 1 und 2 in dem nebenstehenden Diagramm 2.

Die Kurve 1 entspricht der Lage des ruhenden Gleichgewichtes unter Obwalten eines Druckes von ca. 1/4 Atm. abs., während die Kurve 2 die Lage des Gleichgewichtes bei normalem Atmosphärendrucke gibt. Es ist leicht begreiflich, daß beim Anwachsen des obwaltenden Druckes das Gleichgewicht nach der Richtung steigender Prozente an Kohlensäure im Gasgemisch verschoben werden muß, weil die Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd bekanntlich eine Verdoppelung des Volumens zur Folge hat, da aus 1 Mol. Kohlensäure 2 Mol.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß innerhalb des Temperaturbereiches von etwa 500 bis 800° durch eine Erwärmung oder Abkühlung um geringe Beträge sich eine starke Verschiebung in der Zusammensetzung eines Gasgemisches aus Kohlenoxyd und Kohlensäure ergibt, wenn dasselbe sich in dauernder Berührung mit überschüssigem Kohlenstoff befindet.

Tritt in den unterhalb der Daten der Gleichgewichtskurve liegenden Temperaturen reines Kohlenoxyd mit Kohlenstoff (allerdings in Gegenwart feinverteilter Metalle, wie Eisen, Nickel, die hier als Katalysatoren wirken) in Berührung, so wird durch Spaltung des Kohlenoxydes nach der Gleichung  $2\,\mathrm{CO} = \mathrm{C} + \mathrm{CO_2}$ Kohlenstoff in fester Form abgeschieden und aus dem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ann. chim. phys. (7) 24, 5. 1901; ferner Abeggs Handb. d. anorgan. Chem., III. Bd., 2. Abt., S. 189.

Kohlenoxyd Kohlensäure gebildet, so lange, bis der Gehalt des Gases an Kohlensäure diejenige Höhe erreicht hat, die unter Berücksichtigung des jeweils obwaltenden Druckes den *Boudouard*schen Kurven entspricht.

Kommt in Temperaturen, die oberhalb dieser Gleichgewichtskurve liegen, Kohlensäure in dauernde Berührung mit festem Kohlenstoff, so wird durch Reduktion von Kohlensäure unter Vergasung von Kohlenstoff so viel Kohlenoxyd neu erzeugt, bis die Zusammensetzung des Gasgemisches den Boudouard schen Kurven nach den jeweiligen Temperatur- und Druckverhältnissen entspricht.

Der Zerfall von Kohlenoxyd zu Kohlenstoff und Kohlensäure ist eine exotherme Reaktion; die Neubildung von Kohlenoxyd aus Kohlenstoff und Kohlensäure eine ebenso stark endotherme Reaktion. Die für diese Reaktionen geltende Gleichung lautet:

$$2 \text{ CO} \rightleftarrows \text{C} + \text{CO}_2$$
. (Gleichung 4)

Die Reaktion wird durch das aus zwei Pfeilen gebildete Gleichheitszeichen als umkehrbare Reaktion gekennzeichnet. Nur in verhältnismäßig sehr seltenen Fällen, z. B. bei langen Generatorgasleitungen oder im oberen Teile des Schachtes von Hochöfen, liegen die Verhältnisse auf unseren Hüttenwerken so ungünstig, daß Kohlenoxyd in solchen Temperaturen und Konzentrationsverhältnissen mit Katalysatoren in Berührung kommt, daß sein Zerfall in Kohlenstoff und Kohlensäure bewirkt wird. In allen diesen Fällen macht sich die infolge des Zerfalles von Kohlenoxyd eintretende Bildung von feinstverteiltem Kohlenstoff (Ruß) in höchst unangenehmer Weise bemerkbar. Auf diese Verhältnisse wird bei sich bietender Gelegenheit noch näher eingegangen werden. In der weitaus überwiegenden Zahl aller Fälle ist dagegen für den Verlauf der Reaktionen derjenige Teil des Boudouardschen Diagrammes maßgebend, der die höheren Temperaturen betrifft. Dasselbe lehrt hier, daß etwa oberhalb der Temperatur von 800 bis 1000° Kohlensäure in Berührung mit überschüssigem Kohlenstoff nicht beständig ist, sondern um so vollständiger, je höher die Temperatur ist, in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt unter einem dem endothermen Charakter der Reaktion entsprechenden Wärmeverbrauch.

Diese Reduktion bereits gebildeter Kohlensäure zu Kohlenoxyd ist daher überall da dem Zwecke des Reaktionsvorganges zuwiderlaufend, wo die Erzeugung hoher Temperaturen beabsichtigt wird, z.B. in Tiegelöfen oder Kupolöfen. Hier geben deshalb diejenigen Brennmaterialien die günstigsten Resultate, die den sie umspülenden Gasen die kleinste Oberfläche bieten, also dichte, wenig poröse Koks. Die Reduktion von Kohlensäure erfolgt naturgemäß nur, wenn Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist. Bei den genannten Ofenarten wird diese nicht gewünschte Reaktion deshalb dann um so weniger auftreten, je intensiver die Windzuführung zum Verbrennungsraume stattfindet. Eingehendere Erläuterungen der hier obwaltenden Verhältnisse werden in dem Kapitel über Kupolofenbetrieb gegeben.

Die Boudouardschen Kurven geben indessen lediglich diejenigen Gleichgewichtslagen an, die sich herausbilden, wenn die miteinander reagierenden

Substanzen bei den Versuchstemperaturen während längerer Zeitdauer, mindestens während einiger Stunden, aufeinander einwirken. Die Boudouardschen Kurven können deshalb nicht als maßgebend angesehen werden für die Beurteilung der Reaktionsvorgänge, welche sich beispielsweise in hüttenmännischen Schachtöfen abspielen, bei denen die Berührungsdauer zwischen den im Ofen aufsteigenden Gasen und den im Ofenschachte herniedersinkenden Brennmaterialien (Koks) im allgemeinen nur Sekunden oder Teile von Sekunden beträgt. Die hier obwaltenden Reaktionen entsprechen im allgemeinen dem Schema, daß die in dem unteren Teil des Schachtes in der Nähe der Windeinströmungsöffnungen gebildete Kohlensäure während des Aufsteigens im Schachte mehr oder minder rasch in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung hängt indessen nicht nur ab von den obwaltenden Temperatur- und Druckverhältnissen, sondern auch von der mehr oder minder dichten Beschaffenheit des Brennmateriales.

Um über die hier obwaltenden Verhältnisse einen Anhalt zu gewinnen, ist auf meine Veranlassung im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Berlin eine Reihe von Versuchen durchgeführt worden, bei denen diejenige Gaszusammensetzung festgestellt wurde, die sich ergab, wenn reine Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen langsam über Koks geleitet wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Diagramm 2 in Gestalt der Kurven 3 und 4 aufgenommen worden, und zwar entspricht die Kurve 3 der Durchführung der Versuche bei Verwendung von oberschlesischem Koks, die Kurve 4 den Versuchsergebnissen bei Verwendung von westfälischem Koks.

Da bei den Versuchen reine Kohlensäure angewendet wurde, in hüttenmännischen Betrieben aber im allgemeinen Kohlensäure vorliegt, die durch Verbrennen des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft entstanden ist, die also mit entsprechenden Anteilen von Stickstoff verdünnt ist und deshalb unter einem geringeren Partialdrucke steht, so würde die Lage dieser Kurven eine Verschiebung nach links erfahren haben, wenn Kohlensäure mit dem Partialdrucke von etwa 1/4 Atm. angewendet worden wäre. Andererseits ist bei den Versuchen eine langsame Strömungsgeschwindigkeit innegehalten worden, während in den Betrieben der Praxis fast ausnahmslos eine hohe Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Die Wirkung der Vergrößerung einer Strömungsgeschwindigkeit mußte eine Verschiebung der Kurven im Diagrammbilde nach rechts sein. Da die beiden letzterwähnten Wirkungen also einander entgegengesetzte sind, darf gefolgert werden, daß die Kurven 3 und 4 wenigstens annähernd diejenigen Reaktionsergebnisse zur Darstellung bringen, die den Verhältnissen der Praxis entsprechen, wenn als Brennmaterial Koks verwendet wird.

Für alle Feuerungen gilt, daß, solange Sauerstoff sich im Überschuß befindet und solange nicht Temperaturen, die etwa über 1000° liegen, in Betracht kommen, der Kohlenstoff zuerst zu Kohlensäure verbrennt. Dieser Vorgang vollzieht sich beispielsweise bei allen Rostfeuerungen in den unteren Schichten des Brennmaterials, die direkt auf dem Rost aufliegen, solange

eben Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist. Infolge des exothermen Cha-Vollkommene rakters der Reaktion wird hier zunächst eine hohe Temperatur erzeugt, die und unvollkommene Verbrensich beim Aufsteigen der Heizgase innerhalb der Kohlenschichten rasch ver- nung von Kohle mindert, weil dann ein erheblicher Teil der anfangs gebildeten Kohlensäure Feuerungen. wieder zu Kohlenoxyd reduziert wird. Aus der Kohlenschicht treten deshalb in den Heizraum brennende Gase hinüber, die in ihrer Gemischzusammensetzung um so mehr dem Generatorgas ähneln, je dichter und höher die auf dem Rost liegende Kohlenschicht gehalten wird. In solchem Falle erfordern die Gase dann zu ihrer vollständigen Verbrennung eine zweite, oberhalb der Kohlenschicht stattfindende Luftzuführung. Nur wenn diese zweite Luftzuführung in so reichem Maße stattfindet, daß in den Abgasen noch ein gewisser Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, kann die Verbrennung vollkommen verlaufen (Rohbraunkohlen auf Planrost.)

Zur Erzielung einer vollkommenen Verbrennung gehört aber noch die Einhaltung einer zweiten Bedingung, das ist die Aufrechterhaltung der Verbrennungstemperatur. Läßt man die Flamme eines auf einem Planroste Flamme eines unterhaltenen Kohlenfeuers in die Röhrenbündel eines Wassenröhrendampf- Kohlenfeuers unter einem kessels hineinschlagen, so arbeitet erfahrungsgemäß der Dampfkessel mit Wasserröhreneiner gewaltigen Entwicklung von Rauch und Ruß, auch wenn in den Abgasen durch analytische Untersuchung das Vorhandensein erheblicher Mengen unverbrannten Sauerstoffes nachgewiesen werden kann.

Die abkühlende Wirkung des auf der Temperatur des im Kessel erzeugten Wasserdampfes befindlichen Bündels eiserner Rohre ist dann so groß, daß, wie das beobachtende Auge zu erkennen vermag, die Flamme bereits nach dem Vorbeistreichen an 2 oder 3 Rohrbündeln erlischt.

Leitet man Luft über Kohlenstückchen, die beispielsweise in einem Porzellanrohre liegen und durch von außen zugeführte Wärme auf höherer Temperatur erhalten werden, so beginnt eine Reaktion zwischen dem Sauerstoff der Luft und der Kohle erst bei einer Temperatur von etwa 400°, und zwar bildet sich hierbei, soweit der Sauerstoff in Reaktion tritt, Kohlensäure. Die Reaktion verläuft aber, wenn die Temperatur von 400° aufrecht erhalten wird, so langsam, daß selbst bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit der Luft noch erhebliche Mengen unverbrannten Sauerstoffes neben Kohlensäure das Rohr verlassen. Selbst wenn Luftsauerstoff und Kohle längere Zeit bei 400° miteinander in innige Berührung treten, tritt also nicht ein vollständiger Verbrauch des Sauerstoffes ein. Erst bei Temperaturen von etwa 500° und mäßiger Strömungsgeschwindigkeit wird sämtlicher Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure verbraucht. — Dieses einfache Experiment gibt die Erklärung für das oben geschilderte Rauchen der Feuerung eines Dampfkessels. Durch die intensiv abkühlende Wirkung der mit Wasser gefüllten Rohre des Wasserröhrenkessels wird die Temperatur der Flamme, noch ehe sie zu Ende brennen kann, unter die Grenze von 400° herabgedrückt, und hierdurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit der in der Flamme in inniger Mischung befindlichen Moleküle von Sauerstoff und feinverteiltem Kohlenstoff entsprechend dem Diagramm 1 so weit verlangsamt, daß die Flamme ausgelöscht wird.

Die Tatsache, daß bei einem Verbrennungsvorgang, der sich in verhältnismäßig niedriger Temperatur abspielt und bei dem Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, Kohlensäure gebildet wird, bedarf, nach den oben gegebenen Erläuterungen, einer besonderen Erklärung wohl nicht mehr. Dahingegen erscheint es notwendig, darauf hinzuweisen, daß auch beim Mangel von Sauerstoff gemäß den Ergebnissen des im Diagramm 2 gegebenen Schaubildes nach den Versuchen von Boudouard auch in niederer Temperatur Verbrennungsprodukte entstehen müssen, die überwiegend Kohlensäure enthalten. Erst wenn die Temperatur der Flamme höher ist, als der Boudouardschen Gleichgewichtskurve entspricht, also im allgemeinen oberhalb 800 bis 1000° liegt, ist die Möglichkeit gegeben, daß überschüssig vorhandene Kohlenstoffteilchen reduzierend auf die ursprünglich gebildete Kohlensäure einwirken und Kohlenoxyd bilden.

Erklärung der

Die eben erörterten Beziehungen lassen klar erkennen, weshalb eine hohen Tempera. Flamme, die aus staubfein gemahlener Kohle und Luft gebildet wird, bei tur einer Koh den sog. Kohlenstaubfeuerungen einen so überraschend günstigen Heizeffekt flamme gibt. Es wird hier die gesamte Kohle sofort in Kohlensäure übergeführt, ohne daß irgendwelche ungünstige endotherme Reaktion sich geltend machen

> Ebenso wird verständlich, weshalb beim Betriebe von Generatoren, bei denen bekanntlich lediglich Verbrennungsluft in eine verhältnismäßig große Brennstoffsäule hineingeführt wird, im Generatorgas niemals Temperaturen erhalten werden, die auch nur annähernd mit der einer Kohlenstaubflamme oder der eines Kokstiegelofens verglichen werden können. Beim Generatorbetriebe tritt am ausgesprochensten von allen hüttenmännischen Feuerungen die endotherme Reaktion  $CO_2 + C = 2 CO$  in Erscheinung<sup>1</sup>.

#### Abschnitt 2. Wasserstoff.

Wie bei der Erörterung des Schaubildes Diagramm 1 hervorgehoben wurde, vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeit dann außerordentlich gering ist. Bereits eine unbedeutende Erhöhung der Temperatur bewirkt indes eine sehr erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß Wasserstoff zu den leichtest entzündlichen Gasen gehört. Bei der Verbrennung von Wasserstoff bildet sich unter normalen Verhältnissen lediglich die eine Oxydationsstufe, Wasser, das naturgemäß als Wasserdampf in Erscheinung tritt. Da aber Wasserdampf bereits bei etwa 1000° zu dissoziieren beginnt und die Dissoziation bei wachsender Temperatur fortschreitet, so bleibt bei einer in höchster Temperatur erfolgenden Verbrennung von wasserstoffhaltigen Gasen, bei welcher ein Sauerstoffüberschuß nicht angewendet wird, Wasserstoff unverbrannt übrig (Hochofen). Findet die Flammenbildung hin-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Näheres hierüber s. Kap. 10, Abschn. 4 Generatorgas, und Kap. 22 Die Schmelzarbeiten im V. Teil Eisen- und Stahlgießerei.

gegen bei erheblichem Sauerstoffüberschuß statt, so wird die Dissoziation des gebildeten Wasserdampfes infolge dieser Anwesenheit überschüssigen Sauerstoffes erheblich vermindert, so daß es beispielsweise möglich ist, durch Verbrennen von Wasserstoff im Knallgasgebläse Temperaturen von über  $2000\,^{\circ}$  zu Anwendung von erreichen. Wasserstoff wird als Heizmittel in hüttenmännischen Prozessen reinem Wasserfür sich allein in größerem Maßstabe nicht verwendet, dagegen steht er in betrieb. den letzten Jahren in kleineren Quantitäten häufig in Anwendung zur Erzeugung von Knallgasflammen für kleinere Blechschweißereiarbeiten unter Verbrennung in für diesen Zweck besonders konstruierten Brennern. Wasserstoff eignet sich hierfür besser als beispielsweise Leuchtgas, obgleich sein Heizwert pro Kubikmeter geringer ist, weil infolge der außerordentlichen Größe der Molekularbewegung des Wasserstoffes seine Diffusionsgeschwindigkeit in andere Gase erheblich größer ist als beispielsweise die des Kohlenoxydes. Die Wasserstoff-Knallgasflamme wird daher relativ kurz und entfaltet eine sehr intensive Heizwirkung.

Aus ähnlichem Grunde wird bei Ausführung größerer Schweißarbeiten ein ziemlich umfänglicher Gebrauch von der Wassergasflamme gemacht. (Wassergas besteht theoretisch aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Kohlenoxyd.)

Das Verhalten des Wasserstoffes als Bestandteil von Heizgasen, beispielsweise beim Martin-Ofen-Betrieb, ist bereits im Kap. 1, Abschn. 2 erörtert worden.

#### Abschnitt 3.

#### Kohlenwasserstoff.

In hüttenmännischen Feuerungen wird von der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Heizmittel für sich allein im allgemeinen kein Gebrauch gemacht<sup>1</sup>. Die einzige Ausnahme in dieser Hinsicht besteht in der Verwendung von Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) im Acetylen-Sauerstoffbrenner für die Ausführung von Schweißarbeiten in den allerhöchsten, auf diese Weise leicht erreichbaren Temperaturen. Die Temperatur der Acetylenflamme ist wesentlich höher als die der Wasserstoff-Knallgasflamme.

In hüttenmännischen Heizgasen finden sich dagegen meistens leichte wie schwere Kohlenwasserstoffe in wechselndem Prozentsatze, und sie sind es, die den Flammen ein charakteristisches Gepräge geben. Schwere Kohlenwasserstoffe zerfallen schon bei Temperaturen von etwa 600 bis 700°, die leichteren bei etwa 800 bis 900° unter Abscheidung von feinverteiltem Kohlenstoff. Diese Kohlenstoffteilchen sind es, die einer Flamme die Leuchtkraft geben.

Werden Heizgase vor ihrer Entzündung mit erheblichen Quantitäten Luft Leuchtende und nichtleuchtende gemischt und zur Verbrennung gebracht, so verbrennen die Kohlenwasser-Flamme. stoffe ohne vorherigen Zerfall, und die Flamme ist deshalb nichtleuchtend. Eine nichtleuchtende Flamme entsteht auch, wenn die Gas- und Luftströme in feinster Verteilung an der Entzündungsstelle zusammengeführt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe auch Kap. 10, Abschn. 1.

Leuchtgases im

Sowie dagegen die Gasströme eine gewisse Dicke haben, entsteht beim Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen immer eine leuchtende Flamme, auch wenn in der durchschnittlichen Abgaszusammensetzung ein Sauerstoffüberschuß vorhanden ist. Der entsprechende Vorgang kann an jeder aus einem Flamme des sog. Schwalbenschwanzbrenner sich entwickelnden Leuchtgasflamme be-Schwalben obachtet werden. In der Nähe der Mündung entsteht eine kleine, nichtschwanz- leuchtende Flammenpartie, die sich so weit ausdehnt, bis durch die Wärmeerzeugung der brennenden äußeren Gasschichten die in der Mitte des Gasstromes befindlichen Kohlenwasserstoffe auf Temperaturen von über 600 bis 900° erwärmt werden, und deshalb zerfallen, ehe die Kohlenwasserstoffteilchen die Möglichkeit gehabt haben, mit Sauerstoff in Reaktion zu treten. Die ausgeschieden in der Flamme schwebenden feinen Kohlenstoffteilchen geben dabei durch die Farbe der von ihnen ausgehenden Lichtstrahlen, einen vorzüglichen Anhalt zur Beurteilung der Flammentemperatur. Man spricht deshalb auch bei Gasflammen von Rotglut, Gelbglut, Weißglut usw.

Dieser Zerfall der Kohlenwasserstoffe ist beispielsweise auch die Veranlassung des Leuchtens der Generatorgasflamme in einem Martin-Ofen. Da bei diesen Öfen sowohl der in den Herd eintretende Luft- als auch der Gasstrom auf Temperaturen von etwa 1000 bis 1200° vorgewärmt wird, so muß hier ein Zerfall der Kohlenwasserstoffe bereits in den Heizkammern beginnen und die Flamme tritt deshalb als leuchtende Flamme in den Herd des Martin-Ofens ein.

Retortenkohle.

vorwärmungbei

Dieser Zerfall der Kohlenwasserstoffe hat aber auch zur Folge, daß ein Flamme des nicht unwesentlicher Teil des hochwertigen Heizmittels Kohlenstoff aus den  $_{\rm im\,Martin\,Ofen.}$  in den Ofen eintretenden Generatorgasen in der Vorwärmkammer in der Form der sog. Retortenkohle abgesetzt wird und für die Verbrennung im Herde des Martin-Ofens verlorengeht. Diese Retortenkohle wird bei der Siemensschen Regenerativfeuerung infolge des Wechsels der Flammenrichtung regel-Bildung von mäßig durch den Sauerstoffüberschuß der zum Schornstein strömenden Abgase wieder verbrannt, so daß in den Regenerativkammern selbst ein Ansatz von Retortenkohle nicht beobachtet wird.

Dieser Zerfall der Kohlenwasserstoffe ist aber eine der Ursachen, die es unmöglich machen, Öfen mit Vorwärmeinrichtungen für Gas auszustatten, Gas- bei denen ein Wechsel der Flammenrichtung nicht stattfindet (sog. Rekupe-Rekuperativ- rativfeuerungen). Hier findet dann fortwährend ein Absetzen von Retortenfeuerungen. kohle statt, die aus dem Zerfall der Kohlenwasserstoffe herrührt, in dessen Folge in kurzer Zeit die Querschnitte der Gaskanäle vollständig zuwachsen.

Der erwähnte Zerfall der Kohlenwasserstoffe ist auch die Ursache, weshalb bei allzu rascher Abkühlung leuchtender Flammen (siehe das Beispiel einer Dampfkesselfeuerung auf S. 15) eine intensive Rußbildung unvermeidlich eintritt.

Die absolute Wärmewirkung von leuchtenden und nichtleuchtenden Wärmewirkung Flammen ist — vorausgesetzt, daß die Verbrennung in beiden Fällen eine vollleuchtenderund ständige ist — gleichgroß. Die heizende Wirkung der Flamme ist aber eine der Flammen, verschiedene. Eine nichtleuchtende Flamme kann die in ihr erzeugte Wärme

nur durch Leitung an minder warme Körper abgeben. Die in einer leuchtenden Flamme erzeugte Wärme wird hingegen zu einem sehr großen Teil durch Strahlung an die zu erwärmenden Körper übertragen. Beide Beheizungsarten geben, je nach der Konstruktion der apparativen Einrichtungen, in welchen die Wärmeübertragung erfolgen soll, durchaus verschiedene Effekte. Wird beispielsweise im Herde eines Martin-Ofens durch Verwendung von Wassergas als Heizmittel, welche Verwendung tatsächlich eingehend erprobt wurde, eine nichtleuchtende Flamme erzeugt, so ist die Wärmeübertragung an die im Herde des Martin-Ofens aufgespeicherten Materialien eine sehr viel geringere, als wenn der Ofen mit leuchtender Flamme betrieben wird. Aus diesem Grunde sind für den Martin-Ofen-Betrieb erfahrungsgemäß diejenigen Kohlenarten als Beschickungsmaterial für die Generatoren am geeignetsten, deren Gas den größten Gehalt an Kohlenwasserstoffen aufweist.

Aus demselben Grund gibt für Drehrohröfen, in denen beispielsweise bei der Zementindustrie die höchsten Temperaturen erzeugt werden sollen, die Kohlenstaubfeuerung oder eine durch Teerzerstäuber erzielte stark leuchtende Flamme günstigere Resultate als irgendeine Gasfeuerung.

#### Kapitel 3.

### Wärmebewegung bei Durchführung von Oxydationsund Reduktionsreaktionen.

#### Abschnitt 1.

#### Wärmeleistungen verbrennender Substanzen.

Oxydationsreaktionen verlaufen im allgemeinen exotherm. Man mißt die bei einem solchen Vorgange freiwerdende Wärmemenge nach Wärmeeinheiten, Calorien (Cal), wobei man unter Calorie diejenige Wärmemenge versteht, durch welche die Temperatur einer Gewichtseinheit (1 kg) destillierten Wassers von 15 auf 16°C erhöht wird.

In der Physik wird vielfältig als Wärmeeinheit (cal) diejenige Wärmemenge bezeichnet, die erforderlich ist, um 1 g Wasser von 15 auf 16 °C zu erwärmen. Die Wärmemenge 1 cal ist deshalb gleich  $^1/_{1000}$  Cal. Bei hüttenmännischen Rechnungen pflegt man ausschließlich die sog. große Calorie (Cal) anzuwenden. Diese Bezeichnung soll auch in den folgenden Erörterungen durchweg gebraucht werden.

Verläuft eine exotherme Reaktion in umgekehrtem Sinne, so ist sie endotherm, und zwar wird hierbei nach dem Prinzip von der Erhaltung der Energie genau dieselbe Wärmemenge verbraucht, die beim entgegengesetzten Verlauf der Reaktion in Freiheit gesetzt wurde.

Die Wärmemenge, die ein zu oxydierender Körper bei der Verbrennung liefert, kann experimentell, beispielsweise durch Ausführung der Reaktion in einem Calorimeter, ermittelt werden. Die über die hierbei erhaltenen Werte in der Literatur vorhandenen Angaben weichen indes infolge der Schwierig-

keit der Ausführung solcher Versuche bei verschiedenen Experimentatoren ziemlich erheblich voneinander ab. Nachstehend ist deshalb in einer größeren Tabelle (1) eine Zusammenstellung derjenigen Werte gegeben, die als die zur Zeit wohl wahrscheinlich richtigsten anzusehen sind, und es ist bei jeder

Tabelle 1. Wärmewerte von Oxydationsreaktionen.

Entwickelte Wärmemengen, gemessen in Kilogrammcalorien: a) beim Verbrennen je eines Kilogramms der in Spalte I genannten Körper mit der erforderlichen Menge Sauerstoff zu den in Spalte II aufgeführten Verbindungen; b) beim Verbrennen je eines Kilogramms Sauerstoff mit den in Spalte I genannten Körpern zu den in Spalte II aufgeführten Verbindungen.

·	п	Wärme- entwicklung in Calorien pro Gramm Molekül	a pro 1 kg d. Substanz	b pro 1 kg Sauerstoff	Name des Forschers
Mg	MgO	143,3	5 970,8	8956	Berthelot
Ca	CaO	130,9	3 272,5	8181	Thomsen
Al	$\mathrm{Al_2O_3}$	380,2	7 014,7	7920	Berthelot
K	$K_2O$	97,1	1 240	6069	Beketoff
Si	SiO,	184,5	6 496	5766	Berthelot
Na	Na <sub>2</sub> O	91	1 978	5687	de Forcrand
$\mathbf{M}\mathbf{n}$	MnO	(90,8)	1 658	5675	Le Chatelier
$\mathbf{Z}\mathbf{n}$	ZnO	85	1 307	5312	Despretz
$\mathbf{M}\mathbf{n}$	$\mathrm{Mn_3O_4}$	328,1	1 990	5125	Le Chatelier
${ m Fe}$	FeO	(75,68)	1 350	4725	Favre und Silbermann
$\mathbf{P}$	$P_2O_5$	369,9	6 014	4624	Thomsen
$\overline{\mathrm{Fe}}$	$Fe_3O_4$	(277,2)	1 650	4331	Ledebur (nach Dulong)
CO	$CO_2$	67,96	2427	4248,1	Thomsen
$\operatorname{Sn}$	SnO	67,6	568	4225	Andrews
${f Fe}$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	(201,6)	1 800	4200	Le Chatelier
$\mathbf{w}$	WO,	131,4	714	4106	Délepine u. Hallopeau
$\mathbf{W}$	$WO_3$	196,3	1 067	4089	Délepine u. Hallopeau
$\mathbf{M}\mathbf{n}$	MnO <sub>2</sub>	126,0	$2\ 294$	3937	Le Chatelier
$C_2H_2$	$2 \text{ CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$	310,0	11 923	3875	Thomsen
Na	$Na_2O_2$	119,8	2 604	3744	de Forcrand
$\mathbf{H}$	$H_2O$	(58,1)	29 050 1	$3630^{1}$	Berthelot
$\mathrm{C_2H_4}$	$2 \mathrm{CO}_2$ — $2 \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	333,3	11 904	3472	Thomsen
$CH_4$	$CO_2$ —2 $H_2O$	211,9	13 243	3311	Thomsen
${ m Pb}^{-}$	PbO	50,3	243	3144	Thomsen
$^{\prime}$ C	$CO_2$	96,96	8 080	3030	Thomsen
$\mathbf{A}\mathbf{s}$	$As_2O_5$	219,4	1 463	2742	Thomsen
$\mathbf{C}\mathbf{u}$	Cu <sub>2</sub> O	40,8	321	2550	Thomsen
$\mathbf{C}\mathbf{u}$	CuO	37,2	585	2325	Thomsen
$\mathbf{s}$	SO <sub>2</sub>	71,1	2 222	2222	Thomsen
$\mathbf{C}$	CO	29,00	2 416	1812,1	Thomsen
$_{ m Hg}$	$Hg_2O$	22,2	55,5	1387	Nernst, Varet
$_{ m Hg}$	HgO	20,7	103,5	1249	Nernst
Bi	$\mathrm{Bi_2O_3}$	19,9	47,74	415	Woods
$\mathbf{A}\mathbf{g}$	$Ag_2O$	5,9	27,3	369	Thomsen

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Unterer Heizwert; ( ) Werte sind nicht für die Berechnung der Zahlen in den Spalten a und b benützt worden.

Angabe zur Ermöglichung einer Nachprüfung der Name des Forschers genannt worden, aus dessen Arbeiten die betreffende Zahl entnommen worden ist.

Die Tabelle enthält Wärmeangaben in drei senkrechten Spalten, deren erste die Wärmeentwicklung in Calorien enthält pro Gramm Molekül, die zweite diejenigen Wärmemengen, die beim Verbrennen je eines Kilogramms der in Spalte I genannten Körper mit der zur Bildung der in Spalte II aufgeführten Verbindung erforderlichen Menge Sauerstoff entstehen. Die letzte Spalte enthält diejenigen Wärmemengen, die bei der Verbrennungsreaktion entwickelt werden, wenn je 1 kg Sauerstoff mit den in Spalte I genannten Körpern zu den in Spalte II aufgeführten Verbindungen verbrennt.

Die Reihenfolge der Körper in der senkrechten Anordnung derselben in den einzelnen Spalten ist gebildet worden nach den Zahlenwerten der letzten Spalte.

Eine Betrachtung der Tabelle ergibt, daß durch diese Ordnung eine bestimmte interessante Reihenfolge der Körper geschaffen wird, nach dem Wärmewert, den sie bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff ergeben. Diese Anordnung ist bisher in der Literatur nicht üblich. Man vergleicht vielmehr gern diejenigen Wärmemengen miteinander, die 1 kg der zu verbrennenden Substanz bei ihrer Reaktion mit Sauerstoff ergibt. Man gelangt jedoch hierdurch zu einer ganz irrigen Einschätzung der jeweiligen Wärmeleistung der betreffenden Reaktionen, da 1 kg der verschiedenen Körper mit durchaus verschiedenen Sauerstoffmengen in Reaktion tritt. Auch eine Ordnung der Körper nach denjenigen Wärmemengen, die pro Gramm Molekül entwickelt werden, gibt eine durchaus unübersichtliche Reihenfolge, da hier sowohl die Mengen der zu verbrennenden Substanz als die Mengen des in Reaktion tretenden Sauerstoffes variieren. Lediglich die Wertung der Reaktionen nach ihrer Wärmeleistung pro Einheit Sauerstoff ergibt vergleichsfähige Wärmemengen. Es ist hierbei natürlich gleichgültig, ob man als Rechnungseinheit das Kilogramm Sauerstoff oder die Größe seines molekularen Gewichtes wählen würde. Da bei hüttenmännischen Rechnungen die allgemeine Gepflogenheit besteht, vom Kilogramm Substanz auszugehen, ist für die Aufstellung der Tabelle diese Größe gewählt worden.

Als eines der interessantesten Resultate dieser Anordnung fällt zunächst in die Augen, daß sich durch dieselbe eine bisher ungewohnte Wertung der Heizwirkung der verschiedenen Stoffe ergibt, da beispielsweise der Wasserstoff mit seiner großen Wärmeleistung von 29 000 Cal pro Kilogramm Wasserstoff, die ihn bei einer Wertung nach der Wärmeleistung pro Kilogramm verbrennender Substanz weitaus an der Spitze aller verbrennbaren Körper stellen würde, in die untere Hälfte der Tabelle hinabrückt.

In die Tabelle ist der Wasserstoff nur mit einem einzigen Heizwerte auf- Begriff des genommen, während in der Literatur sonst dieses Element mit einem oberen beren und unteren Heizund einem unteren Heizwerte aufgeführt wird. Man versteht unter oberem wertes. Heizwert dieses Stoffes diejenige Wärmemenge, die sich ergibt, wenn bei dem calorimetrischen Versuche der gebildete Wasserdampf zu flüssigem Wasser kondensiert wird. Man bezeichnet mit unterem Heizwerte diejenige

Wärmemenge, die sich rechnerisch ergibt, wenn man die Verdampfungs- bzw. die Kondensationswärme des Wassers von dem oberen Heizwerte in Abzug bringt. Da bei allen hüttenmännischen Operationen die Temperatur der Abgase sich wesentlich über der Kondensationstemperatur des Wasserdampfes befindet, ist hier, und wird in folgendem auch bei all denjenigen Reaktionen, bei welchen Wasser neben anderen Verbrennungspunkten entsteht, nur mit dem unteren Heizwert gerechnet.

Aus der Tabelle 1 geht noch mit besonderer Deutlichkeit hervor, daß ein etwaiger Wärmeüberschuß niemals das ausschlaggebende Moment für das Eintreten einer Reaktion bildet. Dieses Umstandes ist zwar bereits bei der Erörterung der umkehrbaren Reaktionen gedacht worden; es erscheint aber dessenungeachtet wichtig, hier noch einmal darauf hinzuweisen, daß der Kohlenstoff bei seiner Oxydation zu Kohlenoxyd pro Kilogramm Sauerstoff fast eine der geringsten Wärmemengen unter all den Körpern entwickelt, die in Tabelle 1 aufgenommen worden sind. Trotzdem sind wir imstande, durch die reduzierende Kraft des Kohlenstoffes fast sämtliche in Tabelle 1 aufgeführten Sauerstoffverbindungen zu zerstören. Es ist zur Ermöglichung dieser Reaktionen natürlich erforderlich, daß die notwendigen Reaktionsbedingungen eingehalten und den reagierenden Substanzen in der Zeiteinheit die für die Fortführung der endothermen Reaktionen fehlenden Wärmemengen aus anderen Quellen zugeführt werden.

In der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle dient zwar in der Industrie Kohlenstoff als Reduktionsmittel, seit etwa 20 Jahren sind indessen in der Theoretische Metallurgie eine Reihe von Vorgängen bekannt geworden, die den Namen Grundlagen der aluminothermischen Reaktionen erhalten haben. Als Typus dieser Proschen Prozesse. zesse sei die Gleichung

$$Al_2 + Fe_2O_3 = Fe_2 + Al_2O_3$$

angeführt. Diese Reaktion verläuft bekanntlich derart, daß ein in obigen molekularen Verhältnissen hergestelltes Gemisch von Eisenoxyd mit verhältnismäßig feingekörntem Aluminium an irgendeiner Stelle bis auf Entzündungstemperatur erhitzt wird und dann selbsttätig unter intensiver Wärmeentwicklung weiterbrennt. Die hierbei sich ergebenden Temperaturen sind so hoch, daß als Endprodukt fast reines metallisches Eisen und flüssige Tonerde entstehen. Ein Blick auf die Angaben der Tabelle 1 lehrt ohne weiteres, daß hierbei pro Kilogramm O, welches seine Bindung wechselt, 3720 Cal frei werden müssen. Diese Wärmemenge reicht vollkommen aus, um die auf gewöhnlicher Temperatur befindlichen reagierenden Substanzen bis auf die Temperatur der Endprodukte, die auf ca. 3000° geschätzt wird, zu erwärmen, um gleichzeitig die erforderlichen Schmelzwärmemengen zu liefern sowie die unvermeidlichen Wärmeverluste an die Umgebung zu decken. Verwendet man Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> statt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so wird deutlich bemerkbar, daß der Wärmeüberschuß merklich geringer ist. Bringt man auf die erwähnte Weise Al und MnO zur Reaktion, so reicht der vorhandene Wärmeüberschuß gerade aus, um den Wärmebedarf zu decken, und die Reduktion von SiO<sub>2</sub>

läßt sich durch die Oxydation von Al unter normalen Verhältnissen nicht mehr erreichen. Versucht man, an Stelle von Aluminium Silicium als reduzierende Substanz zu verwenden, so ist der zur Verfügung stehende Wärmeüberschuß auch nach Einleitung der Reaktion nicht mehr groß genug, um selbst  ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$  auf diese Weise in metallisches Eisen umzuwandeln. Lediglich Legierungen von Ca und Si vermögen in ähnlichem Sinne zu wirken, wahrscheinlich, weil hierbei sehr viel leichtflüssigere Schlacken als bei den vorher erwähnten Reaktionen gebildet werden. Diese kurze Erörterung möge zur Erläuterung der leichten und vielfältigen Anwendbarkeit der Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 1 dienen.

Mit der notwendigen Übersichtlichkeit können indessen aus den vielen Zahlen der Tabelle die wichtigsten Beziehungen zwischen den Oxydationsreaktionen der Körper Mn, Fe, C, H nicht ersehen werden. Es sind deshalb in der hier folgenden Tabelle 2 diese Werte nochmals zusammengestellt und durch einige rechnerische Ableitungen vervollständigt.

Tabelle 2. Wärmemengen, die 1 kg Sauerstoff entwickelt, wenn es nach den in der Spalte I angegebenen Gleichungen mit den erforderlichen Mengen der übrigen Körper in Reaktion tritt.

I	II Mn-Verbind.	III Fe-Verbind.	IV C-Verbind.	V H-Verbind.
1. $Mn + O = MnO$ 2. $3 Mn + 4 O = Mn_3O_4$ 3. Fe $+ O = FeO$	5675 5125	4725		
4. $3 \text{ Fe}$ $+ 4 \text{ O} = \text{Fe}_3 \text{O}_4$ 5. $\text{CO}$ $+ \text{O} = \text{CO}_2$ 6. $2 \text{ Fe}$ $+ 3 \text{ O} = \text{Fe}_2 \text{O}_3$		4331 4200	4248	•
7. Mn $+ 2 O = MnO_2$ 8. $2 H + O = H_2O$ 9. $3 MnO + O = Mn_2O_4$	<b>3937</b> 3475			3630
10. $3 \text{ FeO} + O = \text{Fe}_3 \text{O}_4$ 11. $2 \text{ Fe}_3 \text{O}_4 + O = 3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3$		31 <b>4</b> 9 3152	3030	
12. C $+ 2 O = CO_2$ 13. C $+ O = CO$ 14. $Mn_3O_4 + 2 O = 3 MnO_2$	1561		1812	

Die fettgedruckten Zahlen der Tabelle sind durch Experiment bestimmt, die übrigen aus diesen Daten durch Rechnung ermittelt. Solange die Zahl der Gleichung 13 noch nicht experimentell geprüft ist, bleibt daher noch eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Ergebnisse und der aus den Zahlen zu ziehenden Folgerungen bestehen; immerhin können die nachstehenden Ableitungen als wahrscheinlich zutreffend angesehen werden.

Mn und Fe bilden mit Sauerstoff eine Reihe verschiedener Oxydationsstufen. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Wärmemengen, die 1 kg Sauerstoff bei der Bildung dieser Verbindungen entwickelt, recht erhebliche Unterschiede zeigen. Bei beiden Metallen geben die größten Wärmemengen die-

jenigen Verbindungen, die den niedrigsten Oxydationsstufen entsprechen, und mit steigendem Sauerstoffgehalt der Verbindungen vermindert sich die Wärmeleistung des Sauerstoffs.

Eine Erklärung für diese Erscheinung kann man finden, wenn man die Reihe der überhaupt bei den Metallen Mangan und Eisen bekannten Sauerstoffverbindungen zusammenfassend in Betracht zieht. Eine solche Zusammenstellung ist in Tabelle 3 gegeben, deren Spalte I die hier in Betracht kommenden Verbindungen des Mangans, Spalte IV diejenigen des Eisens enthält.

I	II	III	IV	v	VI ·
MnO	Mn <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	5675	FeO	$\mathrm{Fe_6O_6}$	4725
$\mathrm{Mn_3O_4}$	$Mn_6O_8$	5125	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\mathrm{Fe_6O_8}$	4331
$\mathrm{Mr_3O_3}$	Mn <sub>6</sub> O <sub>9</sub>		$\mathbf{Fe_2O_3}$	$\mathrm{Fe_6O_9}$	<b>420</b> 0
$\mathrm{MnO_2}$	$\mathrm{Mn_6O_{12}}$	3937			
$MnO_3$	$\mathrm{Mn_6O_{18}}$	?	${ m FeO_3}$	$\mathrm{Fe_6O_{18}}$	
$Mn_2O_7$	$Mn_6O_{21}$				

Tabelle 3. Spezialisierung der Werte der Tabelle 2 für die Verbindungen der Metalle Mangan und Eisen.

Um die Übersicht zu erleichtern, sind in den Spalten II und V die Formeln für dieselben Verbindungen gegeben, indem diese sämtlich auf die gleiche Grundzahl von 6 Atomen Mangan resp. Eisen bezogen sind. Es ergibt sich, daß je 6 Atome Mangan imstande sind, in diesen Verbindungen ansteigend 6, 8, 9, 12, 18 und 21 Atome Sauerstoff chemisch zu binden, während bei Eisen nur Verbindungen bekannt sind, in denen an je 6 Atome Eisen entweder 6 oder 8, 9 oder 18 Moleküle Sauerstoff gebunden sind. Wir kennen also beim Mangan 6, beim Eisen 4 verschiedene Oxydationsstufen.

In den Spalten III und VI der Tabelle sind nun des leichteren Vergleiches wegen aus Tabelle 2 die Wärmemengen in Calorien eingetragen, welche bei der Bildung der betreffenden Verbindungen aus den reinen Metallen pro Kilogramm Sauerstoff sich ergeben.

Die Bildungswärme der Verbindung  $\mathrm{Mn_2O_3}$ , die an sich zwar wenig bekannt ist, aber sogar in der Natur im Mineral Braunit vorkommt, ist leider noch nicht ermittelt. Es ist deshalb nur möglich, wie dies in Tabelle 4 geschehen ist, die Bildungswärme der nächst höheren Oxydationsstufe pro Kilogramm Sauerstoff für die Elemente oder Verbindungen, die in den Spalten I und IV aufgeführt und unter Angliederung von Sauerstoff in diejenigen Verbindungsformen übergeführt werden, die in den Spalten II und V angegeben sind, zu errechnen. Die Spalten III und VI enthalten, wie bei Tabelle 3, die zugehörigen Wärmemengen.

Aus Tabelle 4 ergibt sich nun besonders deutlich die Verminderung der Wärmeleistung des Kilogramms Sauerstoffes bei der Bildung der höheren Oxydationsstufen. Es kann mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, daß die Bildung der Verbindungen MnO<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus den nächst

niederen Oxydationsstufen sich nicht mehr auf dem Wege einer exothermen, sondern in der Form einer endothermen Reaktion vollziehen wird, und man gewinnt dadurch eine Vorstellung von den Ursachen der Unbeständigkeit dieser Verbindungen, die stets geneigt sind, Sauerstoff abzuspalten. Diese Unbeständigkeit ist so groß, daß diese Verbindungen nur in der Form von Salzen dargestellt werden können, in denen sie als Säureradikale vorhanden sind. Als solche sind sie auch allein in alkalischen Schmelzlösungen bildungsfähig.

Die in Tabelle 4 auffällig hervortretende Tatsache, daß die Wärmetönung bei der Oxydation von FeO zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fast die gleiche ist wie bei der von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

I	II	III	IV	v	VI
Mn	zu MnO	5675	Fe	zu FeO	4725
MnO	$zu Mn_3O_4$	3475	FeO	zu Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3149
	• •		$\mathrm{Fe_3O_4}$	zu Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3152
$\mathrm{Mn_3O_4}$	$zu MnO_2$	1561			

Tabelle 4. Wärmewerte der Bildung höherer Oxyde der Metalle Mangan und Eisen aus niederen Oxyden

zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, läßt sich dadurch erklären, daß die Verbindung Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nur als eine Zwischenstufe der Umwandlung von FeO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angesehen wird. Es ist freilich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht nur als eine Mischung von FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sondern aus später zu erörternden Gründen (Kapitel Eisenoxyduloxyd) als eine Verbindung anzusehen, bei der FeO die Stelle der Basis, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diejenige der Säure einnimmt. Die bei der Bildung dieser Verbindung auftretende Wärmetönung ist aber anscheinend sehr gering, und aus diesem Umstande erklärt sich der geringe Unterschied dieser Wärmetönungen.

Würde man annehmen, was allerdings noch ziemlich willkürlich erscheint, daß bei der Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechend der erwähnten Wärmetönung bei den gleichklassigen Eisenverbindungen pro Kilogramm Sauerstoff ebenfalls 3475 Cal frei werden würden, so würde sich aus der bekannten Zahl der Gesamtbildungswärme von MnO<sub>2</sub> ergeben, daß bei der Oxydation von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu MnO<sub>2</sub> pro Kilogramm Sauerstoff nur 922 Cal frei werden können. Diese Zahl charakterisiert die Sonderstellung, welche die Verbindung MnO<sub>2</sub> in der Reihenfolge der hier behandelten Oxyde, soweit diese frei vorkommen, einnimmt — trotz der Unsicherheit bezüglich ihrer absoluten Größe —, auch jetzt schon in ganz interessanter Weise; denn sie gewährt einen deutlichen Hinweis darauf, weshalb MnO<sub>2</sub> unter allen diesen Oxyden die stärkste oxydierende Kraft, also das weitaus am schärfsten hervortretende Vermögen, unter günstigen Umständen Sauerstoff abzuspalten, besitzt.

Aus allen diesen Zahlen geht unwiderleglich hervor, daß die Intensität der Bindung zwischen Sauerstoff und Mangan resp. Eisen wesentlich größer ist bei den niederen als bei den höheren Oxydationsstufen. Dementsprechend muß auch der erforderliche Energieaufwand größer sein, um gleiche Quantitäten Sauerstoff zum Zwecke der Reduktion der Oxyde von den niederen Oxydationsstufen abzuspalten als von den höheren. Das entspricht auch dem gesamten chemischen Verhalten dieser Oxyde in den hüttenmännischen Prozessen, von dem später noch oft die Rede sein wird.

Anscheinend genau entgegengesetzt liegen nun die Verhältnisse bei den Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Nach den Zahlenangaben der Tabelle 2 entwickelt 1 kg Sauerstoff erheblich mehr Wärme, wenn es mit CO zu  $\rm CO_2$  verbrennt, als wenn die Reaktion von C ausgehend zu  $\rm CO_2$  führt, und bei dieser Reaktion ist die Wärmemenge wieder wesentlich größer als bei der Bildung von CO aus C . Die Differenz zwischen den Daten der Tabelle 2, Spalte IV, beträgt je 1218 Cal.

Eine Erklärung für diese Regelmäßigkeit ist leicht zu finden, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der durch die Gleichung 12 der Tabelle 2 gekennzeichnete Prozeß mit genau demselben Schlußerfolge in 2 Stufen vollzogen werden kann, wenn man nämlich zunächst  $^1/_2$ kg Sauerstoff in Reaktion treten läßt nach dem Vorgang der Gleichung 13 und dann annimmt, daß das auf diesem Wege gebildete CO mit der zweiten Hälfte O zu  $\rm CO_2$  verbrennt. Der Vorgang der Gleichung 12 würde demgemäß zur Hälfte aus dem Vorgang der Gleichung 13, zur anderen Hälfte aus dem Vorgang der Gleichung 5 bestehen, und deshalb muß die Wärmeleistung der Gleichung 12 in der Mitte derjenigen der Gleichungen 13 und 5 liegen. Die Wärmeleistung eines Kilogrammes Sauerstoff ist also um 2436 Cal größer, wenn dasselbe nach Gleichung 5 in Bindung mit C tritt, als wenn die Bindung sich nach Gleichung 13 vollzieht. Beim Vorgang nach Gleichung 5 wird  $\rm CO_2$  gebildet, bei demjenigen nach Gleichung 13 CO .

Es ist nicht möglich, einen Grund zu erkennen, der bewirken sollte, daß die Bindung zwischen C und O sich mit größerer Energie vollziehen sollte, wenn die höhere Oxydationsstufe von C gebildet wird, sondern es ist nach dem gesamten sonstigen chemischen Verhalten des 4wertigen Kohlenstoffes anzunehmen, daß die 4 Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms als gleichwertig angesehen werden müssen. Unter dieser Voraussetzung besteht der einzige Unterschied zwischen den Vorgängen der Gleichungen 5 und 13 darin, daß bei der CO-Bildung C aus dem festen Aggregatzustande in den gasförmigen Aggregatzustand übergeführt werden muß, während bei der CO<sub>2</sub>-Bildung nach der Gleichung 5 bereits gasförmiger C in Reaktion mit O tritt. Der Unterschied in der Wärmeleistung beider Prozesse würde demgemäß zurückzuführen sein auf den Wärmeaufwand, der stattfinden muß, um den Aggregatzustand des Kohlenstoffatoms zu verändern. Da nach den Atomgewichtsverhältnissen bei der Bildung von CO 1 kg O mit <sup>3</sup>/<sub>4</sub> kg C in Reaktion tritt, muß der Unterschied in der Wärmeleistung der beiden Prozesse 5 und 13 im Betrage von 2436 Cal angesehen werden als Vergasungswärme von 3/4 kg C. Für 1 kg C würde dies den Betrag von 3248 Cal ergeben.

Ein Zweifel an der Richtigkeit dieses Wertes könnte vielleicht aus der Tatsache abgeleitet werden, daß im CO der C in der Form des 2 wertigen, im  $CO_2$  in der Form des 4 wertigen Kohlenstoffes vorhanden ist. Wir besitzen

indessen heute noch keinerlei Anhalt dafür, ob und welche Einwirkungen auf die Wärmetönung zweier Reaktionen in Erscheinung treten, wenn in denselben eine der reagierenden Substanzen sich in einem anderen Wertigkeitszustande befindet.

Mit Hilfe der Zahlen der Tabellen 1 und 2 lassen sich nun außerordentlich bequem durch einfache Addition und Subtraktion diejenigen Wärmemengen errechnen, die im Verlauf der häufigsten und wichtigsten Verbrennungsreaktionen in Erscheinung treten. Die beachtenswertesten Vorgänge dieser Art sind in Tabelle 5 in 11 Gleichungen zusammengestellt, die zusammenfassend die Verbrennungsgleichungen genannt werden sollen. In der zweiten senkrechten Spalte dieser Tabelle ist jeweils die Anzahl der Calorien angegeben, die bei dem entsprechenden Vorgang in Erscheinung treten. Die Gleichungen 1 bis 8 sind wieder nach dem Prinzip der Tabelle 1 nach fallenden kalorischen Werten geordnet.

Tabelle 5. Verbrennungsgleichungen. Wärmemenge in Calorien für 1 kg reagierenden Sauerstoff.

	I	II
1. $CO + O$	$= CO_2 \dots \dots$	+ 4248 Cal.
2. $2 H + O$	$=\mathrm{H_2O}$	+3630 ,,
3. $C + 2 O$	$= CO_2  .  .  .  .$	+ 3030 ,,
4. $C + O$	$= CO \dots \dots$	+ 1812 ,,
5. $CO + H_2O$	$= CO_2 + H_2 \dots$	+ 618 ,,
6. $C + 2 H_2 O$	$= \mathrm{CO_2} + 2~\mathrm{H_2}$	600 ,,
7. $C + H_2O$	$= CO + H_2 \dots$	— 1788         ,,
8. $CO_2 + C$	$= 2  \mathrm{CO}  \ldots  \ldots $	<b> 2436</b> ,,
9. $CH_4 + 4 O$	$= \mathrm{CO_2} + 2~\mathrm{H_2O}~.$	+ 3311 ,,
10. $C_2H_4 + 6C_2$	$ m O = 2CO_2 + 2H_2O$	+3472 ,,
11. $C_2H_2 + 5C_2$	$O=2\mathrm{CO_2}+\mathrm{H_2O}$ .	+3875 "

Hiernach rückt die Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure deutlich an die erste Stelle der Verbrennungsreaktionen und in erheblichem Abstande von ihr hinsichtlich ihres Heizwertes folgt erst die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser. (Hierbei ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Wärmeleistung eines Kilogramms H mit dem sog. unteren Heizwerte von 29 050 Cal in Anrechnung gebracht worden.)

Die Beziehungen der Gleichungen 1, 3, 4 zueinander sind bereits in den vorstehenden Erörterungen zu den Ergebnissen der Tabelle 2 zusammengestellt worden. Die Gleichung 5

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

entspricht einem Vorgange, der sich im praktischen Betriebe regelmäßig dann abspielt, wenn CO-reiche Gase, die gleichzeitig Wasserdampf enthalten, auf höhere Temperatur erwärmt werden, beispielsweise beim Vorwärmen von Generatorgas in den Heizkammern der Siemens-Martin-Öfen. Der Vorgang ist, wie Tabelle 5 zeigt, exotherm, d. h. durch die Umwandlung von CO

28

Generatorgas in Martin-Ofens.

in  $\mathrm{CO}_2$  und die dadurch bewirkte Bildung von H wird die Temperatur der die Vorwärmen von Vorwärmkammer passierenden Generatorgase erhöht, ihre Heizwirkung im den Heizkam- Herde des Martin-Ofens dagegen herabgesetzt. Der Vorgang ist also ein für mern eines den Betrieb des Martin-Ofens ungünstiger Prozeß, und es ergibt sich daraus die Betriebsregel, den Wasserdampfgehalt von Generatorgas möglichst gering zu halten, also trockene Brennmaterialien im Generator zur Vergasung zu bringen.

Erklärung der prozesses.

Die Gleichungen 6 und 7 entsprechen dem sog. Wassergasprozeß. Die Erfahrung hat gelehrt, daß im Wassergasgenerator sich der Vorgang der Glei-Theoretische chung 7 abspielt, wenn sich die Kohle in recht hoher Temperatur befindet, Reaktionen des daß hingegen der Vorgang der Gleichung 6 sich einstellt, wenn die Temperatur Wassergas- des Generators gesunken ist. Die praktische Beobachtung findet ihre einfache Erklärung in den Zahlenangaben der Tabelle 5, da für den Prozeß der Gleichung 7 pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffes, d. h. also pro Kilogramm Sauerstoff, welches vom Wasserstoff zum Kohlenstoff übertritt, eine Wärmezuführung von 1788 Cal erforderlich ist, während bei dem Vorgang nach Gleichung 6 die für die gleiche Sauerstoffmenge erforderliche Wärmezufuhr nur 600 Cal beträgt. Der Vorgang 7 spielt sich daher ab, wenn hohe Temperatur herrscht und deshalb reichliche Wärmemengen in der Zeiteinheit zugeführt werden können. Der Prozeß nach Gleichung 7 liefert deshalb aber auch ein Gas von erheblich größerem Heizwerte als derjenige nach Gleichung 6.

> Die Gleichung 8 der Tabelle 5 entspricht der Reaktion  $CO_2 + C = 2 CO$ . Aus der Tabelle geht hervor, daß bei diesem Prozeß, wenn er in der Richtung verläuft, wie ihn die Gleichung der Tabelle andeutet, pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffes der erhebliche Wärmeverbrauch von 2436 Cal zu decken ist. Pro 1 kg Sauerstoff wird bei dieser Reaktion die Vergasung von 3/4 kg C bewirkt. Der hier in Erscheinung tretende Wärmeverbrauch entspricht demgemäß auch dem in vorstehendem aus der Gleichungen 1 und 3 bereits errechneten Wärmeaufwand für die Vergasung von C.

> Der Prozeß der Gleichung 8 vollzieht sich in der Praxis außerordentlich häufig, beispielsweise in jedem Generator, Hochofen oder Schachtofenbetriebe, und bewirkt regelmäßig eine in starkem Maße in Erscheinung tretende Erniedrigung der Temperatur.

> Auch in umgekehrter Richtung finden wir den Vorgang der Gleichung 8, wenn auch verhältnismäßig selten, in den hüttenmännischen Prozessen, beispielsweise, wenn in höheren Regionen des Hochofens eine Spaltung des Kohlenoxydes eintritt. Der stark exotherme Charakter der Reaktion bewirkt dann unvermeidlich eine merkliche Erhöhung der Temperatur.

> Die Gleichungen 9, 10 und 11 der Tabelle 5 entsprechen den Verbrennungsvorgängen, die sich abspielen, wenn Kohlenwasserstoffe CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit Sauerstoff zu vollständiger Verbrennung gebracht werden. Die Wärmemengen, die bei diesen Prozessen entwickelt werden, sind durch calorimetrische Versuche genau festgestellt<sup>1</sup> und die entsprechenden Zahlen in der Tabelle 5

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Thomsen: Thermochem. Untersuchungen 1906, S. 292, 293.

eingetragen worden. Errechnet man jedoch die Wärmemengen, die hierbei gebildet werden sollten, pro Kilogramm Sauerstoff nach den Wärmeleistungen der Prozesse der Gleichungen 1 und 2 Tabelle 5, so ergeben sich höhere Werte als diejenigen, die in Tabelle 5 Aufnahme gefunden haben. Die Differenz zwischen diesen errechneten und den durch praktischen Versuch nachgewiesenen Wärmemengen entspricht derjenigen Energie, die aufgewendet werden muß, um die Moleküle der Verbindungen  $\mathrm{CH_4}$ ,  $\mathrm{C_2H_4}$ ,  $\mathrm{C_2H_2}$  zu zerreißen.

#### Abschnitt 2.

## Einfluß der Temperatur auf die bei der Reaktion entstehende Wärmemenge.

Die in den vorstehenden Kapiteln angegebenen Wärmeleistungen der diskutierten chemischen Prozesse beziehen sich auf calorimetrische Messungen. Bei derartigen Versuchen wird zwar die Reaktion selbst in einer höheren, meist nicht beobachteten Temperatur durchgeführt, die Reaktionsprodukte dagegen werden auf eine der Ausgangstemperatur möglichst nahe liegende Temperatur wieder herabgekühlt, so daß die Wärmeangaben sich eigentlich beziehen auf den Verlauf einer Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur. Unsere hüttenmännischen Prozesse vollziehen sich nun fast alle bei wesentlich erhöhter Temperatur. Zur rechnerischen Verfolgung der hüttenmännischen Vorgänge wäre es deshalb erforderlich, die Wärmeergebnisse der verschiedenen chemischen Vorgänge in denjenigen Temperaturen zu kennen und zu berücksichtigen, in denen die Prozesse wirklich vollzogen werden.

Der Messung dieser Wärmemengen stellen sich indessen bisher unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Wir wissen dagegen, daß ein erheblicher Unterschied in der Wärmeleistung der verschiedenen chemischen Prozesse bei verschiedenen Temperaturen nicht besteht. Ein solcher Unterschied könnte nur dann vorhanden sein, wenn diejenigen Wärmemengen, die erforderlich sind, um die miteinander reagierenden Körper auf Reaktionstemperatur zu erwärmen, wesentlich andere wären als diejenigen Wärmemengen, die die bei der Reaktion entstandenen Produkte bei ihrer Abkühlung im Calorimeter wieder abgeben. Aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen der hier in Betracht kommenden Substanzen wissen wir nun, daß in dieser Hinsicht in starkem Maße Einfluß nehmende Verschiedenheiten nicht bestehen. Deshalb ist es bei hüttenmännischen Rechnungen allgemeiner Gebrauch, von einer Berücksichtigung dieser Einflüsse abzusehen.

#### Abschnitt 3.

## Verbrennungstemperatur und Wärmeübertragung.

Bisher sind die verschiedenen Reaktionen nur in Erörterung gestellt worden inbezug auf die Menge der erzeugten oder verbrauchten Wärme. Für die Ausführung hüttenmännischer Operationen genügt es aber niemals, lediglich gewisse Wärmemengen zur Verfügung zu stellen, sondern es werden regelmäßig Wärmemengen in gewissen Temperaturhöhen fordert.

Gußeisen schmilzt bekanntlich bei etwa 1200° und muß, um im Gießereibetriebe verarbeitet werden zu können, noch um etwa 200° über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt werden. In einem Ofen, dessen Temperatur nicht über 1200° gesteigert werden kann, vermag man naturgemäß Gußeisen nicht zu schmelzen, selbst wenn unendlich große Wärmemengen in demselben entwickelt werden könnten. Für den beabsichtigten Zweck sind deshalb nur diejenigen Wärmemengen wirksam, die in Temperaturen, die höher als 1400° liegen, erzeugt werden.

Es ist daher für den Hüttenmann wichtig, rechnerisch wenigstens annähernd diejenigen Temperaturgrade ermitteln zu können, die im Verlauf irgendwelcher exothermen Reaktion erreicht werden können. Die durch einen Verbrennungsvorgang entwickelten Wärmemengen verteilen sich naturgemäß über die Verbrennungsprodukte und die zu erwärmenden Materialien. Ein weiterer Anteil der Reaktionswärme geht den hüttenmännischen Prozessen durch die unvermeidlichen Wärmeverluste an die Umgebung verloren. Die wirklich erreichbare Temperatur wird deshalb einer Gleichgewichtslage zwischen Wärmeerzeugung und Wärmeverbrauch entsprechen. Die bei Ausführung irgendwelcher hüttenmännischen Schmelzungen tatsächlich mit einem gewissen Aufwand an Heizmaterial erreichbaren Temperaturgrade sind deshalb höchstens von Fall zu Fall annähernd rechnerisch vergleichbar. Ein für allemal zu ermitteln sind lediglich diejenigen bei einem Verbrennungsvorgang erreichbaren Temperaturen, die sich ergeben würden, wenn sich der Verbrennungsvorgang für sich allein, also ohne Wärmeausnützung und ohne Wärmeverlust, vollziehen würde. Man nennt diese, auf rechnerischem Wege gefundenen Zahlenwerte "Theoretische Verbrennungstemperaturen", und erhält ihre Zahlenwerte, indem man die gesamte, bei dem Prozeß entstehende oder ihm zugeführte Wärmemenge dividiert durch die Summe aus den Produkten der Gewichte der einzelnen Verbrennungserzeugnisse mal ihrer spezifischen Wärme.

Bei dieser Errechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur würde es aus den vorstehend erörterten Gründen zwecklos sein, die durch etwaige Dissoziation der Verbrennungsprodukte entstehende Verminderung der durch den Prozeß lieferbaren Wärmemenge zu berücksichtigen.

Nach der oben gegebenen Definition ist die theoretische Verbrennungstemperatur unabhängig von der Menge des in der Zeiteinheit zur Verbrennung gelangenden Brennstoffes, da Zähler und Nenner des Quotienten sich in gleichem Maße durch Veränderung der Brennstoffmenge ändern würden. Die theoretische Verbrennungstemperatur wird dagegen proportional gesteigert im Verhältnis zu denjenigen Wärmemengen, die der exothermen Reaktion von außen her, etwa durch Vorwärmung der in Reaktion tretenden Körper, zugeführt werden. Die nachstehenden Berechnungsbeispiele werden diese Verhältnisse klar in Erscheinung treten lassen.

Die theoretische Verbrennungstemperatur vermindert sich proportional zu der Wärmeaufnahmefähigkeit überschüssig zugeführter Reaktionskörper, die also durch den Prozeß hindurchgehen, ohne die Wärmemenge zu steigern,

die aber die Menge der Verbrennungsprodukte entsprechend erhöhen. Besonders schädlich wirken in diesem Sinne Balastkörper, die selbst eine hohe spezifische Wärme besitzen, z. B. Wasserdampf.

Der Zweck eines Verbrennungsvorganges ist häufig die Erwärmung von Körpern, die an der Reaktion selbst nicht teilnehmen. Die Wärmeübertragung aus den Heizstoffen an die zu erwärmenden Körper wird begünstigt

- 1. durch einen großen Temperaturunterschied,
- 2. durch möglichste innige Berührung zwischen den wärmeabgebenden und wärmeaufnehmenden Körpern.

Befinden sich die wärmeabgebenden und wärmeaufnehmenden Körper in Bewegung, so findet die günstigste Wärmeübertragung statt, wenn die Bewegungsrichtungen der Körper einander entgegengesetzt sind (Gegenstromprinzip).

## Beispiele für die Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur.

Es soll die theoretische Verbrennungstemperatur der Heizflamme eines Drehrohrofens ermittelt werden, der mit verschiedenen Heizstoffen unter Anwendung eines Luftüberschusses von 10 Proz. betrieben wird, und zwar

- a) mit reinem Kohlenstoff in feinverteiltem Zustande,
- b) mit Kohlenstaub aus langflammigen Kohlen.

Der Heizwert der Kohle¹ sei 8200 Cal, die Zusammensetzung der reinen Brennstoffmasse sei

$$C = 77.5 \text{ Proz.}$$
 $H = 5.5 ,,$ 
 $O = 17.0 ,,$ 
 $O = 100.0 \text{ Proz.}$ 

Die Kohlenasche soll unberücksichtigt bleiben.

c) Mit zerstäubtem Teer, dessen Heizwert 10 700 Cal betrage bei einer Zusammensetzung von

$$\begin{array}{c} C = 87.5 \; Proz. \\ H = 11.0 \quad ,, \\ O = 1.5 \quad ,, \\ \hline 100.0 \; Proz. \end{array}$$

a) Bei der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs nach der Gleichung: C +  $O_2$  geben

12 kg C mit 32 kg 
$$O_2$$
: 44 kg  $CO_2$  oder 1 kg C mit 2,666 kg  $O_2$ : 3,66 kg  $CO_2$ .

Da die 2,666 kg  $\rm O_2$  in Form von Luft zur Anwendung kommen, muß eine entsprechende Stickstoffmenge miterwärmt werden. Diese beträgt, da die Luft 23 Teile  $\rm O_2$  und 77 Teile Stickstoff enthält, 8,93 kg  $\rm N_2$ . Der Luftüberschuß beträgt 10 Proz.; es werden also außerdem gebraucht 0,2666 kg  $\rm O_2$  und 0,893 kg  $\rm N_2$ .

Die Verbrennungsprodukte bestehen also aus 3,66 kg CO<sub>2</sub>, 0,266 kg O<sub>2</sub> und 9,82 kg N<sub>2</sub>. Die spezifischen Wärmen dieser Gase seien angenommen bei konstantem Druck zu: CO<sub>2</sub>: 0,20; O<sub>2</sub> = 0,217; N<sub>2</sub> = 0,245. Da 1 kg C bei der Verbrennung zu CO<sub>2</sub> 8080 Cal liefert, ist die theoretische Verbrennungstemperatur

$$= \frac{8080}{3,66 \cdot 0,20 + 0,266 \cdot 0,217 + 9,82 \cdot 0,245} = \text{ca. } 2530^{\circ} \text{ C.}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bezogen auf 1 kg aschefreier Kohlensubstanz.

werden, wenn dieses bei Anwendung eines Luftüberschusses von 10 Proz.

c) mit Vorwärmung von Luft und Gas auf 1000° C verbrannt wird. Die Zusammensetzung des Gases in Gewichtsprozenten sei:

> CO = 31.0 Proz. $H_2 = 1.0$  ,,  $CH_4 = 2.6$  ,,

a) Berechnung der Verbrennungswärme von 1 kg Gas:

Gasbestandteile in kg	Theor. erfrdl. O <sub>2</sub> -Menge pro 1 kg der Gasbestandt.	O <sub>2</sub> Menge für die vorh. Menge der Gasbestand- teile	Verbren- nungswärme pro 1 kg $O_2$	Verbrennungswärme der Gasbestandteile
CO = 0.310	0,571	$0.31 \cdot 0.571 = 0.177$	4248	$0.177 \cdot 4248 = 751.9$ Cal
$H_2 = 0.010$	8,000	$0.01 \cdot 8 = 0.08$	3630	$0.08 \cdot 3630 = 290.4$ ,
$\vec{\mathrm{CH_4}} = 0.026$	4,000	$0.026 \cdot 4 = 0.104$	3311	$0.104 \cdot 3311 = 344.3$ ,,
$CO_2 = 0.034$				
$N_2_{-} = 0.620$		•		<u> </u>
1,000		0,361 l	g	1386,6 Cal

1 kg Gas entwickelt also bei der vollständigen Verbrennung 1386,6 Cal.

Berechnung der Menge der Verbrennungsprodukte:

0,31 kg CO bilden bei der Verbrennung mit 0,177 kg  $O_2$ : 0,487 kg  $CO_2$  0,010 kg  $H_2$  bilden bei der Verbrennung mit 0,08 kg  $O_2$ : 0,09 kg  $H_2$ O 0,026 kg  $CH_4$  bilden bei der Verbrennung mit 0,104 kg  $O_2$ : 0,0715 kg  $CO_2$ , 0,0585 kg  $H_2$ O 0,034 kg  $CO_2$  gehen als solche in d. Verbrennungsprod. über: 0,034 kg  $CO_2$  0,620 kg  $N_2$  gehen als solche in die Verbrennungsprodukte über . . 0,62 kg  $N_2$  Dazu kommt die Luftstickstoffmenge, die 0,361 kg  $O_2$  entspr. . . 1,21 kg  $N_2$  und endlich 10 Proz. Luftüberschuß, entspr. 0,036 kg  $O_2$  . . . . . 0,12 kg  $N_2$  Menge der Verbrennungsprodukte:

$$0.036~{\rm kg}~{\rm O_2} + 0.5925~{\rm kg}~{\rm CO_2} + 0.1485~{\rm kg}~{\rm H_2O} + 1.95~{\rm kg}~{\rm N_2}$$

Verbrennungstemperatur:

$$\frac{1374.9}{0.036 \cdot 0.217 + 0.5925 \cdot 0.20 + 0.1485 \cdot 0.48 + 1.95 \cdot 0.245} = \text{ca. 2035}^{\circ} \text{ C}.$$

b) Die Luftmenge bei a) beträgt:

$$\begin{array}{c} {\rm O_2 = 0.361~kg} \\ {\rm O_2 = 0.036} \ ,, \\ {\rm N_2 = 1.210} \ ,, \\ {\rm N_2 = 0.121} \ ,, \\ \hline 1.728 \ kg \end{array}$$

Die spezifische Wärme der Luft ist 0.238; der Wärmeinhalt der auf  $1000^{\circ}$  C vorgewärmten Luft beträgt also  $1.728 \cdot 0.238 \cdot 1000 = 411$  Cal. Um diesen Wert erhöht sich der Zähler im Bruche (s. Beispiel a), und die theoretische Verbrennungstemperatur wird:  $2643^{\circ}$  C.

c) Wenn auch das Gas vorgewärmt wird, so tritt eine weitere Erhöhung ein, die unter Benutzung der Zahl 0,285 für die spezifische Wärme des Gases  $1\cdot0,285\cdot1000=285$  Cal beträgt.

Die Verbrennungstemperatur wächst dadurch auf 3069°C.

Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur eines Koksofengases, wenn dieses bei Anwendung eines Luftüberschusses von 10 Proz. verbrannt wird:

- a) ohne Vorwärmung von Luft und Gas,
- b) mit Vorwärmung der Luft auf 1000° C.

Zusammensetzung des Gases in Gewichtsprozenten:

#### a) Berechnung der Verbrennungswärme pro 1 kg Gas:

	standteile n kg	Theor. erfrdl. O <sub>2</sub> -Menge pro 1 kg der Gasbestandteile	O <sub>2</sub> -Menge für die vorh. Menge der Gasbestand- teile	Verbren- nungswärme pro 1 kg O <sub>2</sub>	Ve	erbrennungswärme Gasbestandteile	der
$\mathbf{co}$	= 0.14	0,571	$0.14 \cdot 0.571 = 0.08$	4248	0,08	$\cdot 4248 = 340,0$	Cal
$\mathbf{H_2}$	= 0.06	8,00	$0.06 \cdot 8 = 0.48$	3630	0,48	$\cdot 3630 = 1742,$	<b>1</b> ,,
$\mathbf{CH_4}$	= 0,29	4,000	$0,29 \cdot 4 = 1,16$	3311	1,16	$\cdot 3311 = 3842,$	) ,,
$C_2H_4$	= 0.03	3,4300	$0.03 \cdot 3.43 = 0.1029$	3472	0,1029	$\cdot 3472 = 357,$	2 ,,
$CO_2$	= 0.09						
$N_2$	= 0.39		•			•	
	1.00		1,8229 1	ζØ		6281	6 Cal

1 kg Gas entwickelt also bei der vollständigen Verbrennung 6281,6 Cal.

Berechnung der Menge der Verbrennungsprodukte:

Menge der Verbrennungsprodukte:

0,182 kg 
$$\rm \,O_2 + 1,2018$$
 kg  $\rm \,CO_2 + 1,2311$  kg  $\rm \,H_2O + 7,11$  kg  $\rm \,N_2$ 

 $0.61 \text{ kg N}_2$ 

Verbrennungstemperatur:

$$\frac{6281,6}{0,182\cdot 0,217+1,2018\cdot 0,20+1,2311\cdot 0,48+7,11\cdot 0,24}=\mathbf{2438} \,^{\circ}\,\mathrm{C}.$$

und 10 Proz. Luftüberschuß, entspr. 0,182 kg O<sub>2</sub> und . . . . . . .

b) Die Luftmenge bei a) beträgt:

$$\begin{array}{c} {\rm O_2 = 1,8229~kg} \\ {\rm O_2 = 0,182} \\ {\rm N_2 = 6,11} \\ {\rm N_2 = 0,61} \\ \end{array}, \\ \underline{{\rm N_2 = 0,61}} \\ \phantom{\rm N_2 = 0,61} \\ \phantom{\rm N_2 = 0,61$$

Der Wärmeinhalt der auf  $1000\,^\circ$ vorgewärmten Luft beträgt also $8,725\cdot0,238\cdot1000=2078$  Cal.

Verbrennungstemperatur = 
$$\frac{6281,6 + 2078}{2,612}$$
 = 3200 ° C.

Bei der Zusammenstellung der in den vorstehenden 8 Rechnungsbeispielen durchgeführten Berechnungen wurde von einigen besonderen Erwägungen ausgegangen.

Es sollte durch die Ermöglichung eines Vergleiches zwischen den unter gleichen Betriebsbedingungen resultierenden theoretischen Verbrennungstemperaturen eine Übersicht geschaffen werden über die Heizwirkung der in zahlreichen Betrieben der Praxis zur Verfügung stehenden Heizstoffe.

Die Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperaturen ergibt in dieser Hinsicht, daß die bei der Verbrennung feinzerstäubter Kohle oder feinzerstäubten Teeres entstehende Flamme eines der allerintensivsten Heizmittel ist, über welche wir in praktischen Betrieben verfügen. Sie ergibt

## Zusammenstellung.

	Theor. Verbren- nungs- temp. <sup>1</sup>	Pro 1 kg O <sub>2</sub> entwickelte Wärme in Cal
1 a) Kohlenstaubflamme bei Verwendung von reinem Kohlenstoff	2530°	$\frac{8080}{2,666} = 3030$
b) Kohlenstaubflamme bei Verwendung von langflammiger Kohle	2770°	$\frac{8200}{2,338} = 3507$
c) Kohlenstaubflamme bei Verwendung von zerstäubtem Teer	2630°	$\frac{10700}{3,197} = 3347$
2 a) Generatorgasflamme ohne Vorwärmung von Gas und Luft	2035°	$\frac{1374.9}{0.361} = 3810$
b) Generatorgasflamme mit Vorwärmung der Luft auf 1000° C	2643°	$\boxed{\frac{1785,9}{0,361} = (4950)}$
c) Generatorgasflamme mit Vorwärmung der Luft und des Gases auf 1000° C	3069°	$\frac{2070.9}{0.361} = (5740)$
Gas	2438°	$\frac{6281,6}{1,8229} = 3450$
b) Koksofengasflamme mit Vorwärmung von Luft auf 1000°C	3200°	$\boxed{\frac{8359,6}{1,8229} = (4585)}$

<sup>1</sup> Bei Anwendung von 10 Proz. Luftüberschuß.

ferner, daß die Generatorgasflamme ohne Vorwärmung von Gas und Luft gegenüber der Kohlenstaubflamme um ein beträchtliches Maß zurücksteht, daß aber schon eine annähernd gleiche theoretische Verbrennungstemperatur erreicht wird, wenn hierbei nur die Luft auf ca.  $1000\,^{\circ}\,\mathrm{C}$  vorgewärmt wird, und daß die theoretisch erreichbare Temperatur nicht unwesentlich höher wird, wenn hierbei gleichzeitig Luft und Gas in dem angegebenen Maße vorgewärmt werden.

Eine Koksofengasflamme ist ohne Anwendung der Vorwärmung erheblich heißer als eine Generatorgasflamme, und sie erreicht mit alleiniger Vorwärmung der zur Verbrennung gelangenden Luft schon eine höhere theoretische Verbrennungstemperatur als diejenige, die bei Verwendung von Generatorgas durch gleichzeitige Vorwärmung von Luft und Gas rechnerisch entstehen würde. Dieser Vergleich ist indessen noch nicht in jeder Hinsicht zutreffend, da, abgesehen von den im Eingange dieses Kapitels gegebenen Erläuterungen über die Bedeutung der theoretischen Verbrennungstemperatur, ein auf diese Zahlen aufgebauter Vergleich über die Heizwirkung der betreffenden Brennmaterialien das Moment der zeitlichen Verbrennungsgeschwindigkeit unberücksichtigt lassen würde.

Die Erfahrung lehrt in dieser Beziehung, daß die durch eine Heizflamme erreichbare Temperatur um so höher ausfällt, je rascher die Verbrennungsreaktionen verlaufen, d. h. mit anderen Worten, je kürzer die Flamme wird. In einer langgestreckten Flamme verteilt sich die Wärmeentwicklung auf

einen wesentlich größreen Raum als bei einer kurzen Flamme. Es müssen deshalb einerseits alle Ausstrahlungsverluste, andererseits aber auch die bereits im Gange befindliche nutzbare Übertragung von Wärme auf die zu heizenden Körper einen wesentlichen Einfluß auf die Verbrennungsvorgänge in der Richtung ausüben, daß durch sie die erreichbare Verbrennungstemperatur erniedrigt wird. Hierdurch wird es erklärlich, weshalb tatsächlich die Temperatur einer Kohlenstaubflamme, in praktischen Betrieben gemessen, sich beträchtlich höher stellt als diejenige der Flamme eines Regenerativgasfeuers, da bei einer in der Zeiteinheit gleich großen Wärmeentwicklung die Kohlenstaubflamme erheblich kürzer ist als die letztere.

Beheizung eines

Aber auch bei den Kohlenstaubflammen sind nicht unwesentliche Unterschiede vorhanden. Die praktische Erfahrung lehrt hier, daß die höchste Temperatur erreicht wird durch Verwendung von Kohlenstaub aus gasreichen, sog. langflammigen Kohlen, während beim Verbrennun von zerstäubtem Teer die Flamme erheblich länger wird und deshalb die erreichbare Temverbrennungs- peratur niedriger ausfällt. Besonders lehrreich ist in dieser Hinsicht die vorgänge bei Beobachtung, daß beispielsweise die Beheizung von Martinöfen mit aus-Martinofens mit gezeichnetem Erfolge gelingt, wenn als zu verstäubender Brennstoff Masut Masut oder Rohpetroleum (die höchstsiedenden Bestandteile des Rückstandes von der Destillation des Rohpetroleums) verwendet wird, während es unmöglich ist, unter sonst gleichen Betriebsbedingungen dieselben hohen Temperaturen zu erreichen, wenn an Stelle des Masuts Rohpetroleum selbst gebraucht wird. In letzterem Falle wird die Flamme unvermeidlich erheblich länger und besitzt deshalb niedrigere Temperaturen. Eine Erklärung für dieses Längerwerden der Flamme dürfte darin zu erblicken sein, daß beim Zerstäuben von Rohpetroleum oder ähnlichen Produkten in beträchtlichem Maße eine Verdampfung der leichter siedenden Bestandteile stattfindet, ehe diese Gelegenheit gefunden haben, sich in ausreichendem Maße mit der gleichzeitig zugeführten Luft so zu mischen, daß ihre Verbrennung erfolgen kann.

Auch in einer anderen Richtung ergibt ein Vergleich der in vorstehenden Beispielen errechneten Zahlen interessante Ergebnisse.

In der Zusammenstellung der Resultate der Rechnungsbeispiele sind in der letzten senkrechten Spalte diejenigen Mengen von Calorien angegeben, die bei dem jeweiligen Verbrennungsvorgange pro Kilogramm zur Verbrennung gelangenden Sauerstoffs der atmosphärischen Luft entwickelt werden. In der Tabelle 5 ist eine vergleichende Übersicht derjenigen Wärmemengen gegeben, die pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffs bei den einzelnen Verbrennungsreaktionen entwickelt werden. An der Spitze aller dieser Reaktionen steht hier die Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd nach der Gleichung 1 mit 4248 Caolrien. In beträchtlichem Abstande von dieser Wärmeleistung folgt diejenige der Gleichung 2, die die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, mit 3630 Calorien. Erst an dritter Stelle finden wir die Bildung von Kohlensäure aus Kohlenstoff mit 3030 Calorien.

Dieser letzteren Zahl entspricht naturgemäß die Wärmeleistung der Kohlenstaubflamme unter Verwendung von reinem Kohlenstoff im Rechnungsbeispiele 1a. Dagegen erscheint es recht auffällig, wenn aus dem Rechnungsbeispiele 1b sich ergibt, daß die Wärmeleistung eines Kilogramms Sauerstoff beim Verbrennen mit Kohlenstaub aus langflammiger Kohle auf über 3500 Cal steigt.

Die chemische Zusammensetzung der in Rechnung gestellten Kohlensubstanz ist in der Aufgabestellung zu Beispiel 1 angegeben. Sie enthält nur 5,5 Proz. Wasserstoff, dagegen aber 17 Proz. Sauerstoff. Es ist ohne weiteres erkennbar, daß der geringe Gehalt von 5,5 Proz. Wasserstoff unmöglich imstande sein kann, die Wärmeleistung des Kilogramms Sauerstoff, welches mit dieser Kohle reagiert, um ca. 500 Cal zu erhöhen. Andererseits ist die Wärmeleistungszahl dieser Kohle mit 8200 Cal pro Kilogramm reiner Brennstoffmasse keineswegs exorbitant hoch, sondern es sind sogar calorimetrische Heizwertbestimmungen in erheblicher Zahl in der Literatur bekannt, gegen deren Richtigkeit irgendeinen Zweifel zu erheben keine Veranlassung vorliegt, bei denen das Kilogramm reiner Brennstoffmasse eine Wärmeleistung bis zu 9200 Cal ergeben hat.

Eine Erklärung dieser auffälligen Wärmeleistung eines Kilogramms Sauerstoff kann hiernach nicht in irgend etwas anderem erblickt werden als in einer Teilnahme der in der Brennstoffmasse vorhandenen analytisch nachgewiesenen Sauerstoffmenge an der Wärmeentwicklung. Dieser Umstand würde bedingen, daß der in der Brennstoffmasse enthaltene Sauerstoff in einer Form gebunden sein muß, die nicht dem endgültigen Bindungszustande des Sauerstoffs an Wasserstoff in der Form des Wassermoleküls entspricht, sondern es muß hieraus gefolgert werden, daß diejenigen Sauerstoffmengen, die in solchen Brennstoffen vorhanden sind, bei der definitiven Verbrennung des Brennstoffs zu Wasser und Kohlensäure ihren Bindungszustand in dem Sinne ändern, daß sie selbst ebenfalls an der Wärmeentwicklung noch teilnehmen, wenn auch ihre thermische Wirkung wahrscheinlich nicht die volle Höhe derjenigen ungebundener Sauerstoffmoleküle erreicht.

Die in der letzten senkrechten Spalte der eben besprochenen Zusammenstellung fernerhin enthaltenen eingeklammerten Zahlen lassen recht deutlich erkennen, in wie starkem Maße die Wärmeleistung eines Kilogramms Sauerstoff durch Vorwärmung der reagierenden Substanzen erhöht wird.

## Kapitel 4.

## Der elektrische Strom als Mittel zur Wärmeerzeugung.

Für die Durchführung von Schmelzarbeiten wird in hüttenmännischen Betrieben vielfältig der elektrische Strom als Wärmequelle verwendet. Die Ausbildung dieser Art der Beheizung erfolgte für die Zwecke der Stahlschmelzerei. Sie befindet sich bei einer erheblichen Zahl von Öfen verschiedener Konstruktionen in Anwendung. Je nachdem, ob bei denselben die Beheizung des Ofenraumes mit Hilfe der Bildung von Lichtbogen oder dadurch erfolgt, daß die zu erwärmenden Metallmassen als Leiter des Stromes dienen, pflegt man sprachlich diese Öfen zu unterscheiden in Öfen mit Lichtbogenheizung

und Öfen mit Widerstandsheizung. Prinzipiell besteht indessen in bezug auf die Heizwirkung des elektrischen Stromes bei diesen Ofenarten ein Unterschied nicht. Auch die Lichtbogenheizung kann theoretisch als Widerstandsheizung angesehen werden, da im absolut luftleeren Raum der Strom auch bei relativ hoher Spannung zwischen 2 Elektroden nicht überspringt. Die Ausbildung eines Lichtbogens erfolgt nur dann, wenn zwischen den beiden Elektroden sich glühende Gase befinden, die ihrerseits den Leiter für den elektrischen Strom bilden.

In allen Fällen beherrscht das Ohmsche Gesetz die Entwicklung von Wärme durch den elektrischen Strom. Unter Anwendung der üblichen Bezeichnungsweise wird das Ohmsche Gesetz ausgedrückt durch die Gleichung  $J=\frac{E}{W}$ . Hierin bedeutet J die Stromstärke (Ampere), E die elektromotorische Kraft (Volt), W den Widerstand, den ein geschlossener Stromkreis dem Hindurchfließen des Stromes entgegensetzt.

Die Einheit des Widerstandes ist das (sog. internationale) Ohm, welches dargestellt wird durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von 0°, die eine Länge von 106,3 cm, einen Querschnitt von 1 qmm und ein Gewicht von 14,4521 g besitzt. (Reichsgesetz vom 1. Juni 1898, übereinstimmend mit der von der internationalen Elektrikerkonferenz, London 1908, angenommenen Definition.)

Die Menge der zur Verwendung gelangenden elektrischen Arbeitsleistung wird ausgedrückt durch das Produkt JE = Volt-Ampere oder Watt. 1000 Watt erhalten im Sprachgebrauch die Bezeichnung Kilowatt.

Die Größe eines stattfindenden Stromverbrauches wird hiernach bemessen durch die Angabe der zur Verwendung gelangten Kilowattstunden.

Die theoretische Heizfähigkeit eines Stromes von 1 KW-Stunde beträgt 860 Calorien (1 Wattsekunde = 1 Joule = 0.239 Cal).

Zirkuliert ein Strom in einem Leiter von gleichem Widerstande und werden durch die Wirkung des Stromes innerhalb des Stromkreises chemische Prozesse nicht hervorgerufen, so muß die gesamte Energiemenge des Stromes durch die Wirkung des Widerstandes des Leiters in Wärme umgewandelt werden.

Bei gegebener Energiemenge stellen sich Stromstärke und elektromotorische Kraft (Ampere- und Voltzahl) in einem geschlossenen Stromkreise selbsttätig der Größe des vorhandenen Widerstandes entsprechend ein.

Die Wärmeentwicklung findet hierbei, wenn der Stromkreis überall den gleichen Widerstand besitzt, gleichmäßig innerhalb des ganzen Stromkreises statt. Fließt ein Strom durch einen Stromkreis, dessen Widerstand nicht überall gleichmäßig ist, so macht sich die durch den Strom hervorgerufene Erwärmung im allgemeinen nur an den Stellen größten Widerstandes bemerkbar. Will man eine derartige elektrische Anordnung zur Durchführung eines Schmelzprozesses benutzen, so wird es dem Zwecke der Operation entsprechen, wenn die Leitfähigkeit des Stromkreises derart der Stromstärke des zur Verwendung gelangenden Stromes angepaßt wird, daß eine Erwärmung

des Leiters nur an der Stelle stattfindet, an welcher der Schmelzprozeß ausgeführt werden soll, während an allen übrigen Stellen des Stromkreises die Querschnitte der Leiter so groß zu wählen sind, daß eine merkbare Erwärmung überhaupt nicht eintritt.

Elektrische Heizeinrichtungen der hier behandelten Art besitzen deshalb vor Heizanlagen irgendeines anderen Prinzips den hervorragenden Vorteil, daß in ihnen eine Wärmeentwicklung nur dort stattfindet, wo sie nutzbringend für den Prozeß gewollt wird, während jede andere schädliche, als Verlust in Erscheinung tretende Wärmeentwicklung außerhalb des Schmelzraumes sich sofort durch Erwärmung der Leiter bemerklich macht und zu einer Abstellung des Fehlers zwingt, wenn nicht eine Zerstörung der stromleitenden Teile eintreten soll.

Der wärmetechnische Nutzeffekt aller dieser Anlagen ist deshalb nur abhängig von der möglichsten Verhütung von Wärmeverlusten im Schmelzraume.

In der Praxis sind nun lediglich 2 Typen von elektrischen Öfen erfolgreich zur Anwendung gelangt, und zwar

- a) Ofen mit einem Stromkreise, der ganz aus metallischen Leitern gebildet ist;
- b) Öfen, in denen ein Lichtbogen den Schluß des Stromkreises bewirkt.

Für die erstgenannten Öfen bildete den Ausgangspunkt erfolgreicher Anwendung die Konstruktion eines Ofens von Kiellin (Fig. 1), bei welchem der zu erwärmende Leiter die Sekundärspule eines Transformators bildet. Die Ofen, bei denen diese grundlegende konstruktive Anordnung wiederkehrt, Definition der werden allgemein mit dem Sammelnamen "Induktionsöfen" bezeichnet.

Induktionsöfen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß in derartigen Öfen Eisenbäder flüssig erhalten werden können von etwa 600 bis 8000 kg Gewicht. Für die Durchführung von Stahlschmelzprozessen genügt es indessen nicht, daß man das Eisenbad durch die Wirkung des elektrischen Stromes flüssig erhalten kann, sondern man muß auch in der Lage sein, im Herde hüttenmännische Operationen durchzuführen. Der Durchmesser eines ringförmigen Herdes der hier gedachten Art kann nicht unter ein gewisses Minimum heruntergedrückt werden, weil einerseits gewisse Materialstärken des Mauerwerks, aus welchem dieser Herd gebildet wird, nicht unterschritten werden können, und weil andererseits im allgemeinen nicht vermieden werden kann, im Mittelpunkte des den Herdraum bildenden Ringes Teile der elektrischen Installation unterzubringen, die durch Kühlung, beispielsweise mit Hilfe eingeblasener kalter Luft, vor einer übermäßigen Erwärmung geschützt werden müssen. Soll dann der Fassungsraum des ganzen Herdes nicht über 600 kg betragen, so wird der Querschnitt des den sekundären Stromkreis bildenden Leiters so klein, daß hüttenmännische Operationen überhaupt nicht mehr ausgeführt werden können, und andererseits werden die unvermeidlichen Wärmeausstrahlungsverluste so groß, daß es nicht mehr gelingt, das im Herd befindliche schmiedbare Eisen flüssig zu erhalten.

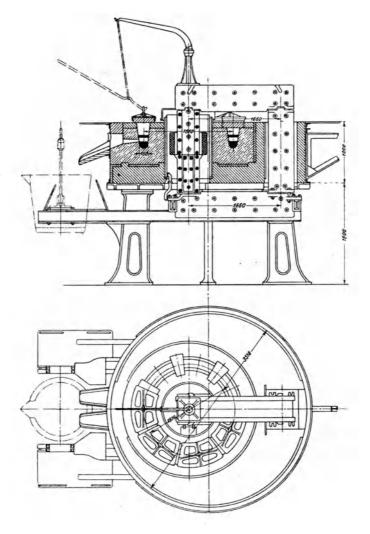


Fig. 1. Ofen von Kjellin.

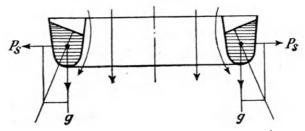
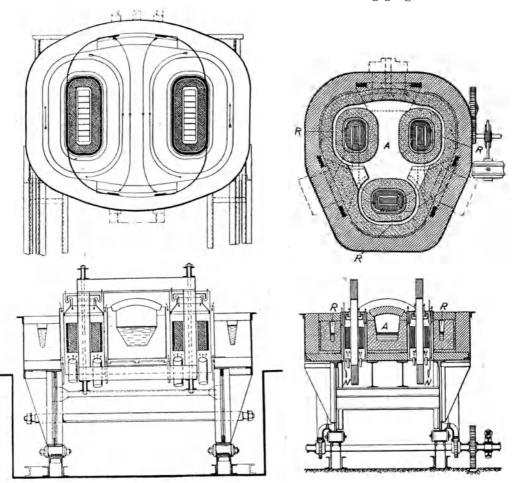


Fig. 2. Strömungserscheinungen in der Herdrinne von Kjellin-Öfen.

Wird der Fassungsraum derartiger Öfen bis zu einer Größe von 8 t gesteigert, so stellt sich ein anderer Übelstand einer weiteren Vergrößerung störend in den Weg.

Es ist bekannt, daß infolge magnetischer Einwirkungen innerhalb des Querschnittes des Bades sich starke Strömungserscheinungen des flüssigen Eisens herausstellen. Das Material stellt sich mit nach innen geneigter Oberfläche (siehe Fig. 2) ein und rotiert mit großer Heftigkeit in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung. Die Wirkungen dieser starken Strömungserscheinung des Materials auf die Haltbarkeit der feuerfesten Wände, aus denen der Herd gebildet wird, sind so zerstörend, daß die Lebensdauer dieser Herde verältnismäßig zu gering wird, um einen ökonomischen Betrieb zu ermöglichen. Auf weitere hüttenmännische Folgen dieser Strömungen soll weiter unten eingegangen werden.



Ofen nach Röchling-Rodenhauser.

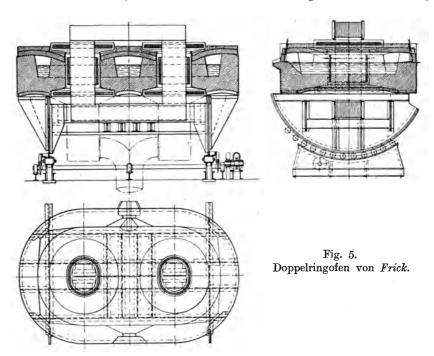
Fig. 3. Für Wechselstrom.

Fig. 4. Für Drehstrom.

Der Ofen von Kjellin erhielt eine erfolgreiche Ausbildung in der Konstruktion der Herren Röchling-Rodenhauser (Fig. 3 und 4). Rodenhauser kombinierte 2 Herde nach Kjellin miteinander für die Anwendung von Wechselstrom (Fig. 3) und gab diesem Ofen für die Anwendung von Drehstrom die Gestalt nach Fig. 4.

Andere Ofensysteme mit prinzipiell gleichem oder ähnlichem Grundgedanken sind von mehreren Konstrukteuren entworfen und mit mehr oder minder gutem Erfolge in die Praxis eingeführt worden. Als Beispiel dieser Ausgestaltungen sei hier hingewiesen auf den durch Fig. 5 zur Darstellung gebrachten Doppelringofen von Frick.

Unter Berücksichtigung des für den Kjellin-Ofen Gesagten ergibt allein schon eine oberflächliche Betrachtung der Figuren, daß die Durchführung hüttenmännischer Operationen in Öfen dieser Konstruktion erheblich günstiger verlaufen muß, da derjenige Teil des Herdes, der aus den Anteilen mehrerer Ringe gebildet wird, naturgemäß einen erheblich größeren Querschnitt erhalten kann, in dem eine Schlackenbildung oder ein Hinzufügen



von Legierungsbestandteilen wesentlich leichter vorgenommen werden kann als in dem rein ringförmigen Herde des Ofens von Kjellin. Auch die obenerwähnten Strömungserscheinungen treten naturgemäß hier nicht in dem starken Maße auf wie bei den Öfen von Kjellin, so daß die Möglichkeit gegeben erscheint, diese Öfen zur Aufnahme größerer Metallmengen zu befähigen.

Der bisher größte Ofen des Systems Röchling-Rodenhauser, der sich im Dauerbetrieb bewährt hat, besitzt ein Fassungsvermögen von 10 bis 12 t. Für die allernächste Zeit steht dem Vernehmen nach die Inbetriebnahme eines Ofens von 20 t Fassungsinhalt bevor.

Wesentlich größer ist die Zahl der Konstruktionen, bei denen von der Anwendung eines Lichtbogens für die Durchführung der Heizung Gebrauch gemacht wird. Erfolgreiche Anwendung fand diese Art der Beheizung zunächst bei den Öfen von Stassano (Fig. 6). Ihm folgte zeitlich die Entwicklung des Ofensystems von Héroult (Fig. 7), von Girod (Fig. 8) und von Keller (Fig. 9).

Es kann hier nicht daran gedacht werden, eine erschöpfende Aufzählung der mannigfaltigen Konstruktionen, die tatsächlich in praktischen Gebrauch gekommen sind, stattfinden zu lassen; die Anführung soll sich deshalb auf die bis jetzt erfolgreichsten Systeme beschränken.

Stassano-Ofen: Stassano führt die Beheizung des Bades durch einen oder mehrere Lichtbogen aus, die er oberhalb der Badoberfläche von Elektrode zu Elektrode übertreten läßt. Er wendet für Drehstrom 3 Elektroden an, die im Winkel von

je 120° in der Horizontale gegeneinander versetzt sind, während für Wechsel- oder Gleichstrom zwei oder

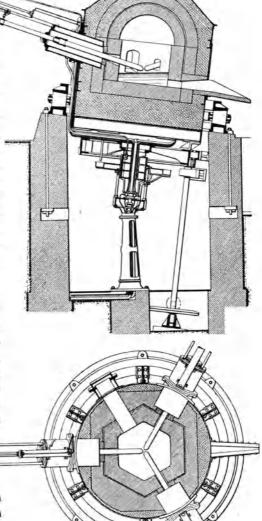


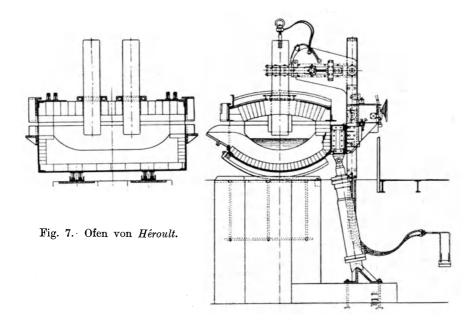
Fig. 6. Ofen von Stassano.

mehr Elektroden paarweise in Anwendung gelangen können. Die Größe des Herdinhaltes scheint bei *Stassano* besonderen prinzipiellen Bedenken nicht unterworfen zu sein.

Der Ofen bewährt sich für das Einschmelzen von Eisen oder das Flüssighalten von Eisenbädern erfahrungsgemäß sehr gut. Für die Durchführung hüttenmännischer Operationen, bei denen erhebliche Schlackenmengen ent-

stehen oder zu bewältigen sein würden, würde indessen hinderlich in Erscheinung treten, daß die Erwärmung des Metallbades durch die dasselbe bedeckenden Schlacken hindurch erfolgen müßte.

Die Erzeugung horizontaler Lichtbogen oberhalb des Herdes hat ferner unvermeidlich zur Folge, daß mindestens die Hälfte der von den Lichtbogen ausgehenden Wärmestrahlen nicht nach dem Eisenbade, sondern nach der Fläche des den Herdraum überspannenden Gewölbes gerichtet ist. Es muß deshalb eine relativ starke Inanspruchnahme dieser Mauerwerksteile stattfinden.



Störende Strömungserscheinungen treten in diesem Ofen nicht auf. Größter bisher bekannter Fassungsinhalt eines Stassano-Ofens = 4 t.

Im Ofen von Héroult wird die Heizwirkung des elektrischen Stromes dadurch zur Geltung gebracht, daß, wie Fig. 7 zeigt, 2 Elektroden dem Bade gegenüberstehen, so daß der Strom 2 Lichtbogen bildet.

Bei dem Ofen von Girod wird der Herd des Ofenraumes durch gekühlte Metallelektroden, die in ihn eingesetzt sind, zur Zuführung des einen Stromzweiges benutzt, während mehrere durch das Gewölbe des Herdraumes hindurchgeführte Kohleelektroden die zweite Stromzuführung bilden. Der Lichtbogen springt deshalb von den Elektroden jeweils nach dem im Herde befindlichen Bad über; die Spannung des zur Verwendung gelangenden Stromes kann daher nur halb so groß sein wie diejenige beim Ofen von Héroult.

Der Ofen von Keller unterscheidet sich von demjenigen von Girod im Prinzip lediglich dadurch, daß an Stelle der größeren Zahl von Elektroden mäßigen Querschnitts, die Girod durch das Gewölbe seines Herdraumes hindurchführt, Keller eine einzige Elektrode wählt, die in ihrem Querschnitt so

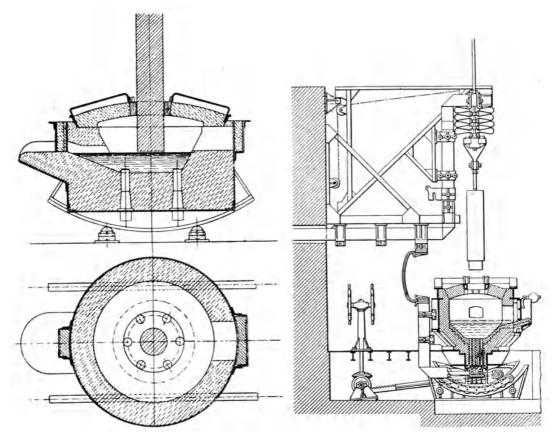


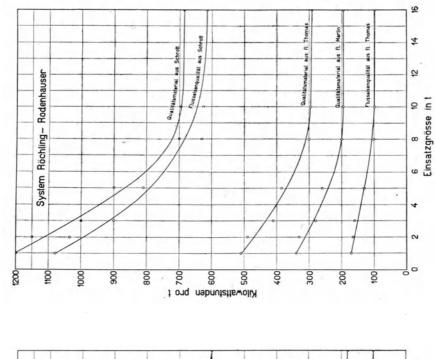
Fig. 8. Ofen nach Girod.

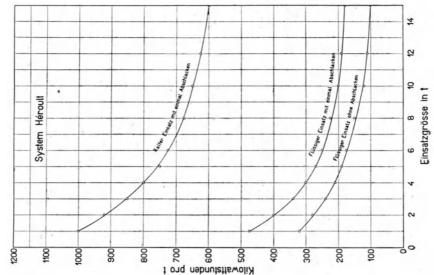
Fig. 9. Ofen nach Keller.

groß gestaltet wird, daß sie einen erheblichen Teil des Herdraumes überdeckt und das Gewölbe des Ofens einigermaßen vor allzu starker Bestrahlung schützt.

Die Lichtbogenöfen der drei letztgenannten Arten sind erfolgreich ausgeführt worden für Chargengrößen von unter 100 kg, und der Vergrößerung des Fassungsraumes nach obenhin stehen bei den Öfen nach Stassano prinzipielle Bedenken wohl nicht entgegen. Nach dem System von Héroult soll ein Ofen von 25 t Inhalt seit einigen Jahren in Amerika errichtet sein; über seinen Betrieb ist aber Näheres noch nicht bekanntgeworden. Ein Ofen gleichen Inhalts befindet sich seit dem Jahre 1913 auf einem deutschen Hüttenwerk im Betrieb. Die erhaltenen Resultate sollen günstig sein. Es wird allgemein vermutet werden müssen, daß die Ausdehnung der Badoberfläche bei allen diesen Öfen über eine gewisse Grenze hinaus Schwierigkeiten bereiten wird, da die durch den Lichtbogen bewirkte Erwärmung immer nur auf einem verhältnismäßig kleinen Teil der Oberfläche sich geltend machen kann. Es müssen deshalb erhebliche Temperaturunterschiede im Bade entstehen, die ihrerseits wiederum stark wirbelnde Strömungen zur unvermeidlichen Folge

Diagramm 3. Kraftverbrauch von Elektrostahlöfen.

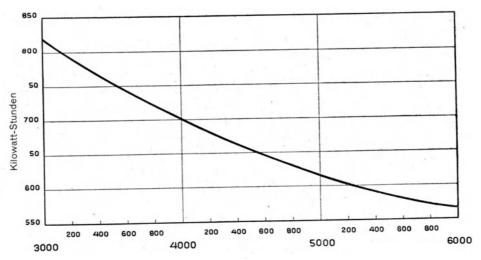




haben werden. Erfahrungsgemäß sind die Ausstrahlungsverluste der Herde dieser Öfen nach den Systemen Héroult und Girod wohl ziemlich gleich, während der Ofen nach Keller sich durch eine etwas niedrigere Temperatur des oberhalb des Bades befindlichen Ofenraumes auszeichnet. Bei Héroult und Girod treten unvermeidlich, trotz sorgfältigster Abdichtung der Elektroden in dem Ofengewölbe, stets an den Elektroden entlang kleine Flammen aus dem Ofen heraus, die anzeigen, daß Elektrodenkohle verbrennt. Bei Keller ist dies nur in etwas geringerem Maße der Fall.

Alle Lichtbogenöfen, mit Ausnahme desjenigen von Stassano, haben unvermeidbar den Nachteil, daß in ihnen, wie in den Induktionsöfen, die Stahl-

Diagramm 4. Durchschnittlicher Kraftverbrauch pro Tonne geschmolzenen Ferromangans.



Manganabgabe in Kilogramm pro Schicht

charge am Schluß der Operation nicht zur Ruhe kommt. Es werden in dem Material, genau wie bei den Induktionsöfen, feinste Schlackenemulsionen Schlacken gebildet, die unter dem Mikroskop nach dem Schleifen und Ätzen der Proben Elektrostahl. jedesmal deutlich in Erscheinung treten. Der Schlackengehalt von Elektrostahl ist deshalb zur Zeit noch zweifellos höher als der von gutem Tiegelstahl.

Aus dem oben Erörterten geht hervor, daß prinzipiell der Stromverbrauch aller Elektrostahlöfen der gleiche sein muß.

Ein Unterschied ergibt sich lediglich

- 1. im Hinblick auf die Ausstrahlungsverluste der Ofenherde und
- 2. im Hinblick auf die Möglichkeit, größte Chargeninhalte zu wählen.

Einen ungefähren Anhalt über den Stromverbrauch ergeben die nachstehenden Diagramme 3, welche ich der Liebenswürdigkeit des Direktors der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., V. Engelhardt, Berlin-Siemensstadt, verdanke. Sie lassen deutlich erkennen, in wie starkem Maße der Stromverbrauch bei Steigerung der Chargengröße sich vermindert.

In neuester Zeit sind elektrische Öfen mit großem Erfolge verwendet worden zur Schmelzung und Flüssighaltung von Ferromangan in Stahlwerksbetrieben. Es sei in dieser Hinsicht verwiesen auf das von Diplomingenieur *Rodenhauser*, Völklingen, herausgegebene Werk "Ferromangan als Desoxydationsmittel und das Ferromanganschmelzen<sup>1</sup>".

Ich verdanke Herrn Rodenhauser die im Diagramm 4 zur Darstellung gelangten Angaben über den durchschnittlichen Kraftverbrauch eines Röchling-Rodenhauser-Ofens, der zum Schmelzen von Ferromangan gebraucht wird, bei der Entnahme gewisser, im Diagramm angegebener Gewichtsmengen flüssigen Ferromangans pro Schicht aus dem Ofen.

## Kapitel 5.

# Schmelzwärme, Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Lösungswärme.

#### Abschnitt 1.

## Allgemeine Begriffsbestimmungen.

In bezug auf die Erscheinungsform, in welcher die in der Natur vorkommenden Körper vor unser Auge treten, unterscheiden wir drei Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen. Wird einem festen Körper Wärme zugeführt, so findet eine Erhöhung seiner Temperatur statt. Beim Überschreiten gewisser Temperaturgrenzen pflegt die Mehrzahl aller festen Körper in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Wir nennen die betreffende Temperatur den Schmelzpunkt der Substanz. Findet eine weitere Temperaturerhöhung statt, so ist deren schließliche Folge die Überführung des betreffenden Körpers in den gasförmigen Aggregatzustand. Diejenige Temperatur, bei der diese letztere Umwandlung stattfindet, d. h., bei welcher die Spannung der Dämpfe der betreffenden Flüssigkeit den herrschenden äußeren Druck erreicht, nennen wir den Siedepunkt der entsprechenden Substanz.

Die Temperaturhöhe, bei welcher ein Schmelzen oder Sieden erfolgt, ist abhängig von der Höhe desjenigen atmosphärischen Druckes, unter welchem der Körper sich zur Zeit befindet. Der Schmelzpunkt wird nur in geringem Grade durch die Höhe dieses Druckes beeinflußt. Man vernachlässigt deshalb bei seiner Bestimmung im allgemeinen die Angabe des obwaltenden Druckes. Der Siedepunkt verändert sich dagegen so beträchtlich mit einer Änderung des Druckes, daß Siedepunktsangaben immer nur dann als einwandfrei betrachtet werden können, wenn gleichzeitig die Höhe des jeweiligen atmosphärischen Druckes bestimmt worden ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Verlag Oskar Leiner, Leipzig.

Es ist bisher bei der überwiegenden Mehrzahl aller bekannten Körper möglich gewesen, sie in den festen oder gasförmigen Aggregatzustand überzuführen; dagegen ist es bei einigen Körpern, beispielsweise der Kohle, noch nicht gelungen, sie in den flüssigen Aggregatzustand zu versetzen. Beim Übergang vom festen zum flüssigen und vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand wird Wärme verbraucht oder, mit anderen Worten, fühlbare Wärme in latente Wärme umgewandelt. Wir nennen diejenigen Wärmemengen, die beim Schmelzen fester Körper gebunden werden, die Schmelzwärmen, diejenigen Wärmemengen, die beim Verdampfen latent werden, die Verdampfungswärmen der Körper.

#### Abschnitt 2.

## Spezifische Wärme.

Wird einem Stoffe Wärme zugeführt, so erhöht sich, wenn keine Zustandsänderungen eintreten, die Temperatur, und zwar derart, daß die Temperaturerhöhung, die eine bestimmte Wärmemenge an gleichen Gewichtsmengen der Stoffe hervorbringt, von der Natur dieser Stoffe abhängig ist. Wir nennen diejenigen Wärmemengen, die die Temperatur je eines Kilogramms einer Substanz um 1°C zu erhöhen imstande sind, die spezifischen Wärmen der Körper und benutzen für diese Wärmemenge als Maßeinheit diejenige Wärme, die die Temperatur eines Kilogramms destillierten Wassers von 15° auf 16° C erhöht = 1 Cal. (Calorie).

Die spezifischen Wärmen der Körper sind indessen nicht konstant, sondern wachsen teilweise recht erheblich mit der Temperatur.

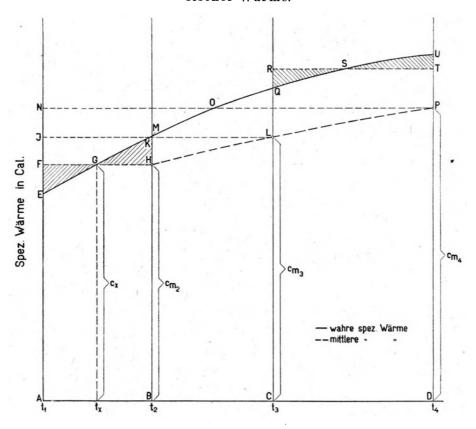
Trägt man die Werte der spezifischen Wärmen als Ordination in ein Diagramm ein, dessen Abszissen den zugehörigen Temperaturen entsprechen, so ergeben sich im allgemeinen Kurvenlinien, die etwa der Gestalt der Kurve EGKMOQSU in dem Diagramm 5 entsprechen.

Bei der Ausführung hüttenmännischer Rechnungen dienen die spezifischen Wärmen im allgemeinen dazu, diejenigen Wärmemengen in Calorien auszudrücken, welche bei einer Steigerung der Temperaturen von  $t_1$  auf  $t_2$  von einem Körper aufgenommen werden. In dem Diagramm 5 würde diese Wärmemenge für die Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  ausgedrückt werden durch die Fläche ABME.

Der Inhalt einer solchen Fläche kann, da die obere Begrenzungslinie EM im allgemeinen eine Kurve ist, entweder festgestellt werden durch Planimetrieren der Fläche des Diagramms oder, falls die Gleichung der oberen Begrenzungskurve bekannt ist, durch Integration dieser Gleichung. Beide Maßnahmen sind umständlich und zeitraubend. Es ist deshalb gebräuchlich, anstatt der wahren spezifischen Wärmen, welche den Ordinaten der Kurve EU entsprechen würden, mittlere spezifische Wärmen für bestimmte Temperaturintervalle anzugeben. In der Mehrzahl aller Fälle findet auch die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen lediglich durch Feststellung dieser mittleren spezifischen Wärmen statt.

Die Größe der mittleren spezifischen Wärmen für das Temperaturintervall  $t_1$  und  $t_2$  wird in der Art festgelegt, daß der Inhalt des Rechteckes  $A\,B\,H\,F$  in Diagramm 5 dem Inhalt der Fläche  $A\,B\,M\,E$  entspricht, oder mit anderen Worten, daß der Flächeninhalt der beiden Dreiecke  $E\,G\,F$  und  $G\,H\,M$  einander

Diagramm 5. Beziehungen zwischen wahrer und mittlerer spezifischer Wärme.



Temperaturen in Celsius

gleich ist. Die mittlere spezifische Wärme für das Temperaturintervall  $t_1$  bis  $t_2$  entspricht dann der Länge der Linie BH im Diagramm, die wir zum Zwecke abgekürzter Bezeichnung  $cm_2$  nennen wollen.

In gleichem Sinne würden unter Bezugnahme auf die Linien des Diagrammes 5 für die Temperaturen  $t_3$  und  $t_4$  die Werte der mittleren spezifischen Wärmen  $cm_3$  und  $cm_4$  abgeleitet werden können aus der Kurve der wahren spezifischen Wärmen, dadurch, daß man die Länge der Linien LC und PD so groß wählt, daß die Dreiecke EIK und KLQ sowie die Dreiecke ENO und OPU einander gleich sind. Durch Verbindung der Punkte HLP

durch eine neue Kurve würde man eine Kurve der mittleren spezifischen Wärmen gewinnen.

In Wirklichkeit gestaltet sich bei der experimentellen Bestimmung spezifischer Wärmen der Arbeitsvorgang meist in umgekehrter Reihenfolge, wie vorstehend geschildert worden ist, indem aus den experimentell gewonnenen mittleren spezifischen Wärmen im Diagramm zunächst die Parallelogramme, die diesen zugehören, zeichnerisch festzulegen sind und aus diesen dann erst die Kurve der wahren spezifischen Wärmen in der Art abzuleiten ist, daß die erwähnten Dreieckspaare gleichen Flächeninhalt bekommen.

Würde die Kurve der wahren spezifischen Wärmen, beispielsweise zwischen den Temperaturgrenzen  $t_1$  und  $t_2$  geradlinig verlaufen, so würde die mittlere spezifische Wärme  $cm_2$  der wahren spezifischen Wärme  $c_x$  für die Temperatur  $t_x=\frac{t_1+t_2}{2}$  gleich sein. Je stärker die Kurve der wahren spezifischen Wärmen von der geraden Linie abweicht, um so mehr wird die Temperatur  $t_x$  von dem Werte  $\frac{t_1+t_2}{2}$  ebenfalls abweichen. Die für ein Temperaturintervall ermittelten mittleren spezifischen Wärmen können deshalb immer nur als angenäherte Werte für die wahre spezifische Wärme der Temperatur  $\frac{t_1+t_2}{2}$  gelten.

Es ist indessen bei der Verwertung der in der Literatur vorhandenen Angaben von experimentell ermittelten Größen mittlerer spezifischer Wärmen noch auf zwei Momente besonders zu achten. Der Wert der mittleren spezifischen Wärme  $c_{m_2}$  für das Temperaturintervall  $t_1$  bis  $t_2$  ermöglicht einzig und allein den Wärmeinhalt des betreffenden Körpers zwischen den Temperaturen  $t_2$  und  $t_2$  zu ermitteln. Wollte man diesen Wert evtl. benützen, um den Wärmeinhalt des betreffenden Körpers vielleicht für das Temperaturintervall  $t_1$  bis  $t_2$  zu berechnen, so würde der sich ergebende Wert um den Inhalt der Dreiecksfläche EFG zu große werden und für die Berechnung des Wärmeinhaltes des betreffenden Körpers für das Temperaturintervall  $t_2$  bis  $t_3$  würde bei Anwendung des Wertes  $t_2$  die in Betracht kommende Wärmemenge um die Größe der Dreiecksfläche  $t_2$  die in Betracht kommende Wärmemenge um die Größe der Dreiecksfläche  $t_3$  nur benützt werden, um den Gesamtwärmeinhalt des Körpers für das Temperaturintervall  $t_3$  bis  $t_4$  au ermitteln;  $t_4$  nur für das Temperaturintervall  $t_4$  bis  $t_4$ .

Soll mit Hilfe der Werte mittlerer spezifischer Wärmen, die sich auf die untere Temperaturgrenze  $t_1$  beziehen, der Wärmeinhalt eines Körpers etwa zwischen den Temperaturgrenzen  $t_3$  und  $t_4$  ermittelt werden, so ist es notwendig, den Wärmeinhalt des Körpers für die Temperaturgrenze  $t_2$  bis  $t_3$  abzuziehen von dem Wärmeinhalt, der für die Temperaturgrenze  $t_1$  bis  $t_4$  errechnet worden ist.

Als zweites der obenerwähnten beachtenswerten Momente ist die Tatsache hervorzuheben, daß miteinander vergleichbare mittlere spezifische Wärmen nur dann erhalten werden, wenn dieselben sämtlich auf ein und dieselbe untere Temperaturgrenze  $t_4$  bezogen sind.

Würde man beispielsweise für das Temperaturintervall  $t_3$  bis  $t_4$  in Diagramm 5 experimentell die mittlere spezifische Wärme festgestellt haben, so würde sie unter Berücksichtigung der Forderung, daß die Dreiecke RQS und STU gleichen Flächeninhalt haben müssen, der Länge der Linie TD im Diagramm entsprechen. Sie würde also um den Wert TP größer sein als die mittlere spezifische Wärme  $c_{m_4}$ , welche auf die untere Temperaturgrenze  $t_1$  bezogen ist.

Die in der Literatur enthaltenen Angaben über spezifische Wärmen sind deshalb nach den vorstehenden Darlegungen mit großer Vorsicht zu benutzen, wenn sie nicht zu erheblichen Irrtümern Veranlassung geben sollen. Es finden sich beispielsweise für Eisen in dem berühmten Tabellenwerke von Landolt-Börnstein die nebenstehenden Angaben.

Aus denjenigen Temperaturangaben in der zweiten senkrechten Kolonne der Tabelle, die Temperaturintervalle umfassen, muß man folgern, daß die Bestimmungen von Behn sich auf mittlere spezifische Wärmen beziehen. Ebenso würden die Werte von Harker als solche für mittlere spezifische Wärmen anzusehen sein, dagegen können diejenigen von Jaeger, Diesselhorst und Oberhoffer, für deren Einzelwerte bestimmte Temperaturangaben aufgeführt sind, nur als wahre spezifische Wärmen angesprochen werden.

Beim Nachschlagen der Originalarbeiten ergab sich indessen, daß die Werte von *Oberhoffer* ebenfalls mittlere spezifische Wärmen bedeuten für das Temperaturintervall von 0 bis  $t^{\circ}$ .

Die Tabelle in *Landolt-Börnstein* enthält deshalb ohne scharfe äußere Kennzeichnung nebeneinander Werte für mittlere und wahre spezifische Wärmen. Diese Tatsache wurde auch noch bei einer Reihe anderer Körper, beispielsweise bei den Angaben für Eisenoxyd und Mangansuperoxyd, nachgewiesen. (Siehe Tabelle auf S. 53.)

Aus Landolt-Börnstein sind diese Werte in zahlreiche andere Tabellenwerke sicherlich ohne Korrektur übergegangen.

Es soll deshalb in nachstehendem unter jeweils sorgfältigstem Zurückgehen auf die Originalarbeiten eine Reihe von tabellarischen Angaben, ergänzt durch Beifügung der entsprechenden Diagramme mittlerer spezifischer Wärmen derjenigen Stoffe gegeben werden, die bei der Ausführung hüttenmännischer Rechnungen häufiger vorkommen.

Allgemein sei aber vorausgeschickt, daß unvermeidlich bei der calorimetrischen Bestimmung mittlerer spezifischer Wärmen gleichzeitig mit diesen diejenigen Wärmemengen zur Messung gelangen, die bei der Abkühlung eines Körpers infolge von Zustandsänderungen der Substanz innerhalb des betreffenden Temperaturintervalles frei werden. Im allgemeinen machen sich derartige Wärmemengen im Linienzug eines Diagrammes der mittleren spezifischen Wärme durch das Auftreten auffäliger Abweichungen vom stetigen Verlauf der Kurve bemerklich. Es sei in dieser Beziehung hingewiesen auf die entsprechenden Maxima in den Kurven der mittleren spezifischen Wärme des Eisens nach Oberhoffer und Harker.

Substanz	Temperatur	Spez. Wärme	Beobachter	Literaturstelle¹
Eisen (Flußeisen ca. 0,5 Proz. C)	—186 bis 18 18 ,, 100	0,0853 0,113	Behn	Ann. Physik [5] <b>66</b> , 237—244, bes. 242. 1898.
(0,10 Proz. C; 0,18 Si; 0,11 Mn; 0,003 P; 0,025 S; 0,035 Cu)	18 10	0,1054 0,1185	Jaeger u. Diesselhorst	Wiss. Abh. Phys Techn. Reichsanstalt <b>3</b> , 269—424, bes. 320 u. 393. 1900.
Kruppsches Flußeisen (0,06 Proz. C; 0,005 Si; 0,05 Mn; 0,005 P; 0,019 S)	250 500 850 1000	0,1221 $0,1366$ $0,1699$ $0,1678$	Oberhoffer ,, ,,	Stahl u. Eisen 27, 1764—1767, bes. 1766. 1907 <sup>1</sup> .
(0,01 Proz. C; 0,02 Si; 0,03 S; 0,04 P; Spur Mn)	0 bis 200 0 ,, 500 0 ,, 750 0 ,, 850 0 ,, 900 0 ,, 1050 0 ,, 1100	0,1175 $0,1338$ $0,1537$ $0,1647$ $0,1644$ $0,1512$ $0,1534$	Harker ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	Philos. Magazine [6] 10, 430—438, bes. 438. 1905.

Hinsichtlich der spezifischen Wärmen gasförmiger Körper ist noch zu beachten, daß dieselben verschieden groß ausfallen, je nachdem, ob ihre Bestimmung bei konstantem Druck oder konstantem Volumen des betreffenden Gases ausgeführt wird. Die Bestimmung der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck muß immer einen höheren Wert ergeben als diejenige bei konstantem Volumen, da während der Erwärmung keines Gases, die unter Konstanthaltung des Druckes erfolgt, sich eine Ausdehnung desselben sowie eine Arbeitsleistung vollzieht und der für diese Arbeitsleistung erforderliche Energiebetrag als Anteil der spezifischen Wärme des betreffenden Gases mitgemessen wird.

Da die rechnerische Verfolgung hüttenmännischer Prozesse fast ausnahmslos unter der Voraussetzung der Aufrechterhaltung konstanten Druckes stattfindet, sind in den nachstehenden tabellarischen Angaben lediglich die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck = 1 Atm. berücksichtigt worden. An dieser Stelle sei übrigens auf eine Erkenntnis hingewiesen, die sich aus der Zustandsgleichung der Gase (pv = RT) ableiten läßt, nach welcher der Unterschied der Molekularwärmen bei konstantem Druck ( $mc_p$ ) und bei konstantem Volumen ( $mc_p$ ) für alle Gase gleich ist, und zwar gilt die Gleichung  $mc_p - mc_p$ 

= 1,985. Hieraus ergibt sich 
$$c_v = c_p - \frac{1,985}{m}$$
, in welchem Ausdruck der

Wert m dem Molekulargewicht des betreffenden Gases entspricht.

Die Gleichung für  $c_v$  gilt sowohl für die wahren, als auch — mit genügender Annäherung — für die mittleren spezifischen Wärmen.

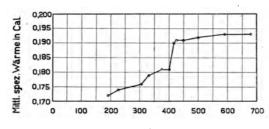
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die hier gegebene Tabelle zeigt einige Abweichungen von der in *Landolt-Börnstein* enthaltenen Fassung, die zur Beseitigung mehrerer beim Druck unterlaufener Irrtümer erforderlich waren; außerdem sind die Literaturangaben hier vervollständigt.

Gelegentlich findet man in der Literatur auch Angaben über spezifische Wärmen von Gasen, die sich nicht auf das Kilogramm Substanz, sondern auf den Kubikmeter beziehen. Es bedarf wohl nur eines allgemeinen Hinweises darauf, daß derartige Werte für hüttenmännische Rechnungen nicht anwendbar sein würden, wenn sie wirklich auf den mit der Temperatur stark veränderlichen Inhalt von jeweils 1 cbm bezogen wären. Das ist aber nicht der Fall, sondern es wird bei diesen Angaben stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß sich die Werte auf den Inhalt eines Kubikmeter bei 0° und 760 mm (bzw. 15° und 1 Atm.) Druck beziehen. Diese angeblich volumetrischen Werte sind deshalb lediglich Gewichtswerte, die auf das Gewicht von 1 cbm Gas bei 0° und 760 mm Quecksilber bezogen sind. Ihre Verwendung erspart bei der Ausführung von gasvolumetrischen Rechnungen die Umwandlung der Volumina der Gase in Gewichtsmengen, kann also von Vorteil sein.

Tabelle 6. Calciumoxyd¹. (Beobachtete mittlere spezifische Wärme.)

Temperaturgebiet von Zimmer- temperatur <sup>2</sup> bis	Calorien	Temperaturgebiet von Zimmer- temperatur <sup>2</sup> bis	Calorien
190°	0,172	415°	0,190
225°	0,174	425°	0,191
305°	$0,\!176$	450°	0,191
230°	0,179	500°	0,192
375°	0,181	<b>590</b> °	0,193
400°3	0,181	680°	0,193

Diagramm 6. Calciumoxyd.



Temperaturen in °Celsius

 $<sup>^1</sup>$  P. N. Laschtschenko: Journ. Russ. physik.-chem. Ges. **42**, Chem. Teil 2, 1604 bis 1614, bes. 1609 bis 1610. 1910; vgl. auch Chem. Zentralbl. 1911,  $\rm I_2$ , S. 1188 bis 1189.

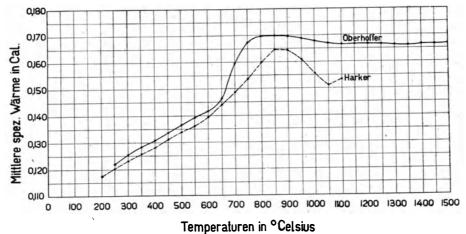
 $<sup>^2</sup>$  "Zimmer-Temperatur" nach einer Angabe von  $\mathit{Karl~Schulz},$  Fortschr. Mineral., Kristall., Petrogr. 3, 289. 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Die Umwandlungstemperatur liegt bei 400 bis 415°.

 $\label{eq:tabelle 7. Eisen.} Tabelle \ 7. \ Eisen.$  (Beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 1500°C.)

Temperaturgebiet	I¹ Calorien	II <sup>2</sup> Calorien	Tem peraturgebiet	I¹ Calorien	II <sup>2</sup> Calorien
0° bis 200°		0,1175	0° bis 900°	0,1698	0,1644
0°, , 250°	0,1221	0,1204	0° ,, 950°	0,1688	0,1612
0° " 300°	0,1257	0,1233	0° ,, 1000°	0,1678	0,1557
0° ,, 350°	0,1286	0,1257	0° ,, 1050°	0,1670	0,1512
0° ,, 400°	0,1305	0,1282	0° ,, 1100°	0,1664	0,1534
0° ,, <b>45</b> 0°	0,1340	0,1311	0° " 1150°	0,1667	
0° " 500°	0,1366	0,1338	0° ,, 1200°	0,1667	
0° ,, 550°	0,1395	0,1361	0° ,, 1250°	0,1666	
0°,, 600°	0,1417	0,1396	0° ,, 1300°	0,1662	
0° ,, 650°	0,1463	0,1440	0° ,, 1350°	0,1661	!
0° " 700°	0,1594	0,1487	0° ,, 1400°	0,1665	
0° ,, 750°	0,1675	0,1537	0° ,, 1450°	0,1665	1
0° ,, 800°	0,1698	0,1597	0° ,, 1500°	0,1667	
0° " 850°	0,1699	0,1647			

Diagramm 7. Eisen.

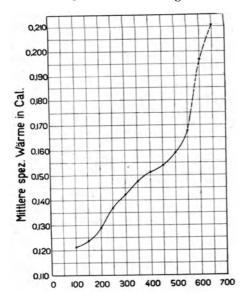


 $Tabelle~8.~~Mangan^3.$  (Beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen 20° und 650° C.)

Temperaturgebiet	Calorien	Temperaturgebiet	Calorien
20° bis 100°	0,12109	20° bis 400°	0,15107
20° ,, 150°	0,12371	20° ,, 450°	0,15357
20° " 200°	0,12881	20° ,, 500°	0,15891
20° " 250°	0,13699	20° ,, 550°	0,16729
20° ,, 300°	0,14207	20° ,, 600°	0,19719 4
20° ,, 350°	0,14756	20° ,, 650°	0,21058 4

- <sup>1</sup> Paul Oberhoffer: Metallurgie 4, 447 bis 455, 486 bis 497, bes. 495 (1907).
- <sup>2</sup> J. A. Harker: Philos. Magazine [6] 10, 430—438, bes. 438. 1905.
- <sup>3</sup> Norbert Stücker: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 114, II a, 657—668, bes. 665. 1905.
- <sup>4</sup> Stücker: S. 662. Werte wahrscheinlich durch Oxydationserscheinungen beeinflußt.

Diagramm 8. Mangan.



Temperaturen in °Celsius

Tabelle 10.
Amorpher Kohlenstoff.
(Beobachtete mittlere spezifische
Wärme [Gas-]Retorten-Kohle.)

Temperaturgebiet	Calorien
24° bis 68°	$0,2040^2$
20° , 1040°	$0,32^3$

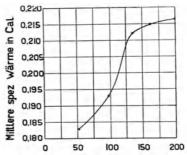
Tabelle 12. Silicium<sup>4</sup>. (Beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen —80° und 0°; 0° und 252° C.)

Temperaturgebiet	Calorien
-80° bis 0°	0,1360
0°,, 43°	0,1697
0°,, 71°	0,1750
0°,, 101°	0,1795
0°,, 157°	0,1855
0°,, 212°	0,1896
0°,, 252°	$0.1917 \cdot$

Tabelle 9. Phosphor (roter)<sup>1</sup>. (Beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 199° C.)

Temperaturgebiet	Calorien
0° bis 51°	0,1829
0° " 98°	0,1932
0° ,, 134°	0,2121
0°,, 164°	0,2148
0°,,199°	0,2162

## Diagramm 9. Phosphor.

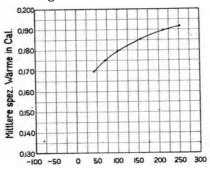


Temperaturen in °Celsius

Tabelle 11.
Graphit.
(Beobachtete mittlere spezifische
Wärme.)

Temperaturgebiet	Calorien
19,30° bis 1040°	$0,310^{3}$

## Diagramm 10. Silicium.



## Temperaturen in °Celsius

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Albert Wigand: Ann. Physik [4] 22, 64—98, bes. 94. 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. Bettendorff und A. Wüllner: Ann. Physik [2] 133, 293—316, bes. 300. 1868.

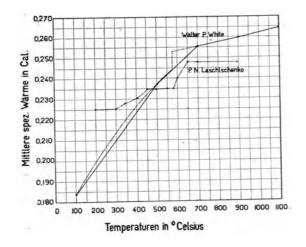
<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> James Dewar: Philos. Magazine [4] 44, 461—467, bes. 465. 1872.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> H. F. Weber: Ann. Physik [2] **154**, 367—423, 553—582, bes. 568—572. 1875.

Tabelle 13. Quarz.
(Beobachtete mittlere spezifische Wärme.)

Zwischen 0° un	d 1100° C¹	Zwischen 0º un	d 8920 C3
Temperaturgebiet	Calorien	Temperaturgebiet  Zimmer- temperatur bis	Calorien
0° bis 100°	0,1840	200°	0,2250
0° " 500°	0,2372	300°	0,2255
0° " 700°	$[0,2547]^2$	345°	0,2280
	$0,2559^{2}$	405°	0,2306
	$0,2556^2$	455°	0,2349
0° ,, 900°	$0,2597^2$	495°	0,2348
0° ,, 1100°	$0,2643^2$	550°	0,2350
		580°5	0,2350
		600°	0,2400
		650°	0,2480
		700°	0,2479
		892°	0,2476

Diagramm 11. Quarz.



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Walter P. White: Amer. Journ. Science [4] 28, 334-346, bes. 342, 343. 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Beeinflußt durch die Umwandlung bei 575°.

 $<sup>^3</sup>$  P. N. Laschtschenko: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, Chem. Teil 2, 1604—1614. 1910. Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1911,  $\rm I_2$ , S. 1188—1189.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> "Zimmertemperatur" nach einer Angabe von Karl Schulz, Fortschr. Mineral., Kristall., Petrogr. 3, 289. 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Die Umwandlungstemperatur des Quarzes (Bergkrystall) liegt bei 580 bis 600°.

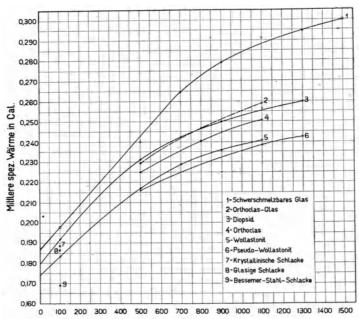
Tabelle 14. Gläser, Mineralien¹. (Beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen  $0^\circ$  bis  $1500^\circ$ .)

Temperaturgebiet	1. Glas schwer schmelzbar Calorien	2. Orthoclas- glas Calorien	3. Diopsid Calorien	4. Orthoclas Calorien	5. Wollastonit Calorien	6. Pseudo- Wollastonit Calorien
0° bis 100° 0° ,, 500° 0° ,, 700°	0,1977 0,2400 0,2646	0,2291	0,1919 0,2310 0,2420	0,2248	0,1833 0,2169 0,2286	0,2159
0° ,, 800° 0° ,, 900° 0° ,, 1100°	0,2791 0,2907	0,2465	0,2499 0,2562	0,2401	0,2354 0,2404	0,2380
0° ,, 1300° 0° ,, 1500°	$0,2945 \\ 0,2999$		0,2596			0,2424

Tabelle 15. Schlacken<sup>2</sup>. (Beobachtete mittlere spezifische Wärme.)

	Temperaturgebiet	Calorien	Mittel
7. Krystallinische Schlacke	14,11° bis 99,2° 14,30° ,, 99,0°	0,1882 0,1893	0,1888
8. Glasige Schlacke	14,44° ,, 99,1° 15,36° ,, 98,5°	0,1854 0,1876	0,1865
9. Bessemer-Stahlschlacke	13,6° ,, 99,0° 13,1° ,, 99,0°	0,16906 0,16916	0,1691

Diagramm 12. Gläser, Mineralien, Schlacken.



Temperaturen in °Celsius

Walter P. Withe: Americ. Journ. Science [4] 28, 334—346, bes. 342, 343. 1909.
 P. E. W. Oeberg: Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 42,
 Nr. 8, S. 43—64, bes. 54—55. 1885.

 ${\bf Tabelle~16}.$  Spezifische Wärme und Wärmeinhalt von 1 kg Schamottestein¹.

t° C	c	Q (Calorien)
100	0,204	20,4
500	0,242	121,0
1000	0,261	261,0
1200	0,263	315,6

Tabelle~17. Wahre spezifische Wärmen bei t° und konstantem Druck, bezogen auf 1 kg Gas.

Tabelle 18.

Mittlere spezifische Wärmen zwischen  $0^{\circ}$  und  $t^{\circ}$  bei konstantem Druck, bezogen auf 1 kg Gas.

	directin 1	or acti,	JOE OF			-							
Tem- pera- tur	Kohlen- säure, Schwef- lige Säure	Was- ser- dampf	Sauer- stoff	Stick- stoff, Kohlen- oxyd	Luft	Was- ser- stoff	Tem- pera- tur	Kohlen- säure, Schwef- lige Säure	Was- ser- dampf	Sauer- stoff	Stick- stoff, Kohlen- oxyd	Luft	Was- ser- stoff
0	0,202	0.462	0.218	0,249	0,241	3,445	0	0,202	0,462	0,218	0,249	0,241	3,445
100				0,252	0,244	3,490	100	0,209	0,464	0,219	0,251	$0,242_{6}$	3,467
200	0,230	0,470		$0,255_{6}$	0,247	3,534	200	0,217	0,466	0,221	0,252	0,244	3,490
300	0,244			0,259	0,250	3,579	300	0,225	0,468	0,222	0,254	0,246	3,512
400	0,257			0,262	0,253	3,624	400	0,232	0,470	0,224	0,255	0,247	3,534
	,	,		,		, í							
500	0,268	0,489	0,232	$0,265_{6}$	$0,256_{6}$	3,668	500	0,238	0,473	0,225	0,257	0,249	$3,556_{6}$
600	0,275		0,235	0,269	0,260	3,713	600	0,243	0,476	0,226	0 259	0,250	3,579
700	1 '		0,238	0 272	0,263	3,758	700	0,248	0,479	0,228	$0,260_{6}$	0,252	3,601
800			0,2405	1		3,802	800	0,253	0,484	0,229	0,262	0,253	3,624
900				0,279	0,269	3,847	900	0,257	0,490	$0,230_{6}$	0,264	0,255	3,646
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		ĺ		i							
1000	0,297	0,551	0,246	0,282	0,272	3,891	1000	0,260	0,495	0,232	$0,265_{6}$	$0,256_{5}$	3,668
1100			0,249	0,2855	0,275	3,936	1100	0,263	0,500	$0,233_{5}$	0,267	0,258	3,6905
1200	0,302		0,252	0,289	0,278	3,981	1200	0,265	$0,506_{5}$	0,235	0,269	0,260	3,713
1300	0,305	0,619	$0,254_{5}$	0,292	0,281	4,025	1300	0,268	0,513	0,236	$0,270_{6}$		3,735
1400	0,307	0,644	0,257	$0,295_{5}$	$0,284_{5}$	4,070	1400	0,270	0,520	0,238	0,272	0,263	3,758
1500	0,309		0,260	0,299	0,288	4,115	1500		0,527	0,239	0,274	0,264	3,780
1600			0,263	0,302	0,291	4,159	1600	1 '	0,535	0,240		,	3,802
1700			0,266	$0.305_{5}$	0,294	4,204	1700	1 -	0,544	0,242	0,277	0,267	3,824
1800	1 '	1 '	0,269	0,309	0,297	4,249	1800		0,554	0,243	0,279	0,269	3,847
1900	0,317	0,779	0,271	0,312	0,300	4,293	1900	0,282	0,566	0,245	$0,280_{5}$	$0,270_{5}$	3,869
								0.000		0.040	0.000	0.050	9 001
<b>2</b> 000		1 '	0,274		0,303		2000	1 .	0,578	0,246	0,282	0,272	3,891
<b>2</b> 100	1 '	0,837	1 -	0,319	0,306		2100		0,590	1	0,284	0,2736	1 -
<b>22</b> 00		0,865		0,322	0,309		2200	1 -			0,2856		3,936
<b>23</b> 00		1 -		0,3255		4,472	2300		0,616	1		0,277	3,958
<b>24</b> 00	0,325	0,924	0,285	0,329	0,315	4,516	<b>24</b> 00	0,289	0,629	0,252	0,289	0,278	3,981
		000	0.000	0.000	0.010	4 501	9500	0.000	0.649	0.059	. 0.900	0,280	4,003
2500		1 '	0,288	0,332	0,319		2500		1 '		, ,	0,280	4,003
2600			0,291	0,3355			2600	1 '	$\begin{bmatrix} 0,655 \\ 0,669 \end{bmatrix}$			0,281	4,047
2700	1 -	1 -	0,294	0,339	0,325	1 -	2700				1	, -	4,070
2800		1 -		0,342	0,328		2800 2900	1 '		1 -	, ,	0,284 0,286	4,092
2900	0,334	1,075	0,300	0,345	0,331	4,740	2900	0,295	0,090	0,239	0,201	0,200	1,002
3000	0,336	1,105	0,302	0,349	0,334	4,784	3000	0,296	0,713	0,260	0,299	0,288	4,115

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nach "Hütte", Taschenbuch für Eisenhüttenleute 1922.

Tabelle 19.

Wahre spezifische Wärmen bei t° und konstantem Druck, bezogen auf das Gewicht von 1 cbm Gas bei 0° und 760 mm Hg absolutem Druck.

Tabelle 20.

Mittlere spezifische Wärmen zwischen 0° und t° bei konstantem Druck, bezogen auf das Gewicht von 1 cbm Gas bei 0° und 760 mm Hg absolutem Druck.

				8 ,							
Temperatur ° C	Kohlen- säure, Schweflige Säure	Wasser- dampf	Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd	Temperatur	Kohlen- säure, Schweflige Säure	Wasser- dampf	Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyo				
0	0,397	0,372	0,312	0	0,397	0,372					
100	0,422	0,374	0,316	100	0,410	0,373	0,314				
200	0,452	0,378	0,320	200	0,426	0,375	0,316				
300	0,479	0,382	0,324	300	0,442	0,376	0,318				
400	0,505	0,387	0,328	400	0,456	0,378	0,320				
500	0,527	0,393	0,332	500	0,467	0,380	0,322				
600	0,547	0,401	0,336	600	0,477	0,383	0,324				
700	0,558	0,409	0,340	700	0,487	0,385	0,326				
800	0,568	0,419	0,344	800	0,497	0,389	0,328				
900	0,576	0,430	0,348	900	0,505	0,394	0,330				
1000	0,583	0,444	0.352	1000	0,511	0,398	0,332				
1100	0,589	0,460	0,356	1100	0,517	0,402	0,334				
1200	0,595	0,478	0,360	1200	0,521	0,407	0,336				
1300	0,599	0,498	0,364	1300	0,526	0,413	0,338				
1400	0,603	0,518	0,368	1400	0,530	0,418	0,340				
1500	0,607	0,539	0,372	1500	0,536	0,424	0,342				
1600	0,611	0,560	0,376	1600	0,541	0,430	0,344				
1700	0,615	0,582	0,380	1700	0,546	0,438	0,346				
1800	0,619	0,604	0,384	1800	0,550	0,446	0,348				
1900	0,623	0,627	0,388	1900	0,554	0,455	0,350				
2000	0,626	0,650	0,392	2000	0,556	0,465	0,352				
2100	0,629	0,673	0,396	2100	0,558	0,475	0,354				
2200	0,632	0,696	0,400	2200	0,562	0,485	0,356				
2300	0,634	0,720	0,404	2300	0.566	0,495	0,358				
2400	0,638	0,743	0,408	2400	0,568	0,505	0,360				
2500	0,642	0,767	0,412	2500	0,570	0,516	0,362				
2600	0,646	0,791	0,416	2600	0,572	0,527	0,364				
<b>27</b> 00	0,650	0,816	0,420	2700	0,574	0,538	0,366				
<b>280</b> 0	0,654	0,840	0,424	2800	0,577	0,549	0,368				
2900	0,657	0,865	0,428	2900	0,579	0,561	0,370				
3000	0,660	0,889	0,432	3000	0,581	0,573	0,372				

In Stahl und Eisen 1919 S. 746 folg. sind von Professor Dr.  $B.\ Neumann$  in Breslau die vorstehenden 4 Tabellen Nr. 17-20 und die Diagramme Nr. 13-16 veröffentlicht worden, welche die wahren und mittleren spezifischen Wärmen

der meisten für hüttenmännische Rechnungen in Betracht kommenden Gase enthalten. Die Werte sind durch sorgfältige Zusammenstellung und Ausgleichung der Ergebnisse der auf diesem Gebiete vorliegenden neueren Arbeiten erhalten worden und können wohl als die zur Zeit wahrscheinlichsten Zahlen angesehen werden.

 ${\tt Diagramm~13-16}.$  Wahre und mittlere spezifische Wärmen der Gase für 1 kg Gas.

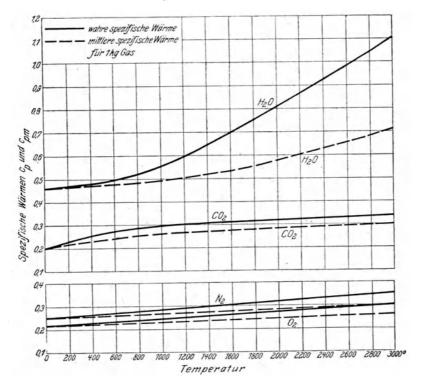


Diagramm 17 siehe S. 62.

 $Ta\ belle\ 21.$  Mittlere spezifische Wärmen zwischen 0° und t° für 1 kg Wasser (nach Dieterici).

t	$C_m$	t	$C_m$	t	C <sub>m</sub>
20	1,0010	120		220	1,0203
40	0,9973	140	1,0046	<b>24</b> 0	1,0256
60	0,9976	160	1,0077	<b>26</b> 0	1,0315
80	0,9985	180	1,0113	280	1,0380
100	1.000	200	1,0155	300	1.0449

## Diagramm 17.

Mittlere spezifische Wärmen der Kohlenwasserstoffe für 1 kg Gas. (Laut Angaben der Wärmestelle des Vereins deutscher Eisenhüttenleute [Mitteilung Nr. 5]).

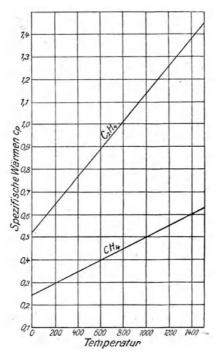


Tabelle 22.

Mittlere spezifische Wärmen des überhitzten Wasserdampfes zwischen der Sättigungstemperatur und verschiedenen Überhitzungstemperaturen bei verschiedenen Drücken bezogen auf  $1\ kg$  Dampf. (Nach den neuesten Versuchen von K noblauch und Jakob.)

0.5		1	1								
0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
80,9° C	99,1	119,6	142,9	158,1	169,6	179,1	187,1	194,2	200,5	206,2	211,4
0,478	0,487	0,501	0,528	0,555	0,584	0,613	0,642	0,671	0,699	0,729	0,760
0,473	0,483					-			_		
0,471	0,480	0,496			_				_		
				_			_		_	_	
									_		
0,469	0,475	$0,\!486$	0,509	0,534	0,561	0,590	0,623	0,660		-	·
0,469	$0,\!475$	0,485	0,505	0,526	0,548	0,572	0,599	0,629	0,661	0,697	0,738
0,469	0,474	0,484	0,501	0,519	0,538	0,558	0,580	0,605	0,631	0,660	0,694
0,469	0,474	0,483	0,499	0,514	0,530	0,548	0,567	0,588	0,610	0,634	0,660
0,470	0,474	0,482	0,497	0,510	0,525	0,540	0,556	0,575	0,594	0,615	0,637
0,470	0,474	0,482	$0,\!496$	<b>0,5</b> 08	0,521	0,534	0,548	0,565	0,582	0,600	0,619
0,471	0,475	0,482	0,495	0,505	0,517	0,530	0,543	0,558	0,572	0,589	0,606
0,475	0,478	0,483	0,494	0,503	0,512	0,522	0,533	0,545	0,556	0,568	0,580
	_	0,484	0,494	0,503	0,511			_			
	0,478 0,473 0,471 0,470 0,469 0,469 0,469 0,470 0,471 0,472 0,473	80,9° C 99,1 0,478 0,487 0,473 0,483 0,471 0,480 0,470 0,476 0,469 0,475 0,469 0,475 0,469 0,474 0,470 0,474 0,470 0,474 0,471 0,475 0,472 0,476 0,473 0,477 0,475 0,478	80,9° C         99,1         119,6           0,478         0,487         0,501           0,473         0,483         —           0,471         0,480         0,496           0,470         0,476         0,488           0,469         0,475         0,486           0,469         0,474         0,484           0,469         0,474         0,483           0,470         0,474         0,483           0,470         0,474         0,482           0,471         0,475         0,482           0,473         0,477         0,483           0,475         0,483         0,477           0,475         0,478         0,483	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							

Sämtliche Diagramme der mittleren spezifischen Wärmen lassen erkennen, daß anscheinend bei allen Körpern diese Werte mit der Temperatur ansteigen. Diese Steigerung verläuft indessen bei keiner der untersuchten Substanzen in direkter algebraischer Progression mit der Temperatur, sondern sie geschieht überwiegend in der Art, daß der Anstieg der Kurven in niedrigeren Temperaturen zunächst ziemlich rasch erfolgt, während, je höher die Temperatur steigt, eine um so deutlichere Abflachung derselben eintritt. Nur der Wasserdampf zeigt das entgegengesetzte Verhalten.

Das Ansteigen der Werte ist bei weitaus den meisten der bisher untersuchten Substanzen so bedeutend, daß auf diese Veränderungen bei der Durchführung wissenschaftlich wertvoller Berechnungen jedenfalls Rücksicht genommen werden muß.

Es ist deshalb in hohem Grade bedauerlich, daß bisher Untersuchungen über die Veränderung der mittleren spezifischen Wärme mit steigender Temperatur in der Literatur nur in dem durch die vorstehend gegebenen Tabellen veranschaulichten Maße vorliegen. Es muß als eine der dringlichsten Aufgaben der physikalischen Forschung bezeichnet werden, diesem sich außerordentlich stark bemerkbar machenden Mangel abzuhelfen.

#### Abschnitt 3.

#### Schmelzwärme.

Die direkte Bestimmung der Schmelzwärme ist für zahlreiche Körper ausgeführt worden, die in relativ niedriger Temperatur schmelzen. Bei den hüttenmännisch zu verarbeitenden Stoffen liegen die Schmelzpunkte indessen im allgemeinen in so hohen Temperaturen, daß eine solche direkte Bestimmung auf außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten stößt. Wir sind deshalb gezwungen, für die Durchführung hüttenmännischer Berechnungen heute noch diejenigen Gesamtwärmemengen in Rechnung zu stellen, die einem festen Körper etwa von 0° an zugeführt werden müssen, um die Gesamtmasse dieses Körpers zum Schmelzen zu bringen.

Auch eine derartige Bestimmung der Schmelzwärmemenge liegt bisher nur für wenige hüttenmännisch in Betracht kommende Körper vor, und die Genauigkeit dieser Bestimmungen hat noch nicht einen hohen Grad erreicht. Die Untersuchungen werden im allgemeinen derart ausgeführt, daß eine gewisse Menge eines geschmolzenen und bis zu seinem Schmelzpunkte (gekennzeichnet durch den Beginn der Erstarrung) wieder abgekühlten Körpers in ein Calorimeter übergeführt wird, um auf diese Weise die Gesamtwärmemenge festzustellen, die der Körper beim Abkühlen abgibt. Auch in dieser Art der Ausführung der Untersuchung liegen wieder Unsicherheiten vor, da keineswegs bei allen Körpern Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bei derselben Temperaturlage sich befinden und da unvermeidlich diejenigen Wärmetönungen, welche den etwa während der Abkühlung oder Erwärmung vor sich gehenden inneren Zustandsänderungen entsprechen, bei dieser summarischen Bestimmung der Schmelzwärme mit eingerechnet werden.

#### Tabelle 23. Schmelzwärmen.

### I. Wahre Schmelzwärmen pro 1 kg Substanz.

II. Totale Schmelzwärmen = Summe der wahren Schmelzwärme und des Wärmeinhaltes der von 0° bis zum Schmelzpunkt erwärmten Substanzmenge (1 kg).

```
Graues Roheisen . . . 280 bis 285 Cal. Gruner: Analytische Studie über den Hochofen
                                                 1875, S. 129.
Graues Roheisen . . . . . . . 287 ,,
                                             Gillhausen: Metallurgie 1910, S. 424.
Weißes Roheisen . . . 260 bis 265 ,,
                                             Gruner a. a. O.
Weißes Roheisen . . . . . . . 258 "
                                             Gillhausen a. a. O.
Graueisenschlacke . . . . . . . 500 "
                                             Gruner a. a. O.
Graueisenschlacke . . . . . . . . 496
                                             Gillhausen a. a. O.
Weißeisenschlacke . . . . . . . 450 ,,
Weißeisenschlacke . . . . . . . . . 493 ,,
                                             Gruner a. a. O.
                                             Gillhausen a. a. O.
Åkermanit . . . . . . . . . . . . 456 ,,
                                             Akerman: Jernkontorets Annaler 1886.
Anorthit . . . . . . . . . . . . 470 ,,
                                             Akerman a. a. O.
Augit . . . . . . . . . . . . . . 456 ,,
                                              Akerman a. a. O.
Enstatit . . . . . . . . . . . . . . . 575 ,,
                                              Voqt a. a. O.
```

In der Tabelle 23 sind im ersten Absatz aus der vorhandenen Literatur diejenigen Angaben aufgenommen worden, die über die wahre Schmelzwärme einiger hier in Betracht kommender Körper zur Zeit vorliegen. Es ist hier zu den wenigen, das Metall Roheisen betreffenden Angaben besonders zu bemerken, daß die Schmelzwärme des Roheisens an sich sehr gering ist, daß aber die Ergebnisse der beiden vorliegenden, von Gruner (1875) und Schmidt (1910) ausgeführten Untersuchungen in recht beträchtlichem Maße voneinander abweichen.

Eine wesentlich bessere Übereinstimmung zeigt sich in dem zweiten Absatz der Tabelle, welcher die totalen Schmelzwärmen enthält, zwischen den älteren wiederum von *Gruner* (1875) und den neueren von *Gillhausen* (1910) ermittelten Werten.

Für Schlacken, die einem hüttenmännischen Prozesse entstammen, liegen Bestimmungen der wahren Schmelzwärmen überhaupt nicht vor. Es sind deshalb in dieser Hinsicht, um wenigstens einen Anhalt über die Größenordnung der wahren Schmelzwärmen dieser Substanzen gewähren zu können, in die Tabelle 23, Absatz 1, die Resultate der Arbeit von Vogt über die wahren Schmelzwärmen einiger Mineralsubstanzen aufgenommen worden.

Die totalen Schmelzwärmen dieser Substanzen, welche sich im zweiten Teil der Tabelle 23 befinden, differieren indessen kaum von den totalen Schmelzwärmen der Grau- oder Weißeisenschlacken. Es ist deshalb der Schluß vielleicht nicht ganz ungerechtfertigt, daß auch die wahren Schmelzwärmen von Schlacken hüttenmännischer Prozesse eine ähnliche Größe besitzen werden wie die der in Absatz 1 der Tabelle 23 angeführten Mineralsubstanzen.

Einen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, im allgemeinen nur krystallisierte Körper, während amorphe, feste Körper innerhalb eines nicht unbeträchtlichen Temperaturintervalles schmelzen.

Diese Tatsache hat im Verein mit einer Reihe anderer Beobachtungen dazu geführt, daß zahlreiche Autoren die amorphen Körper nicht zu den festen rechnen, sondern sie als flüssige Körper betrachten, deren innere Reibung sehr groß ist.

#### Abschnitt 4.

## Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme ist für diejenigen Körper, die bei der Durchführung eisenhüttenmännischer Prozesse in Betracht kommen, im allgemeinen überhaupt noch nicht bestimmt.

Die Gesamtwärmemenge, welche zur Herstellung von  $1~\rm kg$  trockenen, gesättigten Dampfes aus Wasser von  $0~\rm ^\circ$  bei Verdampfung unter dem unveränderlichen Siededruck benötigt wird, beträgt nach den neuesten Versuchen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

$$\lambda = 608 + 0.311$$
 t Calorien (gültig zwischen 100° und 200°).

Die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und t° beträgt nach Dieterici

$$c_m = 0.9983 - 0.00005184 \cdot t + 0.0000006912 t^2$$
 Calorien.

Die wirkliche Verdampfungswärme, d. h. die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 kg Wasser von der dem Siededruck entsprechenden Siedetemperatur vollständig in Dampf überzuführen, beträgt nach den Versuchen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

$$r = 610.2 - 0.712 t$$
 Calorien.

Aus den oben angeführten Gleichungen ergeben sich die nachstehenden Zahlen in Tabellenanordnung für die verschiedenen Temperaturgrade. Man erhält beispielsweise für

	$t = 0^{\circ}$ Cal.	$t = 50^{\circ}$ Cal.	$t=100^{\circ}$ Cal.	t = 150° Cal.	t = 200° Cal.
Gesamtwärmeinhalt $\lambda$ von 1 kg Wasserdampf von 0° bis $t$ ° gerechnet Reine Verdampfungswärme $r$ von 1 kg Was-	594,8	618,4	638,7	654,7	670,1
ser bei $t^0$	594,8	568,5	538,7	503,8	467,0

Die reine Verdampfungswärme des Wassers sinkt also mit steigender Temperatur sehr erheblich.

#### Abschnitt 5.

### Lösungswärme.

Wird ein Körper in einer Flüssigkeit aufgelöst, so wird ebenfalls im allgemeinen Wärme verbraucht, denn der betreffende feste Körper wird dadurch in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt. Es muß sich deshalb bei jedem Auflösen eines Körpers in einer Flüssigkeit eine Erniedrigung der Temperatur ergeben.

Wenn im Gegensatz hierzu häufig beim Auflösen fester Körper eine Temperaturerhöhung zu beobachten ist, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß gleichzeitig während der Auflösung des Körpers zwischen diesem und dem Lösungsmittel sich exotherme-chemische Reaktionen abspielen.

Für die bei hüttenmännischen Prozessen zur Verwendung gelangenden Körper sind im allgemeinen diejenigen Lösungswärmen, die sich beim Auflösen der betreffenden Körper in Wasser, falls sie darin löslich sein sollten, ergeben würden, ohne Belang. Bei der Ausführung hüttenmännischer Schmelzoperationen übt häufig der Verbrauch von Lösungswärme einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionen aus. Irgendwelche zuverlässige Bestimmungen über den Betrag dieser Wärmemengen liegen indessen noch nicht vor.

# Kapitel 6.

# Lösungen, Legierungen.

Bis zur Durchführung der neueren physikalisch-chemischen Forschungen bezeichnete man in der chemischen Wissenschaft mit dem Worte "Lösung", ein System zweier Körper, in welchem der eine das Lösungsmittel, der andere der gelöste Körper war. Im Verlaufe der letzten Dezennien ist in dieser Beziehung eine erhebliche Veränderung der Anschauungen dahin eingetreten, daß bei allen Lösungserscheinungen je nach dem Mengenverhältnis der im System vorhandenen beiden Körper diese wechselseitig als Lösungsmittel und gelöster Stoff wirksam sein können.

Außer durch die Mengenverhältnisse wird der jeweilige Zustand einer Lösung ausschlaggebend beherrscht von der obwaltenden Temperatur. Je nach der Höhe derselben befindet sich ein aus 2 Körpern bestehendes System entweder durchaus im flüssigen Zustande, oder es ist in der ganzen Masse

fest, oder es bilden sich Gleichgewichtszustände zwischen den festen und flüssigen Bestandteilen des Systems heraus.

Die hier obwaltenden Erscheinungen werden am leichtesten verständlich, wenn ihre Erörterung unter Bezugnahme auf ein Beispiel gegeben wird.

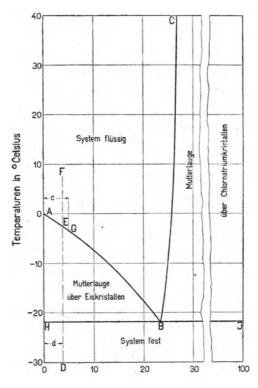
In der Literatur ist vielfältig bereits für diesen Zweck eine Darstellung des Systems Wasser-Chlornatrium verwendet worden; dasselbe soll auch hier wieder als Ausgangspunkt für die Erörterungen gewählt werden, indem

bezüglich detaillierterer Angaben auf die Veröffentlichung von Professor *Heyn* in der Schrift "Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde" verwiesen wird.

Die hier herrschenden Verhältnisse lassen sich am leichtesten unter Benutzungeines Diagrammeszur Darstellung bringen. In der nebenstehenden Figur, Diagramm 18, sind unter Anwendung eines recht winkligen Koordinatensystems auf der Abszissenachse die Gewichtsprozente Chlornatrium, die in der Lösung oder Mischung vorhanden sind, eingetragen, während auf der Ordinatenachse die jeweils herrschenden Temperaturen zur Aufzeichnung gelangt sind.

Wenn in dem System 0 Proz. Chlornatrium vorhanden sind, so haben wir bei  $0^{\circ}$  C den Punkt zu verzeichnen, an welchem sich Wasser in seine feste Modifikation Eis umwandelt. Es ist bekannt, daß mit wachsendem Gehalt von Chlornatrium der Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung sich allmählich erniedrigt, und zwar sinkt er etwa der Linie AB im Diagramm

Diagramm 18. Schmelzdiagramm des Systems Wasser—Chlornatrium.



Gewichtsprozente Chlornatrium

entsprechend, bis auf  $-22\,^{\circ}$  C, bei welcher Temperatur eine Lösung gleichmäßig erstarrt, die  $23^{1}/_{2}$  Proz. Chlornatrium enthält (Eutektikum, eutektisches Gemisch).

Die Untersuchung der fest gewordenen Anteile einer solchen Lösung hat nun gelehrt, daß im Verlaufe der Abkühlung aus der wässerigen Lösung von Chlornatrium, solange deren Gehalt an dieser Substanz sich zwischen 0 und  $23^{1}/_{2}$  Proz. bewegt, lediglich Eiskrystalle ausgeschieden werden.

Aus einer Lösung, deren Gehalt an Chlornatrium höher ist, scheiden sich dagegen beim Abkühlen bei Temperaturen, die durch den Verlauf der Linie BC im Diagramm festgelegt sind, Chlornatriumkrystalle aus.

Die Lösung mit einem geringeren als  $23^{1}/_{2}$  proz. Gehalt an Chlornatrium ist deshalb dem Eutektikum gegenüber mit Eis, diejenige, die einen höheren Gehalt als  $23^{1}/_{2}$  Proz. Chlornatrium besitzt, mit diesem angereichert, während bei einem Gehalt von  $23^{1}/_{2}$  Proz. Chlornatrium und einer Temperatur von —  $22^{\circ}$  die Lösung sowohl in bezug auf Eis als auch im Hinblick auf Chlornatrium gerade vollständig gesättigt ist.

Betrachten wir das Verhalten eines beliebigen Systems mit d Proz. Chlornatrium während seiner Abkühlung, so wird dasselbe im Diagramm durch die senkrechte Linie D-F dargestellt. Die Linie D-F schneidet die Kurve A-B im Punkte E. Bei Temperaturen, die oberhalb von E liegen, ist das System also vollständig flüssig, während bei einer Abkühlung auf die durch Punkt E markierte Temperatur die Ausscheidung von Eis beginnen muß.

Durch dieses Ausscheiden von Eis muß die relative Konzentration der Lösung an Chlornatrium wachsen, beispielsweise bis zu c Proz. Chlornatrium, welcher Gehalt dem Punkte G der Kurve A-B entsprechen würde.

Die Verminderung der Gesamtmenge der vorhandenen Flüssigkeit muß nun bei sinkender Temperatur so lange fortdauern, bis die Temperatur von  $-22^{\circ}$  erreicht ist und hier nur noch von der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeitsmenge ein solcher Teil übrigbleibt, als der angewendeten Menge d an Chlornatrium entspricht (100  $-23^{1}/_{2}$ , also  $=76^{1}/_{2}$  Proz. Wasser werden in Lösung gehalten).

Wird dem System nun weiterhin Wärme entzogen, so findet nicht mehr eine Auskrystallisation von Eis statt, sondern die Gesamtmenge der noch vorhandenen Lösung erstarrt nunmehr ohne eine Veränderung des Mischungsverhältnisses zu einer festen Substanz, in welcher  $23^1/_2$  Proz. Chlornatrium mit  $76^1/_2$  Proz. Eis in inniger Mischung der Krystalle miteinander erstarrt sind. Man nennt ein derartiges Gemisch ein eutektisches und den Punkt B des Diagrammes den eutektischen Punkt des Systems.

Der jeweilige Zustand des Systems ist nun durch entsprechende Bezeichnung der einzelnen Felder in dem Diagramm veranschaulicht. Oberhalb der Linie A B C ist das ganze System flüssig, während bei den Temperaturen und Konzentrationen, die durch die Linien A B H abgegrenzt sind, Mutterlauge mit bei sinkender Temperatur wachsendem Gehalt an Chlornatrium jeweils entsprechend den Punkten der Linie A B über Eiskrystallen vorhanden ist und innerhalb der Temperatur- und Konzentrationsgrenzen, die durch die Linien C B J abgegrenzt sind, neben Chlornatriumkrystallen Mutterlauge vorhanden ist, deren Zusammensetzung je nach den obwaltenden Temperaturen den Punkten der Linie B C entspricht. Bei Temperaturen, die unterhalb der Linie H J liegen, ist das ganze System fest. Es besteht, falls von vornherein in der Lösung  $23^{1}/_{2}$  Proz. Chlornatrium vorhanden waren, ausschließlich aus dem dem Punkte B entsprechenden Eutektikum, falls die ursprüngliche Lösung einen geringeren Gehalt an Chlornatrium besaß, be-

finden sich in der fest gewordenen Substanz neben den Anteilen des Eutektikums Eiskrystalle. War der Chlornatriumgehalt höher als dem Punkte B entsprach, so befinden sich in der festen Substanz außer dem Eutektikum reine Chlornatriumkrystalle.

Diese scharfe Scheidung der Substanzen war hier möglich, weil weder das Eis noch das Chlornatrium fähig sind, im festen Zustande irgendwie nennenswerte Anteile der anderen Substanz in Lösung zu halten. Einerseits dieser letzte Umstand, andererseits die Tatsache, daß in dem System Wasser—Chlornatrium lediglich ein einziges eutektisches Gemisch besteht und die fernere Tatsache, daß bestimmte chemische Verbindungen zwischen Wasser

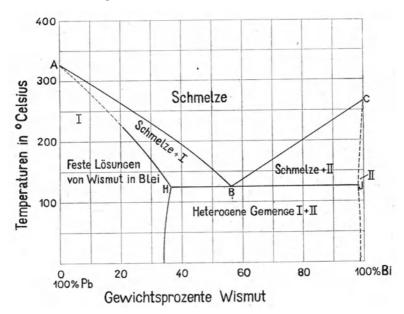


Diagramm 19. System Wismut-Blei.

und Chlornatrium nicht zu existieren scheinen, gestatten, die obwaltenden Verhältnisse durch die einfachen Linien dieses Diagrammes zur Darstellung zu bringen.

In ganz genau analogem Verlauf der Linien können beispielsweise die im System Wismut—Blei herrschenden Verhältnisse zur Darstellung gebracht werden (vgl. Diagramm 19). Oberhalb der Linie A B C ist das System vollständig flüssig. Bei B erstarrt ein Eutektikum mit ca. 55 Proz. Wismut. Bei Gemischen von geringerem Wismutgehalt scheiden sich beim Abkühlen entsprechend der Linie A - B Krystalle von Blei aus, so lange, bis der Wismutgehalt auf ca. 55 Proz. angereichert ist; bei Gemischen, die reicher an Wismut sind, scheiden sich bei der Abkühlung, entsprechend der Linie B - C, aus der Schmelzlösung Krystalle an Wismut aus, bis der Gehalt der Schmelze wieder

auf 55 Proz. Wismut gesunken ist und nun das Eutektikum zur Erstarrung gelangen kann.

Das Diagramm zeigt lediglich im Verlaufe der Linie H-J einen gewissen Unterschied mit dem Diagramm des Systems Wasser—Chlornatrium, indem diese Linie nach beiden Seiten hin nicht ganz zu Ende geführt ist. Es deutet dies an, daß im fest gewordenen Wismut wenige Prozente Blei noch löslich sind, während im fest gewordenen Blei eine erhebliche Löslichkeit von Wismut bestehen bleibt. Es kann hier durch die Aufnahme mikroskopischer Gefügebilder die Absonderung wohldefinierter Anteile der in Lösung befindlichen Bestandteile von Wismut resp. Blei nicht nachgewiesen werden.

Wir nennen nach dem Vorgange von van't Hoff einen Körper dieser Art eine "feste Lösung".

Die Einführung eines neuen Begriffes für eine besondere vor van't Hoff nicht klar erkannte Erscheinungsform von Lösungen hat sich als berechtigt erwiesen.

Die wissenschaftliche Chemie kannte bis dahin lediglich flüssige Lösungen irgendeines festen Körpers in einem Lösungsmittel. Durch die Feststellung der Existenz von festen Lösungen wurde nachgewiesen, daß unter Umständen in festen Körpern gewisse Gesetzmäßigkeiten vorhanden sein können, die bis dahin nur bei flüssigen Lösungen beobachtet worden waren. Als solche sind zu nennen:

- 1. die vollkommene Homogenität des betreffenden Körpers trotz verschiedenster chemischer Zusammensetzung;
- 2. das Vorhandensein von Sättigungsgrenzen der Löslichkeit des einen Körpers im anderen;
- 3. das Auftreten der physikalischen Eigenschaft der Diffusion innerhalb der festen Lösung, aber auch in sie hinein oder aus ihr heraus. Als Beispiel sei hierbei hingewiesen auf die Wanderungsfähigkeit des Kohlenstoffs in festem Eisen;
- 4. das Auftreten von Auskrystallisationen bei Übersättigung der festen Lösung.

Von flüssigen Lösungen unterscheiden sich die festen Lösungen dadurch, daß sie krystallisiert sind. Es ist deshalb der Name "Mischkrystalle" auch gleichbedeutend mit der Bezeichnung "feste Lösung".

Der Vollständigkeit wegen sei hier darauf hingewiesen, daß Glasflüsse als Substanzen anzusehen sind, die nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch als feste Körper bezeichnet werden müssen und trotzdem alle Eigenschaften von Lösungen haben. Es bestehen deshalb in der Literatur Meinungsverschiedenheiten darüber, ob diese Glasflüsse als amorphe feste Lösungen zu bezeichnen sind oder als flüssige Lösungen von außerordentlich großer Viscosität, d. h. als flüssige Lösungen, deren Einzelteile einer Verschiebung gegeneinander einen erheblich großen Widerstand entgegensetzen. Eine derartige Lösung besitzt indessen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern die Verflüssigung derselben vollzieht sich innerhalb eines mehr oder minder großen Erweichungsintervalles. Es ist deshalb auch unmöglich, für derartige Lösungen durch Versuche diejenige Wärmemenge festzustellen, die zu

ihrer Verflüssigung (ohne gleichzeitige Erhöhung der Temperatur) notwendig wäre. Lösungen dieser Art besitzen deshalb nicht eine bestimmte Schmelzwärme.

Als kennzeichnende Eigenschaften fester Lösungen sind ferner noch die nachstehenden hervorzuheben.

In festen Lösungen besteht eine vollständige Löslichkeit der Körper ineinander nur bei Isomorphismus der einzelnen Komponenten. Gehören die Krystallformen der einzelnen Bestandteile der festen Lösung dagegen verschiedenen Krystallsystemen an, so haben die Bestandteile nur eine begrenzte Löslichkeit ineinander, wie z. B. Eisencarbid, welches im rhombischen System krystallisiert, in Eisen, dessen Krystalle dem regulären System angehören.

Eine geringe feste Löslichkeit ist theoretisch und wohl auch praktisch bei allen Körpern vorhanden; bei der überwiegenden Zahl der Metalle und Metallverbindungen ist die gegenseitige Löslichkeit in festem Zustande ziemlich groß.

Eine unbegrenzte Löslichkeit der Komponenten ineinander besteht bei den Systemen Eisen—Mangan, Eisen—Nickel, Silber—Gold, Mangan—Kupfer, Kupfer—Nickel usw.; eine begrenzte feste Löslichkeit bei den Systemen Eisen—Silicium, Eisen—Kohlenstoff, Eisen—Phosphor.

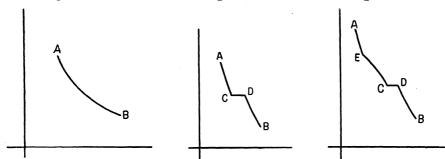
Ein Erstarrungsbild von Legierungen wird nun am einfachsten gewonnen durch die Beobachtung des Verlaufes von Abkühlungskurven, die dadurch erhalten werden, daß mit Hilfe von feinregistrierenden Thermometern der zeitliche Verlauf des Sinkens der Temperatur einer Schmelze genau registriert wird, während sie ungestört der Erstarrung überlassen wird.

Würde beim Abkühlen einer einheitlichen Substanz, die nicht bis zur Schmelzung erwärmt wird, in dieser Art eine Abkühlungskurve aufgenommen werden, so würde sich ein Bild ergeben, entsprechend dem Verlaufe der Linie A-B im Diagramm 20. Ist die Substanz geschmolzen gewesen und

Diagramm 20.

Diagramm 21.

Diagramm 22.



erstarrt einheitlich bei einem festliegenden Krystallisationspunkte, so daß während des Erstarrungsvorganges, entsprechend der Menge von Wärme, die im Verlaufe der Krystallisation frei wird, ein Sinken der Temperatur nicht eintritt, so wird die Kurve vorübergehend einen horizentalen Verlauf zeigen, etwa wie er dem Linienzuge  $A\ C\ D\ B$  im Diagramm 21 entspricht.

Den gleichen Verlauf muß die Abkühlungskurve einer eutektischen Legierung zeigen, weil deren Erstarrungsvorgang sich genau so vollzieht wie derjenige einer einheitlichen Substanz. Wird dagegen das Erstarrungsbild einer Schmelze aufgenommen, aus welcher zunächst diejenigen Anteile herauskrystallisieren, an denen gegenüber dem Eutektikum die Legierung überreich ist, so muß durch die bei der Krystallisation sich ergebende Entbindung von Wärme eine Verzögerung im Sinken der Temperatur stattfinden, etwa der Linie  $E\,C$  im Diagramm 22 entsprechend, die so lange aushalten muß, bis in der Linie  $C\,D$  die Erstarrungstemperatur des Eutektikums erreicht ist und hier diejenige Wärmeentbindung sich ergibt, die diesem Erstarrungsvorgange entspricht, so daß ein Kurvenbild entsteht, wie es etwa der Linienzug  $A\,E\,C\,D\,B$  darstellt.

Ganz entsprechend dem Verlaufe dieser Erstarrungskurven gestalten sich die Ergebnisse der Untersuchung der Gefügebestandteile der erstarrten Legierungen mit Hilfe des Schleifens, Polierens und Ätzens derartiger Proben und Betrachtung der so entstandenen Bilder unter dem Mikroskop.

Die Anwendung dieser Untersuchungsverfahren auf die Produkte der hüttenmännischen Gewinnung von Metallen hat zur Entwicklung eines besonderen Zweiges der physikalischen Chemie geführt, der unter dem Namen Metallographie eine selbständige Bedeutung im Laufe der letzten Jahrzehnte erlangt hat<sup>1</sup>.

Auf die Resultate dieser Forschungsarbeiten soll später bei der Behandlung der Gefügebilder des Eisens und seiner Legierungsbestandteile näher eingegangen werden.

Wird durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle eine gegenseitige Lösung derselben ineinander herbeigeführt, so nennt man das nach dem Erkalten entstandene Produkt eine Legierung. Auf die Zustände der Legierungen sind alle diejenigen Gesetzes-Ableitungen und Erfahrungen anwendbar, die beim Studium der Lösungen gefunden worden sind. Man nennt Legierungen, die aus 2 Metallen gebildet worden sind, binäre, solche, die aus 3 Metallen bestehen, ternäre, die aus 4 Metallen gebildeten quarternäre u. dgl. Systeme. Die Untersuchung des Verhaltens binärer Metallgemische mit Hilfe der Aufstellung eines Schmelzdiagrammes ist in sehr großem Umfange durchgeführt worden von Professor Tamman, Göttingen, und seinen Schülern. Die diesbezüglichen Arbeiten sind in der Zeitschrift für anorganische und in der für physikalische Chemie erschienen.

Wir verdanken ihnen unter anderem die Entdeckung, daß Metalle miteinander wohldefinierte chemische Verbindungen eingehen können, in denen

 <sup>1.</sup> Bornemann: Die binären Zustandsdiagramme. Knapp, Halle a. S. — 2. Goerens: Einführung in die Metallographie. Knapp, Halle a. S. 1906. — 3. Gürtler: Metallographie. Borntraeger, Berlin 1912. — 4. Hanemann: Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung. Borntraeger, Berlin 1914. — 5. Heyn und Bauer: Metallographie. Göschen, Leipzig 1909. — 6. Martens-Heyn: Materialienkunde für den Maschinenbau. II. Teil. Jul. Springer, Berlin 1912. — 7. Ruer: Metallographie in elementarer Darstellung. L. Voß, Leipzig 1907.

die einzelnen Verbindungsbestandteile nach dem Verhältnis der ganzen oder vielfachen Atomgewichtszahlen vertreten sind. Die Existenz derartiger Verbindungen verrät sich in dem Schmelzpunktsdiagramm durch das Auftreten eines Schmelzpunktsmaximums, welches meist in scharfem Gegensatze steht zu rechts und links von ihm im Diagramm auftretenden Schmelzpunktminima, die das Vorhandensein eutektischer Gemische anzeigen.

Sind in einer Legierung durch die ganze Masse hindurch chemische Verbindungen oder feste Lösungen entstanden, die beim Erstarren nicht wieder in Zerfall treten, so erstarrt sie naturgemäß als einheitlicher Körper. Das mikroskopische Bild eines Schliffes zeigt demgemäß nur einen einzigen Gefügebestandteil. Das mikroskopische Bild eines aus 2 Substanzen bestehenden Gemisches zeigt, wenn die relativen Mengenverhältnisse der eutektischen Mischung entsprechen, ein einheitliches Gepräge. Es entsteht dann bei genügend langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit eine für das binäre Eutektikum charakteristische Anordnung zweier Gefügebestandteile. Ein aus 3 Substanzen bestehendes ternäres Eutektikum zeigt drei regelmäßig nebeneinander gelagerte Gefügebestandteile. In allen anderen Fällen ermöglicht die mikroskopische Betrachtung der Gefügebilder, eine mehr oder minder große Anzahl nebeneinander im Bilde auftretender, unregelmäßig gelagerter, selbständig krystallisierter Bestandteile zu erkennen.

Die Untersuchung der binären Legierungen hat also gelehrt, daß einheitliche Erstarrungsprodukte bei langsamer Abkühlung nur dann gewonnen werden können, wenn die relativen Mengenverhältnisse der Legierungsbestandteile bestimmten Mischungsverhältnissen entsprechen, bei denen zwischen den Legierungsbestandteilen chemische Verbindungen, feste Lösungen oder eutektische Gemische bestehen. In allen anderen Fällen wird je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit, eine mehr oder minder große Dekomponierung der Legierung eintreten.

Wenn schon die Untersuchung eines binären Metallgemisches einem ziemlich umfänglichen Arbeitsaufwand erfordert, so wächst dieser bei der Untersuchung der verschiedenen Mischungsverhältnisse der ternären, quarternären usw. Legierungen entsprechend der Zahl der Bestandteile und der Möglichkeit der Variationen. Die Zustandsdiagramme ternärer Legierungen lassen sich noch in räumlicher Darstellung nach dem dreiachsigen Koordinatensystem zur Anschauung bringen, diejenigen der Gemische höherer Ordnung indessen können einheitlich nicht mehr dargestellt werden.

Das Studium der Eigenschaften der ternären, quarternären usw. Legierungen bereitet deshalb außerordentlich große Schwierigkeiten und befindet sich daher noch im Anfangsstadium. Es wird eine besondere Aufgabe späterer Kapitel dieses Werkes sein, die Legierungsfähigkeit und das Lösungsvermögen des Metalles Eisen gegenüber anderen Körpern zur Erörterung zu bringen.

Die in vorstehendem für die Metallegierungen entwickelten Anschauungen haben auch im Laufe der Zeit bezüglich der Schlacken Geltung bekommen. Auch hier ist das Studium der binären Systeme bereits in erheblichem Maße gefördert worden, während dasjenige ternärer und quarternärer Gemische sich noch im Anfangsstadium befindet.

Allgemein sei hier bemerkt, daß auch für diese Schmelzen zu berücksichtigen ist, daß eine Reaktion zwischen festen Körpern im allgemeinen nicht stattfindet und daß zum Zwecke der Einleitung einer Reaktion auf dem Wege des Schmelzflusses erforderlich ist, daß mindestens die Schmelztemperatur eines der im Gemische enthaltenen Körper erreicht werden muß, der dann seinerseits als Lösungsmittel für die übrigen Bestandteile der Mischung dient. Hiermit scheinen die Ergebnisse der Arbeiten von J. W. Cobb<sup>1</sup> und K. Endell<sup>2</sup> in Widerspruch zu stehen, die Reaktionen zwischen SiO2 und Metalloxyden im festen Zustand nachgewiesen haben. Die dafür erforderlichen Zeiten sind aber so groß und bedingen eine so außerordentlich innige Mischung der Bestandteile, daß Reaktionen im festen Zustand für die verhältnismäßig rasch verlaufende Schlackenbildung kaum in Frage kommen dürften. Dagegen findet in sog. festen Lösungen (Mischkrystallbildungen) auch in Temperaturen, die unterhalb des Erweichungsgebietes liegen, ein Ausgleich chemischer Verschiedenheiten statt. Derartige feste Lösungen zeigen in vieler Hinsicht die Eigenschaften flüssiger Systeme, z. B. Wanderungs- und Reaktionsfähigkeit einzelner Bestandteile trotz Aufrechterhaltung des festen Aggregatzustandes.

Durch Aufnahme von relativ geringen Mengen anderer Körper wird im allgemeinen die Schmelztemperatur des Gemisches gegenüber derjenigen der reinen Substanz stark erniedrigt.

## Kapitel 7.

# Die metallurgische Chemie des Eisens.

### Abschnitt 1.

## Reines Eisen und seine Eigenschaften.

Das mit Hilfe der hüttenmännischen Prozesse dargestellte gewerblich erzeugte Eisen enthält ohne Ausnahme gewisse Mengen von Fremdkörpern, die als Verunreinigungen zu betrachten sind.

Chemisch reines Eisen kann auf dem Wege der gewerblichen Darstellung von Eisen aus Eisenerzen nicht gewonnen werden.

Die Versuche, chemisch reines Eisen etwa durch Glühen reinen Eisenoxydes im Wasserstoffstrom zu gewinnen, sind erfolglos gewesen. Das hierbei erhaltene Produkt war pulverförmig und enthielt noch stets geringe Mengen von Eisenoxydul beigemischt, während das im Verlauf des Reduktionsprozesses entstandene metallische Eisen gleichzeitig sich als wasserstoffhaltig erwies<sup>3</sup>. Auch der Versuch, durch Einschmelzen derartig erzeugten, pulverförmigen Eisens zu reinem Eisen in fester Form zu gelangen, ist bisher nicht

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. W. Cobb, Journ. of the Soc. of chem. Industry 1910, S. 69ff.

 $<sup>^{2}</sup>$  K. Endell: Silicat-Zeitschr. 1914, Nr. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Die Atomgewichtsbestimmungen des Eisens haben nach der von *Richards* und *Baxter* im Jahre 1900 in der Zeitschr. f. anorgan. Chemie 23, 245 veröffentlichten Arbeit

gelungen. Beim Einschmelzen wird derartiges Eisen unvermeidlich verunreinigt, durch Bildung von Oxydul bei oxydierender Flamme, durch Aufnahme von C oder CO bei reduzierender Flamme, durch Absorption von S aus gasförmigen Verbrennungsprodukten, durch Aufnahme von Si und anderen Körpern aus feuerfesten Materialien, die mit der Schmelze in Berührung gebracht werden mußten.

Selbst auf dem Wege der Elektrolyse ist es bisher nicht gelungen, chemisch reines Eisen darzustellen, da das Elektrolyteisen, wenn es aus dem Elektrolyten selbst Verunreinigungen aufzunehmen nicht Gelegenheit hatte, an der Kathode stets gleichzeitig mit Wasserstoff ausgeschieden wird, und dieser mit Eisen, da beide Körper in statu nascendi auftreten, relativ beständige Verbindungen oder feste Lösungen bildet.

Durch längeres Ausglühen, am besten natürlich im Vakuum, ist es möglich, den Wasserstoff größtenteils aus dem Elektrolyteisen auszutreiben, so daß man auf diesem Wege wenigstens zu fast chemisch reinem Eisen gelangen kann.

Reines Eisen krystallisiert im regulären System. In Hohlräumen (Lunkern), die sich in flüssigem, sehr reinem Eisen beim Erstarren unter Umständen bilden, findet man häufig nach ihrem Aussehen "Tannenbaumkrystalle" genannte Ausscheidungen (Fig. 10, Taf. 1), deren Achsenwinkel ebenfalls ihre Zugehörigkeit zum regulären System anzeigen.

Reines Eisen besitzt eine Schmelztemperatur von ungefähr 1530°.

Verfolgt man die Temperaturbewegung einer Probe reinen Eisens, der in der Zeiteinheit gleiche Mengen von Wärme zugeführt oder entzogen werden, so ergibt sich nicht ein proportionales, gleichmäßiges Steigen oder Fallen der Temperatur, sondern in Abkühlungs- oder Erwärmungskurven, die geeignet sind, den Verlauf der Temperaturänderung der betreffenden Probe anschaulich zur Darstellung zu bringen, ergeben sich Verzögerungen bei den Temperaturen von 768° und 900°. Bei diesen Haltepunkten verweilt also der Stift eines selbstregistrierenden Thermometers, welches die Temperaturbewegung durch eine Kurve anzeigt, längere Zeit, d. h. beim Erwärmen der Probe tritt bei den Temperaturen von 768° und 900° ein stärkerer Wärmeverbrauch auf, beim Abkühlen der Probe stellt sich bei annähernd den gleichen Temperaturen von selbst eine erhöhte Wärmeabgabe ein.

Diese Vorgänge können nicht anders gedeutet werden, als durch die Annahme, daß bei diesen Temperaturen eine Änderung des Energieinhaltes der Proben sich vollzieht. Reines Eisen besitzt demnach drei verschiedene Modifikationen. Es ist allotropisch wie beispielsweise C, P, S usw. Man bezeichnet den Zustand des Eisens, in dem es sich bei langsamer Temperaturbewegung

die Werte 55,9 und 55,883 ergeben, bei Anwendung einer Bestimmungsmethode, welche darauf beruhte, reinstes Eisenoxyd durch Wasserstoff zu reduzieren. In The Journ. of the American chem. Society 33, 319, 1911 hat Baxter über eine neue Atomgewichtsbestimmung des Eisens berichtet, bei welcher er von Eisenbromiden ausging und den Bromgehalt derselben bestimmte. Er erhielt hierbei den Wert 55,838. — Der Unterschied dieser Werte deutet darauf hin, daß bei Anwendung der Reduktionsmethode die Umwandlung des Eisenoxyds in Metall nicht ganz vollkommen gewesen ist.

unterhalb 790° befindet, mit der Benennung  $\alpha$ -Eisen, denjenigen, den es in dem Temperaturintervall 790 bis 900° besitzt, mit  $\beta$ -Eisen und über 900° gibt man der Modifikation die Bezeichnung  $\gamma$ -Eisen.

Für die verschiedenen Modifikationen des Eisens ist kennzeichnend, daß bei langsamer Temperaturänderung, insbesondere Abkühlung, diese 3 Modifikationen ohne äußeren Anstoß ineinander übergehen. Bei rascher Abkühlung ist es dagegen wahrscheinlich, daß wenigstens teilweise die Umwandlung von  $\gamma$ - und  $\beta$ - oder von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen unterdrückt werden kann, so daß man im labilen Gleichgewichtszustande unter Umständen auch  $\gamma$ - und  $\beta$ -Eisen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten kann.

#### Abschnitt 2.

## Eigenschaften der Legierungen des Eisens.

Jedes in hüttenmännischen Prozessen dargestellte Eisen enthält eine größere oder geringere Menge von Fremdkörpern, deren Menge und Zahl in sehr starkem Maße variieren kann.

Eisen ist befähigt, sowohl mit Metalloiden als auch mit Metallen wohldefinierte chemische Verbindungen einzugehen, die im Schmelzflusse sämtlich bis zu einer gewissen Sättigungsstufe in Eisen löslich sind, im erstarrten Eisen dagegen entweder ihre Löslichkeit beibehalten oder zum Teil vor, während oder nach dem Erstarrungsvorgange zur Ausscheidung gelangen. Die Löslichkeits- und Ausscheidungsverhältnisse aller dieser Einzelkörper oder chemischen Verbindungen werden durch die Anwesenheit mehrerer von ihnen in Eisen außerordentlich stark verändert, und das hat zur Folge, daß sich eine fast unübersehbare Variationsmöglichkeit in dem Verhalten des Eisens zu den Fremdkörpern und umgekehrt ergibt.

Jeder dieser fremden Bestandteile übt nun für sich wieder einen bestimmten Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens und diejenigen der im Eisen gelösten Fremdkörper aus.

Diese Tatsachen sind es, welche im Verlauf der Herstellung der Eisenlegierungen die Möglichkeit gewähren, diesen die wunderbare Mannigfaltigkeit ihrer Eigenschaften zu geben die das Eisen zu dem vielseitigst verwendbaren Metalle macht, welches die Menschheit besitzt.

Es ist für jeden, der sich mit dem Studium der Eigenschaften des Eisens beschäftigt eine außerordentlich schwierige Aufgabe, die überaus große Menge von Einzeltatsachen, die den obengeschilderten Verhältnissen entsprechend, zu erfassen und in ihren gegenseitigen Beziehungen zueinander jederzeit prägnant zur Verfügung zu haben. Dieser Umstand macht das Studium der Eisenlegierungen und ihrer Eigenschaften zu dem schwierigsten Kapitel der Materialienkunde.

Um die Darstellung dieser Beziehungen einigermaßen zu erleichtern, wird hier Bezug genommen auf eine eigenartige Anordnung des periodischen Systemes der Elemente, die wir *Staigmüller* verdanken (Zeitschr. f. phys. Chemie 39, 245. 1902). Die nachstehende Tabelle 24 ist entnommen aus

Nernst Theoretische Chemie 1906, S. 190, in welchem Werke die Staigmüllersche Anordnung mit einer kleinen Umgestaltung wiedergegeben ist.

	[			I	Ī												i	
H	He	Li	Ве	В	C											N	0	F
1	4	7	9.1	11	12											14	16	19
	Ne	Na	Mg	Al	Si											P	s	Cl
	20	23	24.4	27.1	28.4											31.0	31.1	<b>3</b> 5. <b>5</b>
	A	ĸ	Ca	Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	$\mathbf{z}_{\mathbf{n}}$	Ga	Ge	As	Se	Br
	40	39.1	40.1	44.1	48.1	51.2	52.1	55.0	56	58.7	59	63.6	65.4	70	72	75	79.2	80.0
	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
	82	85.4	87.6	89	90. <b>6</b>	94	96.0		102	103	106	107.9	112	114	119	120	127	126.9
	$\mathbf{x}$	Cs	Ba	La	Се													
	128	<b>13</b> 3	137.4	139	140										;			
				Yb		Та	w		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
				173		183	184		191	193	195	197.2	200.3	204.1	206.9	208		
					Th		U		İ									
					232		238.5	5			İ	1						

Tabelle 24. Periodisches System der Elemente nach Staigmüller-Nernst.

In der Tabelle sind die Elemente, wie üblich in horizontalen Reihen nach ihren Atomgewichten geordnet, während gleichzeitig in den vertikalen Reihen diejenigen Elemente untereinander gestellt sind, die in vielen Reaktionen eine erhebliche Wesensverwandtschaft zueinander besitzen. Die Atomgewichte der Elemente jeder tiefer gelegenen Horizontalreihe sind bekanntlich von denjenigen der in vertikaler Richtung untereinander angeordneten Elemente um annähernd konstante Größen verschieden.

Staigmüller sondert nun in seiner Tabelle deren Abweichungen von denjenigen anderer Forscher hier zu erörtern zu weit führen müßte, durch eine stark ausgezogene Linie die Metalloide von den Metallen. Es mag dabei dahingestellt bleiben, ob diese Trennung in jedem einzelnen Falle als zutreffend durchgeführt anerkannt werden kann. Während beispielsweise C zweifellos zu den Metalloiden gezählt zu werden pflegt, kann man hinsichtlich der Stellung von B und Si in dieser Beziehung Zweifel hegen. Sie bilden jedenfalls Übergangskörper von den Metalloiden zu den Metallen, genau so wie dies auf der anderen Seite des Diagrammes hinsichtlich der Elemente As, Sb, Se, Te angenommen werden kann.

Von sämtlichen Elementen kommen nun für die gewerbliche Darstellung und die Weiterverarbeitung des Eisens bisher diejenigen in Betracht, die in der Tabelle durch Fettdruck ausgezeichnet und dadurch aus den anderen Elementen herausgehoben worden sind. Das Eisen hat seinen Platz ungefähr in der Mitte der dritten horizontalen Reihe der Elemente gefunden, und es ist möglich, unter Zugrundlegung der *Staigmüller*schen Tabelle eine einigermaßen übersichtliche Ordnung in die Beziehungen des Eisens zu den durch Fettdruck kenntlich gemachten Elementen zu bringen.

Ganz allgemein sei zunächst darauf hingewiesen, daß diejenigen Elemente, die in der Tabelle ihren Platz links vom Eisen gefunden haben, aus einer Eisenschmelze durch Oxydation abgeschieden werden können, während alle Elemente, die in der Tabelle rechts vom Eisen aufgeführt sind, durch das Hilfsmittel der Oxydation aus der Eisenschmelzlösung nicht ausgeschieden werden können.

Hinsichtlich des Verhaltens der Metalloide sei zunächst darauf hingewiesen, daß in der Tabelle diese scharf in 2 Gruppen geschieden sind, deren eine rechts, deren andere links vom Eisen ihren Platz in der Tabelle gefunden haben, die erstere Gruppe, umfassend die Elemente N, O, P, S, As, umfaßt ganz charakteristisch diejenigen Elemente, die man als die Schädlinge des Eisens bezeichnen kann, während die linke Gruppe, der die Elemente B, C, Si angehören, aus denjenigen Metalloiden besteht, die eine nützliche Einwirkung auf die Eigenschaften des Eisens hervorbringen.

Die tiefgreifendste und am häufigsten in Erscheinung tretende Einwirkung auf die Eigenschaften des Eisens übt die Anwesenheit von C aus. Den Beziehungen zwischen Eisen und Kohlenstoff muß deshalb ein besonderes größeres Kapitel gewidmet werden. Ähnlich wie C wirken auf die Eigenschaften des Eisens die Metalloide Si und B, deren Wirkung sich, freilich in stark modifizierter Form, das benachbarte Metall Al anschließt. Alle 3 Körper verdrängen, falls gewisse Mengen von ihnen anwesend sind, C aus der Eisenlösung. Die Art dieser Einwirkung muß später noch besondere Erörterung finden.

Die Metalloide, welche in der Tabelle rechts vom Eisen aufgeführt sind, äußern dagegen einen wesentlichen Einfluß auf die Lösungsfähigkeit des Eisens für C nicht aus.

Die Metalle, mit denen das Eisen die Fähigkeit besitzt, Legierungen zu bilden, können nun in zweierlei Art ihren Einfluß auf die Eigenschaften des gewerblich erzeugten Eisens äußern. Sie vermögen einmal für sich allein sich mit dem Eisen zu legieren und dadurch dessen Eigenschaften in einem, in einem späteren Kapitel noch besonders zu besprechenden Sinne zu ändern. Sie äußern ihre Einwirkung aber auch dadurch, daß sie die Lösungsfähigkeit des Eisens für C wesentlich verändern.

Die Metalle, die in der Tabelle links vom Eisen aufgeführt sind, erhöhen die Lösungsfähigkeit des Eisens für C, auch im Falle ganz langsamer Abkühlung. Die Metalle, die rechts vom Eisen stehen, verringern sie.

Die Legierungsfähigkeit des Eisens ist unbegrenzt, d. h. Eisen vermag sich mit den nachstehend aufgeführten Elementen im Schmelzflusse in jedem Verhältnisse zu legieren mit: Mn, Cr, Mo, W, V, Al, Ti, Ni, Co, Pt, Sb,

As , S , P, Si , sie ist beschränkt bezüglich der Elemente Cu , Zn , Bi , O , N , C , Eisen legiert sich nicht mit Pb und Hg .

Allgemein läßt sich über die Eigenschaften der Legierungen zwischen Eisen und den vorgenannten Elementen sagen, daß die Festigkeit der Legierungen größer ist, als die des reinen Eisens. Bei sehr vielen Legierungen erreicht aber die Festigkeitssteigerung mit steigendem Zusatze des Fremdkörpers eine Grenze, weil die Sprödigkeit der Legierung dann so stark zunimmt, daß hierdurch sehr bald ein starkes Sinken der Festigkeit bewirkt wird. Die Härte der Legierungen ist im allgemeinen stets größer als diejenige des reinen Metalles, die Zähigkeit und Geschmeidigkeit meist geringer. Die Schmelztemperatur der für gewerbliche Erzeugung in Betracht kommenden Legierungen ist meist erheblich niedriger als diejenige des reinen Eisens. Beispielsweise erniedrigt die Hinzufügung von je 1 Proz. C die Schmelztemperatur um ca. je 100°.

#### Abschnitt 3.

#### Eisen und Sauerstoff.

Eisen bildet mit Sauerstoff eine Reihe chemischer Verbindungen, die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens entsprechen. In hüttenmännischen Prozessen treten nur die 3 Verbindungen Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Eisenoxydul, FeO, in Erscheinung.

Das Eisenoxyd kommt als solches oder als Eisenhydroxyd [Fe $_2$ (OH $_6$ )] als Bestandteil der Rot-, Braun- und Raseneisenerze, ferner der gerösteten Erze und Kiese, zu hüttenmännischer Verwendung. Es gibt in Weißglut (bei etwa 1300°) infolge beginnender Dissoziation ohne Einwirkung fremder Körper Sauerstoff ab und verwandelt sich auf diese Weise allmählich in Eisenoxyduloxyd. Es besitzt deshalb die Fähigkeit, in Rotglut als Oxydationsmittel zu wirken, beispielsweise auf C, CO, CH $_4$ , H, Mn, Si usw., wobei es selbst in Fe $_3$ O $_4$ , FeO oder Fe umgewandelt oder reduziert wird.

Das Eisenoxyd besitzt in wässerigen Lösungen die Eigenschaften einer Base und bildet mit Säuren wohldefinierte Salze. In höherer Temperatur hingegen vermag es mit starken Basen, z. B. Calciumoxyd, chemische Verbindungen zu bilden, in denen es als Säure auftritt. Man nennt diese Verbindungen Ferrite<sup>1</sup>.

Es gelingt dagegen nicht, im Wege des Schmelzflusses Verbindungen zwischen Eisenoxyd und Kieselsäure zu erhalten (Bessemer Schlacken enthalten z. B. keine Spur von  ${\rm Fe_2O_3}$ . In stark basischen Schlacken, z. B. Thomasschlacken, gelingt es dagegen stets, beträchtliche Mengen von Eisenoxyd nachzuweisen). Eisenoxyd ist also im Schmelzflusse als Säure aufzufassen.

Das Eisenoxyduloxyd,  $Fe_3O_4$ , kann hinsichtlich seiner chemischen Konstitution als Ferrit des Eisenoxydules,  $FeOFe_2O_3$ , aufgefaßt werden. Es besitzt hervorragende ferromagnetische Eigenschaften. Der Nachweis

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> S. Hilpert und E. Kohlmeyer, Metallurgie VII, 193. 1910.

des Vorhandenseins ferromagnetischer Kräfte ist bei Eisenoxyd häufig als Beweis für das Vorhandensein von  ${\rm Fe_3O_4}$  angesehen worden. In den bereits erwähnten Arbeiten von Hilpert und Kohlmeier ist dagegen der Beweis geliefert worden, daß Eisenoxyduloxyd die Fähigkeit besitzt, in höherer Temperatur Sauerstoff aufzunehmen, ohne daß der ferritische Charakter der Verbindung verlorengeht. Es ist den genannten Experimentatoren gelungen, auf diese Weise Verbindungen darzustellen, die hinsichtlich ihrer Oxydationsstufe aus reinem Eisenoxyd bestanden, die ferromagnetischen Eigenschaften des Oxyduloxydes aber nicht verloren hatten. Hieraus muß gefolgert werden, daß hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes des Eisenoxyduloxydes eine feste Grenze, die der Formel  ${\rm Fe_3O_4}$  entspräche, nicht besteht.

Andererseits vermag Eisenoxyduloxyd in höherer Temperatur mit Eisenoxydul feste Lösungen zu bilden, so daß aus dieser Eigenschaft die in der Literatur vielfältig vorhandenen Angaben, nach welchen Eisenoxyduloxyde von den Formeln  ${\rm Fe_7O_8}$ ,  ${\rm Fe_{12}O_{13}}$  usw. nachgewiesen worden sind, ihre Erklärung finden.

Das Eisenoxyduloxyd findet sich als solches in den zu verhüttenden Materialien als Bestandteil der Magneteisensteine. Es entsteht beim oxydierenden Rösten von Eisenerzen, wenn diese Röstungen in hoher Temperatur ausgeführt werden. Ferner beim oxydierenden Glühen von Eisen (Walzensinter, Glühspäne, Hammerschlag).

Seiner chemischen Konstitution entsprechend tritt das Eisenoxyduloxyd bei Schmelzreaktionen weder als Säure noch als Basis auf. Man findet es in basischen Schlacken, beispielsweise Thomasschlacken, als selbständigen Bestandteil eingelagert. Es vermag in ähnlicher Weise wie Eisenoxyd oxydierend zu wirken und wird, wiederum ähnlich dem Eisenoxyd, durch reduzierende Agenzien zu Eisenoxydul oder metallischem Eisen reduziert, setzt aber diesen reduzierenden Einwirkungen größeren Widerstand entgegen.

Eisenoxydul, FeO, besitzt sowohl in wässeriger Lösung als auch in hoher Temperatur ausgesprochen den Charakter einer Basis. Es ist als solches, infolge seines starken Bestrebens, Sauerstoff aufzunehmen, rein noch nicht dargestellt worden. Versucht man es aus wässerigen Lösungen durch Einwirkung stärkerer Basen darzustellen, von den übrigen Reaktionsprodukten zu trennen und zu trocknen, so wird unvermeidlich in Berührung mit atmosphärischer Luft ein Teil desselben höher oxydiert. Versuche, aus nach molekularen Verhältnissen hergestellten Gemengen von Eisenoxyd und metallischem Eisen reines Eisenoxydul auf dem Wege der Schmelzung herzustellen, haben ausnahmslos negative Ergebnisse geliefert. In den erhaltenen Produkten war stets neben erheblichen Mengen von FeO noch Eisenoxyd und metallisches Eisen nachzuweisen. Auch Versuche, durch allmählichen Abbau von Eisenoxyd mittels gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoff und Wasserdampf reines Oxydul zu erhalten, haben günstigenfalls zu Produkten mit einem Eisenoxydulgehalt von ca. 90 Proz. geführt. Bei höherem Gehalt

von Eisenoxydul war stets gleichzeitig metallisches Eisen in den Reaktionsprodukten nachzuweisen¹.

Eisenoxydul kommt in Verbindung mit Kohlensäure als Eisenoxydulcarbonat von der Formel FeCO<sub>3</sub> in der Natur häufig als Bestandteil der Spateisensteine, der Sphärosiderite, Toneisensteine, Blackbands usw. vor. In Verbindung mit Kieselsäure findet es sich in den Chamoisiten, ferner sehr häufig in Schlacken hüttenmännischer Prozesse, beispielsweise in Puddelschlacken, Bessemerschlacken, Kupolofenschlacken, Hochofenschlacken usw.

Bei der Oxydation flüssigen Eisens in Berührung mit atmosphärischer Luft bildet sich zunächst Eisenoxydul. Dieses ist bis zu 1,1 Proz. (entsprechend einem Gehalte von 0,25 Proz. Sauerstoff) in flüssigem Eisen löslich und wird beim Erstarren des Eisens intermolekular eingeschlossen. Bei fortschreitender Oxydation werden größere Mengen gebildeten Oxyduls als Schlacken ausgeschieden. In einem Eisenbade kann im Schmelzflusse nur Eisenoxydul entstehen, da etwa momentan entstandene höhere Oxyde sofort in Berührung mit dem metallischen Eisen zu Eisenoxydul reduziert werden.

Eisenoxydul kann neben reduzierend wirkenden Körpern, wie C, Si, Mn, P usw. in gewissen Mengen in flüssigem Eisen vorhanden sein. Es ist möglich, sich diese Körper neben Eisenoxydul in flüssigem Eisen gelöst vorzustellen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß geschmolzenes Eisen eine relativ schwer bewegliche Flüssigkeit von spez. Gew. 7 ist, deren einzelne Teile im Verlauf der hüttenmännischen Reaktionen niemals so vollkommen gleichmäßig durchgemischt werden, daß alle zwischen den in Lösung befindlichen Körpern möglichen Reaktionen zur Auslösung gelangen.

Erhebliche Mengen von Eisenoxydul können in geschmolzenem schmiedbaren Eisen auch als feinstverteilte Schlackeneinschlüsse in emulsionsartigem Zustande neben gewissen Mengen von C, Si, Mn, P, die sich in Lösung befinden, auftreten.

In Roheisen, das heißt also in Eisensorten, welche beträchtliche Mengen von C, Si, Mn, P enthalten, vermag Eisenoxydul in Lösung nicht zu bestehen. Dagegen können eisenoxydulhaltige Schlacken auch in flüssigem Roheisen emulgiert sein, vor allem, wenn die Temperatur des Schmelzflusses ziemlich niedrig ist, so daß eine besondere Schwerbeweglichkeit der Moleküle angenommen werden muß.

Schmiedbares Eisen, welches mehr als 0,5 Proz. Oxydul (0,1 Proz. O) enthält, zeigt die Erscheinung des Rotbruches.

## Abschnitt 4.

## Oxydation metallischen Eisens.

Metallisches Eisen verhält sich oxydierenden Einflüssen gegenüber verschieden, je nachdem, ob diese sich unterhalb oder oberhalb der Schmelztemperatur geltend machen.

Dr. Ing.-Diss. J. Beyer, Berlin, Techn. Hochschule 1911. St. u. E. 1911 Bd. II,
 S. 1231; Ber. d. Chem. Ges. 1911, Nr. 10, S. 1608/19.

Oxydierende Einwirkungen, die bei gewöhnlicher Temperatur Rosten stattfinden, bewirken die Erscheinung der Rostbildung. Ein Rosten des Eisens findet statt, wenn atmosphärische Luft und Feuchtigkeit gleichzeitig zur Einwirkung gelangen. In trockener Luft oder in vollkommen luftfreiem Wasser findet eine Rostbildung nicht statt. Die gleichzeitige Anwesenheit von Säure (auch Säuredämpfen oder Gasen, schwefliger Säure usw.) wirkt befördernd, die Anwesenheit von Basen oder basischen Salzen in nicht allzu großer Verdünnung (Kalkwasser, Ätznatron, Soda) wirkt verzögernd auf die Rostbildung.

Stark verdünnte (ionisierte) Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen befördern die Rostbildung.

Die Oxydation des Eisens auf dem Wege der Rostbildung verläuft über die Bildung von Eisenoxydulhydrat und etwaige Zwischenstufen bis zum Eisenhydroxyd als dem Schlußprodukt. Bei Anwesenheit von viel Kohlensäure kann Eisenoxydulcarbonat entstehen. Die Oxydation geht indessen meist weiter. Bei beschränktem Zutritt von atmosphärischer Luft kann Rost entstehen, der in starkem Maße oxydulhaltig ist, z. B. im Innern von Dampfkesseln.

Es ist bereits von vielen Forschern durch die Ausführung sehr umfangreicher Reihen von Experimenten versucht worden, nachzuweisen, ob die chemische Zusammensetzung verschiedener Eisensorten einen Einfluß ausübt auf deren Widerstandsfähigkeit gegen Rostbildung. Bisher ist es indessen nicht gelungen, über diese Frage eine ausreichende Aufklärung zu geben. Als alleiniges Ergebnis kann in dieser Beziehung hervorgehoben werden, daß Legierungen von Eisen und Nickel einen deutlich nachweisbaren größeren Widerstand gegen die oxydierenden Einwirkungen der Atmosphäre besitzen als die gewöhnlichen, im Handel befindlichen Eisensorten, indessen konnte ein deutlicher Unterschied zwischen der Widerstandsfähigkeit von Flußeisen, Schweißeisen oder geeignetem Gußeisen nicht festgestellt werden. Bei allen Versuchen haben sich diejenigen Fabrikate am widerstandsfähigsten erwiesen, deren Gefüge am dichtesten war.

Jede Lücke im Zusammenhang der kleinsten Teilchen bietet einen geeigneten Angriffspunkt für die Einwirkung der zerstörenden rostbildenden Einflüsse, und es hat sich dabei als unerheblich herausgestellt, ob diese Diskontinuitäten verursacht waren durch feine Schlackeneinschlüsse, durch Gasblasen, die beispielsweise beim Auswalzen von Flußeisen nicht wieder vollkommen verschweißt waren oder etwa durch Graphitplättchen bei grauem Gußeisen.

Es sind deshalb von gewöhnlichen Handelseisensorten am widerstandsfähigsten gegen Rostbildung diejenigen, die das dichteste Gefüge besitzen, von schmiedbarem Eisen beispielsweise Tiegelstahl, von den verschiedenen Gußeisensorten diejenigen, die die wenigsten Graphitblätter enthalten, d. h. solche, die eben noch gerade auf dem Bruche den Charakter des grauen Eisens erkennen lassen. Ein Unterschied zwischen der Widerstandsfähigkeit von Blechen, die aus Schweißeisen oder Flußeisen hergestellt waren, ist indessen mit Sicherheit nicht konstatiert worden.

Es ist indessen zweifelsfrei beobachtet worden, daß Eisen, welches nahezu chemisch rein ist, eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen Rostbildung besitzt.

Es wird in der Praxis versucht, eiserne Konstruktionen oder eiserne Gebrauchsgegenstände durch Auftragung irgendwelcher Überzüge auf die Oberfläche derselben gegen Rost zu schützen. Alle derartigen Anstriche wirken indessen nur rosthindernd, solange der betreffende schützende Überzug unverletzt ist; an allen denjenigen Stellen, an denen etwa von vornherein Poren beim Aufbringen des Überzuges entstanden sind, oder an denen durch nachheriges Verletzen des schützenden Überzuges die Oberfläche des Eisens freigelegt worden ist, beginnt unvermeidlich die Zerstörung durch Rostbildung und schreitet dann unterhalb der schützenden Decke nach den Seiten und nach der Tiefe hin unaufhaltsam fort.

Hierin ist die Ursache dafür zu erblicken, daß alle derartigen Überzüge von Zeit zu Zeit einer Erneuerung unterzogen werden müssen, wenn tatsächlich ein einigermaßen ausreichender Schutz der Eisenteile herbeigeführt werden soll.

Eine Ausnahmestellung nimmt indessen unter allen in Gebrauch befind- Verzinken, Verlichen Schutzüberzügen die Verzinkung von Eisen ein. Wird ein Zink- zinnen und Verbleien des Eiüberzug auf eine metallisch reine Eisenfläche festhaftend aufgebracht, so sens als Mittel bildet sich zwischen Zink und Eisen ein elektrisches Potential. Eisen in Be-bildung. rührung mit Zink wird elektronegativ, d. h. der bei der Ionisierung von Wasser entstehende Wasserstoff geht an das Eisen und schützt die Eisenfläche dadurch vor der Einwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre. Das Zink wird zunächst oberflächlich oxydiert, überzieht sich dann aber sehr bald mit einer vollkommen wasserunlöslichen Schicht von Zinkcarbonat und widersteht dadurch der Einwirkung der Atmosphärilien dauernd. Ein Zinküberzug wirkt erfahrungsgemäß selbst dann noch schützend, wenn durch äußere mechanische Einwirkung eine Verletzung der Zinkhaut stattgefunden hat (Wellblechdächer). Andererseits vermag naturgemäß indessen ein Zinküberzug dann nicht schützend zu wirken, wenn auf die Konstruktionsteile Gase oder Flüssigkeiten einwirken, die schweflige Säure oder dergleichen enthalten.

Neben einem Zinküberzuge wird in der Praxis vielfältig Gebrauch gemacht von einer Verzinnung oder Verbleiung eiserner Oberflächen.

Da Eisen hinsichtlich der elektrischen Spannungsverhältnisse sich zu Zinn und Blei entgegengesetzt verhält wie zu Zink, muß durch Überzüge von Zinn und Blei naturgemäß ein verstärktes Rosten eintreten, wenn diese Überzüge irgendwelche Verletzungen, Poren oder dgl. aufweisen. Es ist bekannt, daß beispielsweise der Zinnüberzug bei Weißblechbüchsen, Kernstützen usw. nur dann gegen Rostwirkung schützt, wenn er nicht allzu dünn ist (mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Poren) und wenn äußere mechanische Verletzungen nicht eingetreten sind.

#### Abschnitt 5.

### Oxydation mäßig erhitzten Eisens.

Die Einwirkung trockenen Sauerstoffs auf Eisen beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 200°. Blanke Eisenflächen überziehen sich dann mit farbigen Schichten, deren Färbung, mit Gelb beginnend, bei längerer Einwirkung übergeht in Braun, Rot, Violett, Blau bis Grau.

Diese Farben sind den entstehenden dünnen Oxydschichten als solchen nicht eigentümlich, sondern sie entstehen durch Interferenz der Lichtstrahlen entsprechend den Farben dünner Blättchen. Die Farben sind deshalb nur als Anzeichen für die Dicke der entstandenen Oxydschicht und dementsprechend für die Dauer der betreffenden Einwirkung und die dabei obwaltende Temperatur anzusehen. Die Praxis macht von dieser Farbenerscheinung Ge-Anlaßfarben brauch bei der Operation des "Anlassens" gehärteten Stahles.

gehärteten Stables

ursachen und Walzensinter.

Findet die Einwirkung von Sauerstoff bei höheren Temperaturen statt, so geht die Bildung der oxydischen Häutchen rascher vonstatten. Glühendes Eisen überzieht sich an der atmosphärischen Luft verhältnismäßig sehr schnell mit oxydischen Schichten, die bei etwaigen Deformationen des Eisens infolge ihrer größeren Sprödigkeit von der Eisenoberfläche abspringen und die bei Entstehungs- jeder Schmiedearbeit oder beim Walzen von Eisen auftretenden — Glühzusammen späne, Walzensinter, Hammerschlag genannten – Abfallprodukte bilden. setzung von Diese bestehen aus Eisenoxyduloxyd mit wechselnden Mengen von Eisen-Hammerschlag, oxydul je nach der Intensität der Einwirkung des Luftsauerstoffes. Außerdem enthält Walzensinter regelmäßig Kieselsäure und Phosphorsäure je nach den Mengen von Silicium und Phosphor, die im oxydierten Eisen vorhanden waren. Stammt der Glühspan von gußeisernen Gegenständen, so enthält er regelmäßig auch einen Teil des Graphites, den das Gußeisen enthielt, während diejenigen Anteile des Kohlenstoffes, die im Eisen in gebundener Form vorlagen, bei der Glühspanbildung oxydiert werden. Normaler Walzensinter oder Hammerschlag ist frei von Schwefel, da die etwa im Eisen anwesenden Schwefelmengen ebenfalls bei der Glühspanbildung oxydiert werden und in der Form von schwefliger Säure entweichen. Glühspan kann indessen auch an Schwefel angereichert werden, wenn seine Bildung durch Einwirkung von Feuergasen eintritt, die an schwefliger Säure reich sind.

#### Abschnitt 6.

## Oxydation geschmolzenen Eisens.

Die Oxydation des geschmolzenen Eisens vollzieht sich unter wesentlich anderen Erscheinungen.

Bei der Einwirkung von atmosphärischer Luft auf geschmolzenes Eisen werden zunächst die im Eisen enthaltenen Fremdkörper oxydiert, die unter den jeweils obwaltenden Umständen leichter oxydierbar sind als Eisen. Die Reihenfolge, in welcher die Fremdkörper im Verlaufe der Oxydation, die in diesem Falle "Frischen" genannt wird, ausscheiden, wird durch eine Anzahl

von Nebenumständen bestimmt. Als solche sind zu nennen 1. die relative Verdünnung der Fremdkörper in der Eisenschmelzlösung; 2. die Temperatur, in welcher die Oxydation erfolgt; 3. die Gegenwart dritter Körper (saure oder basische Schlacke).

Als Fremdkörper, welche durch die Oxydation ausgeschieden werden, kommen in Betracht: Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Mangan und unter besonderen Umständen Schwefel.

Fremdkörper, die schwerer oxydierbar sind als Eisen, können durch Oxydation nicht aus dem Eisen entfernt werden. Der Gehalt des Eisens an Kupfer, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon wird daher im Verlaufe einer Frischoperation nicht vermindert; der relative Gehalt des Eisens an diesen Fremdkörpern wächst sogar entsprechend der durch die Oxydation eintretenden Substanzverminderung.

Im einzelnen wird das Verhalten der oxydierbaren Fremdkörper im Ver. Theoretische laufe von Frischoperationen durch folgende allgemeine Beziehungen bedingt.  $_{
m f\"urdas\,Frischen}^{
m bedingt.}$ 

Phosphor kann aus Eisen nur unter Bildung von Phosphorsäure aus. von Eisen, Abgeschieden werden. Das Verhalten des Phosphors wird daher bestimmt P. Si, C. Mn und durch die Anwesenheit saurer oder basischer Schlacke. Nur in Gegenwart der Saus flüssigem letzteren ist unter den hier obwaltenden Temperaturen und bei der ständig vorhandenen Einwirkung des Eisenbades selbst auf die entstandenen Oxydationsprodukte eine Bildung und das Bestehen von Verbindungen der Phosphorsäure möglich.

Solange die Temperatur etwa die Grenze von 1200°C nicht übersteigt, sind Eisenoxydulphosphate widerstandsfähig gegen die Einwirkung metallischen Eisens und Kohlenstoffs (Entphosphorung des Eisens im Puddelprozeß.) In höheren Temperaturen werden Eisenoxydulphosphate durch die Einwirkung metallischen Eisens zerlegt, die Phosphorsäure wird reduziert und der Phosphor wandert als Phosphid ins Eisenbad zurück. In Temperaturen von etwa 1500 bis 1800° ist gegen die gleichzeitige Einwirkung von Kohlenstoff und Eisen Phosphorsäure nur in der Form der Verbindung  $4\,\mathrm{CaO}\,\mathrm{P_2O_5}$  beständig. Es ist daher, nur wenn die Entstehung dieser Verbindung gesichert ist, die Möglichkeit gegeben, durch Oxydation flüssigen Eisens bei diesen Temperaturen Phosphor aus dem Eisenbade zu entfernen und in die Schlacke überzuführen (Thomasprozeß).

Alle Phosphorsäureverbindungen werden im Schmelzflusse von Kieselsäure zerlegt. Die Phosphorsäure wird reduziert und als Phosphid in das Eisenbad zurückgeführt, wenn durch Kieselsäure den hochbasischen Phosphorsäureverbindungen der Schlacke auch nur ein Teil der Basen entzogen wird.

Aus diesen Reaktionsbedingungen ergibt sich, daß Phosphor aus einem Eisenbade beim Vorhandensein von stark basischen Eisenoxydulschlacken in Temperaturen, die unterhalb von etwa 1200° liegen, schon vor dem gleichzeitig im Eisenbade enthaltenen Kohlenstoff oxydiert werden kann.

Gießt man z. B. flüssiges phosphorhaltiges Roheisen auf Eisenerz, so wird, falls die vorhandenen Wärmemengen genügend sind, um das ganze Bad flüssig zu erhalten, fast sämtlicher Phosphor des Eisenbades in Phosphorsäure umgewandelt und geht als Eisenoxydulphosphat in die Schlacke, während der Kohlenstoff unverändert im Eisenbade zurückbleibt. Findet eine solche Einwirkung indessen in höherer Temperatur statt, so kann Phosphorsäure nur gebildet werden, insofern in der Schlacke genügende Mengen von freiem Kalk in Lösung vorhanden sind, um vierbasisch-phosphorsauren Kalk zu bilden.

Auch bei der Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart hochbasischer Eisenoxydulschlacke kann Phosphor aus dem Bade früher durch Oxydation entfernt werden als Kohlenstoff, wenn die Temperatur nicht wesentlich über 1200° steigt. In höherer Temperatur müßte dagegen erst der Kohlenstoff bis zu einem hohen Grade der Verdünnung aus dem Bade entfernt werden, ehe unter diesen Bedingungen auch eine Oxydation des Phosphors eintreten kann.

Stehen dagegen in höheren Temperaturen hochbasische Kalkschlacken in Berührung mit dem Eisenbade, so kann auch dann eine Oxydation des Phosphors stattfinden, ehe der Kohlenstoff aus dem Bade entfernt ist. Erst wenn die Temperatur etwa über die Grenze von 1800° steigt, ist vierbasisch-phosphorsaurer Kalk nicht mehr widerstandsfähig gegen die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Eisen. In diesen Temperaturen kann daher eine Entphosphorung des Eisenbades erst eintreten, wenn der Kohlenstoff fast vollständig aus dem Eisenbade ausgeschieden worden ist.

Diese Beziehungen bedingen nun das Verhalten von phosphorhaltigen Eisenbädern in den verschiedenen "Frischprozessen" der Praxis. Aus Eisenbädern, die in Berührung mit sauren Schlacken stehen (Bessemerprozeß), kann Phosphor durch Frischoperationen nicht entfernt werden; es ist hierzu immer die Anwesenheit einer hochbasischen Schlacke erforderlich (Thomasprozeß).

Silicium und Kohlenstoff können dagegen sowohl in Gegenwart saurer als basischer Schlacke durch Oxydation aus dem Roheisen ausgeschieden werden. Die Anwesenheit der verschiedenen Arten von Schlacken bedingt aber auch hier ein verschiedenes Verhalten der beiden Stoffe.

Findet das "Frischen" in Gegenwart saurer Schlacke statt, so wird unvermeidlich von vornherein ein beträchtlicher Teil des dem Eisenbade zugeführten Sauerstoffes von dem gegenüber den Fremdkörpern in ganz überwiegender Menge vorhandenen metallischen Eisen für sich beansprucht, und es wird Eisenoxydul gebildet, welches als starke Basis von der sauren Schlacke begierig aufgenommen wird. Findet dagegen die Oxydation in Anwesenheit von basischer Schlacke statt, so ist die eben angedeutete, die Oxydation von Eisen begünstigende Einwirkung der Schlacke nicht mehr vorhanden. Von einer basischen Schlacke wird Eisenoxydul vielleicht noch gelöst, aber nicht mehr gebunden. Das dann in Freiheit befindliche Eisenoxydul ist infolge der innigen Mischung der Schlacke mit dem Eisenbade in stärkstem Maße der reduzierenden Einwirkung des Eisens und gewisser Fremdkörper preisgegeben. Es kann daher eine beträchtliche Erhöhung des Eisengehaltes der Schlacke erst dann stattfinden, wenn die oxydierbaren Fremdkörper nahezu vollständig aus dem Eisenbade entfernt worden sind.

Die Folge dieses Verhaltens ist, daß bei Gegenwart saurer Schlacke nur ein Teil des in der Zeiteinheit dem Bade zugeführten Sauerstoffes für die Oxydation von Kohlenstoff oder Silicium Verwendung finden kann, weil unvermeidlich ein zweiter beträchtlicher Teil dieses Sauerstoffes vom Eisen für sich zur Bildung von Eisenoxydul in Anspruch genommen wird, während in Gegenwart basischer Schlacke fast die gesamte Menge des dem Bade zugeführten Sauerstoffes zur Oxydation der Badfremdkörper, so lange diese noch in nennenswerten Mengen im Bade vorhanden sind, Verwendung findet. Daraus folgt, daß unter Obwalten einer basischen Schlacke die Fremdkörper, Silicium und Kohlenstoff, rascher aus dem Eisenbade durch Oxydation entfernt werden können als in Gegenwart saurer Schlacke.

Es ergibt sich aber auch noch ein Unterschied hinsichtlich der Oxydierbarkeit von Silicium und Kohlenstoff. Silicium bildet im Verlaufe der Oxydation Kieselsäure, die in die Schlacke übertritt, während der Kohlenstoff lediglich zu Kohlenoxyd verbrennt und als solches aus dem Bade entweicht. In Gegenwart saurer Schlacke findet deshalb die Oxydation von Silicium nicht eine Beschleunigung durch die Einwirkung der Schlacke. Tatsächlich verbrennen bei Ausübung der Oxydation in Gegenwart saurer Schlacken (beim Bessemerprozeß) Silicium und Kohlenstoff ungefähr gleich schnell, während bei der Durchführung einer Frischoperation in Gegenwart basischer Schlacke (beim Thomasprozeß) das Silicium dem Kohlenstoff außerordentlich voreilt und bereits in den allerersten Minuten des Blasens aus dem Bade verschwunden ist.

Die Reihenfolge, in welcher durch die unter verschiedenen Bedingungen ausgeübten Frischoperationen die im Eisenbade enthaltenen Fremdkörper aus demselben entfernt werden, erklärt sich nach dem Vorhergesagten durchaus einfach und natürlich aus den in abweichenden Temperaturen und in Gegenwart saurer oder basischer Schlacke verschiedenen Beständigkeitsverhältnissen der aus den Fremdkörpern entstehenden Oxydationsprodukte. Es erscheint deshalb nicht erforderlich, wie dies bisher in der Literatur fast ausschließlich geschehen ist, zur Erklärung dieser Tatsachen hier hypothetische Annahmen zu machen, wie z. B., daß das Vereinigungsbestreben des Kohlenstoffes mit Sauerstoff bei steigender Temperatur in stärkerem Maße zunehme als dasjenige der mit ihm um den Sauerstoff kämpfenden übrigen Fremdkörper des Eisens.

Mangan bildet durch Vereinigung mit Sauerstoff die starke Basis Manganoxydul. Durch die Gegenwart saurer Schlacke wird daher die Oxydation des Mangans in starkem Maße gefördert, durch die Gegenwart basischer Schlacken das Verschlackungsbestreben, insbesondere im Verhältnis zu dem von Silicium und Phosphor, relativ verzögert; ja, es ist häufig zu beobachten, daß bei wachsenden Temperaturen aus basischen Schlacken Mangan durch Phosphor oder Kohlenstoff wieder reduziert wird, welches in vorhergegangenen Perioden des betreffenden Prozesses bereits Gelegenheit gehabt hatte, zu verbrennen.

Schwefel kann bei scharfer Oxydation zu einem gewissen Teil als schweflige Säure verflüchtigt werden. Basische Schlacken sind ferner imstande, einen weiteren Teil des Schwefels als Sulfid oder beim Obwalten niederer Temperaturen als Sulfat zu binden. Ein erheblicher Teil des im Roheisen enthaltenen Schwefels bleibt aber meist im Eisenbade zurück.

Die Verschlackung von Eisen ist nach dem Vorerörterten naturgemäß bei der Ausführung von Frischoperationen in Gegenwart saurer Schlacke größer als bei basischer Schlacke. In letzterem Falle kann, wie bereits erwähnt wurde, eine starke Verschlackung erst eintreten, wenn die leichter oxydierbaren Fremdkörper bis auf geringe Reste aus dem Eisen entfernt worden sind. Wird die Zuführung von Sauerstoff dann aber noch weiter fortgesetzt, so nimmt die Oxydation von Eisen rasch zu, und es wird zum Teil sogar das in der Schlacke vorhandene Eisenoxydul höher, zu Eisenoxyd, oxydiert. Das Eisenoxyd besitzt unter den hier obwaltenden Umständen den Charakter einer Säure und tritt deshalb mit den in der Schlacke enthaltenen Basen in Reaktion. Besitzt die Schlacke beträchtliche Mengen von Eisenoxydul, so kann Eisenoxyduloxyd gebildet werden. Sind die Schlacken kalkbasisch, wie z. B. Thomasschlacke, so entstehen infolge der Bildung von Eisenoxyd Kalkferrite. Unter Umständen besitzt sogar das Eisenoxyd die Fähigkeit, dem vierbasischen Kalkphosphat Kalk zu entziehen und hierdurch eine Rückführung von Phosphor in das Eisenbad zu bewirken.

#### Abschnitt 7.

## Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd.

Die Reduktion der Eisenoxyde kann sowohl durch Kohlenoxyd als auch durch festen Kohlenstoff erfolgen, letzteres natürlich nur, wenn irgendein Reaktionsvermittler da ist, der die molekulare Berührung zwischen Kohlenstoff und Eisenoxyden ermöglicht, oder wenn die Temperatur so hoch ist, daß die Eisenoxyde selbst geschmolzen sind oder sich in irgendeinem Schmelzflusse in Lösung befinden.

Kohlenoxyd beginnt dagegen schon bei einer Temperatur von 200° dem leichtest reduzierbaren der Eisenoxyde (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) einen gewissen Anteil des Sauerstoffes zu entziehen. Es findet in diesen niederen Temperaturen selbst bei Einwirkung reinen Kohlenoxydes nach den Versuchen von Lowthian Bell¹ sowie von Åkermann² ein langsamer Abbau des Eisenoxydes statt, welcher über die Stufen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO schließlich bei etwa 900° zu metallischem Eisen führt.

Andere Forscher fanden bei leichtreduzierbaren Erzen schon bei Temperaturen von  $700\,^\circ$  metallisches Eisen neben FeO .

Bei der reduzierenden Einwirkung von Kohlenoxyd wird dieses in Kohlensäure umgewandelt. Unter den Bedingungen, unter denen Kohlenstoff reduzierend auf Eisenoxyde einwirken kann, bildet sich indessen aus diesem stets Kohlenoxyd. Wenn diese Tatsachen entsprechend berücksichtigt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L. Bell: Principles of the Manufacture of Iron and Steel, London 1884, S. 191. — J. L. Bell: Über die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisenhochöfen. Deutsch von P. Tunner. Leipzig 1870. S. 106.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Stahl und Eisen 1883, S. 149ff.

werden und in Rechnnug gestellt wird, daß diejenigen Sauerstoffmengen, die an Kohlenstoff resp. Kohlenoxyd gebunden werden, im Verlaufe der betreffenden Reaktionen den Eisenoxyden entzogen werden müssen, so läßt sich unter Würdigung der Angaben über die Wärmetönung bei der Bildung der entsprechenden Verbindungen, die in den Tabellen 2, 3 und 4 enthalten sind, ohne weiteres ermitteln, wie die Wärmebewegung sich gestalten muß, wenn metallisches Eisen aus einem der bekannten Eisenoxyde durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd erzeugt wird, oder wenn ein allmählicher Abbau der höheren Oxyde zu FeO erfolgt.

Die entsprechenden Zahlen sind in der Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25. Wärmetönungen bei der Reduktion von Eisenoxyden durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd.

		, I	· 1 8
Redu von	ktion zu	durch C	durch CO
FeO	Fe	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$\mathrm{Fe_3O_4}$	Fe	$\begin{array}{r} -4331 \\ +1812 \\ \hline -2519 \end{array}$	$-4331 \\ +4248 \\ -83$
$\rm Fe_2O_3$	Fe	$\begin{array}{r} -4200 \\ +1812 \\ \hline -2388 \end{array}$	$\begin{array}{c c} -4200 \\ +4248 \\ \hline +48 \end{array}$
$\left. egin{aligned} \mathbf{Fe_2O_3} \\ \mathbf{Fe_3O_4} \end{aligned}  ight\}$	FeO	$ \begin{array}{r} -3150 \\ +1812 \\ -1338 \end{array} $	$     \begin{array}{r}         -3150 \\         +4248 \\         \hline         +1098     \end{array} $

(Wärmezahlen nach Tabelle 1, Spalte b in Cal. pro kg O.)

Es ergibt sich aus der Tabelle, daß die Reduktion von metallischem Eisen aus den Eisenoxyden durch Kohlenstoff stets eine stark wärmeverbrauchende Reaktion ist, während, wenn Kohlenoxyd das Reduktionsmittel bildet, der Wärmeverbrauch bei der Reduktion von Eisenoxydulein 6,5 mal geringerer ist als bei der Reduktion durch Kohlenstoff. Wird Eisenoxyduloxyd der Reduktion unterworfen, so beträgt der Wärmeverbrauch bei der Anwendung von Kohlenoxyd nur etwa den 30. Teil von demjenigen, der bei der Anwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel erforderlich ist; wenn Eisenoxyd der Reduktion unterworfen wird, so wird die Reaktion bei der Anwendung von Kohlenoxyd sogar exotherm, wenn auch in schwachem Maße. Gelangt dagegen Kohlenoxyd zu einer derartigen Einwirkung auf Eisenoxyde, daß sich ein allmählicher Abbau ergibt, so entsteht eine stark exotherme Reaktion.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zerlegung von FeO.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Bildung von CO.

 $<sup>^3</sup>$  Bildung von  $\mathrm{CO}_2$  aus CO.

#### Abschnitt 8.

#### Eisen und Kohlenstoff.

Metallisches Eisen und Kohlenstoff vereinigen sich in höheren Temperaturen zu dem Carbid  ${\rm Fe_3C}$ . Es ist bisher nicht gelungen, die Existenz von Carbiden mit anderen Atomverhältnissen sicher nachzuweisen.

Das Carbid ist in flüssigem Eisen löslich und krystallisiert beim Erstarren aus, wenn der Erstarrungsvorgang langsam genug erfolgt.

Auch wenn der Erstarrungsvorgang geschmolzenen Eisens sehr langsam erfolgt, findet eine vollständige Auskrystallisation des Carbides nicht statt; es bleibt stets ein mehr oder minder großer Teil des in der Legierung vorhandenen Carbides im Eisen gelöst zurück.

Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit flüssigen Eisens verhältnismäßig groß gewesen und deshalb ein erheblicherer Teil des in der Legierung vorhandenen Carbides im Eisen gelöst zurückgeblieben, so kann auch aus bereits erstarrtem Eisen bei längerem Glühen desselben das Carbid noch auskrystallisieren. Je nach den Umständen kann aber auch während langsamerer Abkühlung oder während längerem Glühen rasch abgekühlten Eisens das Carbid zerfallen und Kohlenstoff als solcher auskrystallisieren.

Findet dieser Vorgang im Verlaufe der langsamen Abkühlung geschmolzenen Eisens statt, so tritt der aus dem Carbid ausgeschiedene Kohlenstoff in der Form von Graphit in Erscheinung, während bei längerem Glühen vorher rascher abgekühlten Eisens ein Teil des Kohlenstoffes in der Form von Temperkohle ausgeschieden wird.

Die Lösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff ist nach neueren Versuchen noch nicht erschöpft, wenn der Bildung von  $Fe_3C$  entsprechend die Legierung aus 6,66 Proz. Kohlenstoff und 93,33 Proz. Eisen besteht. In Temperaturen, die etwa oberhalb von 2400° liegen, vermag nach diesen neueren Angaben (Professor Ruff, Danzig) das Eisen noch eine größere Menge Kohlenstoff zu lösen.

Unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck vermag flüssiges Eisen indessen beim Erstarren der letzten flüssigen Anteile nicht mehr 6,66 Proz. Kohlenstoff, sondern nur etwa 4,2 bis 4,4 Proz. Kohlenstoff in Lösung zu halten.

Die Schmelze würde bei einem Gehalte von 4,4 Proz. Kohlenstoff aus  $^2/_3$  Carbid und  $^1/_3$  Ferrit $^1$  bestehen.

Die Auskrystallisation von Graphit ist mit einer starken Volumenvermehrung verknüpft. Durch die Anwendung hohen Druckes gelingt es deshalb, sie zu verzögern oder ganz zu verhindern.

Es ist mir selbst möglich gewesen, durch langsames Abkühlen einer mit Kohlenstoff bei einer 2000° übersteigenden Temperatur gesättigten Eisenschmelze unter Obwalten eines Druckes von 500 bis 700 Atmosphären ein von Graphit freies Schmelzprodukt zu erhalten, welches, nach dem Ergebnis der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Begriffserklärung siehe nächsten Abschnitt.

Gefügeuntersuchung, fast ausschließlich aus großen, homogenen, harten Krystallen bestand. Der Gesamtkohlenstoffgehalt betrug 5,37 Proz.

Aus einer bei ca. 1900° hergestellten Lösung von Kohle in reinem Eisen hat Dr.-Ing. Hanemann<sup>1</sup> durch außerordentlich rasche Abkühlung reines Carbid beim Obwalten gewöhnlichen atmosphärischen Druckes hergestellt.

Aus dem Umstande, daß bei langsamer Abkühlung kohlenstoffhaltigen Eisens stets noch einige Anteile Carbid in Lösung bleiben, ist zu folgern, daß Carbid und Eisen eine feste Lösung bilden. Hieraus erklärt sich die Tatsache der Wanderungsfähigkeit von Kohlenstoff in festem Eisen. Diese Fähigkeit des Kohlenstoffes, innerhalb festen Eisens eine Ortsveränderung auszuführen, tritt naturgemäß deutlich sichtbar nur in Glühtemperatur in Erscheinung.

Hier ist sie so stark ausgebildet, daß Kohlenstoff in beträchtlichen Mengen aus einem Eisenstück mit höherem Kohlenstoffgehalt in ein solches mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt hinüberwandert, wenn die Berührung der beiden Eisenstücke durch Aufeinanderschleifen zu einer möglichst innigen gestaltet worden ist. Kohlenstoff besitzt in diesem Falle also sogar die Fähig-Temperprozeß.
Theoretische keit, durch die Trennungsflächen hindurchzuwandern (Temperprozeß).

Grundlage.

Aus derselben Eigenschaft erklärt sich auch die Fähigkeit des Eisens, Kohlenstoff aufzunehmen, wenn dasselbe in Berührung mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern einem Glühprozesse unterzogen wird.

Die Praxis macht von dieser Eigenschaft Gebrauch zur Darstellung von Kohlenstoffstahl aus Eisen geringeren Kohlenstoffgehaltes. Man nennt den Vorgang Zementation und den auf diese Weise erzeugten Stahl Zement-Zementation stahl.

Auch beim Glühen in einer Atmosphäre von Kohlenwasserstoffen, Cyan, Kohlenoxyd, beim Glühen in Berührung mit Ferrocyankalium (Blutlaugensalz), Calciumcarbid oder organischen Stoffen vermag das Eisen Kohlenstoff aufzunehmen. Die Praxis macht wiederum von dieser Fähigkeit des Eisens Gebrauch zur Herbeiführung einer äußerlichen Stahlerzeugung auf Stücken weichen Eisens.

Man nennt diese Operation die Ausführung einer Einsatzhärtung, Einsatzhärtung. weil das Glühen der weichen Eisenstücke in Blechkästen erfolgt, die mit den vorgenannten kohlenstoffhaltigen Körpern gefüllt sind. Die niedrigste Temperatur, bei welcher eine derartige Kohlenstoffaufnahme zu konstatieren ist, liegt bei ungefähr 700°2.

Das Lösungsvermögen von Eisen für Kohlenstoff steigt mit der Erhöhung der Temperatur. Es wird ferner erhöht durch die gleichzeitige Anwesenheit gewisser Mengen von Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadin, d. h. also von denjenigen Körpern, die in dem nach Staigmüller (siehe Metallurgische Chemie des Eisens, Abschnitt 1) zur Darstellung gebrachten periodischen System der Elemente ihren Platz links vom Eisen erhalten haben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl und Eisen Bd. I, S. 333. 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dr.-Ing.-Diss. Kurek, Berlin, Techn. Hochschule 1911, St. u. E. 1912, Bd. II, S. 1780.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Erhöhung des Lösungsvermögens dadurch herbeigeführt wird, daß diese Elemente selbst die Fähigkeit besitzen, Carbide mit einem verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehalt zu bilden, die ihrerseits im Eisen löslich sind und die Eigentümlichkeit haben, beim Erstarren und weiteren Abkühlen des Eisens aus demselben nicht auszukrystallisieren.

Selbsthärtender (naturharter) seiner Herstellung.

Auf dieser Eigenschaft beruht die in den letzten Dezennien in der Praxis Stahl. Prinzip zur Anwendung gelangende Herstellung sog. selbsthärtender Stähle.

> Die Metalloide Bor und Silicium, denen sich in dieser Beziehung, wenn auch mit einer geringeren Wirksamkeit, das im Staigmüllerschen System der Elemente diesen beiden Körpern benachbarte Aluminium anschließt, bilden feste Lösungen mit Eisen, deren Lösungsvermögen für Kohlenstoff geringer ist als dasjenige reinen Eisens. Sie verdrängen deshalb gewissermaßen den Kohlenstoff aus der Eisenlösung. Hierbei ersetzt erfahrungsgemäß ein Teil Silicium <sup>3</sup>/<sub>7</sub> Teile Kohlenstoff, woraus gefolgert werden kann, daß das Silicium eine Verdrängung des Kohlenstoffes nach dem Verhältnis der Atomgewichte bewirkt.

> Die Sulfide und Phosphide des Eisens werden beim Erstarren aus der Eisenlösung ausgeschieden und besitzen ihrerseits anscheinend keine Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff. Sie verringern deshalb durch die Tatsache ihrer Anwesenheit das Lösungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff. Ferrophosphor mit einem Gehalt von ungefähr 16 Proz. Phosphor, der im Jahre 1882 während meiner Anwesenheit in Hörde, Westfalen, im Hochofen versuchsweise dargestellt wurde, war praktisch frei von Kohlenstoff.

> Die Elemente Nickel, Arsen, Antimon, Zinn und Kupfer (deren Platz im Staigmüllerschen System der Elemente sich rechts vom Eisen befindet) verringern, soweit bisher Resultate bekanntgeworden sind, das Lösungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff. Genauere Untersuchungen hierüber fehlen indessen zur Zeit noch.

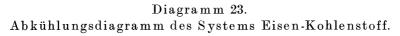
## Die Formen des Kohlenstoffes im Eisen.

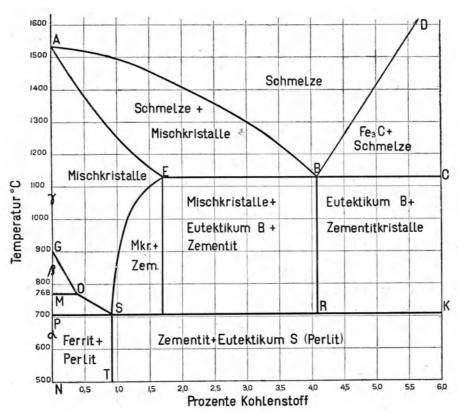
Der Kohlenstoff ist bisher im erkalteten Eisen in der Form von Graphit, Temperkohle, Carbid und Härtungskohle nachgewiesen worden. Dem französischen Forscher Moissan ist es angeblich gelungen, durch außergewöhnlich rasche Abkühlung hochkohlenstoffhaltigen Eisens den Kohlenstoff teilweise in der Form mikroskopisch kleiner Diamanten zur Ausscheidung gelangen zu lassen.

Über die Verteilung des Kohlenstoffs im Eisen und die Form seines Auftretens gibt die chemische Analyse und die metallographische Untersuchung der betreffenden Proben Aufschluß.

In der Reihe der möglichen Legierungen zwischen Eisen und Kohlenstoff zeichnet sich das Carbid, Fe<sub>2</sub>C, mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,67 Proz. deutlich als wohldefinierte chemische Verbindung ab. Bis zu dieser Höhe des Kohlenstoffgehaltes bewegen sich bisher die weitaus meisten Untersuchungen auf diesem Gebiete. Eine übersichtliche graphische Darstellung

der Erscheinungsformen der Legierungen bis zum Kohlenstoffgehalt des Carbids läßt sich geben durch das Diagramm 23¹.





In ihm werden die allotropen Modifikationen des reinen Eisens durch die Markierung seiner Umwandlungspunkte bei den Temperaturen 768° und 900° gekennzeichnet, und zwar in der Art, daß unterhalb der Temperatur von 768° die Modifikation des  $\alpha$ -Eisens, zwischen 768° und 900° des  $\beta$ -Eisens, oberhalb 900° des  $\gamma$ -Eisens angenommen wird.

Die Umwandlungen einer Modifikation in die andere werden bei der Aufnahme von Abkühlungskurven durch das Entstehen von Haltepunkten angezeigt. Werden derartige Kurven gewonnen aus der Beobachtung kohlenstoffhaltiger Legierungen, so tritt ein weiterer Haltepunkt in Erscheinung bei der Temperatur von ca. 700°, der der Umwandlung der festen Lösung von

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die nachfolgenden Erörterungen und Abbildungen sind in Anlehnung an das Buch von H. Hanemann, "Einführung in die Metallographie und Wärmebehandlung", Berlin 1915, Verlag von Gebrüder Borntraeger, aufgenommen worden.

Kohlenstoff im Eisen in das Eutektoid Perlit entspricht. Man nennt diesen Haltepunkt den Perlitpunkt.

Osmond, der zuerst die Haltepunkte des Eisens untersuchte, bezeichnet die auftretenden Wärmetönungen mit dem Buchstaben A (Merkwort arrêter), und zwar den im kohlenhaltigen Eisen bei 700° auftretenden Haltepunkt mit  $A_1$ , den  $\alpha/\beta$ -Umwandlungspunkt mit  $A_2$ , den  $\beta/\gamma$ -Punkt mit  $A_3$ . Diese Umwandlungen treten nicht genau bei der Temperatur des theoretischen Gleichgewichtes zwischen beiden Modifikationen ein, sondern sie erfolgen während des Erhitzens einer Probe in höherer, während der Abkühlung in etwas tieferer Temperatur, weil die Modifikationsänderungen erst dann eintreten können, wenn durch eine Überschreitung der theoretischen Umwandlungspunkte in der Richtung der Temperaturbewegung ein genügender Anlaß zur Modifikationsveränderung vorhanden ist. Die theoretischen Gleichgewichtstemperaturen bezeichnet man mit  $A_e$  (equilibrium), die beim Erhitzen auftretenden mit  $A_c$  (calescere), die beim Abkühlen auftretenden mit  $A_r$  (recalescere).  $A_e$  liegt also zwischen  $A_c$  und  $A_r$ . Die genauen Lagen von  $A_e$  sind bisher durch den Versuch nicht ermittelt worden. Den Unterschied zwischen  $A_r$ und  $A_c$  bezeichnet man als Temperaturhysteresis.

Die Temperaturlagen der beim Erhitzen oder Abkühlen auftretenden Haltepunkte sind die folgenden:

$$A_{r_1} = 695\,^{\circ} \qquad A_{r_3} = 898\,^{\circ} \ A_{c_1} = 705\,^{\circ} \qquad A_{c_3} = 909\,^{\circ} \ A_{r_2} = A_{c_2} = 768\,^{\circ}$$

In mikroskopischen Strukturbildern zeigt sich das  $\alpha$ -Eisen ebenso wie die Abschreckprodukte des  $\gamma$ -Eisens und des kohlenstofffreien  $\beta$ -Eisens nach der Ätzung als hellweißer, durch das Ätzmittel aufgerauhter Bestandteil. Er hat die Bezeichnung Ferrit erhalten.

In der Fig. 11 (Taf.1) ist das Ätzbild einer Probe fast kohlenstofffreien Eisens wiedergegeben worden. In demselben erkennt man außer kleineren Schlackeneinschlüssen die aufgerauhten ferritischen Flächen mit polyedrischen Abgrenzungen. Diese letzteren entsprechen den im Eisen auftretenden Krystallkörnern des Ferrits. Das Auftreten dieser Abgrenzungslinien steht in innerem Zusammenhange mit der Kornbildung, die auf Bruchflächen von Eisenstäben in Erscheinung tritt, welche ohne wesentliche Formänderung (Dehnung und Kontraktion) des betreffenden Probestabes gebrochen sind.

Ferrit ist der im technischen Eisen am häufigsten vorkommende Gefügebestandteil. Neben ihm tritt als zweiter, am leichtesten zu erkennender Gefügebestandteil in mikroskopischen Strukturbildern das Carbid, Fe<sub>3</sub>C, in Erscheinung, welches den Namen "Zementit" erhalten halt. Es wird durch die Ätzmittel nicht angegriffen, sondern erscheint im Bilde als helle glatte, erhabene Fläche.

Kohlenstoff ist in Eisen nicht unbeschränkt löslich. Es ist bisher durch raschmöglichste Abschreckung von Eisenschmelzen, die in höchsten Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigt worden waren, gelungen, Proben zu erhalten, welche ein einheitliches Gefügebild erkennen ließen und bei der chemischen Untersuchung einen Kohlenstoffgehalt von annähernd 6,66 Proz. aufwiesen. Läßt man derartige Schmelzproben langsam abkühlen, so scheidet sich aus ihnen ein großer Teil des Kohlenstoffs in der Form von Graphit ab. Die Linie B-D, welche im Diagramm 23 die Sättigungsgrenze des Eisens für Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen angibt, zeigt den Kohlenstoffgehalt derartiger Schmelzprodukte. Wird eine Eisenkohlenstoffschmelzlösung mit einem Gehalt von 4,2 Proz. Kohlenstoff mit einer nicht allzu geringen Geschwindigkeit zur Erstarrung gebracht, so erstarrt sie zu einem Eutektikum (Punkt B im Diagramm 23), welches den Namen Ledeburit erhalten hat. Dasselbe besteht aus Zementitkrystallen (Kohlenstoffgehalt 6,66 Proz.) in regelmäßig abwechselnder Lagerung mit Krystallen einer gesättigten festen Lösung von Zementit in Eisen (Mischkrystalle), deren Kohlenstoffgehalt dem Punkte E des Diagrammis 23 entsprechend 1,7 Proz. beträgt. Ein Gefügebild von Ledeburit ist gegeben in der Fig. 12 (Taf. 1).

Wird eine Eisenkohlenstoffschmelze mit 4,2 Proz. Kohlenstoffgehalt dagegen sehr langsam abgekühlt, so scheiden sich unmittelbar vor und nach der Erstarrung aus der Schmelze Graphitplättehen ab, so daß dann ein Gefügebild entsteht, welches außer dem Ledeburit-Eutektikum Graphitblätter und in größerem Maßstabe als beim Ledeburit Mischkrystalle enthält. Dieses Auftreten des Graphits zeigt an, daß die Losung von Carbid in Eisen nicht absolut als beständig anzusehen ist, sondern daß sie das Bestreben besitzt, bis zu einem gewissen Grade in Graphit und Eisen zu zerfallen. Wenn trotzdem die Möglichkeit vorhanden ist, durch ausreichend rasche Abkühlung Legierungen zu gewinnen, die bei gewöhnlicher Temperatur nur Zementit enthalten, so besagt dies lediglich, daß die betreffende Legierung mit einer verhältnismäßig großen Abkühlungsgeschwindigkeit über den Bereich der Zerfalltemperaturen hinweg gekühlt worden ist.

Werden Schmelzen mit einem Gehalte von mehr als 4,2 Proz. Kohlenstoff sehr rasch abgekühlt, so unterbleibt das Auskrystallisieren von Graphit vollständig und es tritt dafür im Gefügebild eine entsprechende Menge von Zementit in nadelartigen Krystallen in Erscheinung (Fig.13, Taf.1). Technische Produkte können ein ähnliches Gefügebild auch bei langsamerer Abkühlung ergeben, wenn außer Eisen und Kohlenstoff in der Legierung eine ausreichende Menge von Mangan vorhanden ist, deren Wirkung u. a. darin besteht, die Graphitbildung zu verhindern. Der Legierungsbestandteil Silicium beschleunigt im Gegenteil die Auskrystallisation von Graphit.

Werden Schmelzen mit einem geringeren Gehalte als 4,2 Proz. Kohlenstoff zur Erstarrung gebracht, so scheiden sich bei Überschreitung der Linie A-B aus der Schmelze zunächst Mischkrystalle einer festen Lösung von Zementit in Eisen aus, deren Kohlenstoffgehalt bei bestimmten Temperaturgraden dem Schnittpunkt der Linie A-E im Diagramm 23 mit den Horizontallinien der Temperaturen entspricht. Demgemäß muß der Kohlenstoffgehalt der übrigbleibenden Schmelze angereichert werden, so daß im endgültigen Erstarrungsprodukt die ebenerwähnten Mischkrystalle nebeneinander

gelagert sind mit Ledeburit (Fig. 14, Taf. 4). In diesem Bilde tritt der Ledeburit als der helle, der Mischkrystall als der dunkle Bestandteil auf. Diese Struktur ergibt sich indessen nur beim Abkühlen derartiger Schmelzen, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 1,7 und\4,2 Proz. liegt. Wird eine Schmelze mit einem geringeren Kohlenstoffgehalt als 1,7 Proz. der Abkühlung unterworfen, so erstarrt sie vollständig unter Mischkrystallbildung. Bei weiterer Abkühlung aus diesem Gebiete heraus treten innere Umwandlungen im Gefügebild in Erscheinung, indem beim Überschreiten der Linie E-S im Diagramme 23 das Auftreten von Zernentkrystallen, beim Überschreiten der Linie S-O-G das Auftreten von Ferritausscheidungen beobachtet werden kann.

Die sich hier vollziehenden inneren Umwandlungen sind maßgebend für die mechanischen Eigenschaften des Materiales. Sie bestimmen die Bedingungen, nach welchen jede Wärmebehandlung von Schmiedeeisen und Stahl zum Zwecke des Glühens, Härtens oder Anlassens, also allgemein jede Vergütungsoperation, durchzuführen ist. Bei derartigen Behandlungen treten in den Gefügebildern neue Elemente auf, die die Namen Austenit, Martensit, Troostit, Osmondit und Sorbit Anlaten haben.

Eine eingehende Behandlung aller dieser interessanten Veränderungen der Mischkrystalle zwischen Eigen und Köhlenstoff zu geben würde nicht in das Gebiet des vorliegenden Werkes gehören. Es kann als dessen Aufgabe nur betrachtet werden, eine allgemeine Orientierung über die wichtigsten Erscheinungen auf dem hier behandelten Gebiete zu bringen. Deshalb sei darauf hingewiesen, daß als der Ausgangspunkt für alle diese eigenartigen Ausscheidungen von Gefügebestandteißen der Martensit zu betrachten ist, da in dem ganzen hier behandelten Feßde des Diagrammbildes beim schroffen Abschrecken von Stahlstücken, die bis in das Gebiet der festen Lösung hinein erwärmt worden sind, Martensit auftritt (Fig. 15, Taf. 1).

Wird eine Legierung mit einem Kohlenstoffgehalte von 0,85 Proz. aus dem Schmelzflusse abgekühlt, so scheiden sich zunächst Mischkrystalle aus. Diese werden beim Überschreiten der Temperaturgrenze von 700° entsprechend dem sog. Perlithaltepunkt umgewandelt in das Eutektoid Perlit, bestehend aus gleichmäßig nebeneinander angeordneten Abscheidungen von Zementit- und Ferritlamellen (Fig. 16, Taf. 1). Diese durch die ganze Masse hindurchgehende Umwandlung findet, wie aus dem Diagramm 23 ohne weiteres ersichtlich ist, aber nur bei einer Legierung statt, die genau 0,85 Proz. Kohlenstoff besitzt.

Eine ähnliche Umwandlung erleiden nun bei allen möglichen Eisenkohlenstofflegierungen diejenigen Reste von fester Lösung, die bei der Abkühlung der betreffenden Probe bis nahe an die Temperatur von 700° noch nicht eine andere difinitive Ausscheidung gefunden haben. Es bilden die Legierungen mit einem höheren Gehalt als 0,85 Proz. Kohlenstoff im Verlaufe der oberhalb 700° erfolgenden Abkühlung Zementitkrystalle, und beim Überschreiten der Temperaturgrenze von 700° wird der Rest der Mischkrystalle in Perlit umgewandelt.

# Mathesius, Eisenhüttenwesen. 2. Aufl.



Fig. 10. Tannenbaumkrystalle. (Zu Seite 75.)

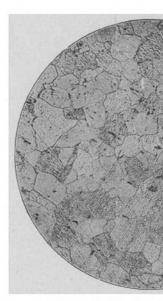
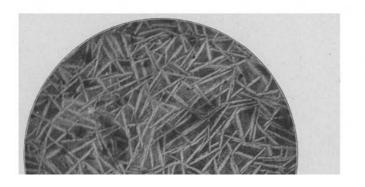
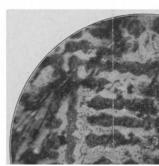
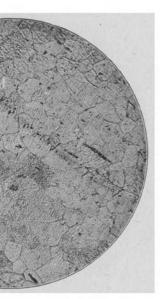


Fig. 11. Ferrit. Weißes, fast k mit zahlreichen Schlackeneir 300 fach. (Zu





Tafel I.



ast kohlenstofffreies Flußeisen eneinschlüssen. Vergrößerung (Zu Seite 94.)

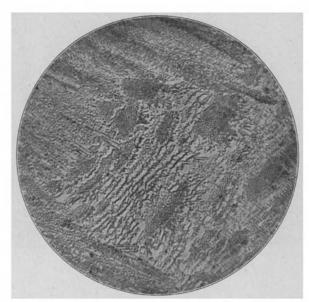
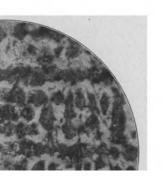


Fig. 12. Ledeburit. Weißes, eutektisches Roheisen. Versuchsschmelze. Vergrößerung 700 fach. (Zu Seite 95.)



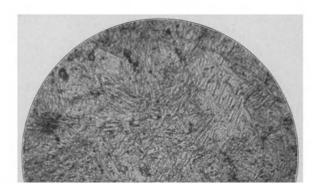




Fig. 13. Zementit-Ledeburit. Übereutektisches, weißes Roheisen, Versuchsschmelze, abgeschreckt. Vergrößerung 135 fach. (Zu Seite 95.)

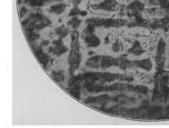


Fig. 14. Mischkrystalle und Led Vergrößerung 135 fach

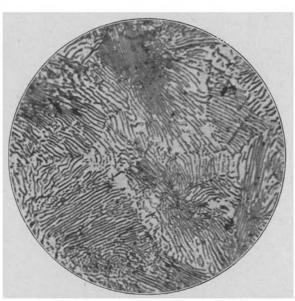


Fig. 16. Lamellarer Perlit. Stahl mit 0,85 Proz. C. Langsam abgekühlt. Vergrößerung 1200 fach. (Zu Seite 96.)

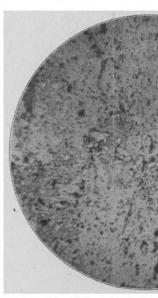


Fig. 17. Ferrit, Zementit und T Vergrößerung 450 fach. Mater (Zu Seite

Verlag von Otto Spamer in Leipzig.



l Ledeburit. Tempergußeisen. fach. (Zu Seite 96.)

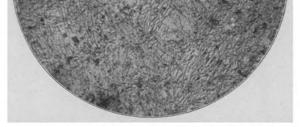
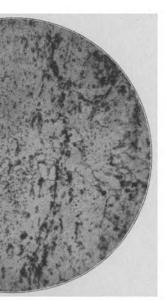


Fig. 15. Martensit. Stahl mit 0,55 Proz. C, abgeschreckt aus einer Temperatur von 1000°. Vergrößerung 450 fach. (Zu Seite 96.)



and Temperkohle. Temperstahl. Iaterial von Fig. 14. getempert. Seite 97.)

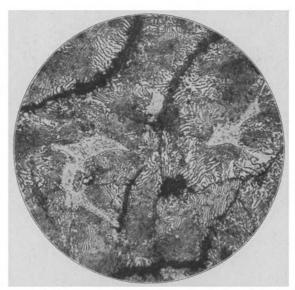


Fig. 18. Graphit, Perlit und Ledeburit oder Phosphid. Graues Roheisen. Vergrößerung 500 fach. (Zu Seite 97.)

Bei denjenigen Legierungen, die weniger als 0,85 Proz. Kohlenstoff haben, scheiden sich zunächst Ferritkrystalle aus, bis ebenfalls beim Überschreiten der Temperaturgrenze von 700° der Rest der zurückgebliebenen Lösung wieder Perlit bildet.

Werden Kohlenstofflegierungen mit einem Gehalt von ca. 0,80 Proz. Kohlenstoff oder mehr längere Zeit in Temperaturen oberhalb 700° gehalten, so findet ein langsamer Zerfall der Mischkrystalle derart statt, daß sich aus ihnen elementarer, graphitähnlicher, jedoch anscheinend amorpher Kohlenstoff abscheidet. Im Gefügebild erscheinen diese Abscheidungen als kleine schwarze Punkte oder Nester (Fig. 17, Taf. 1). Diese Form des Kohlenstoffs hat die Bezeichnung "Temperkohle" erhalten.

Der gleiche Zerfall des Carbides und der Mischkrystalle findet in höheren Temperaturen statt. Der hierbei ausgeschiedene Kohlenstoff erfolgt dann aber nicht in der Form der Temperkohle, sondern in der krystallisierten Modifikation des Graphits.

Dieser Vorgang ist es insbesondere, welcher sich regelmäßig abspielt, wenn bei der technischen Gewinnung grauen Roheisens die Einschmelzlösung zur Erstarrung gelangt, und zwar findet die Kohlenstoffausscheidung unmittelbar nach der Erstarrung der Legierung statt. Ihre Folge ist eine in diesem Zeitpunkte des Erstarrens stattfindende Volumenvergrößerung des betreffenden Gußstückes (siehe Kapitel 23, Abschnitt 2).

Bei der gewerblichen Darstellung von Eisenguß würde indessen im allgemeinen die Abkühlungsgeschwindigkeit der einzelnen Gußstücke so groß sein, daß eine Ausscheidung von Graphit gar nicht oder nur in ungenügendem Maße stattfinden würde, wenn die Eisenkohlenstofflegierung überwiegend nur aus Eisen und Kohlenstoff besteht, wie dies bei der Erzeugung des sog. weißen Roheisens der Fall ist. Erst wenn der Eisenkohlenstoffschmelzlösung noch ein dritter Bestandteil, das Silicium, in ausreichender Menge einverleibt wird, bewirkt dieses eine derartige Beschleunigung der Auskrystallisation des Graphits, daß bei allen üblichen normalen Abkühlungsgeschwindigkeiten das Roheisen mit einem grauen Bruche erstarrt.

Ein Gefügebild derartigen normalen grauen Roheisens ist in Fig. 18 (Taf. 1) gegeben. In dem Bilde sind die Graphitadern deutlich zu erkennen. Die dieselbe umschließende Grundmasse besteht aus Perlit; die restlichen weißen Erstarrungsprodukte bestehen aus Ledeburit oder Phosphiden, falls das Eisen erhebliche Mengen von Phosphor besitzt.

Die Erörterung der Gefügebilder von Eisenkohlenstofflegierungen wird hiermit im vorliegenden Werk abgeschlossen.

Für alle eingehenderen Aufklärungen über dieses Gebiet muß auf die metallographische Fachliteratur verwiesen werden.

Die Abscheidung des Kohlenstoffes aus dem Eisen erfolgt in der Praxis ausschließlich auf dem Wege der Ausführung von Oxydations- oder Frischprozessen. Als solche sind zu nennen die Rennfeuer- oder Frischfeuerbetriebe, der Puddel-, Bessemer-, Thomas- und Martinprozeß. Bei diesen hüttenmännischen Prozessen wird der Kohlenstoff stets in die Form von Kohlenoxyd übergeführt, welches mit den Abgasen entweicht. Der zur Bildung von Kohlenoxyd erforderliche Sauerstoff wird dabei entweder der atmosphärischen Luft oder Eisenoxyden entnommen, die in möglichst innige Berührung mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen gebracht werden.

Aus der Tabelle 25 ist zu entnehmen, daß die Zerlegung von Eisenoxyden durch Kohlenstoff stets auf dem Wege eines stark endothermen Prozesses erfolgt. Die Ausführung von Frischprozessen durch Einführung von Eisenoxyden in kohlenstoffhaltige Eisenbäder ist deshalb nur möglich, wenn dem Eisenbade gleichzeitig die für die Deckung des Wärmebedarfes der endothermen Prozesse erforderlichen Wärmemengen zugeführt werden.

Die Oxydation von Kohlenstoff, der im Eisenbade gelöst ist, mit Hilfe des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft erfolgt auf dem Wege einer exothermen Reaktion.

Wird die Luft aber, wie beim Bessemer- und Thomasprozeß, kalt durch ein Bad von flüssigem Eisen hindurchgetrieben, so erfordert die Anwärmung des Luftstromes auf die Badtemperatur so beträchtliche Wärmemengen, die dem Bade mit den Abgasen entzogen werden, daß im Verlaufe der Oxydation des Kohlenstoffes bei diesen Frischprozessen trotz der exothermen Natur der Reaktion eine Erhöhung der Badtemperatur im allgemeinen nicht erreicht wird.

Eingehendere Erörterungen dieser Verhältnisse werden bei Besprechung der verschiedenen Frischprozesse gegeben werden.

### Abschnitt 9.

# Eisen und Silicium.

Kieselsäure wird in Weißglut durch die Einwirkung von Kohlenstoff reduziert. Die Reaktion ist endotherm. Die Höhe des Wärmebedarfes kann aus Tabelle 1 leicht entnommen werden. Zur Zerlegung von Kieselsäure sind pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffes 5766 Cal. erforderlich, während durch die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlenstoff nur 1812 Cal. geliefert werden. Es ergibt sich also ein Wärmebedarf von 3954 Cal. Hierdurch wird verständlich, daß diese Reaktion nur in höchster Temperatur vor sich geht. Silicium verdampft aber in diesen Temperaturen verhältnissmäßig leicht.

Dieser Umstand erschwert die Durchführung der Reaktionen. In Gegenwart metallischen Eisens verläuft die Reaktion dagegen ziemlich leicht, da Eisen einerseits Lösungsmittel für Kohlenstoff, also Reaktionsvermittler ist, andererseits eine große Lösungsfähigkeit für Silicium besitzt und dadurch den Verlauf der Reaktion in hohem Maße begünstigt. In wie starkem Maße kohlenstoffhaltiges Eisen in hohen Temperaturen befähigt ist, Kieselsäure zu reduzieren, ist eingehend festgestellt worden durch eine Arbeit von Dr.-Ing. Hanemann¹, betitelt: "Über die Reduktion von Silicium aus Tiegelmaterial durch geschmolzenes kohlehaltiges Eisen."

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr. Ing. Diss. Hanemann, Techn. Hochschule Berlin, Oktober 1908.

Auch metallisches Mangan vermag Kieselsäure in hohen Temperaturen zu reduzieren. Beim Schmelzen manganhaltigen Eisens in Koks-, Ton- oder Graphittiegeln findet unvermeidlich regelmäßig eine dieser Reaktion entsprechende Verminderung des Mangan- und Vermehrung des Siliciumgehaltes statt.

Schmilzt man metallisches Eisen, welches in Berührung mit Kohle und Kieselsäure steht, in Tiegeln, so bilden sich Legierungen von Eisen und Silicium bis etwa zu einem Siliciumgehalt von 14 bis 16 Proz., und es gelingt auch, im Hochofen Legierungen von annähernd diesem Siliciumgehalt zu erzeugen, wenn im Gestell des Hochofens ein möglichst großer Wärmeüberschuß herrscht und gleichzeitig die Schlackenzusammensetzung derart geführt wird, daß Schlacken von hohem Kieselsäure- oder Tonerdegehalt erzeugt werden. Diese Legierungen haben in der Praxis den Namen "Ferrosilicium" erhalten.

Ferrosilicium mit höheren Gehalten an Silicium (50 bis 95 Proz.) kann nur im elektrischen Ofen hergestellt werden.

Bei allen Hochofenbetrieben, deren Betriebsaufgabe die Erzeugung Graues Rohgrauen Eisens bildet, handelt es sich in erster Linie um die Innehaltung der- eisen. Erzeujenigen Bedingungen im Gestell des Ofens, bei deren Obwalten die Reduktion gen im Hochder Kieselsäure am günstigsten verläuft. Die Praxis kennt in dieser Beziehung zweierlei, voneinander wesentlich verschiedene Betriebsarten für die Erzeugung grauen Eisens, nämlich

- a) bei Verwendung von Holzkohle als Brennmaterial;
- b) bei Verwendung von Koks.

Im ersteren Falle ist ein schwefelfreies Brennmaterial vorhanden, und es kann deshalb bei der Verhüttung schwefelfreier Erze der Betrieb mit saurer, leicht schmelzbarer Schlacke geführt werden, so daß die Möglichkeit vorhanden ist, bei relativ niederer Temperatur ein Eisen mit ausreichendem Siliciumgehalt zu erzeugen.

Im zweiten Falle nötigt die Verwendung eines relativ stark schwefelhaltigen Brennmaterials (Koks mit 1 bis 2 Proz. Schwefel) zur Führung eines Betriebes mit stark basischer Schlacke, da eine solche allein die Fähigkeit besitzt, den in der Beschickung vorhandenen Schwefel in ausreichendem Maße zu binden. Stark basische Schlacken sind an und für sich schwerer schmelzbar als saure Schlacken: überdies werden durch den basischen Charakter der Schlacken die Bedingungen für die Reduktion von Kieselsäure ungünstiger gestaltet. Aus beiden Ursachen muß deshalb der Betrieb derart geführt werden, daß im Gestell des Hochofens eine wesentlich höhere Temperatur herrscht als beim Holzkohlenhochofenbetrieb.

Zwischen grauem Holzkohlen- und Koksroheisen bestehen wesentliche Qualitätsunterschiede, die in der Preisgestaltung der beiden Eisensorten zum Ausdruck gelangen, deren Charakter in chemischer Hinsicht indessen noch nicht geklärt ist. Es ist möglich, daß infolge der Notwendigkeit, im Kokshochofenbetriebe erheblich höhere Temperaturen anzuwenden, in das Koksroheisen Substanzen übergeführt werden, deren Anwesenheit eine Qualitätsverminderung zur Folge hat. Es ist indessen noch nicht gelungen, hierfür einen chemischen Nachweis zu führen.

Das Silicium bildet mit dem Eisen feste Lösungen bis zu einem Gehalte von ca. 18 Proz., bei höheren Gehalten tritt die Verbindung FeSi in den Legierungen auf und, bei ca. 33 Proz. besteht die ganze Legierung aus dieser chemischen Verbindung. Wird der Siliciumgehalt noch mehr gesteigert, so erscheint neben der Verbindung Ferrosilicium auch elementares Silicium im Gefügebilde.

Es ist jedoch im Gegensatz zum Kohlenstoff (Graphit) bisher nicht gelungen, dieses Silicium auf chemischem Wege aus der Legierung zu isolieren. Ferrosilicium mit höheren Gehalten an Silicium wird in Säuren unlöslich,

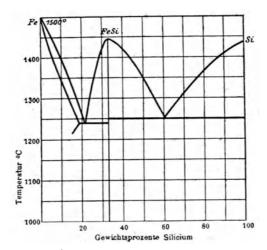


Diagramm 24. System Eisen-Silicium.

Gußeisen. Zusammensetzung.

da sich an die Oberfläche der mit der Säure in Berührung stehenden Legierung die durch die Säurewirkung gebildete Kieselsäure in gelatinöser Form so dicht anlegt, daß die Einwirkung der Säure unterbrochen wird. In der Praxis wird Säurefestes von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht, indem Schalen, Pfannen u. dgl. aus Ferrosilicium in sog. säurefestem Guß hergestellt werden.

> Silicium verdrängt Kohlenstoff aus der Eisenlösung, wie bereits in dem Kapitel "Eisen-Kohlenstoff" erwähnt wurde und bildet deshalb einerseits bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit von Eisen-Kohlenstoff-Siliciumlegierungen die Veranlassung zur Auskrystallisation von Graphit. Andererseits vermindert ein Siliciumgehalt die Lösungsfähigkeit flüssigen Eisens für Kohlenstoff. Der Siliciumgehalt ist deshalb die Ursache, daß graues Eisen durchschnittlich einen niedrigeren Gesamtkohlenstoffgehalt besitzt als weißes Eisen, obgleich es in höherer Temperatur erblasen wurde.

> Silicium erniedrigt stark die Schmelztemperatur des Eisens, wie aus dem oben abgebildeten Erstarrungsdiagramm hervorgeht.

Durch einen Siliciumgehalt wird die Härte erhöht, aber in erheblich geringerem Maße als dies durch einen Carbidgehalt geschieht. Auf die Härtbarkeit schmiedbaren Eisens ist Silicium dagegen ohne wesentlichen Einfluß. Die Festigkeit von Eisen wird bis zu einem Gehalte von etwa 4 Proz. Si mäßig erhöht. Gleichzeitig wird aber die Zähigkeit desselben wesentlich verringert und die Sprödigkeit sehr stark erhöht. Man bezeichnet deshalb die Einwirkung eines nennenswerten Siliciumgehaltes auf die Festigkeitseigenschaften des Eisens als Faulbrüchigkeit. Gebrauchsgegenstände aus einem Eisen mit höherem Siliciumgehalt hergestellt (Gußstücke für säurefesten Guß) sind deshalb außerordentlich empfindlich gegen Erschütterungen. Schon ein leichter Hammerschlag vermag sie zu zertrümmern.

Ein Siliciumgehalt vermindert die Schmiedbarkeit des Eisens. Es gelingt indessen, Flußeisen mit einem bis zu 4 oder 5 Proz. steigenden Siliciumgehalt noch bei vorsichtigem Arbeiten zu äußerst dünnen Blechen (Dynamoblechen, Transformatorenblechen) auszuwalzen. Hierbei erscheint bemerkenswert, daß die zum Auswalzen dieser Bleche erforderliche Walzarbeit, in Pferdestärken gemessen, verhältnismäßig sehr gering ist. Das Material ist in diesem Sinne weich, es nähert sich dem Verhalten des Bleies.

In besonders hohem Maße vermindert ein Siliciumgehalt die Schweißbarkeit schmiedbaren Eisens. Schon ein Gehalt von etwa 0,2 Proz. Si läßt schmiedbares Eisen für die Ausführung von Schweißarbeiten in praktischen Betrieben (Rohrschweißereien) als ungeeignet erscheinen<sup>1</sup>.

# Abscheidung des Siliciums aus dem Eisen.

In den Betrieben der Praxis erfolgt die Abscheidung des Siliciums aus dem Eisen ausschließlich auf dem Wege der Oxydation. Die Ausscheidung des Siliciums erfolgt bei diesen Prozessen unter Bildung von Kieselsäure. Sie findet ungefähr gleichzeitig mit derjenigen des Kohlenstoffs statt, wenn der betreffende Betrieb, wie beim Bessemerverfahren, unter Anwesenheit oder Bildung einer sauren Schlacke geführt wird, während in Gegenwart einer basischen Schlacke, wie beispielsweise beim Thomasprozeß, die Abscheidung des Siliciums vor derjenigen des Kohlenstoffes erfolgt.

In der Praxis wird gelegentlich auch eine Abscheidung von Silicium aus Eisen in anderer Form beobachtet, ohne daß indessen von dieser Reaktion eine gewerbliche Nutzanwendung gemacht wird.

Wenn beispielsweise siliciumreiches Roheisen aus dem Herde des Hochofens abgestochen wird, kann man häufig das Aufsteigen eines weißen Rauches aus dem fließenden Eisen beobachten, während gleichzeitig ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Eine chemische Untersuchung dieses weißen Rauches hat ergeben, daß er ganz überwiegend aus Kieselsäure besteht. Es ist deshalb die Vermutung naheliegend, daß hier eine Verflüchtigung von Schwefelsilicium (Siliciumsulfid) aus dem Eisen stattfindet, obgleich ein positiver Beweis hierfür zur Zeit noch fehlt. Dämpfe von Schwefelsilicium

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr.-Ing.-Diss. Rud. Eisner, Techn. Hochschule 1913.

müssen naturgemäß, so wie sie mit der atmosphärischen Luft in der hohen Temperatur, welche an der Oberfläche fließenden Eisens herrscht, in Berührung treten, sofort zu schwefliger Säure und Kieselsäure verbrennen. Es erscheint bemerkenswert, daß diese Abscheidung mit relativ großer Intensität, insbesondere, was den Geruch an schwefliger Säure anlangt, auftritt, selbst wenn das fließende Eisen nur einen Gehalt von 0,02 bis 0,03 Proz. Schwefel besitzt und es muß deshalb angenommen werden, daß die gleiche Reaktion, nur in noch wesentlich stärkerem Maße, sich abspielen muß, wenn im Innern des Hochofens die einzelnen Tropfen verflüssigten Eisens durch die Schmelzzone herniederrieseln und hierbei einem ihnen entgegenströmenden Gasstrome, der aus Stickstoff und Kohlenoxyd besteht und eine außerordentlich starke Strömungsintensität besitzt, ausgesetzt sind. Ein Verbrennen zu Kieselsäure und schwefliger Säure kann indessen hier aus Mangel an freiem Sauerstoff nicht eintreten. Es kann regelmäßig beobachtet werden, daß Hochofengichtgase, die einem garen, auf graues Eisen geführten Betriebe entstammen, nach ihrer Verbrennung unter Dampfkesseln oder in Winderhitzern einen außerordentlich feinverteilten, reichlich auftretenden, weichen Gichtstaub mit sich führen, der infolge seiner ungemein feinen Verteilung sich nur schwer absetzt und in mehr oder minder dichten weißen Wolken dem Schornstein entströmt, gelegentlich einen feinen Staubregen hervorrufend. Die chemische Untersuchung derartigen Staubes lehrt, daß er ganz überwiegend aus Kieselsäure besteht.

Es findet hier also eine umfängliche Verflüchtigung von Si statt. Es ist indessen nicht sicher, daß dieselbe ausschließlich auf Rechnung der Bildung von Silicium-Sulfid gesetzt werden muß. Es wäre prinzipiell ebensogut denkbar, daß sich hierbei gasförmige Verbindungen, wie Silicium-Wasserstoff oder Stickstoff-Silicium bilden.

## Abschnitt 10.

## Eisen und Phosphor.

Phosphor findet sich in Eisenerzen, Zuschlägen und Brennstoffen als Eisen- oder Calciumphosphat (Vivianit, Phosphorit, Apatit).

Es ist im allgemeinen unmöglich, Eisenphosphate durch Aufbereitung von Eisenerzen aus ihnen abzuscheiden. Dagegen gelingt die Abscheidung von Apatit aus Eisenerzen quantitativ, wenn im Verlaufe der Aufbereitung eine außerordentlich feine Vermahlung der Eisenerze stattfindet (Aufbereitung von Eisenerzen in Schweden und Norwegen).

Phosphorsäureverbindungen, die in den Hochofen gelangen, werden in demselben, gleichgültig an welche Basis die Phosphorsäure gebunden ist, leicht reduziert. Sogar metallisches Eisen ist imstande, Phosphorsäureverbindungen unter Umständen zu reduzieren.

Im Hochofen ist deshalb, wenn die Temperatur hoch und die Schlacke eisenfrei ist, die Reduktion der Phosphate ziemlich vollständig. Es erscheint beachtenswert, diese Tatsache zu registrieren, seit der Phosphor in der Eisendarstellung (Thomasbetrieb) ein wichtiger Brennstoff geworden ist.

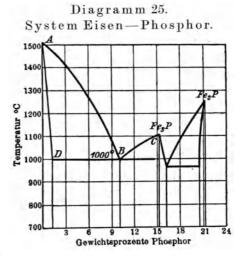
Ist dagegen die Schlacke mehr oder minder eisenhaltig (Rohgang), oder ist der Phosphorgehalt des im Hochofen erblasenen Eisens außerordentlich hoch (mehr als 3 Proz.), so bleibt ein Teil der Phosphorsäure auch im Hochofenbetrieb unreduziert und geht als solche in die Schlacke.

Da die Reduktion der Phosphorsäure durch Kohlenstoff oder Eisen eine endotherme Reaktion ist, so verläuft sie um so vollständiger, je höher die Temperatur ist, in welcher die betreffenden Schmelzprozesse ausgeführt werden. Es gelingt umgekehrt um so leichter Phosphor im Verlaufe eines oxydierenden Schmelzens aus Eisenlegierungen zu entfernen und in Phosphorsäure umzuwandeln, je niedriger die Temperaturen und je reicher an Eisen die gleichzeitig erzeugten Schlacken sind (Darstellung phosphorfreien Eisens aus phosphorhaltigem Roh-

eisen in Frischfeuerbetrieben).

Der Phosphor geht, im Gegensatz zum Silicium, nur in geringem Umfange eine feste Lösung mit dem Eisen Die Sättigungsgrenze beträgt nämlich 1,7 Proz. Wird dieser Gehalt überschritten, so tritt die Verbindung Fe<sub>3</sub>P in der Legierung auf. Im Ferrophosphor mit einem Phosphorgehalt von über ca. 15 Proz. findet sich außerdem die Verbindung Fe<sub>2</sub>P.

Wie aus dem Erstarrungsdiagramm hervorgeht, wird die Schmelztemperatur des Eisens durch einen Phosphorgehalt in starkem Maße erniedrigt. Ganz besonders bemerkenswert ist



aber die durch einen Phosphorgehalt eintretende Erhöhung der Dünnflüssigkeit von Eisen (Eisengießereibetriebe, Erzeugung von Kunstguß).

Die relativ niedrige Schmelztemperatur und die Dünnflüssigkeit von Phosphor-Eisenlegierungen bewirken in besonders starkem Maße das Auftreten von Saigerungserscheinungen in erstarrendem Eisen. Saigerungserscheinungen sind am frühesten im Metallhüttenbetriebe beobachtet worden. Man macht praktisch von ihnen Gebrauch, indem man Legierungen mehrerer Metalle auf Temperaturen erwärmt, die oberhalb der Schmelztemperatur der leichtflüssigen Legierungsbestandteile, aber unterhalb der Schmelztemperatur der schwer schmelzbaren Anteile der Legierung liegen, um verunreinigende leichter schmelzende Bestandteile aus Legierungen auszuschmelzen.

Beim Eisen ist der Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen der Eisenphosphide und der übrigen Legierungsbestandteile nicht groß genug, um auf diesem Wege eine Abscheidung des Phosphors aus dem Eisen ermöglichen zu können. Immerhin genügen diese Unterschiede indessen, um zu bewirken, daß beim langsamen Erstarren größerer Massen von Flußeisen Aussaigern von eine Absonderung eines Teiles der Phosphide aus der übrigen Legierung den aus Fluß-

Eisenphosphi-

stattfindet, die zur Folge hat, daß diese Phosphide sich an denjenigen Stellen des Gußstückes oder Blockes anhäufen, die am spätesten erstarren, also am längsten flüssig geblieben sind.

Es tritt hierdurch eine die Festigkeitseigenschaften schmiedbaren Eisens höchst ungünstig beeinflussende, ungleichmäßige Verteilung des Phosphorgehaltes im erstarrten Eisen ein, die selbst im fertigen Walzprodukt noch nachweisbar ist und dazu zwingt, die Grenze eines in Flußeisen noch zulässigen Phosphorgehaltes relativ niedrig zu normieren.

Durch einen Phosphorgehalt wird die Härte und Festigkeit von Eisen anfänglich gesteigert, bei einem auch nur wenig höheren Phosphorgehalt aber auch wieder infolge starker Steigerung der Sprödigkeit vermindert.

Selbst ein ganz geringer Gehalt an Phosphor erhöht in sehr starkem Maße die Krystallisationsgeschwindigkeit von Eisen. Es entsteht deshalb bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit flüssigen Eisens ein Material mit grobem Korn. Da nun zwei nebeneinander liegende Eisenkrystalle mit ihren Berührungs- resp. Trennungsflächen naturgemäß in erheblich geringerem Maße miteinander zusammenhängen als die einzelnen Teile der Krystalle selbst, so bewirkt das Vorhandensein derartiger Krystalle im schmiedbaren Eisen die Ausbildung von Trennflächen zwischen den einzelnen Eisenteilchen, die ihrerseits wieder zur Folge haben, daß am Ausgang dieser Flächen sich bei Erschütterungen oder ganz geringen Deformationen des ganzen Stabes eine tatsächlich vollkommene Trennung der einzelnen Teile voneinander vollzieht und der Stab daher schon bei geringer Inanspruchnahme bricht. Dabei verläuft die Bruchfläche selbst, vielleicht sogar überwiegend, mitten durch die Krystalle. Die Trennflächen zwischen den großen Krystallen bilden den Anriß. Man nennt diese unangenehme Eigentümlichkeit des Eisens die Kaltbrüchig- Kaltbrüchigkeit desselben.

keit von Eisen.

In bezug auf diese Beschleunigung der Krystallbildung im Eisen addieren sich die Wirkungen von Phosphor und Kohlenstoff. In kohlenstoffreichem Stahl ist deshalb schon ein Gehalt von 0,01 Proz. P unzulässig, während weiches Eisen mit 0,2 Proz. P noch verwendbar erscheint.

Die Kaltbrüchigkeit macht sich naturgemäß um so stärker bemerkbar, je stärker evtl. in dem Material an und für sich schon Zugspannungen vorhanden sind. Da insbesondere bei Stäben ungleichen Querschnittes derartige Spannungen infolge von Temperaturveränderungen auftreten müssen, ist es leicht begreiflich, daß die Kaltbrüchigkeit am schärfsten in Erscheinung treten muß, wenn eiserne Konstruktionsteile bei extrem niedrigen Temperaturen beansprucht werden. So treten beispielsweise durch einen Phosphorgehalt des Eisens verursachte Brucherscheinungen am häufigsten bei Eisenbahnschienen oder Eisenbahnwagenachsen in strengen Wintern auf, und Schienen sind um so empfindlicher gegen einen Phosphorgehalt des Eisens, je höher man im Kohlenstoffgehalt des Eisens hinaufgegangen ist, um harte, gegen Verschleiß widerstandsfähige Schienenköpfe zu erhalten. Da diese letzteren Bestrebungen ganz besonders in Nordamerika Geltung gewonnen haben und dort die tiefsten Temperaturen in strengen Wintern noch erheblich

niedriger liegen als in Europa, ist es begreiflich, daß man das häufigere Auftreten von Schienenbrüchen in erster Linie auf einen etwaigen Phosphorgehalt der Schienen zurückführen will und daher einen Maximalgehalt von nur 0,02 Proz. für Schienen vorzuschreiben gewillt ist.

In Gußeisen erweist sich ein gewisser Phosphorgehalt als erheblich weniger schädlich, da dieses Material an und für sich schon infolge der Einlagerung der die einzelnen Eisenteilchen voneinander trennenden Graphitblättchen gegen das Auftreten von Zugspannungen weniger widerstandsfähig ist als schmiedbares Eisen und deshalb die zulässige Beanspruchung erheblich niedriger normiert wird. In Gußeisen ist ein Phosphorgehalt bis zu ungefähr 1 Proz. zulässig; ja er erweist sich hier unter Umständen als nützlich, da er die Dünnflüssigkeit, wie bereits erwähnt, wesentlich erhöht. Für Konstruktionsteile aus Gußeisen indessen, die hohen Beanspruchungen ausgesetzt sind, vermeidet man trotzdem die Anwendung phosphorreichen Eisens und bewilligt höhere Preise für einen Guß, der aus phosphorfreiem Material (Hämatitguß) hergestellt ist.

# Abscheidung des Phosphors aus dem Eisen.

Die Abscheidung des Phosphors ist im Verlauf eines oxydierenden Schmelzens ausführbar. Da aber Eisenoxydulphosphate in hohen Temperaturen durch die Einwirkung von Eisen allein reduziert werden, und da sie gegen die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Eisen nur sehr wenig widerstandsfähig sind, gelingt die Abscheidung des Phosphors aus dem Eisen nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen.

Sie kann erfolgen in niedrigen Temperaturen und bei Gegenwart eisenreicher Schlacken aus einem Eisen, welches noch erhebliche Mengen von Kohlenstoff enthält (Puddelprozeß, Krupps Entphosphorungsprozeß für Flußeisen).

In höheren Temperaturen ist Phosphorsäure in den entstehenden Schlacken nur dann sicher geborgen gegen die in Berührung mit Eisen oder kohlehaltigem Eisen durch dasselbe ausgeübten reduzierenden Einflüsse, wenn die Basizität der Schlacke so groß ist, daß die Verbindung 4 CaOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vierbasisch phosphorsaurer Kalk) entstehen kann (Thomasprozeß, Martinprozeß). Bei ersterem kommt bei mäßiger Windzuführung die Entphosphorungsreaktion erst dann lebhaft in Gang, wenn der Kohlenstoff bereits durch die oxydierende Einwirkung des Windes zum größten Teil aus dem Bade entfernt ist. Lediglich durch eine in neuerer Zeit überaus energisch gestaltete Zuführung von Luftsauerstoff ist man imstande, auch bei diesem Prozeß die Entphosphorung sowie die Entkohlung gleichzeitig in Gang treten zu lassen, vorausgesetzt, daß die nötigen Mengen flüssiger hochbasischer Schlacken vorhanden sind.

#### Abschnitt 11.

## Eisen und Schwefel.

Schwefel bildet mit Eisen die Verbindung FeS, die im festen Eisen so gut wie unlöslich ist. Der in der Form der Verbindung FeS im Eisen vorhandene Schwefel bildet daher kleine selbständige Einlagerungen im Gefüge. Diese erleiden von einer Temperatur von ca. 138° eine mit Ausdehnung verbundene Zustandsänderung und wirken deshalb schon in dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur spannungserzeugend, beeinflussen also die Festigkeitseigenschaften von Eisen ungünstig.

Schwefeleisen bildet, wie das Zustandsdiagramm zeigt, mit Eisen ein bei 985°, also recht niedrig schmelzendes Eutektikum. Das Schwefeleisen wird deshalb insbesondere in schmiedbarem Eisen leicht auch in der Form des eben erwähnten Eutektikums vorhanden sein.

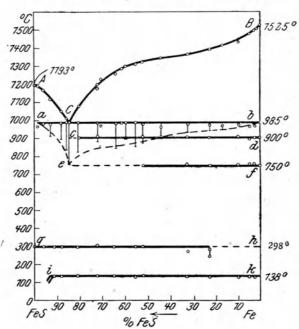


Diagramm 26. System Schwefel-Eisen.

Zwischen Eisen und Schwefeleisen ist bisher die Ausbildung von Mischkrystallen nicht beobachtet worden. Schwefeleisen ist deshalb in erstarrtem Zustande im Eisen nicht löslich.

In dem mikroskopischen Schliffbilde erscheinen diese Absonderungen bei geringen Gehalten an Schwefel als kleine, zwischen den Ferritkörnern eingelagerte Kügelchen; bei höheren Gehalten vermehrt sich die Anzahl dieser Kügelchen, die mitunter ineinanderfließen und dann feine zusammenhängende, die Ferritkörner umhüllende und voneinander trennende Häute bilden. Diese Zwischenlagerungen verbinden in niedrigen Temperaturen die einzelnen Eisenkörner ziemlich fest miteinander, so daß in diesen Temperaturen eine wesentliche Verminderung der Zerreißfestigkeit des Eisens durch einen mäßigen Gehalt an Schwefel nicht in Erscheinung tritt, obgleich die Widerstands-

fähigkeit gegen dynamische Beanspruchungen vermindert wird. Wird die Temperatur dagegen bis auf Rotglut, also bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Eutektikums erhöht, so muß der Zusammenhang zwischen den einzelnen Ferritkörnern außerordentlich stark vermindert werden. Das Eisen zeigt dann gegen Formänderungen, beispielsweise beim Schmieden, eine starke Empfindlichkeit: es entstehen Kantenrisse, deren Auftreten wir als Rotbruch Rotbrüchigkeit bezeichnen.

von Eisen.

Mangan besitzt eine wesentlich höhere Affinität zu Schwefel als Eisen. Wenn deshalb Mangan in nicht allzu geringen Mengen in schmiedbarem Eisen vorhanden ist, so ist der Schwefel nicht in der Verbindung FeS, sondern als MnS im Material enthalten. Die Einlagerung dieser Substanz zwischen den einzelnen Ferritkörnern erfolgt in ungefähr gleicher Art und Weise wie diejenige von Schwefeleisen. Da Schwefelmangan aber erst in einer viel höheren Temperatur schmilzt als Schwefeleisen, so bewirkt ein mäßiger Mangangehalt eine wesentliche Verminderung der Rotbrucherscheinung bei schmiedbarem Eisen. Ein gewisser Mangangehalt wird deshalb bei diesem Material gern gesehen.

Die vorerwähnten Eigenschaften des Mangans gewähren uns indessen Entschwefelung auch die Möglichkeit, flüssiges Roheisen in einer außerordentlich einfachen Eisenmischern. Operation von einem großen Teil seines Schwefelgehaltes zu befreien. Es ist nur erforderlich, für einen mäßigen Mangangehalt desselben zu sorgen, um das Eisen dann in großen Gefäßen (Eisenmischern) längere Zeit in flüssigem Zustande sich selbst zu überlassen. Schwefelmangan ist nur in hohen Temperaturen in Eisen löslich. Hält man deshalb die Mischertemperaturen nicht allzu hoch über dem Schmelzpunkte des Eisens, so krystallisiert Schwefelmangan, dessen Schmelzpunkt bei etwa 1500° liegt, aus der Eisenlösung in Form von krystallinischen Schuppen aus. Diese steigen infolge ihres wesentlich geringeren spezifischen Gewichtes an die Oberfläche des Bades und bilden dort eine überwiegend aus Schwefelmangan bestehende Schlacke. Es gelingt auf diesem Wege, beispielsweise aus Thomasroheisen, etwa die Hälfte des Schwefelgehaltes zur Ausscheidung zu bringen, so daß ein Thomasroheisen, welches den Hochofen vielleicht mit durchschnittlich 0,12 Proz. Schwefel verläßt, während seines Aufenthaltes im Mischer seinen Schwefelgehalt auf etwa 0,06 Proz. vermindert. Von diesem Gehalte kann erfahrungsgemäß im Thomasprozeß wiederum etwa die Hälfte ausgeschieden werden, so daß die Möglichkeit gegeben ist, aus einem Roheisen mit etwa 0,12 Proz. Schwefel einen Thomasstahl mit nur 0,03 Proz. Schwefel zu erzeugen.

Enthält ein Roheisen gleichzeitig Kupfer, so beansprucht dieses Metall in erster Linie den Schwefel für sich, da seine Affinität zu Schwefel diejenige von Eisen und Mangan übertrifft. Schwefelkupfer ist in flüssigem Eisen löslich. Sein Erstarrungspunkt liegt etwas unterhalb desjenigen der Eisenkohlenstofflegierung. Schwefelkupfer wird deshalb im Mischer nicht aus dem Eisen ausgeschieden. Die gleichzeitige Anwesenheit von Schwefel und Kupfer im Roheisen erweist sich daher als besonders nachteilig. Schwefelkupfer ruft in schmiedbarem Eisen die Erscheinung des Rotbruches in schärfstem

Maße hervor. Es ist nicht bekannt, daß im Verlaufe der Durchführung des Thomasbetriebes ein Gehalt von Schwefelkupfer im Eisen vermindert werden könnte.

Der Schwefel ist in den Erzen in der Form von Sulfaten oder Sulfiden vorhanden. Koks enthält den Schwefel teils in der Form von Sulfiden, zum geringeren Teil in der Form von organischen Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen.

Im Verlaufe des Hochofenbetriebes geht, falls eine saure Schlacke geführt wird (beim Holzkohlenbetrieb), der in der Form der Sulfate vorhandene Schwefel zum Teil in die Schlacke, zum größeren Teil ins Eisen. Der Sulfidschwefel geht vollständig in das Eisen über. Falls eine stark kalkhaltige Schlacke geführt wird, geht der Schwefel der Sulfate ganz in die Schlacke, derjenige der Sulfide nur zum größten Teil. Es ist bemerkenswert, daß diese entschwefelnde Wirkung nur der stark kalkbasischen Schlacke eigentümlich ist, während Magnesia, die als Basis, beispielsweise der Kieselsäure gegenüber, Kalk ohne weiteres zu ersetzen vermag, eine entschwefelnde Wirkung im Hochofen nicht ausübt.

Für einen mit saurer Schlacke durchzuführenden Hochofenbetrieb (Holzkohlen-Hochofenbetrieb) ist es deshalb erforderlich, die Eisenerze durch einen Röstprozeß möglichst von Schwefel zu befreien.

Die Anwesenheit von Schwefel erzeugt bei schmiedbarem Eisen Rotbruch, während schwefelhaltiges Eisen sich in Weißglut ohne merkbaren Nachteil verarbeiten läßt. Eine Erklärung für diese Tatsache kann man in dem Umstande erblicken, daß Schwefeleisen ebenso wie Eisenoxydul in höheren Temperaturen, als der Rotglut entspricht, löslich in Eisen ist. Die zwischen den Ferritkrystallen eingeschlossenen Ausscheidungen schwefelhaltiger Substanzen verschwinden deshalb in höheren Temperaturen, da sie in Lösung gehen und sich durch die ganze Masse gleichmäßig verteilen. Daher muß auch ihre Wirkung erlöschen.

Metallisches Eisen vermag aus Heizgasen, die an schwefliger Säure reich sind, z. B. beim Martinprozeß, Schwefel aufzunehmen. Es ist deshalb der Schwefelgehalt von Kohlen, die für den Betrieb von Generatoren bestimmt sind, zu beachten.

Ein Gehalt an Schwefeleisen vermindert die Lösungsfähigkeit von Roheisen für Kohlenstoff. Er befördert deshalb die Entstehung von kohlenstoffarmem, weißem Eisen und bewirkt dadurch das Auftreten von harten Stellen in Gußstücken.

Die Abscheidung des Schwefels aus dem Eisen ist zu einem wesentlichen Teile (Mischerbetrieb, Wirkung kalkbasischer Schlacken im Hochofen) bereits vorher erörtert worden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß die Abscheidung von Schwefel aus Roheisen im Hochofenbetrieb nicht nur auf dem Wege direkter Einwirkung und Berührung zwischen kalkbasischer Schlacke und Roheisen erfolgt. Es würde, wenn dies der Fall wäre kaum möglich sein, im Koksofenbetrieb, insbesondere bei der Erzeugung grauen Roheisens, aus einem stark schwefelhaltigen Möller fast schwefelfreies Eisen

zu erzeugen. Es ist vielmehr möglich, beim Erwärmen hoch kohlenstoffhaltigen, gleichzeitig Schwefel enthaltenden Eisens auf Temperaturen über 1500 bis 1700°, Schwefel in der Gestalt von Schwefelkohlenstoff zu verflüchtigen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Reaktion auch im Hochofen eintritt, und Schwefelkohlenstoff dann unter Bildung von Kohlenoxyd seinen Schwefel an Calciumoxyd abgibt. Mit den Hochofengasen entweichen nur sehr geringe Mengen von Schwefel aus der Gicht des Hochofens.

## Abschnitt 12.

# Eisen und Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Titan.

Die Beziehungen zwischen Eisen und den in der Überschrift dieses Abschnittes genannten Metallen sollen in einem einzigen Kapitel zur Erläuterung gebracht werden, da im Prinzip die Einwirkungen der 6 Metalle auf die Eigenschaften des Eisens sich als in derselben Richtung liegend erweisen.

Diese Metalle besitzen wieder im Staigmüllerschen periodischen System der Elemente eine ihnen allen gemeinsame charakteristische Stellung, indem sie ihren Platz links vom Eisen gefunden haben. Wie bereits bei der Erörterung dieses Systemes gesagt, besitzen diese Körper eine höhere Affinität zum Sauerstoff als das Eisen. Sie können deshalb sämtlich durch Oxydation aus dem Eisen leicht abgeschieden werden.

Mangan und Chrom werden aus ihren Oxyden rein dargestellt durch Reduktion derselben mit Hilfe von Aluminium auf dem Wege eines aluminothermischen Prozesses. Die Affinität des Chroms zu Sauerstoff ist etwas höher als diejenige von Mangan, was aus seinem Verhalten bei der aluminothermischen Reaktion hervorgeht.

Im Hochofen sind diese Metalle mit Eisen zugleich reduzierbar. Es gelingt jedoch nicht, diese Reduktion quantitativ zu gestalten, sondern es bleiben stets fast  $^{1}/_{3}$  bis  $^{2}/_{3}$  des angewendeten Metalles in der Schlacke.

Die Darstellung von Ferrochrom gelingt im Hochofen, wenn als Ausgangsmaterial Chromeisenstein verwendet wird unter Zuschlag schlackenbildender Substanzen und bei relativ hohem Koksaufwand, Verwendung heißen Windes, ohne daß Schwierigkeiten ganz besonderer Art dabei in Erscheinung treten. Es wird naturgemäß ein Produkt mit relativ hohem (7 bis 8 Proz.) Kohlenstoffgehalt gewonnen.

Häufiger wird der Hochofenbetrieb auf Ferromangan ausgeübt. Man ist imstande, je nach der Menge des Mangans im Möller, Ferromangan aller möglichen Mangangehalte bis zu einigen 90 Proz. Mangan im Hochofen zu erzeugen. Auch diese Produkte besitzen einen sehr hohen Gehalt an Kohlenstoff, und zwar steigend mit dem Gehalt an Mangan. Ca. 90 proz. Ferromangane enthalten deshalb nur noch 2 bis 3 Proz. Eisen. Sie zeigen ein merkwürdiges Verhalten beim Erstarren, indem vielfältig ein vollständiges Zerrieseln der ursprünglich festen Metalle eintritt. Die Erscheinung muß wahrscheinlich auf Krystallisationsvorgänge von Mangancarbiden zurückgeführt werden, da kohlenstofffreies, aluminothermisch hergestelltes reines

Mangan dieses Verhalten nicht zeigt, sondern in dauernd festen Stücken gewonnen werden kann.

Auch die Metalle Wolfram, Molybdän, Vanadium und Titan würden im Hochofen zum Teil reduziert werden und ins Eisen gehen. Bei Titan ist dieses Verhalten sogar nachzuweisen. Eine gewerbliche Darstellung hochprozentiger Legierungen dieser Metalle findet indessen auf diesem Wege nicht statt, da die Erze wenigstens der drei zuerst genannten Metalle zu teuer sind. Wolfram und Molybdän werden im allgemeinen gewerblich dadurch dargestellt, daß sie aus ihren Säuren durch Wasserstoff reduziert werden. Sie werden dann in Pulverform gewonnen und können evtl. durch ein am besten im elektrischen Ofen auszuführendes Zusammenschmelzen mit Eisen in Ferrolegierungen übergeführt werden. Auch im Tiegel können sie direkt bis zu gewissen Prozentsätzen mit Eisen legiert werden. Vanadium kann als Ferrovanadium aluminothermisch gewonnen werden. Auch bei Titan wird eine derartige Darstellung möglich sein, sie ist indessen nicht gebräuchlich. Beide Metalle werden in der Form von Ferrolegierungen im elektrischen Ofen aus ihren Erzen erschmolzen.

Der Einfluß dieser Metalle auf die Eigenschaften des Eisens kann zusammenfassend betrachtet werden. Es sind zweierlei Einwirkungen nachweisbar. Die Metalle bilden einerseits Legierungen mit Eisen und verändern dadurch dessen Eigenschaften, andererseits besitzen sie eine stärkere Affinität zu Kohlenstoff als Eisen und bilden daher Carbide, die in den überschüssigen Legierungsbestandteilen mehr oder minder löslich sind. Diese Metalle verändern daher auch diejenigen Haltepunkte des Eisens, deren Lage vom Kohlenstoffgehalte abhängig ist.

Alle diese Legierungen sind härter als reines Eisen und besitzen größere Festigkeit als dieses. Ihr Verhalten ist aber ganz verschieden, je nach dem Prozentgehalt an den Fremdmetallen. Sie sind teilweise sehr spröde, teilweise ist aber auch ihre Geschmeidigkeit sehr bedeutend, was besonders von den Legierungen des Mangans mit Eisen und des Vanadiums mit Eisen gesagt werden kann. Die sämtlichen Carbide dieser Metalle verändern im Prinzip die Eigenschaften des Eisens genau so wie die Carbide des Eisens. Sie verzögern jedoch die Krystallisationsgeschwindigkeiten der Legierungsbestandteile und verringern die Korngrößen des Materiales. Hierdurch bewirken alle diese Carbide die Entstehung sog. selbsthärtender Stähle. Die Eigenschaften dieser Stähle sind wieder ganz verschieden, je nach den Eigenschaften der Fremdmetalle, und zwar können entweder die Eisencarbide ganz verschwinden oder nur teilweise durch die Carbide der Fremdmetalle ersetzt werden. Die Stähle sind im letzteren Falle naturgemäß wieder härtbar.

Das Studium dieser Legierungen hat in den letzten Dezennien zu einer vollständigen Revolution in der Erzeugung hochwertiger Stähle geführt<sup>1</sup>.

Auf dem Gebiete der Werkzeugstähle ist es gelungen, mit Hilfe dieser Legierungen die sog. Schnelldrehstähle darzustellen, deren typische Eigen-

Erklärung der Eigenschaften von Schnelldrehstählen.

 $<sup>^1</sup>$  Näheres hierüber s.  $\it Mars:$  "Die Spezialstähle" und  $\it Hanemann:$  "Einführung in die Metallographie", S. 92 ff.

schaft darin besteht, daß in ihnen der Kohlenstoff auch bei langsamer Abkühlung als Härtungskohlenstoff vorhanden ist. Es ist deshalb nicht möglich, diese Stähle durch Weichglühen weich zu machen, und selbst beim Erwärmen auf mäßige Rotglut behalten sie deshalb ihre Härte.

Diese Eigenschaft gewährt die Möglichkeit, die spanabhebende Arbeitsleistung solcher Stähle auf Drehbänken usw. derart zu steigern, daß die schneidende Spitze des Werkzeugstahles infolge der intensiven Reibung an den abgehobenen Spänen bis zur Rotglut erwärmt werden kann, ohne daß der Stahl seine Schneidfähigkeit und Härte verliert.

Die Einführung dieser Legierung in die Stahlfabrikation hat endlich andererseits die Möglichkeit gewährt, Stähle mit Festigkeitseigenschaften zu erzeugen, die weit über der höchsten Grenze der Festigkeit liegen, welche gewöhnlicher Kohlenstoffstahl günstigstenfalls erhalten kann. Derartige Stähle finden daher, insbesondere in der Form eines legierten Nickelstahles, gegenwärtig umfänglichste Anwendung zur Herstellung von Konstruktionsteilen höchster Festigkeit, beispielsweise für Kurbelwellen von Automobilen, Waffenstählen u. dgl.

Von den hier genannten 6 Legierungsmetallen besitzt einzig und allein Titan eine besonders stark hervortretende Bindungsfähigkeit für Stickstoff und Schwefel, wenn gleichzeitig Kohlenstoff zugegen ist. Es entstehen dann die Verbindungen Cyanstickstofftitan  $(\mathrm{Ti}_5[\mathrm{CN}]_4)$  und Titanschwefelkohlenstoff  $(\mathrm{Ti}_2\mathrm{CS}[\,?\,]$ ), die sich beide durch das Vorhandensein eines relativ hohen Schmelzpunktes auszeichnen. Da sie außerdem in Eisenlegierungen, wie es scheint, nur sehr wenig löslich sind, so ist es erklärlich, daß sie aus größeren Mengen flüssigen Eisens auskrystallisieren. Man findet sie in wohlausgebildeten Einzelkrystallen häufig in Hochofensauen.

Es ist deshalb erklärlich, weshalb Titan, welches durch Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von Ferrotitan in Eisenbädern eingeführt worden ist, in diesen nicht mehr nachweisbar ist, wenn die Bäder gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff oder Kohlenstoff und Schwefel enthalten.

In größeren Mengen dem Eisenbade zugesetzt, soll Titan die Verschleißfestigkeit von Eisen sehr erhöhen. Einwandfreie Versuche liegen hierüber indessen noch nicht vor. Es sei bemerkt, daß Ferrotitan in Stücken in Eisen schwer auflösbar ist. Es muß deshalb empfohlen werden, eine etwaige Zulegierung von Titan zu Eisen derart zu bewirken, daß Ferrotitan in flüssigem Zustande zugesetzt wird.

# Abschnitt 13

# Bor und Aluminium.

Bor und Aluminium haben im *Staigmüller*schen periodischen System ihre Stellung in der Nähe des Siliciums erhalten. Die Einwirkungen dieser beiden Körper auf Eisen sind auch tatsächlich denjenigen des Siliciums ähnlich, in mancher Hinsicht ihnen außerordentlich überlegen. Sie verdrängen Kohlenstoff aus der Eisenlegierung und verleihen, soviel bekannt geworden ist, dem

Eisen nicht irgendwelche besonders hervorragende Festigkeitseigenschaften. Bor und Aluminium besitzen eine sehr hohe Wärmetönung bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff. Ihre Oxyde werden daher im Verlaufe des Hochofenschmelzens nicht reduziert. Es ist bekannt, daß Bor und Aluminium im elektrischen Ofen darstellbar sind. Sie legieren sich leicht mit Eisen und zerstören naturgemäß, falls sie dem flüssigen Eisenbade zugesetzt werden, infolge ihrer hohen Verbindungsenergie gegenüber Sauerstoff alle im Bade etwa vorhandenen Eisenoxydule. In diesem Sinne wird Aluminium tatsächlich in sehr umfassender Weise als Desoxydationsmittel gebraucht. Aluminium verringert indessen, wenn auch nur in ganz geringem Überschuß zugesetzt, sehr stark die Dünnflüssigkeit von Eisen. Deshalb kann beispielsweise Aluminium im Gießereibetrieb das Silicium nicht ersetzen, obgleich seine kohlenstoffausscheidende Wirkung wesentlich größer ist als diejenige von Silicium.

Aluminium als Desoxydationsmittel.

Die Verwendung von Aluminium als Desoxydationsmittel hat aber noch mittel, einen weiteren Nachteil im Gefolge. Bei der Reaktion von Aluminium gegen Eisenoxydul bildet sich naturgemäß Tonerde, die indessen infolge ihres außerordentlich hohen Schmelzpunktes nicht in Tropfenform im Bade in Erscheinung tritt, sondern als fester Körper in feiner Verteilung im Bade verbleibt. Würde die Tonerde in tropfbar flüssigem Zustande ausgeschieden werden, so würden die einzelnen Tonerdetröpfehen verhältnismäßig rasch und leicht an die Oberfläche des Stahlbades gelangen und so aus dem Bade ausgeschieden werden können. Die sperrigen, außerordentlich dünnen krystallinischen Blättchen, in denen sie indessen ausgeschieden wird, werden aber durch Reibung im Innern des flüssigen Metalles festgehalten und gelangen nicht an die Oberfläche. Sie bilden deshalb nachher im erkalteten Stück Fremdkörpereinlagerungen, die die einzelnen Krystalle des Eisens voneinander trennen und ähnlich wie die Graphitblättchen im Gußeisen in starkem Maße vermindernd auf die Zerreißfestigkeit des Eisens einwirken. Sie bewirken auch sehr leicht die Entstehung von Anbruchsstellen im Innern von Schmiedestücken u. dgl., und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, daß ein gelegentlich auftretender, anderweit unerklärlich erscheinender Bruch von Schiffsschraubenwellen usw. davon herrührt, daß beim Gießen des betreffenden Blockes Aluminium als Desoxydationsmittel verwendet worden ist. Wird eine Welle, die aus einem Material besteht, das mit Aluminium desoxydiert worden ist, auf der Drehbank abgedreht, und hält man unter die Stelle, wo der Span abgehoben wird, ein Blatt Papier, so kann man die Tonerde dort als weißes Pulver auffangen und als solche analytisch nachweisen.

## Abschnitt 14.

## Eisen und Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Die genannten Metalle werden im Hochofen nicht reduziert.

Versuche, die Metalle Magnesium und Calcium bei direkter Einführung derselben in flüssiges Eisen mit diesem zu legieren, sind, soviel bekanntgeworden ist, ausnahmslos gescheitert, da die Siedepunkte dieser Metalle so niedrig liegen, daß, wie mir eigene, in großem Maßstabe ausgeführte Versuche gezeigt haben, unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck sofort eine mächtige Dampfwolke, aus den betreffenden Metalldämpfen bestehend, gebildet wird, die das Bad unter heftigem Aufwallen desselben verläßt. Die Dämpfe entzünden sich naturgemäß sofort an der Luft und bilden die betreffenden Oxyde. Es ist wahrscheinlich, daß auch Strontium und Barium auf diese Weise nicht mit Eisen legiert werden können.

Führt man auf andere Weise, z. B. durch Elektrolyse, Calcium, Strontium oder Barium in flüssiges Eisen ein, welches auch nur Spuren von Kohlenstoff enthält, so entstehen sofort die Carbide dieser Metalle und werden naturgemäß verschlackt.

Die Alkalimetalle sind ebenfalls zu flüchtig, um auf dem Wege direkter Einführung derselben in flüssige Eisenbäder Legierungen zwischen ihnen und Eisen entstehen lassen zu können.

#### Abschnitt 15.

# Eisen und Nickel, Kobalt, Kupfer.

Diese drei Metalle haben im *Staigmüller*schen periodischen System der Elemente ihren Platz rechts vom Eisen erhalten. Sie besitzen eine geringere Affinität zum Sauerstoff als das Eisen, sind deshalb, falls ihre Oxyde in den Hochofen gelangen, in diesem gleichzeitig mit Eisen reduzierbar und können aus gleichem Grund durch Oxydation nicht vom Eisen getrennt werden.

Sie besitzen eine geringere Affinität zu Kohlenstoff als das Eisen und können daher mit Kohlenstoff, der im Eisenbade gelöst ist, Carbide nicht bilden.

Sie besitzen deshalb lediglich die Möglichkeit, dadurch verändernd auf die Eigenschaften des Eisens einzuwirken, daß sie mit ihm Metallegierungen bilden. Sie sind befähigt, sich in jedem Verhältnis mit reinem Eisen zu legieren, bewirken indessen, in größeren Mengen in kohlenstoffhaltige Eisenbäder eingeführt, in denselben Graphitbildung. Sie vermögen also Kohlenstoff aus der Eisenlösung zu verdrängen. Kupfer saigert aus stark kohlenstoffhaltigem Eisen aus. Wird eine Kupfer-Eisenlegierung im Kohlenstofftiegel geschmolzen, so bilden sich 2 Schichten. Die obere besteht aus kohlenstoffhaltigem, kupferarmem Eisen, die untere aus fast kohlenstofffreiem, eisenarmem Kupfer.

In einzelnen Betrieben der Praxis soll eine Zeitlang eine Legierung aus kohlenstoffarmem Eisen mit einigen Prozenten Kupfer dargestellt worden sein. Es ist mir indessen über den Verwendungswert dieser Legierung Näheres nicht bekannt geworden.

Nickel erhöht die Festigkeit des Eisens stark, ohne die Zähigkeit zu vermindern oder die Sprödigkeit zu vermehren. Deshalb ist die Verwendung von Nickel zur Erzeugung von Stählen mit hoher Festigkeit bedeutend. Eine Legierung von Eisen mit ungefähr 16 Proz. Nickel besitzt annähernd die dreifache Festigkeit des Eisens. Nickelstähle sind überdies ungemein zäh. Wenn beispielsweise die Oberfläche einer Nickelstahlwelle durch einen scharfen

Meißelhieb oder dgl. eingekerbt wird, kann diese Welle trotzdem kalt um einen beträchtlichen Winkel gebogen werden, ohne zu brechen, während bei gleicher Behandlung eine Welle aus weichem Eisen oder Kohlenstoffstahl kurz wegbricht, ohne eine nennenswerte Biegung ertragen zu können.

Derartige Nickelstähle enthalten im allgemeinen aber nicht mehr als etwa 0,5 Proz. Kohlenstoff, da bei einer dieses Maß überschreitenden Kohlenstoffanreicherung die obenerwähnte kohlenstoffausscheidende Wirkung des Nickels bereits in Erscheinung tritt und das Auftreten von Graphitblättchen im Gefügebilde veranlaßt. Diese Nickelstähle zeigen deshalb auch nur eine verhältnismäßig geringe Härtbarkeit.

Zur Erzeugung von Stählen mit höchster Festigkeit findet indessen neuerdings in der Praxis eine umfängliche Anwendung statt von Nickel-Eisenlegierungen, deren Festigkeit durch fernere Einführung von einigen Prozenten Chrom oder Wolfram, also absichtliche Erzeugung der entsprechenden Carbide, weiter erhöht worden ist.

Bei der nahen Verwandtschaft der Metalle Nickel und Kobalt kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die in vorstehendem beschriebene Einwirkung des Nickels auf die Eigenschaften von Eisenlegierungen in ganz ähnlichem Maße auch durch Kobalt herbeigeführt werden würde. Der sehr viel höhere Preis dieses Metalles hat indessen bisher zur Folge gehabt, daß eine umfängliche Anwendung desselben zur Erzeugung von Konstruktionsstählen mit hoher Festigkeit bis jetzt nicht gemacht worden ist.

Es ist dagegen in neuester Zeit, anscheinend mit erheblichem Erfolge, von Kobaltstahl. der Einführung von Kobalt in die Legierungen von Schnelldrehstählen (siehe Kapitel 7, Abschnitt 12) Gebrauch gemacht worden.

Die Einführung von Kobalt in diese komplizierten Legierungen soll die Schneidhaltigkeit der Schneildrehstähle in beträchtlichem Maße weiter erhöht haben. Ein in jeder Hinsicht abschließendes Urteil liegt bis heute hierüber wohl noch nicht vor. Nach Untersuchungen, die auf meine Veranlassung im Eisenhüttenmännischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule Berlin ausgeführt worden sind, besteht indessen in physikalisch-chemischem Sinne eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese günstige Einwirkung des Metalles Kobalt. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß die im Anfang dieses Kapitels erwähnte kohlenstoffausscheidende, also graphitbildende Wirkung des Metalles Kobalt eine erheblich geringere ist, als diejenige des Metalles Nickel. Es ist deshalb angängig, einem Stahle mit höherem Kohlenstoffgehalte einige Prozent Kobalt zuzulegieren, ohne die Härtbarkeit der Legierung zu vermindern.

Eine Erklärung für die auffällige Wirkung der Einführung von Kobalt in die Legierung von Schnelldrehstählen kann daher vielleicht darin gesucht werden, daß durch diesen Zusatz die Zähigkeit der Legierung erhöht wird in ähnlichem Maße, wie dies von den Nickelkonstruktionsstählen bekannt ist, während gleichzeitig eine ausreichende Löslichkeit von Kohlenstoff in der Legierung erhalten bleibt.

#### Abschnitt 16.

## Eisen und Zink. (Wismut.)

Obgleich Zink im periodischen System von Staigmüller ebenfalls seinen Platz rechts vom Eisen erhalten hat, bildet es hinsichtlich seiner Affinität zum Sauerstoff gegenüber Eisen eine Ausnahme von den ihm benachbarten Elementen. Es besitzt eine erheblich größere Affinität zu Sauerstoff als Eisen und ist deshalb durch Oxydation leicht von ihm zu trennen.

Geschmolzenes Zink vermag etwa 4 bis 6 Proz. Eisen zu lösen. Es findet eine Bildung und Abscheidung derartiger Legierungen aus flüssigem Zink statt, wenn dieses in eisernen Kesseln längere Zeit in geschmolzenem Zustande erhalten wird, was in Betrieben der Praxis zum Zwecke der Ausführung von Verzinkungsoperationen notwendig ist.

Gelangen Zinkerze gleichzeitig mit Eisenerzen in den Hochofen, so wird verhalten in diesem das Zink zu Metall reduziert. Da metallisches Zink aber in der von Zink im Hochofen. Temperatur des Hochofens flüchtig ist, so gelangt es mit dem Eisen nicht in das Gestell des Hochofens, sondern es destilliert vorher ab und geht in die Gichtgase. In diesen kommt es mit Kohlensäure in Berührung, entzieht dieser Sauerstoff und wird hierdurch teilweise wieder in Zinkoxyd umgewandelt. Gemische von Zinkoxyd und metallischem Zink kondensieren sich an kühleren Teilen des Hochofens. Sie bilden beispielsweise an der Gicht den sog. Gichtschwamm, der von Zeit zu Zeit in lästigen und nicht ungefährlichen Operationen aus dem Hochofen entfernt werden muß. Zinkdämpfe dringen aber auch in das Mauerwerk des Hochofens hinein, werden dort zu Zinkoxyd oxydiert, und dieses verbindet sich mit der Kieselsäure, vielleicht auch mit der Tonerde der feuerfesten Steine. Der Vorgang hat ein Aufquellen derselben und ein stetiges Wachsen des Hochofenschachtes in senkrechter Richtung zur Folge, welche Erscheinung dazu zwingt, von den Schächten der Hochöfen, die mit zinkhaltiger Beschickung arbeiten, von Zeit zu Zeit an der Gicht eine Schicht Mauerwerk zu entfernen. In Roheisen ist man nicht imstande, einen Zinkgehalt nachzuweisen.

In den meisten Beziehungen ähnlich verhält sich Wismut zu Eisen.

## Abschnitt 17.

### Eisen und Blei.

Blei legiert sich nur in Spuren mit Eisen. Enthält eine Hochofenbeschickung Bleierze, so wird das Blei ebenfalls als Metall ausgeschieden und gelangt mit dem Eisen in den Herd des Ofens. Infolge seines höheren spezifischen Gewichtes sondert es sich unterhalb des Eisens im Herde ab. Seine Dünnflüssigkeit ist aber infolge der hier herrschenden hohen Temperatur so groß, daß es durch die Poren des den Bodenstein des Ofens bildenden Mauerwerkes hindurchsickert und auf diese Weise nach außen gelangt und gewonnen werden kann, wenn unterhalb des Bodensteines Kanäle vorhanden sind, die ein An-

sammeln und Austreten des Bleies gestatten. Hochofenwerke, die regelmäßig bleihaltige Erze verarbeiten, gewinnen auf diese Weise beträchtliche Quantitäten dieses Metalles.

#### Abschnitt 18.

## Eisen und Zinn.

Zinnerze kommen im allgemeinen in Eisenerzen nicht vor. Bei der Gewinnung von Roheisen tritt das Metall Zinn deshalb nicht in Erscheinung.

Zinn kann dagegen in Eisen gelangen, wenn beispielsweise in Kupolöfen Schrott verschmolzen wird, in dem sich Bruchstücke emaillierter Kochgeschirre befinden oder wenn in Martinöfen ungenügend entzinnte Weißblechabfälle als Schrott verarbeitet werden. In beiden Fällen wird jedoch der hierdurch resultierende Zinngehalt des Eisens selten mehr als 0,1 Proz. betragen. Ein bemerkenswerter Einfluß von Zinn auf die Eigenschaften des Eisens tritt bei diesen Gehalten noch nicht in Erscheinung.

Durch Versuche, bei denen der Zinngehalt des Eisens absichtlich höher gestaltet worden war, ist nachgewiesen worden, daß durch einen Gehalt von 1,5 Proz. Zinn Rotbrucherscheinungen hervorgerufen werden können.

## Abschnitt 19.

# Eisen und Arsen, Antimon.

Es ist oben bereits darauf hingewiesen worden, daß Arsen und Antimon im *Staigmüller*schen periodischen System der Elemente ihren Platz bei den Schädlingen des Eisens erhalten haben. Arsen und Antimon finden sich in vielen Eisenerzen. Ein nennenswerter Gehalt an diesen Substanzen hat zur Folge, daß die Erze zur Zeit als unverwendbar resp. unverkäuflich betrachtet werden.

Arsen und Antimon gehen bei der Hochofenarbeit in das Eisen über und sind mit den heutigen Mitteln der Technik nicht wieder von demselben zu trennen, da sie weder durch Oxydation, noch durch Maßnahmen, wie sie zur Entfernung des Schwefels sich in Anwendung befinden, aus dem Eisen entfernt werden können.

Über die Einwirkungen des Arsengehaltes auf Eisen liegt eine neuere Studie<sup>1</sup> vor, in welcher genauere Feststellungen über die Schädlichkeit des Arsengehaltes in schmiedbarem Eisen gemacht worden sind.

Es ist indessen aus diesen Resultaten nicht recht zu ersehen, weshalb heute noch bei den Hüttenwerken eine so scharf ausgeprägte Abneigung gegen die Verarbeitung arsenhaltiger Eisenerze besteht. Die Versuche haben lediglich gelehrt, daß bei einem allerdings schon geringen Gehalte an Arsen, etwa 0,2 Proz., eine sehr starke Verminderung der Schweißbarkeit des Eisens in Erscheinung tritt. Arsen bewirkt außerdem eine mäßige Erhöhung der Sprödigkeit. Es muß deshalb angenommen werden, daß die ausgesprochene Abneigung der Eisenhüttenwerke, arsenhaltiges Eisen zu verarbeiten, noch aus der Zeit herrührt, in welcher ein nicht schweißbares Eisen unmöglich verarbeitet werden konnte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr. Ing.-Diss. *Liedgens*, Dissertation, Berlin 1912, Techn. Hochschule.

Es ist freilich hier noch zu berücksichtigen, daß die Wirkungen der verschiedenen Schädlinge des Eisens sich addieren. Ein Flußeisen, welches vielleicht im Hinblick auf seinen Gehalt an schädlichen Fremdkörpern für gewisse Zwecke noch eben verwendbar erscheint, kann unbrauchbar werden, wenn auch nur eine geringe Menge der nicht entfernbaren Schädlinge As und Sb überdies im Roheisen vorhanden ist.

### Abschnitt 20.

## Eisen und Wasserstoff.

Eisen vermag Wasserstoff zu lösen, wahrscheinlich auch chemisch zu binden. Insbesondere enthält Eisen, welches aus wässeriger Lösung mit Hilfe des galvanischen Stromes gefällt worden ist, Wasserstoff anscheinend in Bindung. In derartigem Eisen ist ein Gehalt von 0,028 Proz. Wasserstoff nachgewiesen worden. Dieser Wasserstoff entweicht beim Erhitzen aus dem Eisen, die Reste desselben allerdings erst bei einem Erhitzen auf 1300° und beim Arbeiten im Vakuum. Der oben angegebene Gehalt von 0,028 Gewichtsprozenten Wasserstoff würde in höherer Temperatur einen Raum einnehmen, der mehrere 100 mal größer wäre als das Eisen, in dem er enthalten war.

Es ist von Professor Heyn nachgewiesen worden, daß Eisen in den Temperaturen von 700 bis 1000° Wasserstoff aufzunehmen vermag. Bei raschem Ablöschen bleibt dieser Wasserstoffgehalt in Eisen gebunden, bei längerem Glühen des Eisens in wasserstofffreier Atmosphäre entweicht er indessen wieder.

Sowohl Wasserstoff, der in der letztgenannten Art und Weise, als auch Wasserstoff, der durch galvanische Fällung von Eisen in dieses übergegangen war, macht Eisen hart und brüchig. Aus praktischen Betrieben ist bekannt die Beizbrüchigkeit von Eisen. Es ist beim Verarbeiten von Eisendraht Beizbrüchigkeit oder Eisenblech unter Umständen erforderlich, diese Walzprodukte durch Beizen in Säurebädern von oxydischen Überzügen zu befreien. Bei dieser Gelegenheit wird ein Teil des in den Bädern entwickelten Wasserstoffes von Eisen absorbiert und macht dasselbe hart und brüchig (beizbrüchig). Wasserstoff, der in dieser Art und Weise von Eisen aufgenommen worden ist, wird indessen bei längerem Lagern des Eisens an der Luft oder beim Ausglühen wieder freigegeben. Die Beizbrüchigkeit verliert sich hierbei wieder.

In reichlichen Mengen vermag geschmolzenes Eisen Wasserstoff zu lösen. Ein Gehalt von Mangan erhöht, ein solcher von Kohlenstoff vermindert diese Lösungsfähigkeit. Sie ist im übrigen naturgemäß abhängig von dem Partialdruck, unter welchem der Wasserstoff steht.

Es sei hier allgemein darauf hingewiesen, daß geschmolzenes Eisen als Lösungsfähig-Flüssigkeit dieselbe Fähigkeit besitzt, Gase zu lösen, wie andere Flüssigkeiten, Eisensfür Gase. und wie bei diesen gibt es auch bei Eisen zwei Temperaturen, bei denen diese Lösungsfähigkeit für Gase zu einem Minimum wird. Das ist einerseits die Erstarrungs-, andererseits die Siedetemperatur. Es ist aus der Tiegelstahlfabrikation bekannt, daß geschmolzenes Eisen durch langdauerndes Erhitzen auf eine hohe Temperatur fast gasfrei gemacht werden kann, wenn ihm während dieser Zeit nicht aus chemischen Reaktions- oder dergleichen

Ursachen wieder Gase zugeführt werden. Andererseits lehren die in jedem Stahlwerk täglich zu beobachtenden Erscheinungen beim Erstarren von Eisen, daß beim Abkühlen flüssigen Eisens und insbesondere kurz vor der Erstarrung desselben große Quantitäten von Gasen aus ihm entbunden werden.

Zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen muß das Eisen deshalb eine erheblich höhere Lösungsfähigkeit für Gase besitzen. Die jeweiligen Maxima der Lösungsfähigkeit können und werden naturgemäß für die verschiedenen Gase bei verschiedenen Temperaturen liegen. Es erscheint jedoch bemerkenswert, daß ein mäßiger Siliciumgehalt beim Erstarren von flüssigem Eisen anscheinend verzögernd auf die Ausscheidung von Gasen einwirkt, so daß diese überwiegend erst dann eintritt, wenn die Blöcke bereits, wenigstens äußerlich, feste Form angenommen haben. Ein Siliciumgehalt vermindert deshalb die Neigung von flüssigem Eisen, beim Erstarren infolge der Gasausscheidungen aufzuquellen und unganze schaumige Köpfe an den Böcken entstehen zu lassen. Das Austreten der Gase wird indessen durch Silicium nicht definitiv verhindert, sondern sie entweichen dann nach dem Erstarren in feinen Strahlen aus ganz feinen Poren der Blockoberfläche.

Immerhin treten beim Erstarren von Flußeisen nicht alle Gase quantitativ aus demselben aus, sondern es bleiben auch im festen Metall noch geringe Anteile, etwa 0,001 bis 0,005 Proz., von Gasen zurück, aber es besteht bisher keine Sicherheit darüber, ob diese Gase lediglich in feinen Poren des Flußeisens unter relativ hohem Druck eingeschlossen sind, oder sich tatsächlich im Eisen noch in Lösung befinden.

Von allen schmiedbaren Eisensorten enthält nachgewiesenermaßen gut ausgeschmiedeter Tiegelstahl am wenigsten Gas. Aber es ist beispielsweise *Troost* und *Hautefeuille* gelungen, auch aus diesem Material während längeren Glühens desselben bei 800° im Vakuum noch beträchtliche Gasmengen frei zu machen. Sie erhielten u. a. aus 500 g Tiegelstahl unter diesen Umständen noch 2,2 ccm Gas mit 0,5 ccm Wasserstoff (gemessen bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur).

Wasserstoff unterscheidet sich in seinen Beziehungen zu Eisen von anderen hier in Betracht kommenden Gasen noch durch seine auffallende Diffusionsfähigkeit durch glühende Metallwände hindurch. Es ist indessen noch nicht nachgewiesen, ob diese Eigentümlichkeit nur der leichteren Beweglichkeit des Wasserstoffatomes zuzuschreiben ist oder in einer Lösungsfähigkeit des festen Metalles für Wasserstoff zu suchen ist.

#### Abschnitt 21.

## Eisen und Stickstoff.

Schmiedbares Eisen nimmt beim Glühen im Stickstoffstrome auch nicht einmal Spuren von Stickstoff auf. Im gewerblich erzeugten Eisen ist dagegen regelmäßig ein Stickstoffgehalt, der etwa zwischen 0,004 bis 0,017 Gewichtsprozenten variiert, nachzuweisen.

Schmiedbares Eisen nimmt dagegen bei einer Temperatur von 500 bis 600°, in einem Strome von Ammoniak geglüht, aus diesem bis zu 11,1 Ge-

wichtsprozent N auf. Es entspricht dies ungefähr der Bildung eines Nitrids von der Formel  ${\rm Fe}_2 N$ .

Beim Glühen in höheren Temperaturen wird dieses Nitrid indessen wieder zum größten Teile zerlegt und Stickstoff ausgetrieben.

In Gasen, die aus flüssigem Eisen entweichen, ist stets Stickstoff in sehr beträchtlichen Mengen nachgewiesen worden.

Durch einen Stickstoffgehalt wird die Festigkeit von Eisen erhöht, in sehr viel stärkerem Maße aber die Dehnung vermindert. Das Eisen wird also durch Stickstoffaufnahme hart und spröde.

Trotzdem wird von einer mäßigen Nitrierung des Eisens in den Betrieben Einsatzhärtung der Praxis im Verlaufe der Ausführung der sog. Einsatzhärtung umfänglicher Gebrauch gemacht.

Wird schmiedbares Eisen unter Abschluß der Atmosphäre und in inniger Berührung mit kohlehaltigen Körpern einer länger dauernden, etwa 10stündigen Glühoperation bei ca. 800° ausgesetzt, so vermag es Kohlenstoff aufzunehmen und wandelt sich dadurch oberflächlich im allgemeinen bis zu einer Tiefe von 1 bis 2 mm in Stahl um. Diese Operation wird nach langjährigen Erfahrungen außerordentlich begünstigt, wenn das Glühen der betreffenden Eisenteile in inniger Berührung mit Körpern erfolgt, die Stickstoff in irgendeiner gebundenen Form enthalten. Es ist deshalb in der Praxis gebräuchlich, das Glühen von Eisenteilen, die durch Einsatzhärtung oberflächlich verstählt werden sollen, derart vorzunehmen, daß diese Teile verpackt werden in eisernen Kisten, die mit kohlehaltigen Substanzen gefüllt sind, denen irgendwelche Stickstoffträger, Lederabfälle, Hornspäne, Kastanienmehl, Blutlaugensalz, Kalkstickstoff oder dgl. Substanzen, beigegeben werden. Es ist mir bei eingehenden vergleichenden Versuchen nicht gelungen, eine wesentliche Verschiedenheit in der Wirkung aller dieser Substanzen festzustellen.

Es erscheint noch bemerkenswert, daß nach neueren Versuchen nitriertes Eisen unter den gewöhnlichen atmosphärischen Einflüssen nicht rostet<sup>1</sup>.

#### Abschnitt 22.

## Eisen und Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd bildet in niederen Temperaturen mit Nickel eine ziemlich beständige Verbindung Ni(CO)<sub>4</sub>, die unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck als leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten werden kann. Schon beim Erwärmen auf etwa 50° wird die Verbindung wieder zerlegt. Auch Eisen bildet mit Kohlenoxyd eine ähnliche, aber noch unbeständigere Verbindung.

Es erscheint deshalb nicht wahrscheinlich, daß Eisen in höheren Temperaturen mit Kohlenoxyd eine bestimmte chemische Verbindung eingehen kann. Es ist dagegen als zweifelsfrei nachgewiesen anzusehen, daß flüssiges Eisen ebenso wie Wasserstoff und Stickstoff auch Kohlenoxyd zu lösen vermag.

Tritt fein verteiltes metallisches Eisen in Temperaturen von 300 bis 500° in direkte Berührung mit Kohlenoxyd, so wird dieses katalytisch gespalten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr.-Ing.-Diss, Hanemann, Berlin 1913, Techn. Hochschule.

nach der Gleichung  $2 \text{ CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ . Der Kohlenstoff lagert sich auf dem Eisen ab, und die Reaktion schreitet bei andauerndem Zuströmen von Kohlenoxyd ununterbrochen in unbeschränktem Maße fort.

Kohlenoxydspaltung im

Das Auftreten dieser Reaktion wird häufig im Hochofen beobachtet, in Hochofen welchem, falls sie sehr stark auftritt, die Ablagerung der sehr großen Mengen von feinst verteiltem Kohlenstoff die Beschickung dicht und schließlich für Gase ganz undurchlässig macht, so daß schwere Hochofenstörungen dann als unvermeidliche Folge dieser Reaktion auftreten.

Solange die Reaktion indessen nicht in obigem übermäßigen Sinne sich geltend macht, muß sie als für den Hochofenprozeß nützliche Reaktion angesehen werden, da durch sie beträchtliche Mengen von Kohlenstoff dem Hochofen wieder zugeführt werden, die anderenfalls als Kohlenoxyd entweichen.

Die gleiche Reaktion kann zu einer Zerstörung des Hochofenmauerwerkes führen, wenn das feuerfeste Material, aus welchem der Ofenschacht gebildet worden ist, Eisenoxyde in feiner Verteilung enthält. Diese Eisenoxyde werden dann durch die Einwirkung der Gichtgase in metallisches Eisen umgewandelt und sind als solche in der Lage, die oben erwähnte katalytische Spaltung des Kohlenoxydes einzuleiten. Die Energie, mit welcher die Abscheidung des Kohlenstoffes an diesen feinen Eisenteilchen erfolgt, ist so groß, daß durch dieselbe der Zusammenhang auch der festesten feuerfesten Steine zerstört wird, so daß sie aufquellen, abbröckeln und mit der Beschickung ver-Hochofensteine schmolzen werden. Hochofensteine müssen deshalb aus Material hergestellt werden, welches möglichst frei von Eisenoxyden ist.

frei von Eisen-

In Stahl- oder Flußeisenbädern ist stets Kohlenoxyd vorhanden, welches entweder aus Verbrennungsgasen stammt, die mit dem Bade in Berührung treten, oder innerhalb des Bades durch Reaktion von Luftsauerstoff gegen den Kohlenstoffgehalt des Eisens oder durch Reaktion von in Eisen gelöstem Kohlenstoff gegen Eisenoxydul gebildet worden ist.

Bezüglich des Kohlenoxydes gilt hier ganz besonders das, was im Abschnitt "Eisen und Wasserstoff" im allgemeinen über die Lösungsfähigkeit flüssigen Eisens für Gas gesagt wurde.

Kohlenoxyd und Eisen. Verhalten im Elek-

Ein Bad, welches deshalb, etwa im Elektrostahlofen, in verhältnismäßig hoher Temperatur mit Kohlenoxyd gesättigt worden ist, gleichgültig, ob dieses trostahlofen. Kohlenoxyd aus Reaktionen stammt, die sich im Innern des Bades vollzogen haben oder ob dasselbe durch Abbrennen der Elektroden gebildet worden ist, muß naturgemäß unter starkem Aufschäumen das gelöste Kohlenoxyd entweichen lassen, wenn die Temperatur des Ofens bis nahe an den Erstarrungspunkt des Stahlbades erniedrigt wird, und man ist so allerdings in der Lage, den Gasgehalt des Bades zu verringern. Sowie aber die Temperatur des Ofens durch neuerliche Einwirkung des Lichtbogens wieder erhöht wird, muß auch wieder eine neue Aufnahme von Kohlenoxyd stattfinden, welches durch Abbrennen der Elektroden oder auf andere Art im Innern des Herdes gebildet worden ist, so daß eine wirkliche Gasfreiheit des Bades auf diese Weise nicht erreicht werden kann.

# II. Teil.

# Die Brennstoffe.

# Kapitel 8.

# Die festen Brennstoffe.

# Abschnitt 1.

# Die festen rohen Brennstoffe.

Ledebur gibt in seinem bekannten Handbuch der Eisenhüttenkunde, 5.Aufl., Bd. I, S. 78, die nachstehend reproduzierte Tabelle, in welcher er in übersichtlicher Weise die durchschnittlichen chemischen Zusammensetzungen der festen rohen Brennstoffe zusammengestellt hat.

Tabelle 26. Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der festen rohen Brennstoffe.

	Chemische Zusammen- setzung der reinen Brennstoffmenge  Kohlen-Wasser- Sauer- Stick- stoff stoff stoff stoff				ap Entgasungs- rückstand	er Flüchtige Entgasungs- erzeugnisse	Nutzbarer y Wasserstoff	warme- ses leistung	Gewöhnl. Feuchtigkeitsgehalt in lufttrockenem Zustande	Gewöhnlicher Aschengehalt
	%	%	%	%	%	%	%	Cal.	%	%
	1		1	I				<u> </u>		<u> </u>
Holz	50,5	6,2	42,3	1,0	25,0	75,0	0,91	I	20	2
Torf	60,0	6,0	32,0	2,0	35,0	65,0	2,00		25-30	5-20
Jüngere Braunkohle,	l		_	<u></u>				5500		
Lignit	61,5	5,5	33,0		40,0	60,0	1,37		25—40	i.
Ältere Braunkohle	69,5	5,6	25,0		45,0	55,0	2,37	7500	5—10	3-15
Steinkohlen:				,-					:	
a) Langflammige, nicht									.)	
backende Kohle	77,5	5,5	17,0		55,0	45,0	3.38	8200		
b) Langflammige Back-	11	0,0	_	.,.	1 , -	,-	, , , ,		1	:
kohlen (Gaskohlen)	11	5,5	12,5		65,0	35,0	3.94	8600		
	11 '	0,0	12,0		00,0	00,0	0,01	0000		
c)Gewöhnliche Back-		5,0	8,5		70,0	30,0	3 94	9000	$\left.\right\}_{2-4}$	2-15
kohlen	86,5	3,0	0,0		10,0	30,0	3,51	3000		10
d) Kurzflammige Back-	11	٠	6.0		F0.0	99.0	9 75	0400		į
kohlen (Kokskohlen)	II.	4,5	6,0		78,0	22,0	3,13	9400	11	
e) Anthrazitische Koh-					0-0	1.0	2.05	0000		1
len	92,0	3,0	5,0		85,0	1 .		9200		
Anthrazite	94,0	2,0	4,0		92,0	8,0	1,50	9200		1

Aus der Tabelle geht hervor, daß die ihrem Entstehungsalter nach angeordneten Brennstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine Reihe bilden mit ständig abnehmendem Sauerstoff- und entsprechend wachsendem Kohlenstoffgehalt. Mit diesem gleichzeitig wächst die Menge des beim Erhitzen unter Luftabschluß verbleibenden Entgasungsrückstandes, während die Menge der flüchtigen Entgasungserzeugnisse sich entsprechend verringert. Den Hauptbestandteil des Holzes bildet die Cellulose, deren Zusammensetzung der Formel C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> entspricht. Würde bei der trockenen Destillation roher Brennstoffe (des Holzes) lediglich eine Spaltung der Cellulosesubstanz eintreten in dem Sinne, daß die in dem Molekül vorhandenen Wasserstoff- und Sauerstoffatome Wasser bilden, so würde der im Holz vorhandene Kohlenstoff quantitativ und frei von Wasserstoff und Sauerstoff in der Holzkohle zurückbleiben müssen. Die Zersetzung verläuft nicht derart, sondern es bilden sich aus dem komplizierten Cellulosemolekül neben Wasserdampf Kohlenwasserstoffe von verschiedener Zusammensetzung, Kohlenoxyd, Holzessig usw. Aus dem Stickstoffgehalt wird zum großen Teil Ammoniak gebildet, und es entsteht überdies freier Wasserstoff. Eine derartige Zersetzung des Holzes wird außerdem durch den Umstand begünstigt, daß außer der Cellulosesubstanz im Holz noch erhebliche Mengen von Körpern vorhanden sind, in denen das Verhältnis von Wasserstoff zum Sauerstoff nicht derart ist, daß 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff kommen, sondern in denen ein erheblich höherer Wasserstoffgehalt vorhanden sein muß. Dies geht ohne weiteres aus den prozentischen Angaben der obigen Tabelle hervor, denn nach dem Verhältnis, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser enthalten sind, würde je 1 Gewichtsteil Wasserstoff die Anwesenheit von 8 Gewichtsteilen Sauerstoff bedingen. In Wirklichkeit enthalten alle rohen Brennstoffe indessen mehr Wasserstoff als diesem Verhältnis entspricht. Obgleich nun bekannt ist, daß bei der Trockendestillation der rohen Brennstoffe die Zersetzung, wie bereits oben hervorgehoben wurde, nicht ausschließlich unter Wasserbildung erfolgt, pflegt man doch bei der rechnerischen Beurteilung der chemischen Zusammensetzung eines Brennstoffes die prozentischen Wasserstoff- und Sauerstoffanteile im Verhältnis von 1:8 gegeneinander aufzurechnen und den hiernach verbleibenden Wasserstoffüberschuß als nutzbaren Wasserstoff zu bezeichnen, d. h. als einen Wasserstoff, der beim Verbrennen des Brennstoffes befähigt sein würde, eine seinem Brennwerte annähernd entsprechende Wärmemenge zu liefern. Demgemäß ist in der Spalte 7 der oben angeführten Tabelle der betreffende Prozentgehalt des Wasserstoffes ausgerechnet und angegeben. Es ergibt sich aus der Zusammenstellung das bemerkenswerte Resultat, daß der in bezug auf seine Entstehungszeit jüngste Brennstoff, das Holz, die geringste Menge nutzbaren Wasserstoffes besitzt, daß ferner dieser Betrag an Wasserstoff bei gewissen Steinkohlen bis zu etwa 4 Proz. ansteigt, um bei den ältesten Kohlen, den Anthraziten, wieder bis auf etwa 1,5 Proz. herabzusinken.

Fast parallel hiermit bewegt sich die Wärmeleistung der reinen Brennstoffmasse pro Kilogramm in Wärmeeinheiten gemessen. Es würde irrig sein, wenn man die Verschiedenheit dieser interessanten Zahlen der Spalte 8 der Tabelle lediglich auf den Gehalt an nutzbarem Wasserstoff in der reinen Brennstoffmasse zurückführen wollte. Sie wird vielmehr ebenso stark dadurch beeinflußt, daß in der reinen Brennstoffmasse der jüngeren Brennstoffe die aus der Tabelle ersichtlichen, sehr beträchtlichen Anteile von Sauerstoff nebst dem zur Wasserbildung hinzuzurechnenden Wasserstoff im Kilogramm Brennstoffmasse gewogen werden, ohne daß sie beim Verbrennen in erheblichem Maße wärmeleistend in Erscheinung treten.

Da nun überdies diese jüngeren Brennstoffe in lufttrockenem Zustande, wie wiederum die Tabelle ergibt, recht beträchtliche Prozentanteile an Feuchtigkeit besitzen, und da sowohl dieser hygroskopisch am Brennstoff haftende Wassergehalt wie das vorerwähnte gebundene Wasser in die Verbrennungsprodukte übergehen, so ist unter Berücksichtigung des in einem früheren Kapitel über Verbrennungstemperaturen Gesagten leicht verständlich, daß die durch die günstigste Ausnutzung der Brennstoffe erreichbaren höchsten Verbrennungstemperaturen bei den jüngeren Brennstoffen wesentlich niedriger liegen als bei den älteren.

Dieser Einfluß des Wasserdampfes geht sogar, insbesondere bei Torf und jüngeren Braunkohlen, so weit, daß beim Verfeuern dieser Materialien auf normalen Rostkonstruktionen, beispielsweise unter Dampfkesseln, eine klare rußfreie Verbrennung nur dann erreicht werden kann, wenn man die Flammenbildung im Verbrennungsraume durch Zuführung vorgewärmter Verbrennungsluft wesentlich unterstützt. Aus dem gleichen Grunde findet beim Verbrennen der jüngeren, nicht anthrazitischen Steinkohlen in normalen Feuerungsanlagen direkt nach dem Aufwerfen frischen Brennmaterials ebenfalls regelmäßig eine nicht unbeträchtliche Rauchentwicklung statt, da durch die sich naturgemäß kurz nach dem Aufwerfen frischen Materials in großen Mengen bildenden Entgasungsprodukte der Sauerstoffbedarf der Flamme wesentlich erhöht, andererseits aber die im Heizraum herrschende Temperatur wiederum durch die entstehenden teilweise nicht verbrennenden oder nicht verbrennbaren (Wasser) Entgasungsprodukte vorübergehend wesentlich herabgedrückt wird.

Für die Verwendung in hüttenmännischen Feuerungsanlagen, in denen die Erzielung einer relativ hohen Flammentemperatur beabsichtigt wird, eignen sich deshalb die jüngeren rohen Brennstoffe nur dann, wenn, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit für die Zuführung vorgewärmter Verbrennungsluft vorhanden ist, während durch die Verbrennung älterer roher Braunkohlen oder Steinkohlen auf gewöhnlichen Planrosten, beispielsweise in Flammöfen, eine Temperatur von 1300 bis  $1400\,^\circ$ erreichbar ist.

Zu annähernd der gleichen Temperatur gelangt man auch bei der Verwendung von Braunkohlenbriketts, da bei der Herstellung derselben eine künstliche Trocknung der Braunkohlen durchgeführt werden muß, durch die der hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt auf wenige Prozent herabgedrückt wird.

Aus rohen Brennstoffen wird unter Erhitzung derselben unter Luftabschluß für hüttenmännische Zwecke ein verkohltes Material gewonnen, dem

man, wenn Holz das Ausgangsprodukt bildet, den Namen "Holzkohlen", wenn Steinkohle das Rohmaterial war, den Namen "Koks" gegeben hat.

Es ist in sorgfältig ausgeführten Versuchsbetrieben möglich gewesen, sowohl aus Torf wie aus Braunkohle koksähnliche Materialien herzustellen, insbesondere besitzt Torfkoks eine recht beachtenswerte Festigkeit. Eine umfängliche Verwendung haben diese Koksarten indessen bisher nicht gefunden.

Wenn man Holz oder Braunkohle unter Luftabschluß erhitzt, so beginnt die Zersetzung bereits bei einer Temperatur von 150°, sie ist aber erst beendet, wenn die rohen Brennstoffe längere Zeit (24 bis 36 Stunden) bis auf etwa 1000° erwärmt worden sind. Aber auch hierbei hat noch nicht eine vollkommene Austreibung aller flüchtigen Stoffe stattgefunden, sondern es sind kleine Reste von Wasserstoff auch in Holzkohle oder Koks stets noch nachweisbar.

#### Abschnitt 2.

# Die Verkohlung des Holzes.

Die Verkohlung selbst wird bei der Verwendung von Holz als Ausgangsmaterial entweder noch in alter Weise in Meilern oder in Retorten ausgeführt. Die Meilerverkohlung besteht darin, daß man beträchtliche Mengen von Holz in bestimmter, durch langjährige Ausübung des Verfahrens erprobter Anordnung zu einem großen, einem Bienenkorb ähnlich geformten Aufbau zusammenfügt und diesen Haufen dann mit Abfallholzkohle von früheren Operationen und schließlich mit einer dichten Decke von Erde umhüllt, in welcher man an der Spitze und in der Nähe des Erdbodens Öffnungen zum Abzug der Verbrennungsgase und zum Eintritt frischer Luft anbringt. Das Holz wird dann von unten entzündet, und der Haufen durch Regelung der Luftzufuhr etwa 15 bis 20 Tage in möglichst langsamem Brande erhalten.

Es muß also bei der Meilerverkohlung die für die Ausführung der Operationen erforderliche Wärme durch Verbrennen eines Teiles des zu verkohlenden Holzes erzeugt werden.

Das Ausbringen an Holzkohle entspricht deshalb bei der Meilerverkohlung niemals auch nur annähernd dem Kohlenstoffgehalte des Holzes, sondern beträgt durchschnittlich nur 22 Proz. vom Holzgewicht. Aus 1 cbm Holz erhält man etwa 0,6 cbm Holzkohle.

Die Meilerverkohlung wird ausschließlich im Innern von Wäldern durchgeführt, bei denen ungünstige Wege und Transportverhältnisse die erhebliche Gewichtsverminderung, die durch die Verkohlung des Holzes eintritt, bezüglich der Verringerung der Transportkosten ausschlaggebend in die Wagschale fallen lassen. Bei der Meilerverkohlung wird, wie bereits hervorgehoben, ein beträchtlicher Anteil des Holzes vollständig verbrannt, andererseits gehen die Entgasungsprodukte des Holzes hierbei ganz verloren.

Wird die Verkohlung des Holzes dagegen in Retorten durchgeführt, so kann die Beheizung derselben durch die Destillationsgase ausgeübt werden; es wird deshalb nicht Holz zum Zwecke der Wärmeerzeugung verbraucht, und es ist hierbei möglich, die wertvollen Destillationsprodukte (Essigsäure, Methylalkohol) des Holzes zu gewinnen.

Die Betriebsergebnisse einer Holzverkohlung sind verschieden, je nachdem, ob hartes oder weiches Holz verkohlt wird.

Holzkohle besitzt infolge ihrer außerordentlich großen Porosität in starkem Maße die Fähigkeit, Feuchtigkeit und Gase an ihrer Oberfläche zu verdichten, und es ist im Verlaufe der chemischen Analyse nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob die in der Holzkohle nachweisbaren flüchtigen Körper von mangelhafter Verkohlung herrühren oder durch nachträgliche Absorption wieder in die Holzkohle hineingelangt sind. Als mittlere Zusammensetzung einer guten trocknen Holzkohle kann die folgende angesehen werden:

Kohlenstoff	84	Proz.
Flüchtige Gase oder Dämpfe	4	,,
Feuchtigkeit	9	,,
Asche		

Die letztere besteht überwiegend aus Alkalicarbonaten und geringen Mengen von Silicaten.

l cbm Nadelholzkohle (in geschichtetem Zustande) wiegt 85 bis 180 kg, 1 cbm harte Laubholzkohle 200 bis 240 kg.

Gute Holzkohle ist hart, schwarz und klingend. Ist die Destillation in Retorten und bei relativ rascher Erhitzung erfolgt, so wird die Kohle leicht zerreiblich, besitzt einen dumpfen Klang und hat geringeren Brennwert.

#### Abschnitt 3.

# Die Verkokung der Steinkohle.

Unterwirft man Steinkohle einer Trockendestillation bei Luftabschluß, so entstehen aus den jüngeren nicht backenden Steinkohlen und aus anthrazitischen Kohlen Entgasungsrückstände, die in sich einen festen Zusammenhang nicht besitzen. Die sog. backenden Kohlen hinterlassen dagegen bei der gleichen Behandlung einen festen, aus Koksmasse bestehenden Rückstand. Die Vorgänge der Holzverkohlung und der Verkokung der Steinkohle sind aber trotz dieser äußeren Ähnlichkeit grundsätzlich voneinander verschieden. Bei der Holzverkohlung besitzt der Entgasungsrückstand, die Holzkohle, noch vollständig in jeder Hinsicht die Struktur des Ausgangsmaterials, so daß eingeübtes Auge ohne weiteres in dem Aussehen der Holzkohle noch zu erkennen vermag, aus welchem Holz sie gewonnen wurde. Der Entgasungsrückstand der Steinkohle hingegen, Koks, besizt in guter Beschaffenheit einen vollkommen neuen Aufbau hinsichtlich der Anordnung der einzelnen Teilchen. Dies ist auch erklärlich, wenn man den Vorgang der Verkokung direkt beobachtet. Die verkokungsfähige Kohle schmilzt während des Prozesses, und erst infolge der Steigerung der Temperatur und infolge des Austreibens erheblicher Mengen flüchtiger Bestandteile wird wieder ein fester Rückstand gebildet.

Aus dieser Erörterung geht hervor, daß harter fester Koks nur aus solchen Kohlen gewonnen werden kann, die tatsächlich diesen Erweichungs-

zustand während der Verkokung durchmachen, und das sind nur diejenigen Steinkohlen, die in der Anfang dieses Kapitels gegebenen Tabelle mit den Buchstaben b, c und d bezeichnet sind. Wenn von diesen drei Kohlensorten nur die letzte, diejenige der kurzflammigen Backkohle mit der zusätzlichen Bezeichnung Kokskohle als diejenige Sorte bezeichnet ist, welche sich am besten zur Verkokung eignet, so wird dies durch einen Blick auf die Spalten 5 und 6 der Tabelle 26 ohne weiteres verständlich, weil bei diesen Kohlen das Ausbringen an Koks weitaus das größte ist (78 Proz.), während aus der reinen Brennstoffmasse nur etwa 22 Proz. im Verlauf der Entgasung verflüchtigt werden. Die Kohlen der Gruppe b, die langflammigen Kohlen, geben zwar bei Erhitzung unter Luftabschluß ebenfalls einen festen Koksrückstand, aber bei ihr beträgt das Gewicht dieses Rückstandes nur noch 65 Proz. von der reinen Brennstoffmasse, und es werden bei ihr 35 Proz. derselben in Gas- und Dampfform verflüchtigt. Es ist also überwiegend eine Frage der Ökonomität, welche hier entscheidend wirkt.

Die besten Kokskohlen finden sich in Deutschland in dem großen rheinischwestfälischen Steinkohlenbecken, während sowohl die Saarkohlen als auch die oberschlesischen Steinkohlen erheblich gasreicher sind und einen weniger festen Koks liefern als die Ruhrkohlen.

Auch Steinkohle wurde in frühester Zeit in Meilern verkokt, doch ist diese Art der Verarbeitung längst derjenigen in Koksöfen gewichen, da die letztere rationeller arbeitet und besseren Koks liefert. Eine außerordentlich große wirtschaftliche Bedeutung hat in den letzten Dezennien bei der Verkokung der Steinkohlen in Koksöfen die Gewinnung der Nebenprodukte, Teer und schwefelsaures Ammoniak, erhalten. Die Abscheidung dieser Nebenprodukte aus den Destillationsgasen der Koksöfen wird dadurch ermöglicht, daß diese Gase nicht mehr direkt zur Beheizung der Koksöfen verwendet, sondern mit Hilfe von Exhaustoren aus den Koksöfen abgesaugt und dann einer Behandlung unterzogen werden, die den Zweck hat, ihnen die kondensierbaren Produkte zu entziehen.

Nimmt man eine Abkühlung der mit hoher Temperatur aus den Koksöfen abgesaugten Destillationsgase vor, so scheiden sich naturgemäß die am leichtesten kondensierbaren Anteile, d. h. also diejenigen mit den höchsten Siedepunkten zunächst aus dem Gasstrom ab und bilden teerige Produkte, denen sich schon etwas Kondenswasser beimischt. Schreitet die Abkühlung weiter fort, so wird gleichzeitig mit dem in den Gasen enthaltenen Wasserdampf auch das Ammoniak niedergeschlagen, welches sich in dem Gaswasser löst. Die leichtest siedenden Bestandteile, Benzol und dergleichen, können natürlich erst bei energischer Abkühlung oder beim Waschen der Gase mit besonderen Absorptionsmitteln diesen entzogen werden.

Die Weiterverarbeitung des Teers und der mannigfaltigen, aus ihm abgeschiedenen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden sog. organischen Körper hat die Veranlassung zur Entwicklung der gegenwärtig in hoher Blüte stehenden chemischen Großindustrie Deutschlands gegeben, während das aus einem Teil des in den Kohlen befindlichen chemisch gebundenen Stick-

stoffes sich bildende Ammoniak in der Form des schwefelsauren Ammoniaks ein gesuchtes Düngemittel für die Landwirtschaft liefert.

In neuester Zeit sind auf dem Gebiete der Abscheidung von Teer und Ammoniak aus den Koksofengasen wieder eine Reihe von erheblichen Verbesserungen der bisherigen Verfahren entwickelt worden. Es seien in dieser Beziehung genannt die Verfahren von Dr. C. Otto & Co., C. Collin, Burckheiser, Feld u. a.; über dieselben finden sich neuere zusammenfassende Erörterungen in Stahl und Eisen 33, 402 u. ff. 1913, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Die Ausbeute an Teer ist naturgemäß bei den gasreichen Kohlen größer als bei den gasärmeren Kohlen. Sie beträgt¹ deshalb im Ruhrkohlenbecken etwa 2,5 kg, in Oberschlesien und im Saargebiet etwa 4,2 kg pro 100 kg trockener Steinkohlen.

Die westfälischen und oberschlesischen Kohlen liefern ferner für dasselbe Quantum Ausgangsmaterial etwa 1,1 bis 1,5 kg schwefelsaures Ammoniak, während aus den Saarkohlen nur etwa 0,8 kg erzielbar sind. Ferner ergeben an Koks je 100 kg trockener Steinkohlen aus dem Ruhrrevier etwa 76 kg, aus dem Saargebiet etwa 70 kg und aus Oberschlesien etwa 60 kg.

Die aus den letzten Absorptionsapparaten ausströmenden, nicht kondensierten Heizgase werden nun wieder zu den Koksöfen zurückgeleitet, um diese mit ihrer Hilfe auf die erforderliche Temperatur zu erwärmen.

Durch die Ausgewinnung der Nebenprodukte, die Kondensation des Teeres und dergleichen sind einerseits aus den Heizgasen erhebliche Quantitäten brennbarer Substanzen, die überdies bei ihrer Verbrennung einen hohen Wärmeeffekt geben, niedergeschlagen worden, andererseits aber ist die ebenso beträchtliche Wassermenge, die sich in den Destillationgasen befand, kondensiert worden. Das hat zur Folge, daß hierdurch die Heizkraft der Gase eher verstärkt als vermindert worden ist, vorausgesetzt, daß die Gase nicht durch allzu große Mengen von Stickstoff infolge des Absaugens aus den Koksöfen verunreinigt worden sind. Es wird weiter unten auf diesen Umstand noch näher einzugehen sein.

Die neueste Ausgestaltung der Koksöfen unter Anwendung der Regeneration der in den Abgasen enthaltenen Abhitze ist so erfolgreich gewesen, daß jetzt keineswegs mehr, wie in früheren Zeiten, die sämtlichen aus der Anlage zur Gewinnung der Nebenprodukte zu den Koksöfen zurückkehrenden Gase zur Beheizung derselben verbraucht werden, sondern daß hiervon noch ein sehr beträchtlicher Teil zu anderweitiger Verwendung im Hüttenbetriebe zur Verfügung bleibt, wie beispielsweise zur Beheizung von Dampfkesseln oder zur Verbrennung in Gasmotoren behufs Erzeugung von Kraft. Dieser Umstand ist es, der es für die Hüttenwerke in hohem Grade ökonomisch vorteilhaft erscheinen läßt, das Verkoken der Steinkohle in unmittelbarer Nähe der Werksanlagen vorzunehmen, um die Heizgase für Betriebszwecke mit verwenden zu können.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. Ledebur: Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1. Abt. S. 98. 5. Aufl. Leipzig 1906.

Über eine anderweite neueste Verwendung der Koksofengase soll unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung derselben weiter unten berichtet werden.

#### Abschnitt 4.

# Eigenschaften des Koks.

Die Druckfestigkeit des im Hüttenbetrieb zu verwendenden Koks pflegt zwischen 80 bis 160 kg auf 1 qcm zu liegen.

Die Anforderungen des Hochofenbetriebes würden an und für sich eine Druckfestigkeit in der genannten Höhe nicht erforderlich machen, da im Innern der Hochöfen niemals eine Belastung durch die Beschickungssäule herrscht, die sehr große Höhen annimmt.

Dagegen pflegt die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Koksstücke gegen Zerreiben sowohl im Verlaufe des Transportes als auch im Innern des Hochofens nur dann genügend zu sein, wenn dem Koks die oben angegebene Druckfestigkeit innewohnt. Ist der Koks nicht fest genug, so bilden sich durch Abrieb erhebliche Prozentsätze feinstückigen oder pulverigen Koksmaterials, und es würde einerseits bei der Überführung dieses Materials in den Hochofen bereits ein beträchtlicher Teil dieser pulverigen Bestandteile in der Form des Gichtstaubes wieder aus dem Ofen herausgeblasen werden, andererseits bilden diese kleinstückigen Koksmassen im Innern des Hochofens leicht Anhäufungen, die für den Gebläsewind fast unzugänglich und deshalb außerordentlich schwer verbrennlich sind. In diesen Anhäufungen reichern sich dann auch die verschiedensten Sublimationsprodukte aus der Schmelzzone des Hochofens an, die ihrerseits wieder noch die Poren der angesammelten Koksstücke verstopfen, so daß ein Verbrennen dieser Massen durch den Gebläsewind so gut wie gar nicht mehr stattfindet. Das hat zur Folge, daß allmählich von den Seiten her ein Zuwachsen des Hochofenprofiles eintritt, und daß schließlich der Querschnitt des Hochofenschachtes so eng wird, daß ein rationeller Betrieb nicht mehr durchgeführt werden kann, wenn der Ofen nicht bereits vorher durch Hängen der Gichten zum Erliegen gekommen ist.

Als mittlere Höhe des Abtriebes beim Transport von Koks auf Hüttenwerken kann etwa die Zahl von 6 Proz. angenommen werden. Bei ungünstig gestalteten Verladeeinrichtungen oder bei mangelhafter Festigkeit des Koks stellt sich diese Zahl aber sehr viel höher.

Der natürliche Feuchtigkeitsgehalt von lufttrockenem Koks schwankt etwa zwischen 3 und 6 Proz. Da der Koks aber während der Entleerung der Koksöfen nach beendeter Destillation, so wie er an die atmosphärische Luft tritt, möglichst rasch durch Bespritzen mit kaltem Wasser abgelöscht werden muß, und da in dieser Beziehung leicht reichlich verfahren wird, so findet man häufig einen Wassergehalt, der bis zu 15 Proz. oder auch noch höher steigt.

Im Koks findet sich naturgemäß der gesamte Aschengehalt der Steinkohle wieder, und da während des Verkokungsprozesses ein erheblicher Teil der Substanz der rohen Steinkohle vergast wird, so muß unvermeidlich der Aschengehalt des Koks um ein entsprechendes Maß größer sein als derjenige der Steinkohlen, aus welchen der Koks hergestellt worden ist. Obgleich nun Koks heute fast ausschließlich aus gewaschenen Kohlen gewonnen wird, findet sich doch fast regelmäßig in ihm ein Aschengehalt von 10 Proz., der unter Umständen wohl auch auf 12 oder mehr Prozent steigen kann.

Da die Asche in chemischer Bezeichnung überwiegend aus Kieselsäure und Tonerde besteht, denen geringe wechselnde Mengen von Kalkerde, Magnesia usw. als Basen gegenüberstehen, während der in den Steinkohlen vorhandene Gehalt an Eisenoxyden beim Hochofenschmelzen nicht in die Schlacke übergeht, so ist es üblich, die Asche des Koks in einer Möllerberechnung den sauren Bestandteilen des Möllers hinzuzuzählen.

Im Hinblick auf die Notwendigkeit, im Kokshochofenbetrieb basische Schlacken zu führen, wird deshalb bei allen denjenigen Möllern, bei deren Erzen bereits ein Überschuß saurer Bestandteile vorhanden ist, zur Verschlakkung der Koksasche noch ein besonderer Zuschlag an Kalk erforderlich, so daß hierdurch die Schlackenmenge, welche durch den Aschengehalt des Koks den Hochofenschmelzen zugeführt wird, um ein beträchtliches Maß wächst, und zwar wird meistens dieser Zuwachs auf das Doppelte der Koksaschenmenge veranschlagt werden müssen, weil das entsprechende Verhältnis zwischen den basischen Bestandteilen und den sauren Bestandteilen der Schlacken mindestens eine solche Basenmenge für die Koksasche erfordert.

Hieraus erhellt, von welcher hervorragenden Bedeutung für die Frage des wirklichen Ausbringens der Aschengehalt des Koks ist, und es ist deshalb verständlich, wenn die Hochofenwerke in sorgfältigster Weise sowohl den Wassergehalt als auch den Aschengehalt des Koks analytisch bestimmen lassen.

In der Steinkohle befindet sich der Schwefel zum Teil als organisch gebundener Schwefel, zum Teil als Bestandteil schwefelführender Mineralien, wie Schwefelkies und dergleichen. Bei der Verkokung wird aus beiden Anteilen ein Teil des Schwefels verflüchtigt, während ein erheblicher Teil, vielleicht annähernd die Hälfte des ursprünglich in der Kohle enthaltenen Schwefels zurückbleibt. Mit Rücksicht auf die Gewichtsverminderung der Steinkohle beim Verkoken ist es dann verständlich, wenn wieder ein beträchtlicher Schwefelgehalt im Koks nachgewiesen werden kann. Er beläuft sich selten auf weniger als 0,5 Proz., häufig auf 1 Proz., besonders schwefelhaltiger Koks enthält sogar bis zu 2 Proz.

Wenn im Hochofenbetrieb Koks mit hohem Schwefelgehalt verhüttet werden soll, so muß die pro Kilogramm Eisen zu bildende Schlackenmenge eine beträchtliche sein, da selbst sehr hoch basische Schlacken kaum imstande sind, mehr als etwa 5 bis 6 Proz. Schwefel zu binden, wenn noch einigermaßen schwefelfreies Eisen erzeugt werden soll. Meist geht der Schwefelgehalt der Hochofenschlacke nicht über 2 bis 3 Proz. hinaus.

1 cbm Koks in Stücken wiegt 350 bis 450 kg. Als mittlere Zusammen setzung von gutem Koks kann man ansehen einen

während der Rest aus Kohlenstoff besteht.

Durch die vorstehenden Darlegungen sind indessen die Eigenschaften, die guter Hüttenkoks haben soll, noch nicht genügend klargestellt. Schon seit langer Zeit (mehr als 40 Jahren) wird in Kokereien und Hüttenwerken scharf unterschieden zwischen Hochofenkoks und Gießereikoks. Von letzterem wurde verlangt, daß er dicht, hart, grobstückig und aschenarm sein soll. Ein solcher Koks ist im Gießereischachtofen (Kupolofen) schwer verbrennlich, und er muß diese Eigenschaften haben, wenn es gelingen soll, durch seine Verbrennung, die mit kaltem Winde erfolgt, im Kupolofen höchste Temperaturen zu erzeugen und dadurch heißes Eisen zu liefern. Die wissenschaftliche Erklärung für diese Erfahrungstatsache ist in diesem Buche im Kapitel 22 Abschnitt 3 "Bau und Betrieb von Kupolöfen" gegeben worden.

Über die an die Eigenschaften von Hochofenkoks zu stellenden Anforderungen hat bis in die jüngste Zeit unter den Hüttenleuten keineswegs eine allgemeine Übereinstimmung der Ansichten bestanden.

Es ist das Verdienst von Herrn Dr.-Ing. h. c. Heinrich Koppers in Essen, erstmalig schon im Jahre 1914 in Stahl und Eisen S. 585 und dann eindringlicher ebendaselbst 1921 S. 1173 und 1254 auf wichtige Erfahrungen hingewiesen zu haben, die in Amerika in Hochofenbetrieben mit Koks von verschiedenster Herstellungsart gemacht worden sind.

Koppers sagt in seiner ersten Veröffentlichung: "Man hat in Amerika in jahrelangem Betrieb herausgefunden, daß der Koks dann die geeignete Beschaffenheit für den Hochofenbetrieb besitzt, wenn er schnell hergestellt wird in Öfen, die durchaus gleichmäßig abgaren und sofort nach erfolgter Abgarung gedrückt werden. Ein Garstehenlassen der Öfen — und wäre es nur eine halbe Stunde — verringert sofort die Güte als Hochofenkoks. . . . wenn der Koks sofort nach erfolgtem Abgaren gedrückt wird, zeigt er die schnellste Verbrennbarkeit."

Im amerikanischen Hochofenbetriebe lagen die denkbar günstigsten Bedingungen vor, um die besten Eigenschaften von Koks zu erproben. Alle nördlicher gelegenen Hochöfen der Vereinigten Staaten verarbeiten die gleichen, leicht reduzierbaren Mesabi-Erze vom Oberen See. Sie werden aber mit Koks aus den verschiedensten Kohlensorten und wechselndster Herstellungsart betrieben. Bei Einführung der Koppersschen Koksöfen, bei denen eine Gewinnung der Nebenprodukte stattfand, erhöhte sich zunächst der Koksverbrauch der Hochöfen derartig, daß die Verwendung dieses Kokses unrentabel erschien. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, der Verkokung der Kohle in diesen modernen Öfen eine viel größere Aufmerksamkeit zu widmen als

bisher. Das Ergebnis dieser mehrjährigen Arbeiten ist in dem obigen Zitat aus der Veröffentlichung von Koppers enthalten.

Es war in Amerika erkannt worden daß eine der wesentlichsten Eigenschaften von gutem Hochofenkoks seine günstige Verbrennbarkeit ist. Die wissenschaftlich richtige Erklärung für diese Erfahrungstatsache ist erst jetzt von mir mit Hilfe der von mir entwickelten Theorie des Hochofenbetriebes in Kapitel 15 dieses Buches, Abschnitt 7, gegeben worden.

Der Unterschied im Verhalten von schwer- und leichtverbrennlichem Koks im Hochofen besteht darin, daß bei Verwendung des ersteren Erzeugnisses die Umwandlung der durch den Gebläsewind ursprünglich vor den Formen erzeugten Kohlensäure in Kohlenoxyd erheblich längere Zeit erfordert als bei Verwendung von leichtverbrennlichem Koks. Die Reaktion  ${\rm CO_2} + {\rm C} = 2\,{\rm CO}$  ist bekanntlich ein stark endothermer (wärmeverbrauchender) Vorgang. Durch sie wird in der Rast des Hochofens ein viel größerer Wärmeverbrauch herbeigeführt als durch irgendeinen anderen Vorgang, der sich dort abspielt. Je rascher und gleichmäßiger (über den ganzen Hochofenquerschnitt verteilt) sich nun diese Reduktion der primär aus dem Luftsauerstoff gebildeten Kohlensäure vollzieht, um so rascher sinkt die Temperatur der Hochofenbeschickung — vom Gestell aus gerechnet — unter die Grenze von  $1000\,^{\circ}$ . Unterhalb dieser Temperatur wird bekanntlich die aus dem Kalkstein oder aus den Carbonaten der Erze stammende oder die durch Erzreduktion neugebildete Kohlensäure nicht mehr vom Koks zu Kohlenoxyd reduziert.

Die primär aus dem Luftsauerstoff gebildete Kohlensäure ist, wie aus meiner Theorie des Hochofenbetriebes klar hervorgeht, an der gleichen Stelle des Hochofens stets um ungefähr 250° heißer als die aus der Beschickung stammende. Sie entgeht deshalb, auch bei der Verwendung von schwerverbrennlichem Koks, der Reduktion zu Kohlenoxyd niemals. Die aus der Beschickung stammende Kohlensäure kann aber bei gutem Ofengange zum größten Teile unzerlegt erhalten bleiben, und es wird dann der mit der Reduktion der Kohlensäure unvermeidlich eintretende Verbrauch von Kokskohlenstoff unterbleiben. Jede Reduktion von Beschickungskohlensäure ist gleichbedeutend mit einer den Koksverbrauch bekanntlich erheblich erhöhenden Steigerung des Anteiles der Eisenerze, der im Ofen durch direkte Reduktion in metallisches Eisen umgewandelt wird. Näheres hierüber enthält das Kapitel 15 "Hochofenprozeß".  $\operatorname{Durch}$ die amerikanischen erfahrungen ist festgestellt worden, daß derjenige Koks leichtverbrennlich d.h. reaktionsfähig ist, der sofort nach der Garung gedrückt wurde, dessen Temperatur im Koksofen deshalb nicht höher als etwa 7-800° gewesen ist.

Herr Koppers hat in seiner zweiten Veröffentlichung darauf aufmerksam gemacht, daß jeder Koks sofort wieder anfängt, Gas abzugeben, wenn er über diejenige Temperatur erwärmt wird, auf die er bei seiner Herstellung erhitzt worden war. Er gründet auf diese Beobachtung auch ein Verfahren, mit dessen Hilfe er nachträglich an einer Koksprobe, die im Porzellanrohr auf gemessene Temperatur erhitzt wird, durch Feststellung des Wiederbeginns der Gasent-

wicklung ermitteln will, bis zu welchen Temperaturgraden der Koks bei seiner Herstellung erhitzt worden ist.

Es ist bekannt, daß Koks in den letzten Stunden der Garungsdauer an brennbaren Gasen fast nur Wasserstoff entwickelt (s. Diagramm 27). Man kann hieraus wohl folgern, daß der Koks, der als leichtverbrennlicher oder reaktionsfähiger Koks im Hochofen wirken soll, ein Koks mit höherem Wasserstoffgehalt sein muß. Dann erscheint auch seine bessere Reaktionsfähigkeit chemisch erklärlich.

Trotz der Bedeutung, welche der Eigenschaft der Leichtverbrennlichkeit innewohnt, ist bei der Herstellung von Hochofenkoks, wie ich im Kapitel 15, Abschnitt 8, nachgewiesen habe, in erster Linie Bedacht zu nehmen auf eine genügende Festigkeit gegen Abrieb. Erst in zweiter Linie kommt die Leichtverbrennlichkeit und endlich ein geringer Aschengehalt, der überdies frei sein soll von leicht sinternden Bestandteilen, in Betracht. Aus den Veröffentlichungen von Koppers erscheint noch besonders wertvoll der Hinweis, daß durch Einführung von nassen Kokskohlen in die Koksöfen unvermeidlich die Temperatur der Heizwände der Öfen ungleichmäßig und deshalb die Garungsdauer größer werden muß. Nasse Kohlen müssen deshalb stets einen durchschnittlich schwerer verbrennlichen Koks geben als trockene Kohlen, da erhebliche Teile des Kokskuchens wesentlich länger als für sie notwendig wäre, auf hohe Temperaturen erwärmt werden müssen, um die zurückgebliebenen Teile noch zur Garung zu bringen.

In gleichem Sinne müssen breite Kokskammern wirken, da in ihnen der an den Heizwänden liegende Koks längere Zeit als bei schmalen Kammern übergar erhitzt werden muß, um die Mitte des Kokskuchens zur Garung zu bringen. Koppers empfiehlt deshalb in neuerer Zeit die Anwendung von schmalen Kokskammern, die oben enger gehalten sind als unten, um die Garungsdauer kurz halten und ein Überhitzen von Koks möglichst vermeiden zu können.

## Abschnitt 5.

## Die Kohlenstaubfeuerung.

In den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels sind nach der jeweiligen Erörterung der Eigenschaften des betreffenden Brennmaterials durchweg Angaben allgemeiner Natur enthalten über die Art der häufigsten Verwendung des betreffenden Materials in hüttenmännischen Prozessen. Im Anschluß hieran soll in diesem Abschnitt über eine besondere Verwendung von
Kohle zu Heizungszwecken berichtet werden, für deren Behandlung an anderen Stellen des vorliegenden Werkes ein geeigneterer Platz nicht gefunden
werden konnte.

In den 90 er Jahren des vorigen Jahrhunderts machte sich ein das Interesse weiter Kreise lebhaft erregendes Bestreben geltend, in den bis dahin entwickelten Verwendungsweisen von roher Kohle zu Heizzwecken eine grundlegende Änderung dadurch herbeizuführen, daß die Kohle zu feinstem Staub vermahlen und daß dieser Kohlenstaub in inniger Mischung mit Luft in die Feuerung eingeblasen und auf diese Weise zur Verbrennung gebracht wurde.

Das Ergebnis war in manchen Beziehungen gegenüber den bis dahin entwickelten Verwertungsarten der Kohle ein anscheinend außerordentlich günstiges, so daß die technischen Zeitschriften der damaligen Zeit in erheblichem Maße Aufsätze enthalten über die Ausgestaltung neuer Kohlenstaubfeuerungen und die überraschenden und außerordentlich günstigen Resultate, welche mit deren Anwendung erhalten worden waren.

Etwa vom Jahre 1900 ab verschwindet dagegen die Erörterung der Kohlenstaubfeuerungen in der technischen Literatur, und heute ist die Anwendung dieser Feuerungsart fast ausschließlich beschränkt auf die Beheizung von Drehrohröfen, die in ihrer überwiegenden Zahl zur Fabrikation von Zement dienen. Hier hat sich indessen diese Feuerungsart ausgezeichnet bewährt, und es scheint zur Zeit eine Wahrscheinlichkeit dafür nicht zu bestehen, daß die Kohlenstaubfeuerung auf diesem Gebiete durch andere Beheizungsarten verdrängt werden könnte.

Die Vorteile der Kohlenstaubfeuerung gegenüber dem Verbrennen von Kohlen auf einem Roste bestehen darin, daß diese Feuerungsart gestattet, den für die Erziehung einer vollkommenen Verbrennung erforderlichen Luft- überschuß unterhalb der Größe von 1 Proz. zu halten. Das hat zur Folge, daß die Schornsteinverluste naturgemäß außerordentlich gering werden. Die Kohlenstaubfeuerung gewährt ferner die Möglichkeit, Kohle mit fast vollkommen rauchloser Flamme zu verbrennen. Sie eignet sich ferner zur Verfeuerung minderwertiger Kohle.

Die Arwendung dieser Feuerung wurde indessen für die Beheizung von Dampfkesseln oder hüttenmännischen Feuerungseinrichtungen wieder verlassen, da bei der Vermahlung der Kohlen unvermeidlich mit dem Brennstoff gleichzeitig auch der Aschengehalt desselben zu einem außerordentlich feinen Pulver vermahlen werden mußte und da die hierdurch sich bildenden sehr großen Massen von Flugstaub sowohl die Heizkanäle von Dampfkesseln oder hüttenmännischen Öfen in kurzer Zeit zusetzten, als auch die Ausnutzung der Abhitze der Öfen durch Regenerativeinrichtungen irgendwelcher Art unmöglich machten.

Einen weiteren Übelstand der Kohlenstaubfeuerung bildeten die für die Zerkleinerung der Kohlen aufzuwendenden Mahlkosten, die pro Tonne mindestens 1,2 bis 1,5 Mark auch bei der Anwendung vorteilhaftester Mahleinrichtungen betragen, da es notwendig ist, den Kohlenstaub möglichst fein zu mahlen, wenn er erfolgreich zur Verwendung gelangen soll. Die auch heute noch angewendete Mahlfeinheit wird so weit getrieben, daß der Staub durch ein 900-Maschen-Sieb möglichst ohne Rückstand zu hinterlassen hindurchgeht und auf einem 5000-Maschen-Sieb nicht mehr als höchstens 10 Proz. Rückstand hinterläßt. Es kommt hinzu, daß zum Zwecke der Vermahlung Braunkohlen durchweg getrocknet werden müssen, denn sie sind nur mahlbar, wenn sie einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht über 20 Proz. besitzen. Während Steinkohlen zwar im lufttrockenen Zustande gut gemahlen werden können, muß auch hier eine Trocknung der Mahlung vorangehen, wenn sie einen über dieses Maß auch nur ein wenig hinausgehenden Feuchtigkeitsgehalt besitzen.

Sowohl diese Umstände als ganz besonders auch die im Laufe der letzten Jahrzehnte erfolgte Vervollkommnung in der Konstruktion der Generatoren sowie die Entwicklung der Ketten- oder Wanderroste für die Beheizung von Dampfkesseln haben zur Folge gehabt, daß die Kohlenstaubfeuerung im Dampfkesselbetrieb heute überall wieder verschwunden ist.

Bei der Beheizung von Drehrohröfen zur Zementfabrikation bereitet indessen die Flugasche keinerlei Nachteile, ja sie dient sogar an manchen Orten als nicht unerwünschter Zusatz für die im Drehrohrofen zu brennende Zementrohmasse. Ganz hervorragend günstig wirkt hier indessen die besondere Eigenschaft zur Kohlenstaubflamme, eine außerordentlich hohe Verbrennungstemperatur zu besitzen.

In dieser Hinsicht sei verwiesen auf die in Kap. 3, Abschn. 3 gegebenen Erörterungen und Rechnungsbeispiele.

Für die Beheizung von Drehrohröfen gelangen beträchtliche Mengen von Kohlenstaub zur Verwendung. Es ist üblich, jeden Drehrohrofen mit einem Brenner zu beheizen, durch welchen je nach Größe des Ofens in der Stunde bequem 1500 bis 3000 kg Kohlenstaub zur Verbrennung gelangen können.

Es bedarf wohl kaum der Hervorhebung, daß die Trocknungs- und Mahlkosten sich um so geringer stellen, je größer der Stundenbedarf des Ofens an Kohle sich gestaltet.

# Kapitel 9.

# Die flüssigen Brennstoffe.

Als flüssiger Brennstoff findet sich in der Natur das Rohpetroleum. Aus diesem Material wird beim Abdestillieren der leichter siedenden Bestandteile ein Rückstand gewonnen, der ein spezifisches Gewicht von ca. 0,9 und eine relativ hohe Entzündungstemperatur von ca. 150 bis 175° besitzt. Diese Masut als Heiz-Rückstände werden nach einem der russischen Sprache entnommenen Aus- $_{\begin{subarray}{c} \begin{subarray}{c} \b$ 

Zum Zwecke der Beheizung hüttenmännischer Feuerungsanlagen sowohl für Dampfkessel als auch für Martinöfen hat sich ausschließlich eine Verwendung des Masuts eingebürgert, die darin besteht, daß man diese Flüssigkeit durch entsprechende Rohrleitungen düsenartigen Einrichtungen zuführt (wiederum nach russischem Vorgehen "Forsunka" genannt), in denen die Flüssigkeit mit Hilfe eines Luftstrahles von ziemlicher Pressung in allerfeinste Staubteilchen zerstäubt wird. Wird nun diesem staubförmigen Strome von Masut kalte Luft zugeführt, so bildet sich bei genügender Luftzufuhr eine rauchfreie Flamme von relativ hoher Temperatur, die für Kesselheizzwecke usw. durchaus geeignet ist. Man hat aber auch gelernt, Martinöfen in gleicher Weise zu beheizen, indem man zur Verbrennung des zerstäubten Masuts vorgewärmte Luft von hoher Temperatur verwendet.

Da die Heizfähigkeit des Masuts sehr hoch ist — sie stellt sich im allgemeinen auf 10000 bis 11000 Cal. pro Kilogramm -, so gelingt es mit dieser relativ sehr einfachen Anordnung tatsächlich, diejenigen hohen Temperaturen, welche für den Martinofenbetrieb erforderlich sind, zu erreichen, und der Masut bewährt sich für diesen Zweck so ausgezeichnet, daß seine Verwendung noch lukrativ erscheint, selbst wenn sein Preis sich auf das Zwei- bis Dreifache desjenigen von Steinkohle stellt. In neuester Zeit ist jedoch in Rußland der Preis dieses Materials noch höher gesteigert worden, so daß die russischen Hüttenwerke in erheblichem Umfange wieder von der Verwendung des Masuts zur Anwendung der Steinkohle im Martinofenbetrieb übergegangen sind.

In Deutschland findet man gelegentlich für die Zwecke der Dampfkesselbeheizung in gleicher Weise, wie es vorstehend für Masut geschildert worden ist, Steinkohlen- oder Braunkohlenteer in Gebrauch. Das Material besitzt eine Heizfähigkeit von 8900 bis 9000 Cal., und es kann auch, da es sich bezüglich seiner Verdampfungs- und Verbrennungstemperaturen ähnlich verhält wie Masut, in ganz gleicher Weise wie dieser benutzt werden.

Es ist dagegen bisher eine erfolgreiche Anwendung von Rohpetroleum für die Ausübung einer Beheizung in der Art, wie sie vorstehend geschildert worden ist, nicht bekanntgeworden, und das erscheint auch begreiflich, da das Rohpetroleum noch viel zu viele leicht zu verflüchtigende Bestandteile enthält. Es findet dann durch Zerstäubung in einer Brenndüse und die Einführung dieses zerstäubten Brennstoffes in den Martinofen sofort eine Verdampfung der leichter siedenden Bestandteile statt, in deren Folge die Dampf gewordenen Anteile des Heizmaterials ein sehr viel größeres Volumen einnehmen als die staubförmigen Tröpfchen, die sich beim Masut oder Teer bilden. Diese starke Volumenvermehrung ist es nun, die eine leichte und innige Mischung des Brennstoffstromes mit dem Strom der Verbrennungsluft verhindert. Die Folge der Verwendung von Rohpetroleum ist deshalb die Entstehung einer ausgedehnten Flamme von niederer Temperatur, und dieser Umstand läßt das Material als ungeeignet für die Verwendung in hüttenmännischen Feuerungen erscheinen.

# Kapitel 10.

# Gase als hüttenmännische Brennstoffe.

Zur Zeit werden die nachbenannten Gase als hüttenmännische Brennstoffe tatsächlich benutzt:

- 1. Natürlich vorkommendes, sog. Erdgas,
- 2. Gase der Koksöfen,
- 3. Hochofengichtgase,
- 4. Generatorgase,
- 5. Wassergas.

# Abschnitt 1.

### Natürlich vorkommendes Gas.

In Nordamerika sind in der Umgegend von Pittsburg im Staate Pennsylvania Quellen von Naturgas erbohrt worden. Die selbsttätige und nun bereits seit vielen Jahren ziemlich regelmäßig andauernde Entwicklung derartiger brennbarer Gase aus dem Erdinnern steht aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem nordamerikanischen Petroleumvorkommen in Beziehung. Auch in der Gegend von Baku im Kaukasus tritt gleichzeitig mit Petroleum brennbares Erdgas unter relativ hohem Drucke an die Erdoberfläche.

Die Mengen von Gas, welche in Nordamerika von derartigen Gasquellen geliefert werden, sind zeitweise außerordentlich groß gewesen. Es sollen einzelne dieser Bohrlöcher täglich mehr als 800 000 cbm Gas gegeben haben. Derartig enorme Gasmengen werden indessen von den Bohrlöchern nur direkt nach der Eroberung derselben ausgestoßen. Die Lieferung geht im Laufe der Jahre wesentlich zurück. Immerhin benutzen noch heute weit über 100 Werke in Nordamerika Erdgase als Brennmaterial. Das Gas besitzt einen relativ sehr hohen Brennwert, und zwar pro Kubikmeter 7000 bis 8000 Cal., pro Kilogramm 11 000 bis 12 000 Cal., bei einem Gewichte von 0,643 kg pro Kubikmeter, bei 0° und gewöhnlichem Atmosphärendruck gemessen. Der hohen Wärmeleistung entsprechend gibt das Gas auch eine Flamme von hoher Temperatur, und es ist besonders bemerkenswert, daß die Flamme eine leuchtende und daher befähigt ist, intensive Wärmestrahlen auszusenden. Diese letztere Tatsache wird leicht verständlich, wenn man die chemische Zusammensetzung der Gase näher betrachtet, wie sie in der nachstehenden Tabelle angegeben ist. In derselben ist besonders bemerkenswert der hohe Gehalt an Methan und schweren Kohlenwasserstoffen:

Durchschnitt-	Wasserstoff	20 VolProz.	2,7 GewProz.
liche Zusam-	Methan		77,8
mensetzung von Erdgas.	Schwere Kohlenwasserstoffe	6 ,,	11,6 ,,
Ton Linguis.	Kohlendioxyd  .  .  .  .  .  .  .  .  .	1 ,,	2,0 ,,
	Stickstoff	3 ,,	5,9 ,,

In seiner Wärmeleistung und seiner Zusammensetzung ähnelt dieses Gas von allen sonst bekannten Gasen am meisten demjenigen von Leuchtgasanstalten sowie dem später zu behandelnden Gase der Koksöfen.

Es unterscheidet sich von beiden lediglich durch einen erheblich geringeren Gehalt an Wasserstoff, wodurch relativ der Gehalt an Methan und derjenige an schweren Kohlenwasserstoffen entsprechend in die Höhe schnellt. Eine durchschnittliche Analyse guten Leuchtgases aus Gasanstalten ergibt folgende Gehalte:

```
Durchschnitt-
                      an Wasserstoff . . . . . . . . . . . . . . .
                                                               49 Vol.-Proz.
 liche Zusam-
                      mensetzung von
 Leuchtgas
                        schweren Kohlenwasserstoffen . . . .
aus Gasanstal-
                                     . . . . . . . . . . . . .
                         Kohlenoxyd
                                                                      ,,
        ten.
                         Kohlendioxyd . . . . . . .
                                                                      ,,
                         Stickstoff . . . . . . . . . .
```

Der Heizwert des Leuchtgases beträgt deshalb pro Kubikmeter auch nur 5000 bis 5500 Calorien.

## Abschnitt 2.

## Gas aus Koksöfen.

Maßgebend für die Zusammensetzung der von Koksöfen gelieferten Gase ist zunächst die Natur der Kohle, welche der Verkokung unterworfen worden ist, in zweiter Linie dagegen aber auch die Bauart der Koksöfen und drittens der Umstand, ob die Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte oder ohne diese betrieben worden sind.

Gerade die letztere Maßnahme prägt sich im Stickstoffgehalte der Abgase aus. Werden Koksöfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte betrieben, so tritt das Gas unter eigenem Druck aus den Verkokungskammern in die Fortleitungskanäle über. Es wird also nur sehr wenig Gelegenheit dazu gegeben sein, daß Stickstoff aus der äußeren atmosphärischen Luft oder aus den Heizkanälen infolge der Diffusion durch die porösen Kammerwände hindurch sich dem Koksofengas beimischt. Demgemäß liefern die Gase von Koksöfen, welche ohne Gewinnung der Nebenprodukte betrieben werden, im allgemeinen ein Gas von 3 bis etwa 7 Vol.-Proz. Stickstoffgehalt, während der Stickstoffgehalt der Gase, die von Öfen stammen, die mit Anlagen zur Gewinnung der Nebenprodukte ausgerüstet sind, die Höhe von 15 bis 25 Vol.-Proz. erreichen kann.

Dieses erhebliche Anwachsen der Stickstoffgehalte wird dadurch hervorgerufen, daß die Gase aus den Kammern mit Hilfe von Ventilatoren abgesaugt werden und daher, insbesondere wenn gegen Ende der Verkokungsoperation die Gaslieferung der Kammer nachläßt, leicht ein Einsaugen von Stickstoff aus den Heizgasen erfolgt, dem sich dann naturgemäß auch Kohlensäure beigesellt.

Die Zusammensetzung von trockenem Koksofengas, welches aus Öfen ohne Gewinnung von Nebenprodukten stammt, wird durch die Angaben der nachstehenden Tabelle veranschaulicht.

Bestandteile	Hüssen I	<i>er-</i> Öfen II	Otto-Hoffmann- Öfen	Belg. Solvay- Öfen	Engl. Solvay- Öfen							
CO	4,46	4,61	6,49	7,95	8,80							
0	0,44	0,41		$0,\!23$	-							
H	58,37	61,40	53,32	52,77	56,—							
$CH_4$	27,36	24,71	36,11	31,22	23,70							
$egin{array}{cc} \mathrm{C_2H_4} \\ \mathrm{C_4H_6} \end{array}$	2,33	2,03	2,24	2,57	3,1							
$CO_2$	0,90	0,88	1,41	$3,\!27$	3,							
N	5,74	5,51		1,99								
$H_2S$	0,40	0,43	0,43									
Zus.:	100,	99,98	100,	100,—	94,6							

Tabelle 27<sup>1</sup>. Gase von Koksöfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1896, II, S. 519.

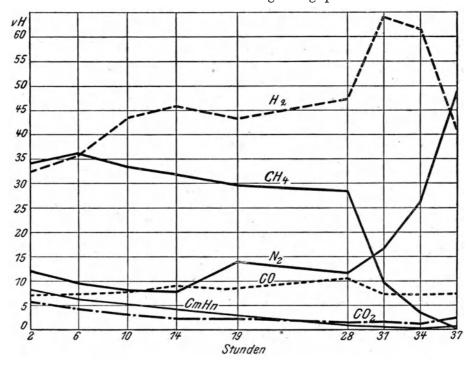
Die Zusammensetzung von trockenem Koksofengas, welches aus Öfen mit Gewinnung von Nebenprodukten stammt, zeigt Tabelle 28.

Tabelle 28. Gase von Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte.

\$	I	II	III	IV	v	VI	VII	VIII
$_{\mathrm{H_2S}}$	0,8							
$\overline{\text{CO}_2}$	3,3	6,5	1,5	5,6	2,4	2,6	1.9	2,1
CmHn	3,7	2,0		1,9	1,8	2,0	2,2	2,5
CO	9,9	10,4	6,0	8,9	4,6	5,0	5,1	5,1
$CH_4$	22,9	16,4	22,5	23,1	25,5	30,1	26,1	28,7
$H_2$	45,9	38,7	57,0	40,5	55,1	49,9	61,0	52,9
$N_2$	13,5	24,8	13,0	19,6	10,6		2,9	8,0
$O_2$		1,2		0,1	_		0,8	0,7

- I. Gas einer belgischen Kokerei mit Gewinn der Nebenprodukte. Stahl u. Eisen 1897, S. 93
- II. Gas der Hubertushütte (Otto-Hoffmann-Ofen). Stahl u. Eisen 1912, I, S. 61.
- III. Gas eines Solvayofens mit Gewinnung der Nebenprodukte. Stahl u. Eisen 1912, I, S. 61.
- IV. Gas der Hubertushütte. Stahl u. Eisen 1913, I, S. 147.
- V. Herkunft nicht angegeben. Stahl u. Eisen 1913, I, S. 239.
- VI. Friedenshütte (O.-S.). Stahl u. Eisen 1913, I, S. 240.
- VII. u. VIII. Zeche Hannover. Stahl u. Eisen 1914, I, S. 565.

Diagramm 27. Kurven der Zusammensetzung des Koksofengases aus verschiedenen Vergasungsperioden.



Die Zusammensetzung des Gases bleibt indessen keineswegs während der gesamten Entgasungsperiode konstant. Ein übersichtliches Bild der auftretenden Veränderungen gewährt das Diagramm 27¹, von der Zusammensetzung von Koksofengasen, die aus Koppers-Öfen stammen, welche mit Gewinnung der Nebenprodukte betrieben worden waren.

Für die umfängliche Weiterverwendung als Heizgas kommt in der Jetztzeit wohl nur dasjenige von Koksöfen in Betracht, welches aus Öfen stammt, bei welchen gleichzeitig die Nebenprodukte gewonnen werden. 1 Kubikmeter dieses Gases bei 0° und 760 mm Druck wiegt etwa 0,65 kg. Die Wärmeleistung eines Kubikmeters beträgt etwa 4000 Cal.; das ergibt für 1 kg etwa 6000 Cal.

#### Abschnitt 3.

## Hochofengichtgas.

Im 15. Kapitel dieses Werkes "Der Hochofenprozeß" wird eingehend Bericht erstattet über eine große Reihe von Einzeluntersuchungen, die an in normalem Betrieb befindlichen Hochöfen ausgeführt worden sind.

Bei Gelegenheit dieser Betriebsaufnahmen sind auch die in der nachstehenden Tabelle 29 zusammengestellten Analysen von Hochofengichtgasen gewonnen worden.

	CO <sub>2</sub> Vol%	CO Vol%	CH <sub>4</sub> Vol%	H <sub>2</sub> Vol%	N <sub>2</sub> Vol%	O <sub>2</sub> Vol%	Roheisen- Qualitäten
	The second secon		v	Veißeisen	L	1	The state of the s
A	15,0	22,0					Thomas
В	13,1	25,15				0,30	,,
$\mathbf{C}$	12,95	26,49		4,11			,,
$\mathbf{D}$	12,14	25,19	0,3	0,3		0,2	,,
$\mathbf{E}$	12,13	29,06	0,33	3,13			,,
${f F}$	12,16	26,89	0,5	6,2	54,1	0,5	,,
G	12,37	27,35		3,6		<u>-</u>	,,
$\mathbf{H}$	10,0	30,32		2,24		0,2	,,
J	8,7	32,5		2,43	55,65		,,
			G	traueisen	ļ.		
N	6,8	31,0	0,08	5,2	56,06	0,2	Gießerei
O	12,7	25,6					Gießerei
P	11,64	27,75	0,14	2,65		0,18	Gießerei II
$\mathbf{Q}$	8,08	31,88	0,48	1,94	57,6		Bessemer
${f R}$	9,9	28,7	_	<u> </u>			Gießerei I
$\mathbf{s}$	10,3	21,7				-	Hämatit
U	12,67	26,29	0,66	2,17	58,3		Hämatit
W	10,72	29,2		3,34			Luxemburger

Tabelle 29.

Die Einzelbetriebe, denen diese Gichtgase entstammen, sind in der ersten senkrechten Spalte der Tabelle mit großen Buchstaben des Alphabetes bezeichnet worden. Durch die gleichen Buchstaben sind in der Tabelle 40 in Kap. 15

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1911, II, S. 1899.

die übrigen Daten gekennzeichnet worden, welche die Charakteristik der betreffenden Hochofenbetriebe bilden.

Aus der Zusammenstellung der Tabelle der Gichtanalysen kann im Zusammenhang mit den übrigen in Kap. 15 gegebenen Darlegungen über den Lauf dieser verschiedenen Betriebe ein sehr übersichtliches und instruktives Bild gewonnen werden über diejenigen Veränderungen, denen die Zusammensetzung der Hochofengichtgase bei verschiedenartiger Führung des Betriebes unterliegt. Insbesondere sei hingewiesen auf den wechselnden Gehalt der Gase an Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Im allgemeinen zeigen den höchsten Gehalt an Kohlensäure die Gase von langsam betriebenen Öfen, die auf weißes Eisen gehen. Je rascher der Betrieb geführt wird, oder je höher die direkte Reduktion der Eisenoxyde im Gestell steigt, um so niedriger wird bei den Weißeisenbetrieben der Gehalt an Kohlensäure.

Bei den Graueisenbetrieben wirkt außer dem eben erwähnten Umstande in beträchtlichem Maße vermindernd auf den Gehalt an Kohlensäure die hier durchweg höhere Temperatur des Ofenschachtes, welche zur Folge hat, daß in erheblich stärkerem Maße als bei den Weißeisenbetrieben eine Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff stattfindet.

Die Gichtgase der Hochöfen stehen auf Hüttenwerken als Brennstoffe in umfänglichster Anwendung. Als mittlere Zusammensetzung trockener Hochofengichtgase können etwa folgende Gehalte in Vol.-Proz. angenommen werden:

Mittlere Zusam-	Kohlensäure	roz.
mensetzung trockener Hoch-	Kohlenoxyd	,,
ofengichtgase.	Kohlenwasserstoff , 0,08 ,, 0,66	,,
***************************************	Wasserstoff	,,
	Stickstoff	••

Die Gase sind um so ärmer an Kohlensäure und um so reicher an Kohlenoxyd, je weniger vollkommen ihre Ausnutzung in den Hochöfen stattgefunden hat.

1 cbm solcher Gichtgase wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand ca. 1,3 kg. Bei vollkommener Verbrennung beträgt die Wärmeleistung eines Kubikmeters ca. 950 Cal. und dementsprechend eines Kilogramms etwa 730 Cal. Außer den oben angegebenen Prozentgehalten an verschiedenen Gasen enthalten die Gichtgase aber noch die ganze Menge von Wasser, welches als äußerlich anhaftende Feuchtigkeit oder als in loser Form chemisch gebundenes Wasser in der Möllerung enthalten ist, in der Erscheinungsform des Wasserdampfes. Dieser Gehalt wechselt naturgemäß mit der größeren oder geringeren Feuchtigkeitsmenge des Möllers und dürfte im Mittel etwa 7 bis 10 Vol.-Proz. des Gichtgases ausmachen. Außerdem enthalten die Gichtgase stets als Verunreinigung erhebliche Mengen von Gichtstaub, der entweder durch Mitfortreißen staubförmiger Anteile der Beschickung gebildet worden oder durch Sublimation von leichter verdampfbaren Substanzen im Gestell des Ofens entstanden ist.

Sowohl der Wasserdampf als auch der Gichtstaub vermindern die Verwendbarkeit der Gichtgase in sehr starkem Maße einmal dadurch, daß sie bei direkter Verbrennung derselben die Flammentemperatur sehr beträchtlich herabdrücken und dann dadurch, daß der Staub sich an denjenigen Heizflächen festsetzt, die die durch das Verbrennen der Gichtgase freigemachte Wärme aufnehmen sollen, und daher ihre Wärmedurchlässigkeit außerordentlich vermindert.

Trotzdem sind bisher erhebliche Mengen von Gichtgasen auf den Hüttenwerken direkt mit ihrem vollen Wasser- und Staubgehalt zu Heizzwecken verwendet worden. Wenn diese Verwendung bei der Beheizung von Dampfkesseln lediglich den Effekt vermindert und dazu zwingt, die Dampfkessel in relativ kurzen Perioden außer Betrieb zu setzen und die Heizkanäle von Flugstaub zu reinigen, so schließt ein hoher Staubgehalt die ökonomische Verwendung der Gichtgase zur Beheizung der Cowperapparate fast aus, da hierdurch sowohl eine sehr starke Verminderung des Wirkungsgrades beim Beheizen der Cowperapparate und während der Erwärmung des Gebläsewindes durch die Cowperapparate eintritt, andererseits aber durch den sich an heißen Heizflächen ansetzenden Gichtstaub sehr bald eine Verschlackung der Cowpersteine herbeigeführt wird, die so weit gehen kann, daß die Querschnitte der Heizzüge allzusehr verengt werden resp. ganz zuwachsen.

Es ist deshalb in neuerer Zeit allgemeiner Gebrauch der Hüttenwerke geworden, Hochofengichtgase auch für diese einfachen Heizzwecke nicht mehr ohne vorhergehende Reinigung, eventuell nur Trockenreinigung, zu verwenden.

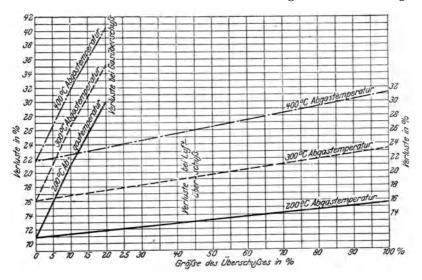
Der neueste und in ökonomischer Hinsicht wohl wichtigste Verwendungszweck der Hochofengichtgase ist aber die Verbrennung derselben in den Zylindern der Großgasmaschinen, und hier kann, wenn die Lebensdauer der großen Maschinen nicht eine sehr kurze sein soll, nur ein Gas in Gebrauch genommen werden, dessen Staubgehalt bis auf 0,01 bis 0,02 g pro Kubikmeter herabgemindert worden ist. Ein derartiges Resultat kann natürlich nur in sorgfältigst ausgeführten Gasreinigungsanlagen erreicht werden.

Eine so weitgehende Entstaubung kann im allgemeinen nur dann durchgeführt werden, wenn die Gase auf ca. 25° Temperatur abgekühlt worden sind. Im Verlaufe der Entstaubung wird deshalb auch regelmäßig eine sehr beachtenswerte Verminderung des Wasserdampfgehaltes der Gichtgase herbeigeführt.

Ungereinigte Gase sind nun nicht nur ein relativ unökonomisches, sondern auch ein unsicheres Heizmittel, weil bei deren Verwendung sehr leicht durch irgendwelche Zufälligkeiten eine derartige Anhäufung von Staub und Wasserdampf resp. Kondenswasser in den fortgeleiteten Gasen stattfinden kann, daß durch deren massenhaftes Austreten in den Heizraum die Flamme zum Erlöschen gebracht wird. Strömt dann ungehindert das Heizgas weiter gemeinsam mit der Verbrennungsluft durch die Heizkanäle, so haben sich schon häufig umfängliche Explosionen ereignet, die beispielsweise, wenn sie in den Heizzügen der Dampfkessel sich abspielten, gelegentlich auch diese so stark erschüttert haben, daß eine sich anschließende Explosion der Dampfkessel

die Folge war, die nun naturgemäß außerordentlich große Verwüstungen anrichten kann. Als Hilfsmittel gegen ein derartiges plötzliches Erlöschen der Gichtgasflamme, das auch gelegentlich dadurch eintreten kann, daß der Strom der Gichtgase einmal für eine kurze Zeit unterbrochen wird, pflegt man in den Verbrennungskammern der Dampfkessel, falls ungereinigtes Gichtgas verwendet wird, ein kleines Zündfeuer mit Hilfe von Steinkohlen zu unterhalten. Werden gereinigte Gase verwendet, so ist deren Verbrennungstemperatur eine um so sehr viel höhere, daß es genügt, die Verbrennung der Gase in einer mit feuerfesten Steinen umkleideten Heizkammer vorzunehmen, die gegen Wärmeverluste einigermaßen geschützt sein muß. Die die Kammer umschließenden Wände werden dann durch die Gichtgase auf eine genügend hohe

Diagramm 28. Schaulinien über durch Gas- oder Luftüberschuß entstehende Verluste bei Verbrennung von Hochofengas.



Temperatur erwärmt, um selbst nach Unterbrechungen von einer nicht allzu großen Dauer in der Zuführung der Gichtgase doch noch eine sichere Wiederentzündung derselben bei neuem Zuströmen zu gewährleisten.

Die Verbrennungstemperatur der Gichtgase wird örtlich um so höher, je inniger die Heizgase mit der erforderlichen Verbrennungsluft gemischt werden. Für diesen Zweck stehen Einströmdüsen von besonderer Konstruktion vielfältig in Anwendung. Um eine regelmäßige und ziemlich vollkommene Verbrennung durchzuführen, ist es notwendig, die in die Heizkammern einströmende Menge von Gas und Luft möglichst genau derart gegeneinander abzustimmen, daß in den Abgasen stets noch ein geringer Sauerstoffüberschuß vorhanden ist. Das vorstehende Diagramm 28¹ gibt eine klare Vorstellung von der Höhe der Verluste, welche bei einer solchen Gasheizung entstehen,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hoff: Stahl u. Eisen 1911, S. 1088.

wenn diese mit einem gewissen Luftüberschuß oder mit Gasüberschuß betrieben wird.

Es geht aus demselben ohne weiteres hervor, daß das Bestehen eines Gasüberschusses in höchstem Maße unrationell ist. Da nun die Regelung der in eine Heizkammer einströmenden Gas- und Luftmengen ausschließlich durch Anwendung von Drosselungsapparaten herbeigeführt wird, und diese naturgemäß, wenn nicht verhältnismäßig komplizierte Konstruktionen angewendet werden, nicht imstande sind, automatisch bei wechselndem Gasdrucke eine entsprechende Regulierung eintreten zu lassen, so empfiehlt es sich, mit Sorgfalt darauf zu achten, daß in den Gasleitungen stets nur geringe Druckschwankungen auftreten.

Diesem Bedürfnisse wird an vielen Orten dadurch Rechnung getragen, daß ein Gasometer zur Aufnahme der gereinigten Gase in die Gasleitung eingeschaltet wird. An anderer Stelle begnügt man sich damit, durch Aufstellung selbstregistrierender Druckmesser den Betrieb dauernd zu überwachen, um gegebenenfalls raschmöglichst Abhilfe eintreten lassen zu können.

Als Brenner für Hochofengichtgase, die automatisch den Druck regulieren und mit guter Wirksamkeit arbeiten, werden die auf der Hildegardenhütte in Trzynietz (Österreich-Schlesien) in Gebrauch befindlichen Brenner, System Dolinski (s. Stahl und Eisen 1911, S. 1089), gerühmt.

Ebenfalls gut bewährt haben sich für den gleichen Zweck die Gasbrenner, Bauart Terbeck (s. Stahl und Eisen, 1911, S. 1090).

#### Abschnitt 4.

## Generatorgas.

Wird Kohlenstoff in Stücken, der in einer Feuerung aufgehäuft ist, in atmosphärischer Luft verbrannt, so bildet sich in der Nähe der Lufteintrittsstellen, also dort, wo Sauerstoff im Vergleich zu der Größe der reagierenden Oberfläche des stückigen kohlenstoffhaltigen Materials im Überschuß vorhanden ist, zunächst Kohlensäure. Ist die Temperatur innerhalb der Feuerung höher als ca.  $1100\,^\circ$ , so wird, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist, diese anfänglich gebildete Kohlensäure durch Einwirkung des überschüssig vorhandenen Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd reduziert.

Da die Brennmaterialschichten im allgemeinen nur eine begrenzte Höhe besitzen und daher die Zeitdauer der Berührung zwischen dem strömenden Gas und der Brennmaterialschicht nur gering ist, findet die Umwandlung der primär gebildeten Kohlensäure in Kohlenoxyd um so vollständiger statt, je höher die Temperatur, also je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Würde in der betreffenden Feuerung ein aus reinem Kohlenstoff bestehendes Brennmaterial verbrannt werden und würde die Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd vollkommen erfolgen, und die atmosphärische Luft trocken und frei von Kohlensäure sein, so müßte ein ideales Gas entstehen, dessen Gehalt an Kohlenoxyd dem Gehalte der atmosphärischen Luft an Sauerstoff entsprechen würde.

Trockene und kohlensäurefreie atmosphärische Luft besteht aus 21 Vol.-Proz. Sauerstoff und 79 Vol.-Proz. Stickstoff und Argon. Da bei der Bildung von Kohlenoxyd indessen aus 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlenoxyd entstehen, so würde das ideale Gas zusammengesetzt sein aus 42 Vol. Kohlenoxyd und 79 Vol. Stickstoff = 34,71 Vol.-Proz. Kohlenoxyd und 65,29 Vol.-Proz. Stickstoff.

Es sei nebenbei bemerkt, daß dieses volumetrische Verhältnis in dem vorliegenden besonderen Falle auch gleichzeitig dem gewichtsprozentischen Verhältnisse der beiden Bestandteile entspricht, da die Molekulargewichte von Kohlenoxyd und Stickstoff die gleiche Größe haben (für  $O_2=32,\ N_2$  und CO=28). Es gibt indessen keinerlei Brennmaterialien, welche neben etwaigen Aschenbestandteilen lediglich aus Kohlenstoff bestehen, sondern in allen Brennmaterialien sind noch mehr oder minder große Mengen flüchtiger Substanzen vorhanden, die im Verlaufe der Vergasung durch Destillation aus dem Brennstoff ausgetrieben werden und in das Gas übergehen. Es sind dies überwiegend Wasserstoff, leichte und schwere Kohlenwasserstoffe. Durch diese Bestandteile wird der volumenprozentische Gehalt des erzeugten Gases an brennbaren Bestandteilen erhöht. Demgemäß muß relativ der Gehalt des Gases an Stickstoff gegenüber dem vorangeführten Idealgas abnehmen.

Wir bezeichnen den Vorgang der Destillation hier im allgemeinen mit dem Wort "Entgasung"; den Vorgang der sich im Generator abspielenden Verbrennung mit "Vergasung".

Gelangt ein bereits entgaster Brennstoff im Generator zur Vergasung, so liefert der Generator erfahrungsgemäß, wenn er mit trockener Luft betrieben wird, ein Gas mit einer Temperatur von 900 bis 1000°. Werden rohe Brennstoffe zur Vergasung gebracht, so wird ein Teil dieser fühlbaren Wärme für die Entgasung und für die Verdampfung des im rohen Brennstoff vorhandenen Wassers verbraucht, so daß die Temperatur der Generatorgase herabsinkt auf 600 bis 700° beim Vergasen von Steinkohle eines mittleren Feuchtigkeitsgehaltes, und auf ca. 150 bis 250° beim Vergasen von Braunkohle, Torf oder Holz, die verhältnismäßig trocken dem Generator zugeführt werden.

Da der für die Vergasung erforderliche Sauerstoff der atmosphärischen Luft dem erzeugten Gase indessen, nach der oben angegebenen volumetrischen Zusammensetzung der Luft, fast die vierfache Menge Stickstoff zuführt, ist die Gesamtmenge des aus gleichen Gewichten festen Brennstoffes sich ergebenden Gases größer bei der Verarbeitung verkohlter als bei derjenigen roher Brennstoffe. Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste kann man als durchschnittliches Ausbringen an Generatorgas aus 1 kg aschen- und wasserfreier Brennstoffmasse, wie *Ledebur* in seiner Eisenhüttenkunde angibt, rechnen bei:

Für die Beurteilung des durchschnittlichen Gasausbringens aus normalen Hüttenbrennstoffen, also einschließlich deren Gehaltes an Asche und Wasser enthält die Eisenhütte<sup>1</sup> die nachstende Tabelle.

Vergaster Brennstoff	Gas	Gas- aus- bringen cbm/kg	Luft- bedarf cbm/kg	Aus- bringen WE. v. H.	
$K \circ k s$ (Asche = 11,26% Wasser = 12,82% $H_u = 5910 \text{ WE.}$ Reinkoks $H_u = 7888 \text{ WE.}$ )	Hochofengas	3,65	2,7 59,6		$ \begin{pmatrix} +\ 0.765\ \mathrm{kg}\ \mathrm{C} & \mathrm{aus}\ \mathrm{der} \\ \mathrm{Beschickung} \\ -\ 0.0073\ \mathrm{kg}\ \mathrm{C} & \mathrm{im}\ \mathrm{Flugstaub} \\ -\ 0.0250\ \mathrm{kg}\ \mathrm{C} & \mathrm{im}\ \mathrm{Eisen} \\ \mathrm{je}\ \mathrm{kg}\ \mathrm{Koks} \\ \end{pmatrix} $
	Koksluftgas Koksmischgas	3,72 4,12	$2,97 \\ 2,76$	68,0 77,3	$ \begin{cases} -15\% \text{ C in Asche} \\ -2\% \text{ Flugstaub mit} \\ 80\% \text{ C} \end{cases} $
$Gaserzeuger-Steinkohle$ $(Asche = 6\%)$ $Wasser = 2,5\%$ $H_u = 7330 \text{ WE.}$ $Reinkohle H_u$ $= 8050 \text{ WE.})$	Mischgas	4,08	2,86	69,5	$\left\{egin{array}{ll}15\%  ext{ C in Asche} \2\%  ext{ Flugstaub und} \ 1\%  ext{ Teer mit je } 80\%  ext{ C} \end{array} ight.$
Braunkohlen- brikett	Luftgas Mischgas	2,39 2,39	1,67 1,48	70,5 75,5	
Rohbraunkohle	Luftgas	1,23	0,866	67,8	$ \begin{vmatrix} -15\% \text{ C in Asche,} \\ -2\% \text{ Flugstaub und} \\ 2\% \text{ Teer mit je } 80\% \text{ C} \end{vmatrix} $

Der Wert eines im Generator erzeugten Gases wird in erster Linie beeinflußt durch den Gehalt an Kohlensäure; je niedriger derselbe ist, um so wertvoller natürlich das Gas, jedoch kann bei Führung des Betriebes mit Zusatz von Wasserdampf ein höherer Gehalt an Wasserstoff einen Ausgleich bieten für den dann stets höheren Gehalt an Kohlensäure.

Das Vorhandensein von Kohlensäure im Generatorgase hängt von einer Regeln für Reihe verschiedener Umstände ab. Es wurde oben schon erwähnt, daß, je Führung des höher die Temperatur im Generator gehalten wird, um so rascher die Um- Generator wandlung der ursprünglich gebildeten Kohlensäure stattfindet. Derjenige Generator müßte also theoretisch am günstigen arbeiten, in dessen Innerem die höchste Temperatur herrscht. Der Anwendung extrem hoher Temperaturen im Generatorbetrieb sind aber praktische Grenzen gezogen dadurch, daß bei Überschreiten einer Temperatur von vielleicht 1400 bis 1500° Verschlackungen eintreten, entweder, indem die Asche der Brennmaterialien selbst bei diesen Temperaturen zu einem festen undurchdringlichen Kuchen zusammensintert,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, 2. Auflage, S. 219.

oder dadurch, daß diese Asche an die feuerfeste Auskleidung des Generators anbäckt und hierdurch ein vom Umfange des Generators her fortdauernd stärker in Erscheinung tretendes Zuwachsen des Generatorquerschnittes eintritt, so daß allmählich ein rationeller Betrieb des Generators nicht mehr durchzuführen sein würde.

Zwecks Erreichung einer weitgehenden Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd ist es erfahrungsgemäß erforderlich, im Generator eine Brennstoffschicht von etwa 1 m Höhe in einer Temperatur von ca. 1200 bis  $1400\,^\circ$  zu halten.

Bei einer derartigen Aufrechterhaltung des Betriebszustandes des Generators gelingt es, bei normaler Betriebsintensität fast bei Anwendung beliebigen Brennmaterials den Kohlensäuregehalt des Generatorgases innerhalb der Grenze von 1 bis 3 Vol.-Proz. zu halten. Als normale Betriebsintensität ist hierbei zu verstehen die Durchsetzung von 80 bis 100 kg Brennmaterial pro Quadratmeter Generatorquerschnitt und Stunde.

Wird der Betrieb eines Generators gegenüber dieser normalen Zahl verschärft, d. h. wird Wind in größerer Menge durch den Generator hindurchgeblasen, so erhöhen sich unvermeidlich die Ungleichmäßigkeiten im Gange des Generators. Es bilden sich bevorzugte Gassen und Kanäle, durch welche die Verbrennungsluft in erheblich größerer Geschwindigkeit hindurchströmt, und in diesen Kanälen ist dann weder die Berührungsoberfläche zwischen den im unteren Teile des Generators gebildeten Gasen und den Brennmaterialstücken noch die Zeitdauer der Berührung genügend groß, um eine ausreichende Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd eintreten zu lassen. Die Forcierung des Generatorbetriebes über einen gewissen Grad hinaus, die andererseits erfahrungsgemäß einen heißen Gang des Generators bewirkt, liefert aus den vorgeschilderten Gründen trotz des letzteren Umstandes ein Gas mit höherem Kohlensäuregehalt.

Wirtschaftliche Gründe zwingen indessen dazu, mit der Intensität des Betriebes bis an die höchstmögliche Grenze heranzugehen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß hierbei dann die Temperatur im Innern des Generators in allen Fällen so hoch steigt, daß die vorgeschilderten Verschlackungen eintreten, wenn der in den Generator eingeführten atmosphärischen Luft nicht wärmeverbrauchende Zusätze gegeben werden. Im allgemeinen Gebrauche befindet sich hierfür die Anwendung von Wasserdampf. Dieser wird in Berührung mit dem glühenden Kohlenstoff der im Generator befindlichen Brennmaterialschichten bei hoher Temperatur des Generators gespalten in Kohlenoxyd und Wasserstoff, falls im Generator niedrige Temperatur obwaltet (etwa  $1000^{\circ}$  oder darunter) in Kohlensäure und Wasserstoff. Im ersten Falle entstehen nach der Gleichung:  $H_2O + C = CO + H_2$  gleiche Volumina an Kohlenoxyd und Wasserstoff, im zweiten Falle nach der Gleichung:  $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$  bildet sich dem Volumen nach nur halb soviel Kohlensäure als Wasserstoff.

Die Zuführung von Wasserdampf läßt aber nicht nur dadurch den Kohlensäuregehalt höher werden, daß durch ein Übermaß von Wasserdampf die Temperatur des Generators allzuweit heruntergedrückt wird, sondern es wird

unvermeidlich jede Einwirkung von Wasserdampf verzögernd einwirken auf die Rückumwandlung der aus atmosphärischer Luft im Generator primär gebildeten Kohlensäure in Kohlenoxyd.

Aus den geschilderten Gründen ist es erforderlich, den Betrieb eines Generators in vorsichtigster Weise derart zu regulieren, daß 1. ein gleichmäßiges Herniedergehen der Brennmaterialschichten erfolgt, und daß 2. zu diesem Zwecke die Zuführung von Wasserdampf nur in dem Maße stattfindet, daß die Temperatur im Innern des Generators möglichst hoch gehalten wird, daß sie aber niemals über die Sinterungstemperatur der Aschenbestandteile des Brennstoffs steigt.

Aus diesen Bedingungen geht ohne weiteres hervor, daß der Prozentgehalt des der atmosphärischen Luft zuzufügenden Wasserdampfes niemals ein bestimmter sein kann, sondern daß je nach der Betriebsintensität und je nach der Natur des Brennstoffes eine Variation stattfinden muß, um den günstigsten Gang des Generators zu erreichen. Es sind deshalb von vornherein diejenigen Betriebseinrichtungen als fehlerhaft zu bezeichnen, bei denen die Einführung der atmosphärischen Luft in den Generator durch ein Dampfstrahlgebläse bewirkt wird, und es kann prinzipiell richtig allein die Betriebsmaßnahme sein, die die Einführung der Verbrennungsluft durch ein mechanisches Mittel, einen Ventilator oder dergleichen, bewirkt und den Wasserdampf dem Strom der Verbrennungsluft nach Bedarf zufügt.

Die Zuführung von Wasserdampf zur Verbrennungsluft eines Generators wirkt dann aber auch noch insofern günstig auf den Generatorbetrieb ein, als durch den stark endothermen Prozeß der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff im Generator Wärme gebunden wird, die andererseits als fühlbare Wärme in den Generatorgasen in Erscheinung treten würde.

Sind die allgemeinen Betriebseinrichtungen derart gestaltet, daß die Generatoren sich nahe an der Verbrauchsstelle des Generatorgases befinden, so sind die Wärmeverluste, die durch die Fortleitung des Gases zur Verbrauchsstelle entstehen, gering, und es kann deshalb unter Umständen rationell sein, das Gas möglichst heiß zu den Verbrauchsstellen hinzuleiten. Befinden sich die Generatoren dagegen in einer mehr oder minder erheblichen Entfernung von den Verbrauchsstellen, so sind die unvermeidlichen Wärmeverluste bei der Fortleitung des Gases beträchtlich, und es ist deshalb rationeller, durch erhöhten Wasserdampfzusatz zur Verbrennungsluft auf eine Verminderung der Temperatur des Generatorgases hinzuwirken.

Die fühlbare Wärme des Generatorgases ist ferner nur bei derartigen Betriebseinrichtungen von Vorteil, bei denen vor der Verbrennung des Generatorgases nicht nochmals, wie beispielsweise bei dem Betriebe von Martinöfen, eine Vorwärmung des Gases durch sowieso überschüssig vorhandene Abhitze des Ofenbetriebes ausgeführt wird.

Die in langen Gasleitungen vorhandene Temperatur des Generatorgases kann aber auch nach einer anderen Richtung hin noch von erheblicher Bedeutung sein.

Zerfali von Generatorgas-leitungen erleidet.

Es ist an anderer Stelle eingehend erörtert worden, daß Kohlenoxyd inner-Kohlenoxyd zu halb der Temperatur von 400 bis 600° in Berührung mit feinverteiltem metal-Kohlenstoffund Kohlensäure in lischem Eisen einen katalytischen Zerfall nach der Gleichung:  $2 \, {
m CO} = {
m C} + {
m CO}_2$ 

Die Asche fast sämtlicher Brennmaterialien, welche für den Betrieb von Generatoren in Betracht kommen, ist eisenhaltig. Im Verlaufe des Betriebes wird feiner Kohlenstaub aus dem Generator durch die Gase mit fortgeführt, und durch die reduzierende Einwirkung der Generatorgase auf die in der Asche vorhandenen Eisenoxyde wird metallisches Eisen in feiner Verteilung in den Gasleitungen abgelagert.

Sorgfältige vom Verfasser veranlaßte Untersuchungen der hier in Betracht kommenden Verhältnisse haben nun gezeigt, daß in Gasleitungen, in denen das Gas von vornherein in Temperaturen vorhanden war, die etwa unterhalb der Grenze von 450° lagen, der Aschengehalt des aus der Gasleitung entnommenen Staubes mindestens demjenigen der zur Vergasung gelangten Kohle entsprach. Es hatte hier also ein nennenswerter Zerfall von Kohlenoxyd, dessen Folge Absetzen von fein verteiltem, aschefreiem Kohlenstoff hätte sein müssen, nicht stattgefunden. Der gleiche Befund ergab sich bei der Untersuchung von Staub aus Generatorgasleitungen, in denen die Temperatur des Gases über 600° betrug. Der katalytische Zerfall des Kohlenoxydes geht in Temperaturen, die oberhalb 600° liegen, so langsam vor sich, daß eine nennenswerte Kohlenstoffabscheidung aus dem Gase nicht nachgewiesen werden konnte, weil das System sich dann in der Nähe der Gleichgewichtslage befindet (s. Boudouards Versuch). Dagegen gelang es einer Reihe von Stellen, bei denen die Temperatur der Generatorgase in den Leitungen zwischen 400 bis 600° lag, erhebliche Mengen feinstverteilten Kohlenstoffes aus den Generatorgasleitungen zu entnehmen, deren Aschengehalt nur verschwindend gering war gegenüber demjenigen der zur Vergasung gelangenden Kohle. Das Auftreten dieses fast aschenfreien Kohlenstaubes kann hier nicht anders erklärt werden als durch die oben erwähnte katalytische Spaltung des Kohlenoxydes, und deren Eintreten ergibt nun eine doppelte wirtschaftliche Schädigung des Betriebes, indem einerseits der Kohlensäuregehalt des Generatorgases wesentlich erhöht, andererseits Kohlenstaub in den Gasleitungen abgelagert wird, der den Generator in der Form von Kohlenoxyd verlassen hat. Diese Ablagerung von Kohlenstaub tritt an einzelnen Orten so intensiv auf, daß eine außerordentlich häufige Reinigung der Gasleitungen von Staub erforderlich wird.

Nach den obigen Darlegungen ist es sinngemäß rationell, den Wasserdampfzusatz entweder auf ein Minimum zu beschränken, wenn es als wirtschaftlich vorteilhaft angesehen werden kann, die Generatorgase heiß zu verwenden, dagegen aber den Wasserdampfzusatz so groß zu gestalten, daß die Temperatur der Gase, beim Verlassen des Generators, im Durchschnitt nicht wesentlich über 450° beträgt, wenn die Gase eine längere Leitung passieren müssen.

Eine Erhöhung des Wasserdampfzusatzes über dieses letztere Maß hinaus muß in allen Fällen normalen Ofenbetriebes als unwirtschaftlich bezeichnet werden, da erfahrungsgemäß hierdurch eine wesentliche Erhöhung des Kohlensäuregehaltes des Generatorgases bewirkt wird.

Einzig und allein in einer ganz speziellen Art des Generatorbetriebes (dem Verfahren nach Dr. Mond) bei der sog. Mond-Gaserzeugung hat es sich als wirtschaftlich vorteilhaft erwiesen, die Generatoren mit einem wesentlich höheren Zusatz an Wasserdampf zu betreiben, zu dem ausgesprochenen Zwecke, sowohl die Temperatur im Innern des Generators so niedrig als möglich zu halten, als auch, um den Wasserstoffgehalt des entstehenden Gases möglichst zu erhöhen. Beide Bedingungen wirken dahin, daß der in den zu vergasenden Kohlen vorhandene sog. organische Stickstoff nicht durchweg als solcher in das Generatorgas übergeht, sondern zum Teil in der Form von Ammoniak in demselben nachgewiesen werden kann.

Beim Verfahren nach Dr. *Mond* wird das gesamte in den Generatoren erzeugte Gas einer Anlage zur Gewinnung der Nebenprodukte zugeführt, in welcher Teer und Ammoniak zur Abscheidung gelangen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß beim Vorhandensein geringwertigen Brennmaterials und bei der Verwendung der entstehenden Generatorgase zu Heizzwecken, bei denen ein Kohlensäuregehalt von 16 bis 17 Vol.-Proz. und ein Wasserstoffgehalt von 27 bis 30 Proz. nicht hinderlich sind, ein wirtschaftlich beachtenswerter Erfolg durch diese Betriebsweise erreicht werden kann, wenn die tägliche Vergasung von Brennmaterial in der betreffenden Anlage etwa die Grenze von 300 t überschreitet. Bei geringeren Produktionen sind die unvermeidlichen Komplikationen dieser Art des Generatorbetriebes größer als der aus der Verwertung des gewonnenen schwefelsauren Ammoniaks sich ergebende wirtschaftliche Vorteil.

Ganz allgemein ist noch darauf hinzuweisen, daß der volumetrische Heizeffekt eines Generatorgases durch einen höheren Gehalt an Wasserstoff infolge des außerordentlich geringen Volumengewichtes dieses Bestandteiles sinkt.

Die chemische Zusammensetzung eines Generatorgases, welches aus verkohlten Brennstoffen dargestellt worden ist, entspricht je nach der Höhe des beim Betriebe zugeführten Wasserdampfes mehr oder minder dem oben angegebenen theoretischen Gehalte. Es ist als Regel anzusehen, daß derartiges Gas im allgemeinen mindestens 1,5 bis 4 Volumenteile Wasserstoff und 0,7 bis 3 Volumenteile Kohlensäure enthalten wird, neben maximal ca. 33 Volumenteilen Kohlenoxyd und etwa 64 Volumenteilen Stickstoff. 1 cbm eines derartigen Gases würde bei 0° und 760 mm Barometerstand ca. 1,235 kg wiegen und bei vollkommener Verbrennung ca. 1040 Cal. entwickeln. 1 kg dieses Gases entwickelt dementsprechend bei der Verbrennung ca. 840 Cal.

Die chemische Zusammensetzung eines aus rohen Brennstoffen erzeugten Generatorgases variiert, wie die nachstehende Tabelle zeigt, in recht beträchtlichem Maße. Im Mittel kann man etwa annehmen, daß derartige Gase ein Kubikmetergewicht von 1,17 kg haben und etwa 1380 Cal. entwickeln. 1 kg dieses Gases würde demgemäß ca. 1180 Cal. liefern.

Die Tabelle enthält in der letzten großen senkrechten Spalte eine Detaillierung der Analysen. Bei der Berechnung wurden die Gase nach ihrer Ent-

Tabelle 30. Die Zusammensetzung von Generatorgas, aus verschiedenen rohen Brennstoffen erzeugt<sup>1</sup>.

Herkunft und Art der	Brennstoff	Durchschnittsanalysen des Gases in Volumenprozenten					a)		illieru Luft, 1				n. Gas e) aus l	Kohle	
Generatoren		$CO_2$	co	$CH_4$	н	0	N		$CO_2$	co	$\mathbf{CH_4}$	H	0	. N	Summe in <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
A) Dr. Wendts Versuchsgenera- tor. Vergasungs- luft ohne Wasserzusatz	Steinkohle	0,67	31,13	2,4	6,57	0	59,23	a b c	0,67	30,16 1,0 —	2,4	 1,0 5,57		59 <b>,</b> 23	90,06 2,0 7,97
Desgl. mit geringem Wasserzusatz durch Wasser- becken	Steinkohle	0,85	30,65	2,55	7,10	0	58,85	a b c	0,85 — —	29,60 1,05 —	  2,55	 1,05 6,05	_	58,85 — —	89,30 2,10 8,60
Desgl. mit Wasser- zusatz	Steinkohle	5,4	27,01	2,93	14,55	0	50,11	a b c	5,4 — —	15,86 11,15 —	_ _ 2,93	 11,15 3,40	_ _ _	50,11 — —	71,37 22,30 6,33
B) Neuere Hüt- tengeneratoren Ehrhardt & Sehmer, Schleifmühle	Schlesische Steinkohle Neurode	6,9	19,1	1,15	13,1	0,25	59,6	a b c	6,9 — —	17,87 1,23 —	  1,15	 1,23 11,87	0,25 — —	59,6 — —	84,21 3,4 12,55
Desgl. Morgan- Generator	Saar- Förderkohle Göttelborn I	5,75	25,0	1,65	14,2	0,2	53,3	a b c	5,75 — —	16,82 8,18 —	  1,65	 8,18 6,02	0,2	53,3 — —	75,71 17,08 7,31
Desgl. Kerpely- Generator Thyssen & Co., Mülheim	Förderkohle Deutscher Kaiser	4,5	27,5	1,0	12,0		55,0	a b c	4,5 — —	20.26 7,24 —	  1,00	7,24 4,76		55 —	79,76 14,48 5,76
C) Generatoren für verschiedene besondere Kraft- zwecke.Dawson- Generator		7,2	26,8	0,6	18,5		47	a b c	7,2	10,6 16,2 —	  0,6	16,2 2,3		47	64,8 32,4 2,9
Desgl. Körting- Generator mit doppelter Brennzone.	Braunkohle- Briketts	10,6	18,9	1,5	18,2	0,2	50,3	a b c	10,6	5,53 13,37 —	  1,5		0,2	50,3	66,26 27,48 5,96
Desgl. Mond-Generator mit Ammoniak- gewinnung	Steinkohle (englisch)	17	11	2,4	27,2		42,5	a b c	11,31 5,69	1	  2,4	22,38 4,82	1	42,5	53,81 39,07 7,22
Desgl. Mond-Generator mit Ammoniak- gewinnung	Steinkohle (englisch)	16	11	2,0	29	_	42	a b c	11,17 4,83	 11,00	2,0	20,66 8,34	1	42,0 — —	53,17 36,49 10,34
Desgl. Feinkohlen-Gas- generator d. Ges "Gasgenerator" Hainsberg-Dresden	(Klarkohle)	6,84	21,65	3,7	13,94		53,69	a b c	6,84 — —	14,88 6,77		 6,77 7,17	1	53,69 — —	75,41 13,54 10,87
Desgl. Feinkohlen-Ge- nerator der Ges. "Gasgenerator" Hainsberg-Dresden	Böhmische Braunkohle Körnung 0—10	5,08	25,2	2,33	16,54	_	50,85	a b c	-	8 16,90 8,3 —	2,33	8,3 8,24	  -    -	50,85	72,83 16,6 10,57

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1907, S. 690.

stehung in drei verschiedene Anteile folgendermaßen verteilt: Mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft werden jeweils gewisse Anteile Sauerstoff dem Verbrennungsprozesse zugeführt, entsprechend dem volumetrischen Verhältnisse  $\frac{O}{N}=\frac{21}{79}$ . Hieraus ist bereits weiter oben errechnet worden, daß bei einem idealen durch Vergasen reinen Kohlenstoffes hergestellten Generatorgase das volumetrische Verhältnis zwischen Kohlenoxyd und Stickstoff  $\frac{CO}{N}=\frac{34,71}{65,29}=0,5316$  ist. Wird deshalb in jeder Analyse die nachgewiesene Stickstoffmenge mit der Zahl 0,5316 multipliziert, so muß das Resultat denjenigen Vol.-Proz. Kohlenoxyd entsprechen, die bei dem betreffenden Betriebe aus dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft gebildet worden sind.

Wenn beim Generatorbetrieb aus dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft anstatt Kohlenoxyd Kohlensäure gebildet wird, so entsteht aus 1 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlensäure, während bei der Bildung von Kohlenoxyd 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlenoxyd liefert. Um in die obige Berechnung nun die in der Analyse nachgewiesene Kohlensäuremenge ohne weiteres einbeziehen zu können, ist es erforderlich, den Vol.-Proz.-Gehalt an Kohlensäure zu verdoppeln und den Vol.-Proz. Kohlenoxyd hinzuzuzählen. Bringt man nun von diesem idealen Kohlenoxydgehalt diejenigen Mengen an Kohlenoxyd in Abzug, die dem Stickstoffgehalt des Generatorgases entsprechen, so restieren diejenigen Beträge an Kohlenoxyd, die nicht aus dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft gebildet worden sein können. Als Quelle für dieses Kohlenoxyd kann nun in Betracht kommen entweder der ursprüngliche Sauerstoffgehalt des Brennstoffes oder ein Wassergehalt desselben, oder ein Zusatz an Wasserdampf zur atmosphärischen Luft, der im Verlaufe des Vergasungsprozesses stattgefunden hat. Man kann den ursprünglich im Brennstoff vorhandenen Sauerstoff ebenfalls als solchen ansehen, der bei der trockenen Destillation dieses Brennstoffes Wasser gebildet haben würde, und den Teil des Gases, in welchem dieser Sauerstoff enthalten ist, denjenigen Gasanteilen zurechnen, die aus Wasser gebildet worden sind, ohne einen Fehler zu begehen. Es ist ferner für diese Detaillierung im Prinzip gleichgültig, ob bei der Zersetzung von Wasserdampf nach den weiter oben angegebenen Gleichungen Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Kohlensäure und Wasserstoff entstanden sind. Bei allen heißgeführten Generatorbetrieben wird die erstere Zerlegung, bei außergewöhnlich kaltem Betriebe (z. B. bei der Mondgasdarstellung) die letztere eingetreten sein.

Den bei der obigen Berechnung im Generatorgase überschüssig nachgewiesenen Vol.-Proz. von Kohlenoxyd resp. Kohlensäure müssen demgemäß entweder bei Kohlenoxyd gleiche, bei Kohlensäure doppelte Volumina Wasserstoff entsprechen. Diejenigen Wasserstoffmengen, die nun über diese Anteile hinaus im Gase durch Analyse nachgewiesen worden sind, sind nebst den vorhandenen Volumen an Kohlenwasserstoff als Produkte der trockenen Destillation, der Entgasung des Brennstoffes anzusprechen.

Nach diesen prinzipiellen Erläuterungen gestaltet sich nun die Rechnung außerordentlich einfach, wie sie nachstehend unter Bezugnahme auf die erste in der Tabelle angeführte Analyse vorgeführt werden soll. Das Gas enthält 59,25 Proz. Stickstoff. Diesem entsprechen  $59,25 \times 0,5316 = 21,5$  Volumenteile Kohlenoxyd. Durch die Analyse sind nachgewiesen 31,13 Vol.-Proz. Kohlenoxyd und 0,67 Vol.-Proz. Kohlensäure. Nach Verdoppelung der letzteren Zahl und Addition der beiden Beträge ergeben sich 32,47 Vol. Kohlenoxyd, von denen die oben errechneten 31,5 Volumenteile nach der vorstehend gegebenen Erläuterung abzuziehen sind. Es restiert rund 1 Vol.-Proz. Kohlenoxyd, welches als aus Wasser entstanden anzusprechen ist und mit dem deshalb gleichzeitig 1 Vol.-Proz. Wasserstoff gebildet worden sein muß. Die restierenden 5,57 Vol.-Proz. Wasserstoff nebst 2,4 Vol.-Proz. Kohlenwasserstoff entstammen der Entgasung des Brennstoffes. Nach diesem Rechnungsbeispiele sind nun die sämtlichen übrigen Analysen durchgerechnet worden und haben zu den in der Tabelle angegebenen Resultaten geführt. Es erscheint bemerkenswert, daß zunächst bei den Mondgasbetrieben der im Gase vorhandene Kohlensäuregehalt schon an und für sich größer ist als dem Sauerstoffgehalt aus atmosphärischer Luft entspricht. Es muß deshalb hieraus gefolgert werden, daß auch ein Teil des dem Generator zugeführten Wasserdampfes unter Kohlensäurebildung zerlegt worden ist. Demgemäß gelangen wir hier zu den exzeptionell hohen Beträgen von 36,49 resp. 39,07 Proz. des Gases, welche ihre Entstehung der Wasserzersetzung verdanken.

Die Resultate von Betrieben, die nach der in der ersten senkrechten Spalte gegebenen Erläuterung ohne Wasserdampfzusatz geführt worden sind, zeigen, daß ca. 2 Vol.-Proz. des Gases ihre Entstehung einer Wasserzersetzung verdanken. Es sind dies jedenfalls diejenigen Sauerstoffbeträge, die bereits in der rohen Brennstoffmasse vorhanden waren. Bei demselben Generator und denselben Kohlen ist nun der der dritten in der Tabelle aufgeführten Analyse entsprechende Betrieb mit Wasserdampfzusatz geführt worden, und die Maßnahme hat zur Folge gehabt, daß 22,30 Vol.-Proz. des Gases durch Wasserzersetzung entstanden ist.

Die in der dritten Spalte der Tabelle unter dem Buchstaben c aufgeführten Volumprozente des Gases, die der Entgasung des betreffenden Brennstoffes ihre Entstehung verdanken, gewähren einen mit den praktischen Erfahrungen durchaus übereinstimmenden Anhalt über den Gasgehalt der jeweils zum Betrieb des Generators verwendeten Brennstoffe.

Die in Dr. Wendts Versuchsgenerator verfeuerten Steinkohlen für die drei ersten Versuche, die in der Tabelle aufgeführt worden sind, entstammen wahrscheinlich derselben Quelle. Die gewöhnlichen analytischen Untersuchungen, die der Tabelle zugrunde liegen, sind natürlich nicht mit einer derartigen wissenschaftlichen Genauigkeit ausgeführt, daß insbesondere bei diesen letzten Anteilen, bei denen sämtliche analytischen Fehler summiert erscheinen müssen, Differenzen von ca. 2 Proz. vermieden werden könnten. Aber bereits in den hier nachfolgenden drei Versuchen, die mit schlesischer Steinkohle von Neurode, mit Saarförderkohle und mit Förderkohle von Deutscher Kaiser aus-

geführt wurden, zeigen sich Unterschiede in dem Gasgehalte der betreffenden Kohlen, die mit der praktischen Erfahrung durchaus übereinstimmen; desgleichen bei der nachfolgenden Analyse, die die Zusammensetzung eines aus Anthracit hergestellten Gases angibt.

Die entsprechenden Beträge bei der Vergasung von Braunkohlen erscheinen verhältnismäßig gering. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß infolge des hohen Wassergehaltes der Braunkohlen ein erheblicher Anteil der durch Entgasung des betreffenden Brennmaterials gebildeten Gase unter dem Buchstaben b (Gasanteile aus Wasser gebildet) in Erscheinung tritt.

Jedenfalls gewährt eine derartige rechnerische Aufteilung der Resultate von Gasuntersuchungen die betriebstechnisch wertvolle Möglichkeit, festzustellen, mit welcher Höhe von Wasserdampfzusatz jeweils der Betrieb der Generatoren durchgeführt worden ist.

Für die Verwendung des erzielten Gases in Feuerungen, als deren Aufgabe die Erzeugung einer möglichst hohen Temperatur anzusehen ist, erscheint es beachtenswert, darauf hinzuweisen, daß 1. der volumetrische Heizeffekt der erzielten Gase sich um so günstiger gestaltet, mit einem um so geringeren Wasserdampfzusatz gearbeitet worden ist, und daß 2. der wertvollste Bestandteil jedes Generatorgases in dieser Hinsicht in den Kohlenwasserstoffen erblickt werden muß, die sowohl durch ihren hohen Heizeffekt vor den anderen Bestandteilen sich auszeichnen, als vor allen Dingen auch durch den Umstand, daß sie es sind, die beispielsweise im Martinofen durch Ausscheidung feinster Kohlenstaubteilchen, während oder kurz vor der Verbrennung, der Flamme des Ofens den Charakter einer leuchtenden Flamme geben, welcher sowohl die Wärmeübertragung an die im Herde des Ofens befindlichen Massen günstig gestaltet, als auch dem Schmelzer es ermöglicht, den Gang der Verbrennung mit dem Auge zu beurteilen.

Es ist in vorstehendem ohne nähere Begründung davon gesprochen worden, daß den Generatoren die Verbrennungsluft mit Hilfe mechanischer Mittel zugeführt wird. Man hat in früherer Zeit vielfach Generatoren gebaut, die mit natürlichem Luftzug betrieben wurden, insbesondere, wenn dieselben an Öfen angeschlossen worden waren, deren Eigenart es gestattete, innerhalb des Verbrennungsraumes einen nicht allzu geringen vom Schornstein bewirkten Unterdruck aufrechtzuerhalten.

Diese Anordnung hatte indessen zur Folge, daß man mit der Schütthöhe des Brennstoffes oberhalb des Rostes, um überhaupt ein genügendes Durchdringen von Luft herbeiführen zu können, nicht gut über  $^1/_2$  m, selbst bei stückigem Brennmaterial, hinaufgehen konnte. Diese niedrige Brennstoffschicht zwang zur Ausübung einer außerordentlich intensiven und häufigen Stocharbeit, um die Oberfläche des Rostes jederzeit gleichmäßig mit einer genügend starken Brennstoffschicht zu bedecken. Sowie an irgendeiner Stelle des Rostes eine wesentliche Verringerung dieser Brennstoffschicht eintrat, verminderte sich der durch den Brennstoff dem Hindurchtreten der atmosphärischen Luft entgegengesetzte Widerstand an diesem Punkte so erheb-

lich, daß hier beträchtliche Mengen von Luft hindurchgesaugt wurden, die nicht zur Vergasung des Brennstoffes konsumiert wurden. Dies hatte zur Folge, daß unverbrannter Sauerstoff der atmosphärischen Luft in den Gasraum eintreten konnte, daß sich also im Innern des Generators eine Flamme bildete und der Generator, wie der betriebstechnische Ausdruck lautet, durchbrannte. Abgesehen von der unerwünschten, im Innern des Generators sich nun herausbildenden außerordentlich intensiven Wärmeentwicklung, die meistens zur Zerstörung der Generatorkonstruktionsteile führte, mußte durch diesen Vorgang die Qualität des Generatorgases erheblich sinken, da naturgemäß der Kohlensäuregehalt gewaltig anstieg und der Kohlenoxydgehalt entsprechend sank oder gar verschwand.

Generatoren.

Diese Umstände sind Veranlassung dazu gewesen, daß man heute wohl Betrieb von ohne Ausnahme Generatoren dadurch betreibt, daß man in den Raum unterhalb des Rostes Wind von mäßiger Spannung einbläst. Man pflegt hierbei Windpressungen anzuwenden, die etwa zwischen 80 bis 300 mm WS liegen. Die Höhe der erforderlichen Windpressung ist bedingt einerseits durch die Schütthöhe der Steinkohlen im Generator und die Dichtheit, mit welcher das Brennmaterial auf dem Rost liegt (feinkörnige Kohlen erfordern eine höhere Windpressung). Desgleichen bedürfen Kohlen, die während des Entgasungsprozesses die unangenehme Eigentümlichkeit haben, zu backen, die Anwendung einer höheren Windpressung.

> Ist die Pressung, mit welcher das Gas zur Verwendungsstelle geleitet wird, gering, so kann die Spannung des Windes, der dem Generator zugeführt wird, lediglich nach derjenigen Intensität bemessen werden, mit welcher der Generator betrieben werden soll. Man kann annehmen, daß für eine normale Betriebsgeschwindigkeit, welcher etwa eine Vergasungsleistung des Generators pro 1 qm Schachtquerschnitt von 80 bis 100 kg Steinkohlen pro Stunde entspricht, eine Windpressung von ca. 80 bis 120 mm WS erforderlich ist. Wird die Windpressung wesentlich gesteigert, so verschärft sich der Gang des Generators entsprechend, und es ist dann möglich, pro Quadratmeter Schachtquerschnitt etwa bis zur 3- bis 4fachen Vergasungsmenge zu gelangen. Dieses Resultat ist fast unabhängig von der zur Anwendung gelangenden Konstruktion des betreffenden Generators. Mit der Steigerung der Intensität des Betriebes erhöht sich naturgemäß die im Innern des Generatorschachtes herrschende Temperatur, da bei kürzerer Aufenthaltsdauer der Gase im Generator die Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd weniger vollkommen erfolgt, sowie die Ausstrahlungsverluste des Generators nicht im gleichen Maße anwachsen, und es ist demgemäß erforderlich, mit steigender Forcierung des Betriebes den Wasserdampfzusatz zur Gebläseluft zu erhöhen, um die Bildung großer Schlackenklumpen im Generator zu verhüten, die ihrerseits wiederum die gleichmäßige Verteilung des Windes im Generatorquerschnitt außerordentlich erschweren würde. Jede Ungleichmäßigkeit in dieser Beziehung bewirkt unvermeidlich eine Verschlechterung im Gange des Generators, und es ist deshalb bei der überwiegenden Mehrzahl aller in Generatoren zur Vergasung gelangenden Brennmaterialien erforderlich, im Generatorschacht durch eine

mehr oder minder intensive Stocharbeit eine gleichmäßige Lagerung der Brennmaterialien zu bewirken, um eine Ausbildung von Gassen und Schloten zu verhüten. Je intensiver der Betrieb des Generators bewirkt wird, um so schwieriger ist es, durch eine entsprechende Stocharbeit den ordnungsmäßigen Gang des Generators aufrechtzuerhalten.

Diese Notwendigkeit der Ausführung von Stocharbeiten begrenzt andererseits die Anwendung von übermäßig großen Höhen der Brennmaterialschichten, und es darf als praktisches Erfordernis bei den heute üblichen Generatorformen angeführt werden, daß die Höhe der Brennmaterialschicht im allgemeinen zwischen 1 und 1,5 m gehalten wird.

Eine Ausnahme bezüglich der Stocharbeit machen von allen Brennmaterialien, die in Generatoren zur Verwendung gelangen, die Braunkohlenbriketts. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese am günstigsten zur Vergasung gelangen, wenn die Stocharbeit auf ein Minimum beschränkt wird, und dies ist möglich, da ein Zusammenbacken derselben in den Generatorschächten im allgemeinen nicht stattfindet. Andererseits neigen Generatoren, welche ausschließlich mit Braunkohlenbriketts bedient werden, zur Gassen- und Schornsteinbildung.

Es ist deshalb in neuerer Zeit dort, wo Braunkohlenbriketts zu günstigen Preisen zu beschaffen sind, mit erheblichem Vorteil eine Mischung derselben mit Steinkohlen zur Verwendung gelangt.

Die Forcierung eines Generatorbetriebes hat aber noch einen anderen wesentlichen Nachteil im Gefolge, das ist die Bildung von Flugstaub. Je intensiver der Betrieb eines Generators gestaltet wird um so größer ist naturgemäß die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Brennstoffschicht durcheilen. Diese Geschwindigkeit genügt im Normalbetriebe bereits, um nicht ganz unbeträchtliche Quantitäten von staubförmigem Brennmaterial aus dem Generator mit fortzureißen und diesen Staub in den Gasleitungen zur Ablagerung gelangen zu lassen. Eine Erhöhung der Betriebsintensität vergrößert diesen Staubgehalt des Generatorgases naturgemäß, ja es kann die Geschwindigkeit der den Generatorschacht durcheilenden Wind- und Gasmengen so weit gesteigert werden, daß erhebliche Quantitäten staubiger Aschenbestandteile aus den unteren Teilen des Generators durch die Brennmaterialschicht hindurch in die Gasleitung hinein mit fortgerissen werden. Ganz besonders ungünstig macht sich dieser Umstand bemerklich bei der Vergasung von Braunkohlen oder Braunkohlenbriketts.

Die Entfernung der Asche erfolgt bei neueren Generatoren ausschließlich durch Anwendung mechanischer Betriebsmittel in kontinuierlicher Arbeit. Im allgemeinen Gebrauche befindet sich für diesen Zweck gegenwärtig die Anwendung drehbarer Roste, auf denen das Brennmaterial ruht. Von all diesen Konstruktionen haben sich diejenigen am günstigsten bewährt, bei denen eine möglichst gleichmäßige Verteilung des in den Generator eingeführten Windes über den ganzen Schachtquerschnitt bewirkt wird. Die Schwierigkeit, dieser Anforderung gerecht zu werden, ist es im wesentlichen, welche eine begrenzende Einwirkung in der Vergrößerung des Durchmessers von Generatorschächten zur Geltung gebracht hat. Es darf als Resultat der neueren

praktischen Betriebserfahrungen ausgesprochen werden, daß Generatoren mit einem Schachtdurchmesser von etwa 2,6 m am günstigsten arbeiten und daß die obere Grenze in der Vergrößerung des Durchmessers etwa bei 3 m erblickt werden muß.

Bei der oben erwähnten mechanischen Entfernung der Aschen- und Schlackenbestandteile aus den Generatoren ist es nun erforderlich, die Intensität der Entschlackung möglichst dauernd in Einklang zu halten, mit der Intensität des Betriebes. Wird die Entschlackung in stärkerem Maße durchgeführt, als der Verbrennungsintensität entspricht, so sinkt naturgemäß die Brennzone im Innern des Generators nach abwärts. Die Verbrennung spielt sich unmittelbar auf dem Rost ab, ja es werden evtl. beträchtliche Mengen des Brennstoffes unverbrannt mit der Asche aus dem Generator herausbefördert. Die Durchführung der Verbrennung unmittelbar auf der Rostoberfläche beansprucht aber auch diese Konstruktionsteile des Generators in höchstem Maße, so daß hier sehr leicht ein Verbrennen des Rostes in Erscheinung tritt. Der günstigste Betrieb ergibt sich wenn die untere Grenze der brennenden Kohlenschicht etwa 150 bis 300 mm von der Rostoberfläche entfernt gehalten wird, so daß der Rost selbst nur von Asche bedeckt ist.

Im gleichen Maße muß mit der Betriebsintensität des Generators im Einklang stehen die Zuführung des frischen Brennmaterials. Auch diese wird von einer erheblichen Zahl neuerer Generatorkonstruktionen unter Ausschluß der menschlichen Arbeitskraft durch mechanische Hilfsmittel bewirkt. Da indessen auch bei derartigen Generatoren die durch menschliche Arbeitskraft auszuführende Stocharbeit nicht gänzlich vermieden werden kann und daher eine gewisse Zahl von Arbeitern für diesen Zweck in jeder Generatoranlage zur Verfügung stehen muß, hat man bei der Mehrzahl der neueren Generatorkonstruktionen die intermittierende Zuführung von frischem Brennstoff durch menschliche Arbeitskraft beibehalten. Diese Zuführung ist dann, wie bereits oben hervorgehoben wurde, so zu bewirken, daß die Höhe der im Generator vorhandenen oberhalb der Asche befindlichen Brennstoffschicht ca. 1 bis  $1,5~\mathrm{m}$ beträgt. Je höher diese Schicht gehalten wird, um so niedriger pflegt die Temperatur der Generatorgase zu sein, um so langsamer erfolgt die Entgasung der Kohlen um so größer ist aber auch infolgedessen die Bildung von teerigen Destillationsprodukten die sich den Generatorgasen beimischen. Je niedriger die Brennstoffschicht gehalten wird um so höher ist die Temperatur der Generatorgase und um so rascher erfolgt die Entgasung des dem Generator frisch zugeführten Brennstoffes, um so geringer ist daher auch die Bildung teeriger Produkte. Andererseits ist naturgemäß der ordnungsmäßige Betrieb des Generators um so schwieriger aufrechtzuerhalten, je niedriger die Höhe der Brennstoffschicht ist.

Bei einer Reihe von Generatorkonstruktionen wird deshalb versucht, diese Betriebsbedingungen dadurch günstiger zu gestalten, daß die Zuführung des frischen Brennmatériales durch besondere, aus möglichst feuerfestem Eisenguß hergestellte eiserne Einhängeschächte erfolgt, um welche herum die Generatorgase spülen. Durch die Wärme der aufsteigenden Gase wird dann die Ent-

gasung des Brennmaterials im Einfüllschacht mindestens bereits eingeleitet. Solange die Temperatur der Generatorgase etwa die Höhe von 600° nicht überschreitet, bewähren sich diese Einrichtungen gut. Es ist indessen selbstverständlich, daß derartige eiserne Einhängerohre außerordentlich empfindlich sein müssen gegen ein Durchbrennen des Generators oder gegen eine Führung des Generatorbetriebes in der Weise, daß die Schlackenschicht oberhalb des Rostes wesentlich höher als im Normalfalle anwächst und daher die Brennzone des Generators beträchtlich näher als im Normalfalle an die eisernen Einhängerohre heranrückt, so daß die Temperatur der Gase auf 900° oder höher steigt. Auch in diesem Falle ist ein relativ rascher Verschleiß dieser Einhängerohre zu erwarten.

In neuester Zeit ist von verschiedenen Seiten der Gedanke wiederaufgenommen worden, Generatoren nicht mit einem Rost auszurüsten, und die Aschenbestandteile mit dessen Hilfe aus dem Generatorschacht zu entfernen, sondern einen entgegengesetzten Weg zu wählen und die Temperatur im Innern des Generators so hoch zu steigern, daß eine Verflüssigung der schlackenbildenden Bestandteile der Brennmaterialien eintritt, der Generator also als Schmelzgenerator betrieben werden kann. Als bestes Vorbild für derartige schmelz-Generatoren kann der Hochofenbetrieb angesehen werden, denn der Hochofen ist, wenn von seiner Hauptaufgabe, Eisen zu erzeugen, abgesehen wird, tatsächlich ein in größten Dimensionen ausgeführter Schmelzgenerator.

Die Idee, Generatoren in dieser Art zu betreiben, ist keineswegs neu, sondem Schmelzgeneratoren haben tatsächlich schon in mehrjährigen Betrieben, etwa gegen Ende der 80 er Jahre des vorigen Jahrhunderts, auf einem großen rheinisch-westfälischen Hüttenwerke in Anwendung gestanden und haben sich dort verhältnismäßig recht gut bewährt. Ihre Aufgabe bestand darin, ungenügend ausgebrannte Verbrennungsrückstände von mit Steinkohlen beheizten Dampfkesselbetrieben, von Lokomotivfeuerungen und dergleichen, zu verschmelzen. Es wurden hier also verkokte Brennmaterialien zur Verschmelzung gebracht, genau wie der Hochofen zu seinem Betriebe die Anwendung von Koks oder anthracitischen, nicht backenden Kohlen erfordert. Da die Steinkohlen- und Koksasche überwiegend aus Tonerde und Kieselerde besteht, so war es erforderlich, um schmelzbare Schlacken zu erhalten, den zu verarbeitenden Materialien entsprechende Mengen von Kalkstein zuzufügen. Da wir mit dem Hochofen imstande sind, in einem Gestell von ca. 10 qm Querschnitt bei forciertem Betriebe, ganz abgesehen von der eigentlichen Schmelzarbeit des Hochofens, ca. 400 t Koks pro 24 Stunden zu verbrennen und dies einer Vergasung von ca. 1660 kg Koks pro Quadratmeter Ofenquerschnitt und Stunde entspricht, so ergibt sich, daß hinsichtlich der Durchsatzmenge der Hochofen etwa die zwanzigfache Leistung von derjenigen vollbringt, die wir als eine Normalleistung eines der üblichen Generatoren bisher kennengelernt haben.

Da die Temperaturen im Innern eines Hochofenschachtes ganz wesentlich höher liegen, als oben für die Temperaturgrenzen im Schachte gewöhnlicher Generatoren angegeben worden ist, so ergibt sich eine enorme Beschleunigung im Verlaufe der Reaktion, so daß tatsächlich im Hochofen die dort ebenfalls primär aus dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft gebildete Kohlensäure in einer kaum meßbaren Zeit quantitativ in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Der Betrieb eines Schmelzgenerators muß deshalb in dieser Hinsicht demjenigen gewöhnlicher Generatoren ungemein überlegen sein. Es kommt ferner hinzu, daß beim Betrieb eines Schmelzgenerators, da die schlackenbildenden Bestandteile im Gestell des Ofens automatisch schmelzen, die Brennzone stets in derselben Höhenlage, nämlich in der Höhe der Formen, unverändert erhalten bleibt. Es ist also hier nicht erforderlich, wie bei dem Betrieb der gewöhnlichen Generatoren, eine besondere Aufmerksamkeit der Höhenlage dieser Brennzone zu widmen. Demgegenüber ergibt sich allerdings die Notwendigkeit, den Schlackenabfluß aus dem Gestell entsprechend zu regulieren.

Den im vorstehenden geschilderten Lichtseiten stehen aber auch eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Schattenseiten der Konstruktion gegenüber. Zunächst bedingt ein in so starkem Maße beschleunigter Betrieb eines Generators, wie er erfolgen müßte, um die Konstruktion eines Schmelzgenerators gegenüber derjenigen gewöhnlicher Generatoren rentabel erscheinen zu lassen, einen sehr viel höheren Staubgehalt des gebildeten Generatorgases, da naturgemäß die mit wesentlich vergrößerter Geschwindigkeit aus dem Schachte ausströmenden Gase alle leichteren Brennmaterialteilchen mit fortreißen. Ferner erfordert diese sehr viel vergrößerte Durchsatzmenge die Anwendung einer höheren Brennstoffschicht im Generator, um den Betrieb einigermaßen gegen Durchbrennen zu sichern. Beim Vergasen der vorerwähnten Brennmaterialabfälle, also verkokten Materialien, oder beim Vergasen anthrazitischer Kohlen, dürften hieraus besondere Schwierigkeiten kaum erwachsen. Der Versuch indessen, in solchen Generatoren Steinkohlen zu verarbeiten, muß naturgemäß zu beträchtlichen Schwierigkeiten führen, da auch bei verhältnismäßig recht geringer Backfähigkeit der Kohlen doch infolge des größeren Druckes der höheren Brennmaterialschicht die Bildung von zusammenhängenden Brennmaterialmassen unvermeidlich eintreten wird, die dem Durchgange des Windes naturgemäß beträchtliche Hindernisse entgegensetzen. Eine Stocharbeit wird mit Rücksicht auf die wesentlich höhere Brennmaterialschicht kaum in genügendem Maße durchführbar sein.

In diesen Umständen mag die Erklärung dafür erblickt werden, daß, soviel bekanntgeworden ist, bisher eine erfolgreiche Vergasung von gewöhnlichen Steinkohlen im Schmelzgenerator noch nicht durchgeführt worden ist.

In den letzten Jahren sind einige beachtenswerte Veröffentlichungen über den Betrieb von Schmelzgeneratoren erfolgt<sup>1</sup>. Dr.-Ing. Wilhelmi berichtete über eine Reihe interessanter Versuche, die von ihm selbst an

Stahl u. Eisen 1903, S. 433; 1910, S. 933 u. 1003; 1914, S. 1135; 1918, S. 186 u. f.,
 1918, S. 651 u. f. — Feuerungstechnik 1915, Heft vom 1. April; 1915, Heft vom 15. Juni. —
 Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1920, S. 351. — Bul. Am. Inst.
 Min. Ing. 1880/81, S. 309; 1913, S. 2823. — Taschenbuch für Eisenhüttenleute,
 Ausgabe.

Schmelzgeneratoren der Hüstener Gewerkschaft im Sommer 1921 durchgeführt worden sind. Die Generatoren werden mit kaltem Winde betrieben, und es wurde festgestellt, daß ein Betrieb ohne die Bildung von Ansätzen, die ein Hängen der Beschickung verursachten, nur erreichbar war, wenn die Generatoren mit abgesiebtem Brennmaterial beschickt wurden. Im anderen Falle bildeten sich aus Feinkoks und Schlacke unverbrennliche Ansätze.

Zur Bildung einer genügend leichtflüssigen Schlacke war ein Zuschlag von Kalk erforderlich, mindestens in dem Maße, daß in der Schlacke das prozentuale Verhältnis von  $\frac{\mathrm{CaO} + \mathrm{MgO}}{\mathrm{SiO}_2 + \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3} = 0.8 \text{ vorhanden war; aber auch Schlacken, bei denen dieses Verhältnis bis auf 1,2 gesteigert worden wäre, würden noch leichtschmelzig genug gewesen sein.}$ 

Es genügt aber nicht, Kalkstein als solchen zuzuschlagen, da der Generatorbetrieb sonst im Innern zu trocken geht, sondern es ist erforderlich, der Möllerung als Lösungsmittel für den Kalk und die Koksasche irgendwelche fertig gebildeten Schlacken, am vorteilhaftesten Schlacke vom basischen Martinofenbetriebe, hinzuzufügen.

Es zeigte sich ferner, daß ein störungsfreier Betrieb auf die Dauer nur zu erzielen war, wenn im Generator gleichzeitig auch flüssiges Eisen erschmolzen wurde, da nur durch die bessere Wärmeübertragung des Eisens an den Bodenstein des Gestelles dort die Bildung von Schlackenansätzen verhütet werden kann.

Das Eisen wurde den Generatoren entweder in Form von Erzen oder Schlacken oder als Schmiedeeisenschrott zugeführt. Die Reduktion der Eisenoxyde erfolgte in allen Fällen ausschließlich auf dem Wege der direkten Reduktion.

Es konnte je nach Möllerung weißes oder graues Eisen erblasen werden; beide Sorten, das weiße allerdings bei einem höheren Mangangehalt, zeigten einen bemerkenswert niedrigen Gehalt an Schwefel.

Vom Schwefelgehalt des Koks ging nur etwa die Hälfte in die Schlacke, die andere Hälfte wurde mit den Gasen fortgeführt.

Die Abgastemperatur betrug 600 bis 800°, der Staubgehalt der Gase 1 bis 8 g im Kubikmeter. Die Leistungsfähigkeit je Quadratmeter Schachtquerschnitt ist etwa dreimal so groß als diejenige eines Drehrostgenerators. Wilhelmi empfiehlt je Tonne täglich zu vergasenden Kokses die Anwendung eines Gestellquerschnitts von 0,045 bis 0,06 qm, das ist eine Leistung von 700 bis 900 kg Koks je Stunde und qm.

Die Durchsatzzeit betrug 2 bis 5 Stunden. Die hervorragendste Eigenschaft der Generatoren war ihre große Elastizität im Betriebe, die gestattete, die tägliche Vergasungsleistung bei einem Schachtdurchmesser von 2500 mm von 15 bis 65 t zu variieren, ohne daß eine nachweisbare Änderung in der Gaszusammensetzung eintrat. Diese Eigenschaft läßt die Schmelzgeneratoren als ganz besonders geeignet erscheinen, ausgleichende Gaslieferer auf großen Hüttenwerken mit stark wechselndem Gasverbrauch zu sein.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases war die folgende:

$$\begin{array}{lll} \mathrm{CO_2} &=& 0.3 - - 0.8\% \\ \mathrm{O_2} &=& 0 - - 0.1\% \\ \mathrm{CO} &=& 32 - - 33.4\% \\ \mathrm{H_2} &=& 2 - 2.3\% \\ \mathrm{CH_4} &=& 0.15 - 2.2\% \\ \mathrm{N_2} &=& 64.2 - 65 \% \end{array}$$

Wie später gezeigt werden wird, ist das gleichzeitige Erschmelzen von Eisen eine unerläßliche Bedingung für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes eines Schmelzgenerators. Die Menge des je Tonne erschmolzenen Eisens zu vergasenden Kokses wird abhängen von der Höhe des Möllerausbringens und dieses wieder von der geringstmöglichen Schlackenmenge, die eben ausreicht, um den Schmelzbetrieb nicht zu trocken werden zu lassen. Dr.-Ing. Wilhelmi ist es gelungen, bei einem Möllerausbringen von 16 Proz., eine Tonne Roheisen mit 7,6 t Koks, bei einem Möllerausbringen von 27 Proz., 1 t Roheisen mit 6 t Koks zu erschmelzen. In letzterem Falle stellte sich das Gewichtsverhältnis von Eisen zu Schlacke wie 1:2,2, das von Koks zu Schlacke wie 1:0,38.

Es muß im Hinblick auf die schwierige Verschlackbarkeit der Koksasche als zweifelhaft bezeichnet werden, ob es bei Verwendung von kaltem Winde gelingen möchte, hier noch zu günstigeren Verhältnissen zu kommen. Die im heißesten Teile des Schmelzgenerators bei diesen Versuchen gemessene Temperatur betrug 1480°.

Dr.-Ing. Wilhelmi hat ferner bei zwei Versuchen den, bei seinen Generatoren höchstzulässigen, Schlackengehalt des Brennstoffes ermittelt und fand, daß die Temperatur des erschmolzenen Eisens und der Schlacke an der niedrigstzulässigen Grenze lag, wenn die fallende Schlackenmenge dem Gewichte nach 90 bis 95 Proz. des vor den Formen verbrennenden Kohlenstoffs ausmacht. Er berechnet hiernach, daß der Mindestkohlenstoffgehalt eines selbstgehenden Möllers etwa 52 bis 53 Proz. betragen müsse.

Sind in den Brennstoffen noch flüchtige Bestandteile vorhanden, wie beispielsweise in Waschbergen von Kohlenzechen, so werden diese durch die überschüssige Abgaswärme des Generators verflüchtigt, und der Mindestgehalt an nicht flüchtigem Kohlenstoff im Rohbrennstoff stellt sich dann günstiger. Immerhin ist mit diesem Ergebnis nicht in Einklang zu bringen, daß Dr.-Ing. Markgraf in "Stahl und Eisen" 1918, S. 256, berichtet, es sei bei den Versuchen in Gironcourt gelungen, einen Brennstoff mit 45,8 Proz. Asche, 15,8 Proz. Wasser, 19,4 Proz. flüchtigen Bestandteilen und nur 19,8 Proz. festem Kohlenstoff im Schmelzgenerator zu vergasen.

Bei Anwendung erhitzten Windes könnte ein so günstiges Ergebnis vielleicht erreichbar sein. Die Wärme zur Vorwärmung des Gebläsewindes könnte mit Hilfe eines Wärmeaustauschapparates den heißen Gasen des Generators entnommen werden.

Dr.-Ing. Wilhelmi hat unter Zugrundelegung der Preise aus Sommer 1921 vergleichsweise errechnet, wie hoch sich die Kosten für die Erzeugung von

Wassergas. 161

1 000 000 Cal. in kaltem Generatorgas stellen im Vergleich zur Erzeugung der entsprechenden Gasmenge in einem Drehrostgenerator, der mit Kohle beschickt wurde. Er fand:

Im Drehrostgenerator mit Kohle M 75,20,

Im Schmelzgenerator aus reinem Koks ohne Eisengewinnung M 96,95,

Im Schmelzgenerator mit Eisengewinnung M 58-70,

Im Schmelzgenerator mit aufbereiteter Kesselasche, für die nur die Kosten der Aufbereitung in Rechnung gestellt wurden, M 40,32.

Diese Kosten würden sich beim Schmelzgenerator noch sehr wesentlich vermindern lassen, wenn man den Betrieb mit heißem Winde führt und die Basizität der Schlacken so hoch hält, daß sie zur Herstellung von Zement Verwendung finden können.

Aus der Arbeit von Dr.-Ing. Wilhelmi geht ferner hervor, daß die Anlagekosten für eine Schmelzgeneratoranlage infolge ihrer großen Leistungsfähigkeit erheblich geringer sind als diejenigen einer Drehrostgeneratoranlage von gleicher Höhe der Gasproduktion.

Der Schmelzgenerator scheint also nach den bisherigen Ergebnissen empfohlen werden zu können als Ausgleichsapparat für Betriebe mit stark wechselndem Gasverbrauch oder als Vergasungsapparat für minderwertige Brennmaterialien (aufbereitete Kesselasche, aufbereiteten Hausmüll großer Städte mit starkem Zentralheizungsbetriebe).

Die Verwendung des Schmelzgenerators für die Verarbeitung von Waschbergen von Kohlenzechen könnte bei Einführung der Erwärmung des Gebläsewindes und günstiger Verwendungsmöglichkeit der entstehenden Nebenprodukte, Eisen und Schlacke, möglich und lohnend erscheinen.

### Abschnitt 5.

### Wassergas.

Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so wird das Wasser zersetzt, und es bilden sich je nach den Temperaturverhältnissen Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Der Verlauf der Reaktion ist vollständig geklärt worden durch die Arbeiten, die auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Bunte von Harris ausgeführt worden sind. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in der umstehenden Tabelle 31 zusammengefaßt, die einer von Herrn Reg.-Rat Geitel verfaßten Preisarbeit über das Wassergas und seine Verwendung in der Technik, Berlin 1899, entnommen ist.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ein mit Holzkohlestückehen gefülltes Rohr auf die entsprechende Temperatur erhitzt und Wasserdampf über die glühende Kohle geleitet wurde. Die Versuche sind in der Tabelle geordnet nach den Temperaturen, auf welche die Kohle erhitzt worden war. Aus den Angaben der Tabelle ist zu entnehmen, daß das gebildete Wassergas um so reicher an Kohlenoxyd, um so ärmer an Kohlensäure ist, je höher die Zersetzungstemperatur war. Die Zersetzung verläuft etwa bei 700° im wesentlichen nach der Gleichung:  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ , und es

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.		
Temperatur (Mittel)	Zusamme	ensetzung des Wassergases	erzeugten	Wasse	erdampf	Geschwindig keit des		
o C	Wasserstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure	zersetzt	unzersetzt	Gasstroms		
<u> </u>	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	Vol0/0	lit. per 1 Sel		
674	65,2	4,9	29,8	8,8	91,2	0,9		
<b>75</b> 8	65,2	7,8	27,0	25,3	74,7	1,8		
838	62,4	13,1	24,5	34,7	65,3	3,66		
838	61,9	15,1	22,9	41,0	59,0	3,28		
861	59,9	18,1	21,9	48,2	51,8	5,3		
954	53,3	39,3	6,8	70,2	27,2	6,3		
1010	48,8	49,7	1,5	94,0	6,0	6,15		
1060	50,7	48,0	1,3	93,0	7,0	9,8		
1115	50.9	48.5	0.6	99.4	0.6	11 3		

Tabelle 31. Zusammensetzung von Wassergas, welches bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurde.

werden bei dieser Temperatur neben der Kohlensäure etwa 5 bis 10 Proz. Kohlenoxyd gebildet. Je weiter die Temperatur gesteigert wird, um so mehr wächst der Anteil des gebildeten Kohlenoxyds, bis schließlich etwa oberhalb der Temperatur von 1000° der Zersetzungsprozeß fast vollständig nach der Gleichung:  $C + H_2O = CO + H_2$  verläuft. Die Kohlensäurebildung ist in diesen Temperaturen bis auf 1 Proz. herabgedrückt. Der Verlauf des Prozesses wird aber außer den eben erörterten, in den Spalten 1 bis 4 der Tabelle enthaltenen Angaben noch charakterisiert durch die Angaben der Spalten 5 bis 7. aus welchen zu ersehen ist, wie sich der Wasserdampf im Verlaufe der Versuche bei verschiedenen Temperaturen verhalten hat. Es ergibt sich, daß selbst bei der langsamsten Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes (Angabe Spalte 7) in der relativ niedrigen Temperatur von ca. 700° nur etwa 9 Proz. des durch das Rohr hindurchgeströmten Wasserdampfes zerlegt worden sind, während erst oberhalb 1000° die Zersetzung ziemlich vollständig verlaufen ist, selbst bei einer auf mehr als das 6fache gesteigerten Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes.

Hieraus geht hervor, daß die für die Bildung von Wassergas wünschenswerte Zerlegung des Wasserdampfes in Kohlenoxyd und Wasserstoff lediglich dann erreicht wird, wenn die Temperatur der Kohlenschicht mindestens oberhalb 1000° gehalten wird. Gleichzeitig wächst dann die Reaktionsgeschwindigkeit derart, daß selbst beträchtliche Mengen von Wasserdampf, die in der Zeiteinheit den Brennstoff passieren, noch ziemlich vollkommen zersetzt werden.

Die Ergebnisse der Versuche sind theoretisch ohne weiteres verständlich, da die durch die oben angeführten Gleichungen charakterisierten nebeneinander hergehenden beiden Reaktionen stark endothermen Charakter haben, wie bereits in einem früheren Kapitel dieses Buches näher dargelegt worden ist. Die Kohlenoxydbildung erfordert eine erheblich größere Wärmezufuhr als die bei der zweiten Reaktion verlaufende Bildung von Kohlensäure. Daher ist es verständlich, wenn der Kohlenoxydbildungsprozeß quantitativ erst in hohen Temperaturen erfolgt.

Wassergas. 163

Im Großbetriebe wird der Wassergasprozeß nun derart durchgeführt, daß Darstellung Koksmengen, die sich in einem Schachtofen befinden, entzündet und durch kräftiges Hindurchblasen von atmosphärischer Luft auf hohe Temperatur gebracht werden. Ist der Schachtofen genügend erwärmt, so wird die Luftzufuhr abgeschaltet und Wasserdampf durch den Schacht geleitet. Die Zersetzung verläuft unter Kohlenoxyd- und Wasserstoffbildung, solange die Temperatur im Schachtofen sich oberhalb der Grenze von 1000° befindet. Wenn die Abkühlung des Schachtofeninhaltes so weit fortgeschritten ist, muß die Zuführung des Wasserdampfes wieder unterbrochen und der Schachtofen von neuem heißgeblasen werden.

Besitzt der Schachtofen nun eine nennenswerte Höhe, so wird während des Heißblasens naturgemäß Generatorgas erzeugt. Die nutzbringende Verwendung dieser beträchtlichen Mengen von Generatorgas bereitet indessen erhebliche Schwierigkeiten. Diese Notwendigkeit ist einer umfänglichen Einführung des Wassergasprozesses im stärksten Maße hinderlich gewesen. Der Übelstand wurde erst beseitigt, als der Prozeß infolge der Arbeiten der Herren Dellwik-Fleischer derart verändert wurde, daß die Höhe der Koksschicht im Schachtofen relativ niedrig gehalten und die zum Zwecke des Heißblasens erfolgende Windzufuhr energisch gestaltet wurde. Dann ergibt sich nicht eine Bildung von Generatorgas, sondern den Schachtofen verlassen Gase, die im wesentlichen aus Kohlensäure und Stickstoff bestehen.

Da die Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure, wie in früheren Kapiteln dieses Buches dargelegt ist, ca. die 3fache Wärmemenge liefert wie die Verbrennung zu Kohlenoxyd, mußte der Wassergasprozeß nach der Dellwik-Fleischerschen Anordnung wesentlich ökonomischer als früher verlaufen. Die unvermeidlichen Wärmeverluste des Prozesses betragen jetzt noch ca. 28 Proz. Von diesen sind 16 Proz. enthalten in den Abgasen von im Durchschnitt 900° beim Heißgasen des Generators, 8 Proz. Verluste bringt die im Mittel etwa 700 bis 800° betragende Temperatur des aus dem Schachtofen abströmenden Wassergases, 4 Proz. gehen durch Ausstrahlung verloren. Der Prozeß liefert ein Gas, welches im wesentlichen besteht aus:

Kohlensäure						5	VolProz.
Kohlenoxyd						<b>4</b> 0	,,
Wasserstoff						49	,,
Methan .						0,5	,,
Stickstoff .				•		5,5	,,

Durchschnittliche Zusammensetzung von Wassergas.

1 cbm Wassergas liefert beim Verbrennen, wenn das entstehende Wasser in Gasform fortgeleitet wird, ca. 2800 Cal., während 1 cbm Leuchtgas ca. 5100 Cal., 1 cbm Generatorgas ca. 1380 Cal. ergibt. Die Heizfähigkeit des Kubikmeters Wassergas ist also eine beträchtlich höhere als diejenige eines Kubikmeters Generatorgas, was ohne weiteres verständlich ist, da der Stickstoffgehalt der beiden Gase einen so außerordentlich großen Unterschied aufweist.

Trotzdem hat sich die Verwendung von Wassergas für hüttenmännische Heizzwecke, die vielfältig versucht worden ist, im allgemeinen nicht einzubürgern vermocht, da einerseits der Preis naturgemäß ein wesentlich höherer ist als derjenige von Generatorgas und da andererseits, bei der Anwendung von Regenerativfeuerungen die Heizkraft des Generatorgases ohne weiteres ausreicht, um diejenigen Temperaturen zu erzeugen, die mit Rücksicht auf die Feuerbeständigkeit der zur Verfügung stehenden feuerfesten Baustoffe überhaupt angewendet werden können.

Die Anwendung des Wassergases hat sich dagegen für die Ausführung von Schweißarbeiten, insbesondere für die Zwecke der Blechschweißerei, in beträchtlichem Umfange in hüttenmännischen Betrieben Eingang verschafft. In Blechschweißereien läßt sich im allgemeinen mit Rücksicht auf die Durchführbarkeit der Schweißarbeiten nicht mit Anwendung einer Vorwärmung der Verbrennungsluft arbeiten, und deshalb gelingt es nicht, unter Verwendung von Generatorgas, Bleche bis auf Schweißtemperatur zu erwärmen, während die erheblich größere Heizkraft des Wassergases ohne weiteres gestattet, Flammen von derjenigen Temperaturhöhe zu bilden, die für die Ausführung dieser Arbeiten erforderlich ist. Immerhin wird erfahrungsgemäß für die Darstellung von Wassergas ziemlich ausschließlich von der Verwendung von Koks als Brennmaterial ausgegangen, was naturgemäß den Gestehungspreis des Gases gegenüber demjenigen des Generatorgases ungünstig beeinflußt.

### III. Teil.

# Die Erzeugung von Roheisen.

# Kapitel 11.

Die zur Zeit verhüttbaren Eisenerze und Zuschläge.

### Abschnitt 1.

### Allgemeine Begriffserklärungen.

Zur Darstellung von Eisen aus Eisenerzen benutzt man von jeher ausschließlich Eisensauerstoffverbindungen als Ausgangsmaterial. Aber nicht alle in der Natur vorkommenden Ablagerungen von derartigen Verbindungen können als verhüttbare Eisenerze bezeichnet werden. Es ist hierzu erforderlich, daß einerseits der Eisengehalt eine gewisse untere Grenze nicht unterschreitet, und daß andererseits die Art und Menge der neben den Eisenoxyden vorhandenen übrigen Substanzen der nutzbringenden Verhüttung der Erze nicht überwindliche Schwierigkeiten bereitet.

Der Eisengehalt von eisenhaltigen Materialien kann in sehr vielen Fällen, wenn er zu niedrig sein sollte, durch Aufbereitung angereichert werden. Enthalten die natürlichen Ausgangsmaterialien noch besondere, für die nutzbringende Verhüttung schädliche Substanzen, so ist es oft möglich, deren Menge durch Aufbereitung oder durch andere vorbereitende Operationen bis auf einen zulässigen Grad zu vermindern. Wenn mit Rücksicht auf die Natur des vorhandenen Rohmaterials und die durch die Aufbereitung entstehenden Kosten es ökonomisch ausführbar erscheint, eine Anreicherung des Eisengehaltes resp. eine Verminderung der schädlichen Substanzen durchzuführen, so läßt sich a priori eine untere Grenze des Eisengehaltes, bei dessen Vorhandensein die Rohmaterialien noch als Eisenerze anzusehen wären, nicht angeben.

Nach diesen Gesichtspunkten würde nach Ansicht des Verfassers die Frage zu beurteilen sein, ob einem bergmännischen Funde eisenhaltigen Materials das Mutungsrecht auf Grund bergrechtlicher Gesetzgebung zugesprochen werden kann oder nicht.

Wenn von einer Aufbereitung eines eisenhaltigen Rohmateriales abgesehen wird, so ist die untere Grenze seines Eisengehaltes, bei welcher eine Verhüttung des Erzes im Hochofen lohnend erscheinen kann, naturgemäß an allen Punkten der Erde verschieden. Es kommen für eine Entscheidung der Frage in erster Linie in Betracht die Förderkosten des Erzes, die Höhe der Roheisenpreise,

die Kosten des Brennmaterials, die Höhe der Löhne, die an den betreffenden Orten obwaltende Belastung der Industrie durch Abgaben usw.

Für Deutschland kann zur Zeit im allgemeinen ein Rohmaterial mit einem Eisengehalt, der geringer ist als 30 Proz., nicht mehr als ein mit Nutzen verhüttbares Erz angesehen werden. Aber auch mit diesem Gehalt an Eisen ist die Verhüttung nur dann erfolgreich durchzuführen, wenn die übrigen Bestandteile des Erzes, die Gangarten, eine derartige Zusammensetzung haben, daß aus ihnen eine verschmelzbare Schlacke gewonnen werden kann durch Mischung des betreffenden Materials mit anderen Erzen. Kann ein derartiger Ausgleich durch Verwendung verschiedener Erze indessen nicht herbeigeführt werden und muß zwecks Erzielung einer Schlacke geeigneter Zusammensetzung ein eisenfreies Material zugeschlagen werden (Kalkstein bei vorwiegend sauerer Gangart, kieseliges Material bei vorwiegend kalkiger Gangart), so wird durch die Notwendigkeit, derartige Zuschläge mit verhütten zu müssen, der Eisengehalt des betreffenden Fundmaterials leicht so weit herabgedrückt, daß beispielsweise ein Rohmaterial mit 40 Proz. Eisengehalt unter Umständen nicht mehr als ein mit Nutzen direkt verhüttbares Material angesehen werden kann.

Außer den eigentlichen Eisenerzen werden zur Zeit in umfänglichem Maße Abfallprodukte von Prozessen der Eisengewinnung oder von anderen hüttenmännischen oder chemischen Prozessen der Verhüttung im Hochofen zugeführt. Über die wichtigeren dieser Stoffe soll im Anschluß an das Kapitel "Eisenerze" berichtet werden.

Außer eisenhaltigen Materialien finden zurzeit Manganerze sowie Chromerze unter Umständen eine Verarbeitung in Hochöfen.

### Abschnitt 2.

### Die Spateisensteine.

Die Spateisensteine sind durch Auskrystallisieren von Eisenoxydulcarbonat aus kohlensäurehaltigen Wässern entstanden. In reinstem Zustande würde das Eisenoxydulcarbonat der Formel  ${\rm FeCO_3}$  mit 48,2 Proz. Eisen (61,9 Proz. Eisenoxydul) entsprechen.

In der Regel ist jedoch das Erz verunreinigt durch die dem Eisenoxydulcarbonat isomorphen Carbonate des Magnesiums, Calciums oder Mangans. Die Farbe des frischen Erzes ist gelblichweiß. An der Luft aber oxydiert sich das kohlensaure Eisenoxydul allmählich zu Eisenhydroxyd. Das Erz nimmt hierdurch eine dunkle, braune bis schwärzliche Farbe an. An einzelnen Fundstellen hat eine derartige oxydierende Einwirkung der Atmosphäre bis zu ziemlicher Tiefe der betreffenden Ablagerung stattgefunden. Die Spateisensteine werden häufig verunreinigt durch Schwefelkies und Kupferkies, ferner durch Bleiglanz, Zinkspat und Galmei. Dagegen sind sie meist ziemlich frei von Phosphaten.

Die Abwesenheit von Phosphor und der fast stets vorhandene Mangangehalt lassen das Erz besonders geeignet erscheinen zur Erzeugung von Spiegeleisen, Bessemerroheisen oder dergleichen.

Das Erz ist in rohem Zustande weniger leicht reduzierbar als nach Durchführung einer Röstung desselben. Da bei letzterer Operation der Schwefelgehalt aus den das Erz verunreinigenden Kiesen entfernt werden kann und da ferner durch die beim Röten wenigstens größtenteils erfolgende Austreibung der Kohlensäure eine sehr starke Gewichtsverminderung eintritt, die zur Folge hat, daß in vielen Fällen die Unkosten der Röstoperation durch die Ersparnis an Frachtkosten mehr wie ausgeglichen werden, so wird Spateisenstein in stärkerem Maße in geröstetem als in rohem Zustande verhüttet. Gerösteter Spateisenstein zerfällt an der Luft relativ leicht zu recht kleinen Stücken und besonders durch mehrfaches Umladen erreicht der Abrieb einen hohen Prozentsatz. Insoweit das Material indessen stückige Form behalten hat, bildet es eines der allerwichtigsten leicht reduzierbaren Eisen.

Der Eisengehalt des rohen Spateisensteines sinkt gelegentlich bis unter 25 Proz., und das Material ist trotz dieses Umstandes dann noch mit Vorteil verhüttbar, wenn einerseits der Mangangehalt einen gewissen Ausgleich bietet, oder wenn der Kalkgehalt des Minerals bei sonst überwiegend kieseligem Möller einen Ausgleich für den niedrigen Eisengehalt gewährt. Ist die Gangart des Spateisensteines dagegen überwiegend kieseliger oder toniger Natur, so dürfte eine nutzbringende Verhüttung des Materials bei sonst überwiegend kieseligem Möller bei einem unterhalb 30 Proz. liegenden Eisen- und Mangangehalt nicht mehr durchführbar sein.

Infolge des Röstens des Spateisensteines werden durch Austreiben von Kohlensäure und Wasser, die insgesamt gelegentlich bis zu 30 Proz. des Materials ausmachen, die relativen Gehalte der übrigen Substanzen natürlich erhöht.

### Abschnitt 3.

### Tonige Sphärosiderite: Kohleneisenstein (Blackband) u. dgl.

Ist das kohlensaure Eisenoxydul mit mehr oder minder erheblichen Mengen ihm mechanisch beigemischter Körper, beispielsweise tonigen oder organischen Materien, zur Ablagerung gelangt, so hat das ganze Material ein mehr dichtes oder feinkörniges Gefüge erhalten, welches sich deutlich von dem krystallinischen Gefüge der Spateisensteine unterscheidet. Derartiges Material unterliegt natürlich in noch viel stärkerem Maße der Verwitterung als der krystallinische Spateisenstein. Die organischen Materien werden im Laufe der langen Ablagerungszeit und unter dem Druck darüber lagernder Gesteinsschichten sowie durch die Wärme des Erdinnern verkohlt, und auf diese Weise erhält das Material eine dunkle bis schwarze Farbe. Derartige Ablagerungen werden dann Blackband genannt. Ihr Gehalt an kohligen Substanzen pflegt 10 bis 25 Proz. zu betragen. Er erleichtert unter Umständen eine Röstung des Materials. Die Zusammensetzung ist durchaus ähnlich derjenigen der Spateisensteine, nur tritt in stärkerem Maße ein Gehalt an Tonerde und Kieselsäure in Erscheiunng. Die Erze gehören fast durchweg zu denjenigen mit überwiegend kieseliger Gangart. Sie enthalten die gleichen Verunreinigungen wie die Spateisensteine, außerdem aber meist ansehnliche Mengen von

Phosphor. Sie eignen sich deshalb besonders zur Darstellung gewöhnlichen weißen oder grauen Roheisens. Man pflegt sie sowohl geröstet wie ungeröstet zu verhütten.

### Abschnitt 4.

### Die Brauneisenerze.

Man nennt Brauneisenerze eisenhaltige Materialien, die überwiegend aus Eisenhydroxyd bestehen, welches in reinster Form etwa 60 Proz. Eisen und 14,5 Proz. Wasser, als gebundenes Wasser, enthalten würde. Sie besitzen eine braune bis schwarze Farbe und geben durch Reibung an härteren, rauhen Gegenständen einen braunen Strich. Sie sind vielleicht die am weitesten verbreiteten Eisenerze und treten in dichter, derber, erdiger Formation oder in rundlichen Knollen mit schalenartiger Übereinanderlagerung der einzelnen Schichten oder auch als ein feinpulveriges, mulmiges Material auf. Deutschlands bedeutendstes Eisenerzvorkommen, die Minette des luxemburgischlothringischen sowie des angrenzenden französischen Erzreviers, gehört zu den Brauneisenerzen. In ihr finden sich rundliche Knollen aus Eisenhydroxyd, in fast mikroskopischer Kleinheit eingelagert in eine zusammenhängende, überwiegend kalkige oder kieselige Masse der Gangart.

Auch diejenigen Ablagerungen von Eisenhydroxyd, welche noch in der Gegenwart aus kohlensäurehaltigen Quellwässern gebildet werden, und die nach ihren Fundstellen, ausgedehnten Lagerungen von geringer Mächtigkeit unter Wiesenflächen, Rasenerze genannt werden, gehören zu den Brauneisenerzen.

Die Brauneisenerze sind im allgemeinen durch ähnliche Vorgänge entstanden wie die Spateisensteine, aber die Oxydation des kohlensauren Eisenoxyduls hat überwiegend schon während der Ablagerung des Materials stattgefunden. Deshalb enthalten die Brauneisenerze wiederum im allgemeinen dieselben Nebenbestandteile wie die Spateisensteine. Es pflegt nur bei ihnen ein größerer Gehalt an Phosphaten vorhanden zu sein. Der letztere Umstand läßt die Erze ganz besonders geeignet erscheinen für die Erzeugung von Thomasroheisen. Innerhalb einzelner Ablagerungen von Brauneisenerzen finden sich Phosphoritknollen mit einem Phosphorgehalt von 10 bis 12 Proz., die natürlich zur Anreicherung des Phosphorgehaltes beitragen.

Entsprechend ihrer Entstehung findet man nun Brauneisenerze mit kalkiger, solche mit kieseliger, sowie auch Erze mit sog. selbstgehender Gangart, d. h. solche, bei denen die kalkigen und die kieseligen Bestandteile in einer derartigen Mischung vorhanden sind, daß beim Verschmelzen dieser Erze sich ohne weitere Zuschläge eine geeignete Schlackenzusammensetzung ergibt.

Bei der Verarbeitung der Minetten findet man am meisten hervortretend zwei Varietäten: eine rote Minette mit überwiegend kieseliger Gangart und eine graue Minette mit kalkiger Gangart. Durch angemessene Vereinigung dieser verschiedenen Minetten im Möller lassen sich leicht selbstgehende Beschickungen zusammenstellen.

Die Brauneisenerze sind diejenigen von allen verhüttbaren Eisenerzen, die am häufigsten in mulmiger Form gefördert werden und daher der Verarbeitung im Hochofen gewisse Schwierigkeiten bereiten, während stückige Brauneisenerze zu den am leichtesten verhüttbaren Eisenerzen gehören.

### Abschnitt 5.

### Roteisenerze.

Roteisenerze treten hinsichtlich ihrer äußeren Erscheinung fast in denselben Formen auf wie die Brauneisenerze, unterscheiden sich aber dadurch von diesen, daß sie das Eisen nicht in der Form von Eisenhydroxyd, sondern in der Form von Eisenoxyd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enthalten. Sie geben deshalb, an härteren rauhen Gegenständen gerieben, einen roten Strich.

Der Eisengehalt der Roteisenerze kann, da hier das chemisch gebundene Wasser fehlt, ein höherer sein als derjenige der Brauneisenerze.

Deutschland ist nicht sehr reich an Roteisensteinen, dagegen bestehen einige der bedeutendsten Ablagerungen von Eisenerzen des Auslandes aus diesem Material, z. B. diejenigen der Insel Elba, ferner die Eisenerzablagerungen in der Nähe von Krivoi-Rog in Südrußland und die großartigen Ablagerungen am Oberen See in den Staaten Michigan, Minnesota und Wisconsin Nordamerikas, die als Haupteisenerzquellen der nordamerikanischen Industrie in Betracht kommen.

Roteisensteine zeichnen sich im allgemeinen durch einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Phosphor aus. In einigen Ablagerungen findet man hingegen Phosphor als Apatit (Calciumphosphat). Sie enthalten ziemlich häufig Schwefelkies, aber selten Mangan.

Auch bei ihnen finden wir wechselnde kalkige bis kieselige Gangart. Einzelne Roteisenerze führen etwas Titansäure.

Die Roteisenerze sind als im Hochofen leicht reduzierbare Eisenerze anzusprechen, wenngleich sie in dieser Beziehung wohl etwas den Brauneisenerzen nachstehen.

#### Abschnitt 6.

### Magneteisenerze.

Die Magneteisenerze bestehen aus Eisenoxyduloxyd in wechselnden Verhältnissen bezüglich des Oxydul- oder Oxydgehaltes. Die Zusammensetzung des eisenhaltigen Bestandteiles des Erzes entspricht deshalb nur im großen Durchschnitte der Formel  ${\rm Fe_3O_4}$ . Sie besitzen schwarze bis grünlichschwarze Farbe und schwarzen Strich. Sie verdanken ihre Bezeichnung dem eigentümlichen Umstande, daß die eisenhaltigen Anteile der Erze ferromagnetische Eigenschaften zeigen. Man kennt allerdings auch viele Ablagerungen von Magneteisenstein, die mit erheblichen Prozentsätzen von unmagnetischen reinen Eisenoxyden durchsetzt sind.

Der Magneteisenstein kommt fast ausschließlich in krystallisierten oder krystallinischen Massen vor. Auch Magneteisensande, die gelegentlich an Meeresküsten in größeren Ablagerungen gefunden werden, bestehen aus Anhäufungen einzelner Krystalle.

Seiner chemischen Zusammensetzung entsprechend besitzt das reine Magneteisenerz unter allen Eisenerzen den höchsten Eisengehalt. Reinste Magneteisensteinaufbereitungsschliche schwedisch-norwegischer Herkunft enthalten wohl gelegentlich bis zu 72 Proz. Eisen. Infolge ihres durchweg krystallinischen Zustandes sind sie aber bei ihrer Verarbeitung im Hochofen wesentlich widerstandsfähiger gegen die reduzierende Einwirkung der Hochofengase. Wenn sie in einigermaßen größeren Stücken dem Hochofen zugeführt werden, so gelangt bei normaler Durchsatzzeit die überwiegende Menge des Erzes, ohne daß dasselbe reduziert worden ist, bis in das Gestell des Hochofens.

Die Erze sind deshalb nur mit einem höheren Koksaufwand zu verarbeiten als die vorgenannten Erze, und insbesondere ungünstig ist ihr Verhalten in dieser Beziehung im Holzkohlenhochofen.

Als Verunreinigungen pflegen sie Schwefel- und Kupferkies, gelegentlich auch Arsenkies, Zinkblende und Bleiglanz zu enthalten. Eigentümlich ist vielen Vorkommen ein Gehalt an Titansäure, der wohl bis zu 10 Proz. steigt, dagegen enthalten sie Phosphor entweder in ganz geringer Menge oder in der Form des Apatits eingesprengt, so daß es bei sorgläftiger Aufbereitung gelingt, insbesondere bei der Anwendung der elektromagnetischen Scheidung, aus phosphorhaltigen Magneteisenerzen phosphorfreie Aufbereitungsprodukte zu gewinnen.

Magneteisensteinaufbereitungsschliche sind als solche im Hochofen fast unverhüttbar, da sie infolge ihres hohen spez. Gewichtes und infolge ihrer Feinkörnigkeit außerordentlich rasch durch die Beschickung hindurch von der Gicht bis in das Gestell hinunterrieseln und dort also unreduziert anlangen. Ist das Material hingegen auf dem Wege der Anwendung irgendeines Brikettierungsverfahrens derart in Stückform umgewandelt worden, daß die einzelnen Teilchen, die bei der Aufbereitung durch Zertrümmerung der Krystalle entstanden sind, als solche erhalten geblieben und daher der Einwirkung von Hochofengas ausgesetzt werden können, so sind sie sehr wohl im Hochofen durch Gase reduzierbar.

Magneteisensteinstückerz wird dort, wo das Material im Holzkohlenofen verhüttet werden soll, meistens vorher geröstet, um dasselbe von seinem Schwefelgehalt zu befreien und um eine Auflockerung herbeizuführen, sowie um vielleicht eine partielle Umwandlung des Eisenoxyduloxydes in Eisenoxyd und dadurch eine Zerstörung der Krystalle zu bewirken.

### Abschnitt 7.

# Nebenerzeugnisse aus anderen Verfahren, die als Eisenerze verwendet werden.

Hier sind in erster Linie Schlacken von der Ausführung von Schweißarbeiten aus Wärmöfen, Rollöfen oder aus dem Puddelbetriebe zu erwähnen. Diese sämtlichen Schlacken besitzen einen Eisengehalt von ca. 50 Proz. Die erst-

genannten sind fast phosphorfrei, die Puddelschlacken enthalten einen Phosphorgehalt von 2 bis 7 Proz.

Schlacken sind im allgemeinen schwieriger zu verhütten als Eisenerze, da sie meistens aus Eisenoxydulsilicaten mit einem mehr oder minder großen Gehalte an Eisenoxyd bestehen. Derartige Eisenoxydulsilicate sind erfahrungsgemäß im Hochofen durch Gase nicht reduzierbar, und die in dem Material enthaltenen Eisenoxydmengen sind dies nur insoweit, als sie eben den Gasen zugänglich, d.h. also nicht von Silicaten umschlossen sind. Die Schlacken gelangen deshalb in ihrer ganz überwiegenden Menge unreduziert in das Gestell des Hochofens. Ein mäßiger Prozentsatz an Schlacken, etwa 10 Proz. der Beschickung, beschleunigt indessen erfahrungsgemäß in günstigem Sinne den Schmelzgang im Hochofen. Sie wirken jedenfalls im Gestell des Hochofens als Lösungsmittel für die übrigen dort hineingelangenden noch festen Substanzen.

In neuerer Zeit hat nun eine größere Bedeutung für den Hochofenbetrieb die Martinofenschlacke gewonnen, deren Eisengehalt und sonstige Beschaffenheit etwa den vorgenannten Puddelschlacken zu entsprechen pflegt, von denen sie sich aber, sofern sie aus einem basischen Martinofenbetriebe stammt, durch einen größeren Kalkgehalt unterscheidet. In größerer Menge fallen noch Schlacken bei der Ausführung des Roheisenerzprozesses im Martinofen. Selbst wenn dann der Kalkgehalt sehr hoch und der Eisengehalt verhältnismäßig sehr niedrig ist, können sie meist doch noch mit Vorteil als eisenhaltige Kalkzuschläge Verwendung finden.

Eine erhebliche Bedeutung haben für den Eisenhüttenbetrieb in neuerer Zeit die Kiesabbrände als Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation ge-Kiesabbrände. wonnen. Sie verbleiben als Rückstände vom Rösten des Schwefelkieses und enthalten demgemäß als Verunreinigungen alle diejenigen Substanzen, die außer Eisen und Schwefel im Schwefelkies vorhanden waren und nicht verflüchtigt worden sind.

Ist der Kupfergehalt dieser Abbrände hoch genug, um eine Verarbeitung auf Kupfer lohnend erscheinen zu lassen, so werden die Kiesabbrände einer chlorierenden Röstung, einem Vermahlen und Auslaugen der Kupferverbindungen unterzogen. Durch diese Operation wird auch der Schwefelgehalt der Kiesabbrände noch erheblich vermindert, so daß das Material als Eisenerz bedeutend an Wert gewinnt. Bei den rohen Kiesabbränden pflegt der Gehalt an Schwefel je nach der Qualität der Röstung ein beträchtlicher, gelegentlich bis zu 6 Proz., zu sein. Das Material ist deshalb im Hochofen nur mit einer gewissen Vorsicht zu benutzen. Andererseits bereitet die überwiegend pulverige Beschaffenheit desselben der Verarbeitung im Hochofen Schwierigkeiten, die nur durch eine Stückbarmachung überwunden werden können.

Gute Kiesabbrände oder aus der Kupferextraktion stammende Aufbereitungsprodukte, die man dann Purpurerze (purple ores) zu nennen pflegt, haben einen Eisengehalt von 60 bis 65 Proz. und meist einen Phosphorgehalt von nicht über 0,01 Proz., so daß sie als wertvolle Verhüttungsmaterialien bezeichnet werden müssen.

### Abschnitt 8.

### Manganerz.

Mangan findet sich in der Natur in den Braunsteinen, die in reinem Zustande aus Mangansuperoxyd bestehen ( $\mathrm{MnO_2}$ ). Die Oxydationsstufe des Mangans entspricht aber auch in vielen Fällen nur der Formel  $\mathrm{Mn_3O_4}$ . Sie dienen als Zuschläge zu manganarmen Möllern oder als Material für die Herstellung von Ferrromangan. Für letzteren Zweck sind sie besonders dann geeignet, wenn ihr Kieselsäuregehalt und ganz besonders ihr Phosphorsäuregehalt ein entsprechend niedriger ist. Bei nennenswerter Höhe des Eisengehaltes ist es natürlich nicht möglich, hochaltige Ferromangane aus ihnen zu erzeugen.

### Abschnitt 9.

### Zuschläge.

Falls die Gangarten der Eisenerze nicht selbstgehend sind (welche Bezeichnung vorher erläutert wurde), oder falls es nicht möglich ist, aus verschiedenen Erzen einen selbstgehenden Möller zusammenzustellen, ist es erforderlich, durch die Hinzufügung von Zuschlägen zum Möller das Mengenverhältnis der Nichteisensubstanzen in demselben derart zu gestalten, daß im Hochofen eine Schlacke der erwünschten Zusammensetzung fällt. Diese Zuschläge können ihrer Natur nach basischen oder sauren Charakter haben. Sie sind für ihren Zweck um so geeigneter, in je schärferem Maße ausgeprägt sie der einen oder der anderen Klasse von Körpern angehören, da beispielsweise in einem basischen Zuschlagsmaterial jeder Anteil Säure an und für sich schon eine entsprechende Quantität des basischen Materials neutralisiert und somit lediglich schlackenvermehrend wirkt, ohne die Basizitätsstufe des Möllers zu verändern.

In den weitaus meisten Fällen sind die für die Verhüttung im Hochofen bestimmten Erze reicher an Kieselsäure und Tonerde als im Hinblick auf die erstrebte Schlackenzusammensetzung zulässig ist. Es ist deshalb erforderlich, dem Möller basische Zuschläge zu geben. Als solche verwendet man Kalkstein oder Dolomit. Das letztere Material wird als Zuschlag im allgemeinen nur verwendet, wenn Kalkstein von genügender Reinheit in bezug auf seinen Gehalt an Kieselsäure und Tonerde nicht zur Verfügung steht. Ein geringer Gehalt an Magnesia erniedrigt zwar die Schmelztemperatur reiner Kalksilicate, beim Steigen des Magnesiagehaltes tritt aber sehr bald auch Steigerung der Schmelztemperatur ein, und eine Schlacke mit hohem Magnesiagehalt besitzt nicht die Fähigkeit, Schwefel in dem hohen Maße zu binden wie eine Schlacke, die überwiegend kalkbasischer Natur ist.

Der Kalkstein (Calciumcarbonat CaCO<sub>3</sub>) besteht in reinster Form aus 56 Proz. Calciumoxyd und 44 Proz. Kohlensäure. Bei einigermaßen beträchtlichen Frachtkosten würden daher leicht die Unkosten eines etwaigen Kalkbrennens durch Frachtersparnis ausgeglichen werden können. Obgleich, wie später gezeigt werden wird, der Kohlensäuregehalt des Kalksteins, abgesehen von dem Wärmebedarf zur Austreibung der Kohlensäure, einen beachtens-

Zuschläge. 173

werten Mehrverbrauch an Koks im Hochofen zur Folge hat, wird heute ausschließlich ungebrannter Kalk verhüttet. Abgesehen von den unangenehmen Eigenschaften gebrannten Kalkes hinsichtlich seiner Lagerungsfähigkeit und seines Einflusses auf den menschlichen Körper ist bei der heutigen niedrigen Temperatur, welche die Gichtgaes in vielen Betrieben haben, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß die Einführung gebrannten Kalkes in den Hochofen ein teilweises Ablöschen desselben und dann das Eintreten mannigfacher Betriebsschwierigkeiten zur Folge haben würde.

Kalksteine enthalten als Verunreinigungen neben Kieselsäure und Tonerde gelegentlich in größeren Mengen Phosphorsäure. Auf einen solchen Gehalt ist insbesondere Rücksicht zu nehmen, wenn die Erzeugung phosphorfreier Eisensorten beabsichtigt wird. Andererseits dient hochphosphorhaltiger Kalk (z. B. belgische Phosphatkreide) in vielen Fällen als willkommenes Mittel zur Anreicherung des Phosphorgehaltes bei einem Möller für Thomasroheisen.

Viele Kalksteine enthalten Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Galmei usw. Auf derartige Verunreinigungen ist natürlich zu achten. Nicht eigentlich zu basischen Zuschlägen kann das Material "Flußspat" (Fluorcalcium) gerechnet werden. Eine die Basizität einer Schlacke erhöhende Wirkung dieses Zuschlagsmittels kann nur dann eintreten, wenn die Schlacke einen so hohen Gehalt an Kieselsäure besitzt, daß in der Schmelztemperatur eine Zerlegung des Flußspates unter Verflüchtigung des Fluorgehaltes eintreten würde. In diesem Falle würde aber die Wirkung des Flußspates nicht eine andere sein als die einer äquivalenten Menge von Kalk. Flußspat besitzt indessen anerkanntermaßen eine kräftig hervortretende, schmelzpunkterniedrigende und den Flüssigkeitsgrad von Schlacken erhöhende Wirkung auf Silicate und Aluminate. Sie ist lediglich basiert auf die durch Hinzufügung von Flußspat eintretende Erhöhung der Zahl der vorhandenen Mischungsbestandteile. Sie ist auch nicht so stark hervortretend, daß beim Hochofenprozeß ein Zuschlag von Flußspat sich bezahlt machen würde. Dagegen kann sehr wohl die von einigen Erzen, gewissen Spateisensteinen und einigen bekannten Vorkommen von Roteisensteinen nachgewiesene, den Hochofenschmelzgang verhältnismäßig kräftig beschleunigende, Einwirkung auf einen mäßigen Gehalt dieser Materialien an Flußspat zurückgeführt werden.

Zuschläge mit überwiegend kieseliger Natur müssen naturgemäß dann gegeben werden, wenn die Basen im Möller das Übergewicht besitzen, und es gilt hier in bezug auf die Reinheit der Substanzen naturgemäß dasselbe, was in vorstehendem bezüglich der basischen Zuschläge ausgeführt wurde. Es werden also diejenigen Substanzen, die aus Kieselsäure oder aus Kieselsäure und Tonerde bestehen, in erster Linie als die geeignetsten anzusehen sein. Man macht in diesem Sinne Gebrauch von gutem, klarem Quarzsande oder von reinem Ton und Lehm. Letztere finden insbesondere dann Verwendung, wenn, wie beispielsweise bei der Führung eines Schmelzganges zur Erzeugung von Ferrosilicium, es erwünscht erscheint, den Tonerdegehalt der Schlacke zu erhöhen. Es muß als eine unrichtige, lediglich die Schlackenmenge vermehrende Maßnahme bezeichnet werden, wenn als kieselige Zuschläge Mineralien

Verwendung finden, die beträchtliche Mengen von Kalk oder Magnesia enthalten. Ganz besonders ungünstig müssen sich überdies aber Mineralien verhalten, welche einen nennenswerten Gehalt an Alkalien besitzen, da diese in den hohen Temperaturen des Hochofengestelles und unter der Wirkung der in diesem Falle ja naturgemäß ziemlich hoch kalkhaltigen Schlacken im allgemeinen nicht als Verbindungsbestandteile in die Schlacken übergehen, sondern durch Sublimation aus der Schmelzzone abdestilliert werden. Sie geben dann Veranlassung zur Bildung von Cyankalium oder ähnlichen abdestillierbaren Verbindungen, die zum Teil in Staubform in die Gichtgase übergehen, zum Teil aber auch als ständige im Hochofen fluktuierende Ansätze in höchst ungünstiger Weise den Schmelzgang beeinflussen.

### Kapitel 12.

# Die Vorbereitungsarbeiten für die Verhüttung.

### Abschnitt 1.

# Anreicherung der geförderten Eisenerze durch Aufbereitung.

Zur Zeit werden besondere Vorbereitungsarbeiten für die Verhüttung von Eisenerzen fast nur dort in Anwendung gebracht, wo entweder sehr kleine Öfen in Gebrauch stehen (meist Holzkohlenhochofenbetrieb) oder wo durch Aufbereitungsoperationen eine Anreicherung der geförderten Erze bezweckt wird.

Es steht indessen zu erwarten, daß in der kommenden Zeit mehr und mehr auch für den normalen Kokshochofenbetrieb die Vorbereitung der anzuliefernden Eisenerze für die Verhüttung als allgemeine Notwendigkeit angesehen werden wird, entweder durch Zerkleinerung allzu großer Stücke bis auf etwa Faustgröße oder insbesondere in dem Sinne, daß aus der Hochofenmöllerung möglichst sämtliches mulmige Material abzuscheiden und einer Stückbarmachung durch Brikettierung oder Agglomerieren zuzuführen ist, da zweifelsfrei bereits in einer Reihe von Fällen der Nachweis sich hat erbringen lassen, daß hierdurch eine so wesentliche Ersparnis an Koks, allgemeine Erleichterung sowie viel größere Regelmäßigkeit des Hochofenganges und sehr beträchtliche Erhöhung der Produktion erreicht wird, daß die Unkosten derartiger Vorbereitung der Eisenerze durch alle diese Vorteile mehr als reichlich aufgewogen werden und überdies ein sehr beträchtlicher Gewinn verbleibt. Die Ausführung derartiger Vorbereitungsarbeiten ist untrennbar verknüpft mit einer schließlichen Stückbarmachung der Materialien. Da diese indessen ebenfalls das Schlußglied der Vorbereitungsoperationen bildet, wenn nicht nur eine Stückbarmachung, sondern auch eine Anreicherung der Erze durchgeführt worden ist, so soll zunächst hier die Frage der Anreicherung und nach dieser erst die Frage der Stückbarmachung erörtert werden.

Die wenigen Fälle, in denen eine Anreicherung der Erze lediglich durch Waschen derselben und dadurch bedingtes Fortspülen von tonigen Anteilen

bewirkt werden kann, verdienen bei dem in der Einleitung des Werkes gekennzeichneten Zwecke der Darstellung hier nur insoweit Erörterung, als darauf hinzuweisen ist, daß gleichzeitig mit den tonigen Substanzen in der Wäsche unvermeidlich alle mulmigen und grießigen Bestandteile des Erzes hinweggespült werden, die regelmäßig einen sehr beträchtlichen Eisengehalt mit fortführen und in den Abwässern in Verlust gehen lassen. Die Anwendung einer derartigen Vorbereitung der Erze ist also nur dann möglich, wenn die Gestehungskosten des Roherzes außerordentlich niedrig sind, so daß dieser Verlust nicht in die Wagschale fällt und ferner, wenn die Ableitung der trüben Abwässer möglich ist, ohne daß durch sie wieder besondere Unkosten hervorgerufen werden. Eine Klärung derartiger Wässer etwa durch Beigabe irgendwelcher Fällungsmittel hat sich im allgemeinen als undurchführbar erwiesen.

Es ist ferner zu bedenken, daß einem Waschen der Erze in sehr vielen Fällen auch ein Trocknen derselben angeschlossen werden muß, wenn man den Hochofenbetrieb nicht mit allzuviel Wasser belasten will. Jede künstliche Trocknung erfordert den Aufwand beträchtlicher Brennmaterialmengen.

Insbesondere haben sich Naßaufbereitungsanlagen für Eisenerze etwa innerhalb der letzten 10 bis 15 Jahre in Schweden und Norwegen eingeführt, und die hier erzielten Fortschritte sind großenteils der Tätigkeit des schwedischen Ingenieurs Gröndal zu verdanken.

Die schwedisch-norwegischen Eisenerzlagerstätten enthalten entweder reichhaltige Stückerze, wie die Gruben von Gellivara, Kirunavara usw., bei deren Förderung lediglich eine Handscheidung durchgeführt wird, oder es befinden sich Ablagerungen im Abbau, bei denen die Eisenerzkrystalle in äußerst feiner Verteilung in die ganzen Massen des Bergmittels eingesprengt sind. Derartige Vorkommen werden mit Nutzen in einer erheblichen Zahl von Aufbereitungsanlagen verarbeitet, bei denen die besten Erfolge dadurch erzielt worden sind, daß man eine weitgehende Naßzerkleinerung kombiniert hat mit einer elektromagnetischen Aufbereitung. Es können durch ein derartiges Aufbereitungsverfahren naturgemäß nur diejenigen Eisenmengen aus dem Roherz ausgezogen werden, die die stark magnetischen Eigenschaften des Magneteisensteines besitzen, während Eisenerz in der Form des Roteisensteines auf diesem Wege nicht aufbereitet werden kann. Enthalten die Erze durcheinandergewachsen Magneteisenstein und Roteisenstein, so geht naturgemäß der Roteisenstein bei der elektromagnetischen Aufbereitung verloren. Versuche, auch diese Anteile des Erzes durch eine vorhergehende reduzierende Röstung zu magnetisieren, befinden sich im Gange, haben bisher aber noch nicht zu einem befriedigenden Resultate geführt.

Bei den Aufbereitungsanlagen nach Gröndal wird im allgemeinen nach fol- Gröndals genden Gesichtspunkten verfahren: Die Erze werden, wenn erforderlich, Aufbereitungsdurch Steinbrecher und Walzwerke zerkleinert und dann in Kugelmühlen bereits unter Zuführung beträchtlicher Wassermengen vermahlen. Das strömende Wasser führt die leichteren Gesteinsanteile schon bei einer erheblich bedeutenderen Korngröße aus den Mühlen heraus als die spezifisch schwereren

Erzteilchen. Die Verwendung des strömenden Wassers gewährt also eine große Ersparnis an Mahlarbeit.

Das feine Zermahlen der Erzteilchen erfolgt dann in Rohrmühlen, die mit Flintsteinen gefüttert und gefüllt sind, ebenfalls unter kräftiger Wasserzufuhr. Zwischen der Kugel- und der Rohrmühle findet eine erste gröbere elektromagnetische Scheidung statt, bei welcher durch kräftige Trommelmagnete die magnetischen Erzteilchen aus der fließenden Trübe herausgehoben werden.

Durch Spritzwasser werden sie an einer Stelle des Trommelumfanges, an der die Wirkung der Magnete ausgeschaltet ist, von der Trommel abgespült und nun den Rohrmühlen zugeleitet. Durch die Größe der durch letztere hindurchströmenden Wassermenge wird die Feinheit der Mahlung reguliert. Sie ist um so höher zu treiben, je inniger das Erz mit den Gangarten verwachsen ist und je mehr evtl. das Bedürfnis besteht, den Phosphorsäuregehalt der Erze durch Trennung des Magneteisensteins von angelagertem Apatit zu verringern. Es gelingt tatsächlich, aus derartigen stark phosphorhaltigen Erzen fast vollkommen phosphorfreie Aufbereitungsschliche herzustellen. Die aus den Rohrmühlen austretende Trübe wird über magnetische Rundherde geleitet, an deren magnetischer Oberfläche die Erzteilchen hängenbleiben, während das Unmagnetische in der Trübe verbleibt. Das haltige Material wird nach Ausschalten der magnetischen Wirkung wieder vom Tisch abgespült und nun mit Hilfe von Spitzkästen und Stauchtischen möglichst von Wasser befreit. Es gelingt hierdurch eine Verminderung des Wassergehaltes bis auf etwa 15 Proz. Dieser Rest des Wassers muß bis auf etwa 5 Proz. durch die Wirkung von Trockentrommeln verdampft werden, ehe der nun gewonnene, höchst feine Erzschlich zur Brikettierung gebracht werden kann.

Es werden auf diese Weise Erzschliche mit einem Eisengehalte von 70 oder mehr Prozent erhalten, die aus fast vollkommen reinem Eisenoxyduloxyd bestehen.

### Abschnitt 2.

### Die Stückbarmachung von Gichtstaub und mulmigen Eisenerzen.

Man hat zwei Arten der Stückbarmachung zu unterscheiden, die in der Praxis mit den Unterbezeichnungen: Brikettieren und Agglomerieren kenntlich gemacht werden. Man versteht unter Brikettieren ein Stückbarmachen unter Anwendung einer größeren oder geringeren mechanischen Pressung des Materials und bei in den meisten Fällen gleichzeitig ausgeübter Hinzufügung irgendeines Bindemittels, während man unter Agglomerieren eine Stückbarmachung versteht, die auf dem Wege vollständiger oder teilweiser Sinterung der zu verarbeitenden Materialien bewirkt wird.

Die Entwicklung der hier in Anwendung befindlichen Verfahren ging aus vom Brikettieren des Gichtstaubes.

Unter Gichtstaub versteht man ein Gemisch aller derjenigen feinkörnigen bis staubförmigen Materialien, die infolge der hohen Geschwindigkeit, mit welcher die Gichtgase an der Gicht des Ofens aus der Beschickung austreten, von diesen mit fortgeführt werden. Wie eingehende Untersuchungen der verschiedensten Gichtstaube gelehrt haben, besteht dieses Material indessen nicht nur aus Anteilen desjenigen feinen Materials, welches bereits in diesem Zustande in den Ofen gestürzt wurde, sondern es finden sich in ihm auch Gemengteile wieder, die aus relativ tiefen Schichten des Ofens stammen, beispielsweise Anteile von Schlacken, Stückchen von gebranntem Kalk und, falls im Ofen Erze verhüttet werden, die die Eigentümlichkeit haben, beim Erwärmen zu decrepitieren, wie z. B. gewisse Minetten, sehr viele und beachtenswerterweise besonders eisenreiche Anteile dieser Erze. Es ist deshalb naturgemäß, daß der Gichtstaub meistens einen recht beträchtlichen Eisengehalt besitzt, ja zum Teil, und insbesondere beim Minettenbetrieb, pflegt der Eisengehalt des Gichtstaubes größer zu sein als derjenige des verhütteten Erzes. (Bei Minetten von ca. 30 Proz. Eisengehalt wird im Gichtstaub ein Eisengehalt von ca. 43 Proz. gelegentlich beobachtet.)

Gichtstaub kann als solcher nicht wieder in ökonomischer Weise verhüttet werden. Er wird größtenteils wieder aus dem Ofen herausgeblasen oder bildet in ihm Versetzungen und wird, wie alles mulmige Material, im Ofen von Gasen nur ungenügend durchdrungen und reduziert. Es bilden sich erfahrungsgemäß in derartigem Material besondere Gaswege aus, in denen die Gase in geschlossenem Strome aufsteigen, während die nebenanliegenden Mulmteile von ihnen nicht durchdrungen werden.

Die Mengen an Gichtstaub, welche täglich pro Ofen fallen, sind durchaus verschieden, je nach der Intensität des Betriebes und der Art der verhütteten Erze. Es gibt Öfen, die täglich bis 30 t Gichtstaub und mehr liefern. Der Gichtstaub repräsentiert deshalb beträchtliche Werte, die verlorengehen, wenn das Material nicht wieder verhüttbar gemacht wird, und die andererseits mit ihrem vollen Wertbetrage als Gewinn in Erscheinung treten, wenn das Material stückbar gemacht würde. Die Brikettierung oder Agglomerierung von Gichtstaub darf deshalb relativ sehr teuer werden, und es bleibt trotzdessen immer noch ein direkt kalkulatorisch nachweisbarer erheblicher Gewinn für das betreffende Werk übrig, im Vergleich zu dem vor der Einführung einer Brikettierung herrschenden Zustande.

Anders liegen indessen die Verhältnisse beim Brikettieren mulmiger Erze. Die Stückbarmachung derselben darf nicht teurer zu stehen kommen, als etwa der Preisunterschied zwischen mulmigen und stückigen Erzen beträgt. Man kann als Grenze für diese Wertdifferenz im großen Durchschnitt wohl etwa den Betrag von 2 bis 3 Mark pro Tonne annehmen, vorausgesetzt, daß die Briketts selbst den an sie zu stellenden Anforderungen entsprechen.

Derartige Anforderungen sind zunächst hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Briketts dahin zu erheben, daß dieselben

- 1. genügende Wetterfestigkeit haben müssen, um beim Lagern auf freien Plätzen, auch wenn sie Regen und Frost ausgesetzt sind, ihre Festigkeit nicht einzubüßen;
- 2. genügend fest sind, um den Ansprüchen des Betriebes widerstehen zu können, d. h. sie müssen wiederholtes Stürzen vertragen können, ohne allzu

stark zerkleinert zu werden, und wenn durch harten Sturz ein Brikett auch zerbricht, so darf es nicht in ein Häufchen Staub verwandelt werden. Sie müssen auch einen derart festen Zusammenhalt der einzelnen Teile besitzen, daß sie in genügendem Maße widerstandsfähig sind gegen die abreibende Wirkung rauher Flächen, an denen sie eventuell unter Druck vorbeigleiten;

3. nicht im Ofen zerfallen, und zwar ebensowenig, wenn bei kalter und nasser Gicht in den oberen Teilen des Ofens vielleicht Wasserdampf und Kondenswasser auf sie einwirken, oder wenn in tieferen Regionen die Temperatur bis zur Sinterungsgrenze allmählich erhöht wird. Unter einem solchen Zerfall leiden insbesondere alle diejenigen Briketts, deren Festigkeit auf der Bildung von Carbonaten oder Hydrosilicaten beruht, wenn nicht innerhalb der Briketts eine Sinterbindung so frühzeitig einsetzt, daß sie direkt an Stelle der durch Temperaturerhöhung zerstörten Bindung treten kann.

Die Briketts müssen aber auch eine Reihe chemisch-physikalischer Eigenschaften besitzen, resp. von gewissen chemischen Substanzen frei sein, um ihre nutzbringende Verhüttung im Hochofen zu ermöglichen. Hierhin gehören als hauptsächlichste Bedingungen diejenigen, daß

- 4. in den Briketts Eisenoxyd in einer Form enthalten sein muß, die dasselbe für die reduzierende Einwirkung der Hochofengase zugänglich macht. Hierüber wird am Schlusse dieses Kapitels eingehender zu sprechen sein.
- 5. Die Sinterungstemperatur darf nicht unterhalb der Grenze von 900° liegen. Anderenfalls wird beim Herniedersinken des Briketts im Hochofen nur in einer äußersten Schicht das Eisen reduziert, während, sowie die Sinterungstemperatur erreicht ist, sich eine dichte glasuhrähnliche, das Innere der Briketts von den Gasen abschließende Haut bildet und dadurch diese Teile wiederum der Einwirkung der Gase entzieht. Die Grenze der hier in Betracht kommenden Temperatur liegt ungefähr bei 900°, weil erfahrungsgemäß unterhalb dieser Temperatur die reduzierende Einwirkung der Hochofengase sich nur verhältnismäßig langsam mit einer gewissen Reaktionsträgheit Geltung verschafft.
- 6. Die Briketts müssen möglichst frei sein von Substanzen, die wie Alkalien oder flüchtige Chloride Anlaß zur Bildung von Sublimationsprodukten geben, die sich gewöhnlich im Kohlensack ansetzen und dort den ersten Anstoß zur Bildung von Versetzungen im Ofen geben. Ein nennenswerter Alkaligehalt der Briketts würde auch in hohem Maße zerstörend auf das Ofenmauerwerk einwirken;
- 7. müssen die Briketts frei sein von Substanzen, die die Qualität des erschmolzenen Roheisens ungünstig beeinflussen. Es erscheint z. B. nicht empfehlenswert, größere Mengen von Schwefelverbindungen im Verlaufe der Brikettierung in die Briketts hineinzubringen.

Den hier präzisierten Bedingungen entsprechen nun die nach den zurzeit bekannten Verfahren in der Praxis hergestellten Briketts in mehr oder minder hohem Maße. Man kann die sämtlichen Verfahren einteilen in zwei große Gruppen, und zwar in solche, bei denen lediglich eine Stückbarmachung der mulmigen Bestandteile entweder ohne Anwendung eines Bindemittels oder mit Anwendung eines solchen bewirkt wird, und in solche, bei denen ein Agglomerier- oder Sinterungsverfahren in Anwendung tritt.

Über die in der Gegenwart in Anwendung befindlichen Sinterungsverfahren sind in der jüngsten Zeit mehrfach Veröffentlichungen erfolgt. Die eingehendste Zusammenstellung und Besprechung haben die Verfahren gefunden in einem Vortrage, der von Herrn Dr. techn. Weiskopf aus Hannover am 1. Dezember 1912 bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenwerke in Düsseldorf gehalten und in dem Organ des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Zeitschrift "Stahl und Eisen", Jahrgang 1913, S. 276, zum Abdruck gelangt ist. Von einer Schilderung der einzelnen Verfahren soll deshalb hier abgesehen werden, indem auf den Inhalt dieses Vertrages ausdrücklich Bezug genommen wird. Es erscheint indessen erforderlich, noch mit einigen Worten darauf hinzuweisen, in welchem Maße die den oben angeführten Klassen zugehörigen Brikettierungsverfahren imstande sind, den in vorstehendem gegebenen allgemeinen Bedingungen für die Herstellung guter Briketts zu genügen. Von Ziegelungsverfahren, die ohne Anwendung eines Bindemittels arbeiten, sind zwei Ausführungen bekanntgeworden, die einen gewissen Erfolg gehabt haben. Das ist das Verfahren der Kertscher Hüttenwerke und dasjenige der Ilseder Hütte. Die Bedeutung beider ist lokal, weil bei ihnen ein nicht unbedeutender Tongehalt des zur Brikettierung gelangenden Erzes als Bindemittel wirkt. Bei den Kertscher Hüttenwerken ist das Verfahren relativ sehr teuer gewesen, weil man mit leistungsunfähigen und sehr teuren hydraulischen Pressen gearbeitet hat. Bei dem Verfahren der Ilseder Hütte sollen gute Ergebnisse erzielt worden sein.

Bezüglich der Verfahren, die mit Anwendung von Bindemitteln ausgeführt werden, ist darauf hinzuweisen, daß sowohl anorganische als organische Bindemittel in Anwendung stehen.

Bei Verwendung der ersteren muß gefordert werden, daß ihre Bindefähigkeit so groß ist, daß die Hinzufügung eines relativ kleinen Prozentsatzes eines solchen eisenfreien Bindemittels genügt, um Briketts von ausreichender Festigkeit entstehen zu lassen. Andernfalls würde eine Verarmung der Erze stattfinden, die eine Wertverminderung der zu brikettierenden Materialien bedeuten würde.

Von den im Vortrage des Herrn Dr. Weiskopf genannten Verfahren befindet sich das Chlormagnesium-Verfahren nach Dr. W. Schumacher an zahlreichen Stellen in Anwendung. Es ist aber hervorzuheben, daß mit Hilfe dieses Verfahrens nur aus frischem Gichtstaub, der genügende Mengen ablöschungsfähigen Kalkes enthält, Briketts von genügender Festigkeit erzeugt werden können. Das Verfahren ist auf das Brikettieren von mulmigen Erzen deshalb nicht anwendbar.

Herr Dr. techn. Weiskopf gibt in dem bereits erwähnten Vortrage eine tabellarische Zusammenstellung über die Brikettierungskosten bei den hauptsächlichsten der in Anwendung befindlichen Verfahren. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Gichtstaub- und Erzbrikettierung nach dem Verfahren der Gesellschaft Scoria in Dortmund sich am billigsten stellt. Das Verfahren

wird hier angewendet von der Firma Fried. Krupp A. G. auf der Friedrich-Alfred-Hütte in Rheinhausen und von der zum Konzern der Thyssenschen Werke gehörigen Aktiengesellschaft für Hüttenbetrieb in Duisburg-Meiderich. Als Bindemittel dient durch Behandlung mit Wasserdampf aufgeschlossene basische Hochofenschlacke (4 Proz.) mit einer Zugabe von evtl. bis 4 Proz. Kalk, doch ist der Zusatz nicht so groß, daß eine erhebliche Verarmung der Erze hierdurch bewirkt würde. Die Briketts entsprechen den in vorstehendem spezialisierten Bedingungen.

Von den Verfahren, die mit Bindemitteln anorganischen Ursprungs arbeiten, sei noch das Verfahren nach Generaldirektor Dahl (auch Kalkverfahren genannt) erwähnt, von welchem in zwei Anlagen auf Gewerkschaft Deutscher Kaiser in Bruckhausen und den Rheinischen Stahlwerken in Duisburg-Meiderich Gebrauch gemacht wird. Es besteht darin, daß den zu ziegelnden Materialien ein Zuschlag von ca. 10 bis 15 Proz. Kalk und ca. 1 Proz. gemahlener Hochofenschlacke gegeben wird, und daß die Steine nach Ausführung der nassen Ziegelung einer Erhärtungsperiode von ca. 3 bis 4 Wochen überlassen werden. Die Festigkeit der hierdurch erzielbaren Briketts ist nicht sehr hoch. Auch muß bezweifelt werden, ob die Steine den Anforderungen des Hochofenbetriebes vollauf gewachsen sind, da während des Erhärtens an der atmosphärischen Luft naturgemäß eine Carbonatbildung erfolgt, und die Carbonate beim Herniedersinken im Hochofen bei etwa 900° zerstört werden. Eine Sinterung kann dagegen erst in Temperaturen über 1100 bis 1200° eintreten.

Auf der Gewerkschaft Deutscher Kaiser befindet sich auch das in dem erwähnten Vortrage als einziges Verfahren, welches mit einem organischen Bindemittel arbeitet, genannte Zellpechverfahren nach Dr. Trainer in Anwendung. Als Bindemittel wird nach diesem Verfahren der Rückstand vom Eindampfen der Abfallauge aus der Sulfitcellulosefabrikation verwendet. Da dieses Material in Berührung mit Wasser zerfällt, ist es erforderlich, die nach diesem Verfahren zu brikettierenden Erze vorher zu trocknen. Es werden nach den Angaben des Vortrages  $4^1/_2$  bis 8 Proz. des Bindemittels als Zusatz gebraucht, und die Briketts können direkt nach dem Verlassen der Pressen verhüttet werden. Sie sind nicht wetterbeständig, können also auch eine Aufstapelung nicht vertragen. Das Zellpech wird als organischer Körper im Hochofen zerstört. Inwieweit durch den eventuellen, hier sich bildenden Koksrückstand eine genügend feste Bindung der Brikettanteile sich ausbilden kann, hängt naturgemäß von der Menge des verwendeten Bindemittels ab.

In erheblich größerem Umfange als die bisher geschilderten Verfahren sind nach dem Vortrage Anlagen zur Ausführung gelangt, bei denen eine Stückbarmachung der Erze durch Agglomerieren oder Sintern stattfinden soll. An der Spitze aller dieser Verfahren und bereits seit 1902 in Gebrauch steht das System des Schweden *Gröndal*, welches in einer erheblichen Zahl von Anlagen in Schweden sich mit gutem Erfolge in Betrieb befindet, von dem aber auch je eine Anlage in England, in Spanien und Nordamerika als arbeitende Anlage angeführt wird.

Das Verfahren ist in erster Linie entwickelt für die Erzeugung von Briketts aus Magneteisensteinaufbereitungsschlich, und hierfür scheint es sich ausgezeichnet zu eignen. Es besteht in einer durch mäßigen Druck ausgeführten Ziegelung der Erze und ein sich hieran anschließendes Brennen der gebildeten Steine in Kanalöfen. Dieses Brennen wird derart durchgeführt, daß auf die in höchster Temperatur befindlichen Steine ein kräftig oxydierend wirkender Strom von warmer Luft geleitet wird, der zur Folge hat, daß das Eisenoxyduloxyd des Erzes sich in einer exothermen Reaktion fast quantitativ in Eisenoxyd umwandelt. Es muß angenommen werden, daß durch die Wärmeentwicklung dieser Reaktion und die gleichzeitige Umwandlung des Eisenoxyduloxyds in Eisenoxyd ein festes Aneinandersintern der einzelnen Erzteile stattfindet. Trotzdem sind die auf diese Weise hergestellten Briketts, wie eingehende Versuche gezeigt haben, vollständig durch Gase reduzierbar.

Diese hervorragende Eigenschaft der Gröndalbriketts ist es ganz besonders, die es ermöglicht, die auf diese Weise vorbereiteten Erze mit etwa nur dem halben Holzkohlenaufwand im Hochofen zu verhütten, wie rohen Magneteisenstein. Dadurch wird es verständlich, daß dieses an sich nicht billige Verfahren in Schweden eine so ausgedehnte Anwendung gefunden hat. Andererseits ist das Verfahren bisher mit Erfolg noch nicht auf die Stückbarmachung anderer Materialien als Magneteisenstein angewendet worden.

Beim Gröndalverfahren wird, wie oben ausgeführt wurde, das Eisenoxyduloxyd des Magneteisensteines so gut wie vollständig in Eisenoxyd umgewandelt, und hierin scheint der Grund des günstigen Verhaltens der Briketts im reduzierenden Gasstrom zu liegen, denn bei sorgfältigen vergleichenden Versuchen hat sich ergeben, daß in dem Sinterungsprodukt aller anderen Agglomerierverfahren lediglich diejenigen Mengen der Eiseneauerstoffverbindungen durch Gas zu Metall reduziert werden konnten, die im Sinterungsprodukt in der Oxydationsstufe des Eisenoxydes vorhanden waren, während ausnahmslos alle in der Form von Eisenoxydul vorhandenen Eisensauerstoffverbindungen sich als vollständig widerstandsfähig gegen die reduzierende Einwirkung der Gase erwiesen. Überdies fand in vielen Fällen bei diesen Produkten auch ein teilweiser langsamer Abbau der Eisenoxyde statt, so daß die Eisenoxydulmengen beträchtlich erhöht wurden. Ferner ergab sich, daß alle diese Sinterungsprodukte nur dann wenigstens teilweise durch Gase reduzierbar waren, wenn sie aus verhältnismäßig sehr reichhaltigen Ausgangsprodukten hergestellt waren.

Von den sonstigen Sinterungsverfahren, die bekanntgeworden sind, hat eine größere Anwendung nur gefunden: das Sintern im Drehrohrofen

Das Sintern im Drehrohrofen verdient als durchaus kontinuierlicher Fabrikationsprozeß eine günstige Beurteilung; es leidet indessen erheblich unter der Unannehmlichkeit, daß sich der Prozeß nur einige Tage lang ununterbrochen durchführen läßt, weil nach deren Ablauf sich im Innern der Drehrohröfen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr. Ing.-Diss. L. Mathesius, Techn. Hochschule, Berlin 1913, St. u. E. 1914, Bd. I, S. 866.

so starke Ansätze gebildet haben, daß sie durch Ausbrechen unter Inkaufnahme einer Betriebsunterbrechung entfernt werden müssen.

Die Konvertersinterung ist ein im Prinzip diskontinuierlicher Prozeß, bei dem der Einzelapparat eine wesentlich geringere Produktionsfähigkeit besitzt als bei dem Drehrohrofensystem, die Kosten der Aufstellung desselben sind aber auch entsprechend billiger. Man vermag auf dem Wege dieses Verfahrens Sinterungsprodukte mit ungefähr demselben Eisenoxydulgehalt wie im Drehrohrofen herzustellen, hinsichtlich der Reduzierbarkeit der Produkte der beiden Verfahren im Hochofen verhalten sie sich also gleich. Auch die Gestehungskosten dürften nicht erheblich voneinander abweichen, dagegen sind die Produkte der Konvertersinterung wesentlich weniger widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung. Sie geben also bei unvermeidlichen Umladungen größere Mengen von Abrieb und zerdrücktem, kleinstückigem Material.

Eine in Amerika ausgebildete Abänderung des Konvertersinterungsverfahrens ist in dem Dwight and Lloyd-Sinterungsprozeß zu erblicken, der darin besteht, daß eine im Prinzip genau gleiche Sinterung durch eine geschickte Ausbildung der Apparatur zu einem kontinuierlichen Betrieb gemacht wird, der sich auf einem endlosen schmiedeeisernen Bande, das sich in langsam fortschreitender Bewegung befindet, vollzieht. Bei jeglichem Sintern von Gichtstaub tritt, gegenüber der Stückbarmachung durch Brikettierung, ferner eine häufig beträchtliche Wertverminderung des Materiales dadurch ein, daß der meist große Gehalt des Gichtstaubes an Koksstaub naturgemäß verbrannt wird, während er in der Form von Briketts dem Hochofen als nutzbares Brennmaterial wieder zugeführt wird.

### Abschnitt 3.

### Das Rösten der Eisenerze.

Röstoperationen werden als Vorbereitung für die Verhüttung von Eisenerzen lediglich im Hinblick auf eine Verminderung des Schwefelgehaltes der Erze und zum Zwecke einer etwaigen Austreibung von Kohlensäure aus Spateisenstein, Blackbands und dergleichen ausgeführt.

Diejenigen Röstarbeiten, die unter Verwendung von Schwefelkiesen als Rohmaterial zum Zwecke der Darstellung von Schwefelsäure ausgeführt werden, können nicht als Arbeiten angesehen werden, die zum Zwecke der Vorbereitung von Eisenerzen für die Verhüttung vorgenommen werden. In diesem Sinne kann immer nur von einer Röstarbeit gesprochen werden, durch welche der Schwefelgehalt normaler oxydischer Eisenerze vermindert werden soll.

Für die Verhüttung von Eisenerzen in Kokshochöfen wird deshalb von einer derartigen Röstoperation im allgemeinen ein Gebrauch nicht gemacht, da im Kokshochofenbetrieb an und für sich schon sehr viel größere Mengen von Schwefel im Koks vorhanden sind, die von der Hochofenschlacke aufgenommen werden müssen, so daß es sich nicht lohnt, hier wegen der verhältnismäßig geringen Mengen an Schwefel, die oxydische Erze enthalten, eine entschwefelnde Röstung durchzuführen.

Anders verhält es sich im Holzkohlenhochofenbetrieb. Dort wo dieser mit sauren Schlacken durchgeführt wird, geht der in der Beschickung vorhandene Schwefel ziemlich quantitativ in das Eisen über, dessen Qualität merkbar verschlechternd. Es ist deshalb hier erforderlich, die Eisenerze durch eine vorgängige Röstoperation möglichst von Schwefel zu befreien.

Der hier anzustrebende hohe Grad der Austreibung des Schwefels läßt sich nun im allgemeinen, falls die Röstoperationen in gewöhnlichen Schachtöfen und überdies vielleicht mit Verwendung von Steinkohlen als Brennmaterial ausgeführt werden, nicht erreichen. Aus diesem Grunde ist insbesondere in Schweden eine Röstarbeit zur Ausbildung gelangt, bei welcher als Brennmaterial Hochofengase dienen und die Luft als Preßluft dem Ofen zugeführt wird. Als Öfen stehen Schachtöfen in Gebrauch, die sich meistens nach unten erweitern, um dem Material eine lockere Schüttung im Ofen zu geben, und es erweist sich als erforderlich, mit der Rösttemperatur bis fast in die Nähe der Weißglut, jedenfalls so weit zu gehen, als es eben zulässig ist, um ein Aneinandersintern und Verschlacken der Erze zu vermeiden. Erst in diesen Temperaturen ist es möglich, den Schwefelgehalt durch Oxydation ziemlich vollständig aus den Erzen auszutreiben. Die Erklärung für diese Tatsache ist in dem Umstande zu erblicken, daß im Innern der dichten Magneteisensteine die einzelnen Schwefelkieskrystalle in mäßiger Rotglut zwar etwa die Hälfte ihres Schwefels abdestillieren lassen, daß aber das zurückbleibende Einfachschwefeleisen (FeS) dann im Innern der Stücke ziemlich vollkommen gegen die Einwirkung oxydierender Gase abgeschlossen ist. Steigt die Temperatur dagegen bis in die Nähe der Weißglut, so saigern diese flüssig gewordenen geringen Mengen von Schwefeleisen aus den Erzstücken heraus, treten an die Oberfläche und werden nun vom Sauerstoff der Verbrennungsluft oxydiert.

Derselbe Vorgang ist es, der beim Brikettieren von Magneteisensteinschlichen nach dem System *Gröndal* und wahrscheinlich auch im Drehrohrofen eine beachtenswerte Verminderung des Schwefelgehaltes der zu agglomerierenden Materialien herbeiführt.

Feststellungen über den Betrieb dieser Röstöfen mit Hochofengas sind nicht bekanntgeworden.

In allen anderen Fällen wird ein Rösten von Eisenerzen durchgeführt, um bei Spateisenstein, Toneisenstein, Blackbands eine Austreibung der Kohlensäure und eine Umwandlung der eisenoxydulhaltigen Erze in leicht reduzierbare oxydische Erze zu bewirken.

Derartige Röstoperationen werden ausschließlich in Schachtöfen durchgeführt, in denen das Erz in horizontalen Schichten abwechselnd mit Kohle zur Aufgabe gelangt, wenn es nicht, wie beim Rösten der Blackbands, an und für sich schon genügende Mengen brennbarer Substanzen enthält. Die Unterhaltung des Feuers wird, wie beim Kalkofen, dem natürlichen Zuge des Ofens überlassen, und es ist Aufgabe der den Ofen bedienenden Arbeiter, das fertig geröstete Erz am unteren Ende des Ofens in einer der Brenngeschwindigkeit entsprechenden Menge herauszuziehen und fortzuschaffen, um auf diese Weise

das Feuer immer in einer Höhe von etwa  $1^1/_2$  m über dem unteren Ende des Ofens zu erhalten.

Die anzuwendende Brennmaterialmenge muß derart bemessen sein, daß die Temperatur der Erze so hoch steigt, daß die Kohlensäure aus dem Eisenoxydulcarbonat tatsächlich ausgetrieben wird (ca. 600 °C.). Sie darf aber nicht so hoch gesteigert werden, daß ein Zusammensintern der Erze stattfindet (ca. 1000 °), weil hierdurch einerseits die Erze im späteren Hochofenprozeß schwerer reduzierbar werden, andererseits sich Versetzungen im Röstofen bilden, die nur mit erheblichem Aufwand an Arbeit und Zeit wieder zu entfernen sind.

Die Leistung der Röstöfen variiert naturgemäß nach der Beschaffenheit der Erze. Je gleichmäßiger stückig das Erz ist, um so günstiger gestaltet sich das Einsaugen von Luft in den Ofen, um so rascher kann der Betrieb geführt werden, um so leichter findet allerdings auch eine übermäßige Steigerung der Temperatur und ein Sintern der Erze statt. Je feinstückiger das Erz ist, um so langsamer verläuft die Operation. Die tägliche Leistungsfähigkeit eines Ofens wechselt demgemäß pro Kubikmeter Ofeninhalt etwa zwischen 400 bis 1500 kg.

Der Brennstoffverbrauch für das Rösten einer Tonne rohen Spateisensteines beträgt im allgemeinen 30 bis 50 kg Förderkohle, falls Blackbands verhüttet werden, vermindert er sich naturgemäß entsprechend. Spateisenstein und Sphärosiderite verlieren beim Rösten im Mittel etwa 25 Proz. an Gewicht.

# Kapitel 13. Hochofenschlacken.

Vergleicht man die Analysen der verschiedensten Hochofenschlacken miteinander, so ergibt eine zunächst nur oberflächlich ausgeführte Betrachtung, daß in sämtlichen Schlacken ausnahmslos drei Substanzen, nämlich Kieselsäure, Tonerde und Kalk, vertreten sind, und daß sie in der überwiegenden Mehrzahl der Schlacken die weitaus größte Menge der Substanz ausmachen. Neben den genannten Bestandteilen kommen noch in größeren Mengen unter besonderen Umständen in Betracht: Magnesia und Manganoxydul, während Eisenoxydul, Bariumoxyd, Schwefelcalcium oder Schwefelbarium, die Alkalien und Phosphorsäure nur in wesentlich geringeren Mengen als mehr oder minder wechselnde Bestandteile in den Schlacken enthalten sind.

Zwischen den drei Substanzen Kieselsäure, Tonerde und Calciumoxyd besteht eine Reihe von Verbindungen, und zwar entweder solche von je zwei dieser Substanzen oder komplexe Verbindungen aller drei Körper in bestimmten Verhältnissen ihrer prozentischen Zusammensetzung.

Der Verfasser hat über die Zusammensetzung der Hochofenschlacken einen eingehenden Bericht erstattet in der Zeitschrift Stahl und Eisen 1908, Nr. 32, Es sind dort die in der nachstehenden Tabelle 31 wiedergegebenen analytischen Daten über die chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacken gegeben, die auf einer erheblichen Zahl von Hüttenwerken beim Erblasen verschiedener

Eisensorten gefallen sind. Aus der direkten vergleichenden Betrachtung der Analysen ist indessen irgendeine Erkenntnis über die Konstitution der Schlakken nicht zu ziehen.

In demselben Berichte sind die damals bekannten Schmelzpunkte verschiedener Mischungen zwischen den drei Körpern Kieselsäure, Tonerde und Kalk in körperlicher Darstellung zu übersichtlicher Anschauung gebracht worden. Diese Darstellungsart ist in Nachstehendem beibehalten worden, es sind aber die Angaben der damaligen Veröffentlichung durch die inzwischen bekanntgewordenen Resultate von Schmelzpunktsbestimmungen ergänzt.

Vorab sei indessen darauf hingewiesen, daß von der Bestimmung von Schmelzpunkten innerhalb von Mischungen mehrerer Körper resp. Verbindungen nur in denjenigen Ausnahmefällen gesprochen werden kann, wenn entweder die Substanz zu einer einheitlichen Verbindung zusammentritt oder wenn eutektische Mischungen vorliegen. In allen anderen Fällen jedoch muß zunächst das Schmelzen der leichtflüssigsten Bestandteile eintreten und diese werden dann die höher schmelzenden Komponenten teilweise lösen oder mit ihnen in Reaktion treten. Es ist deshalb unmöglich, in Mischungen von Körpern, wie sie hier vorliegen, einheitliche Schmelzpunkte festzustellen. Man wird sich daher damit begnügen müssen, jeweils gewisse Erweichungspunkte zu beobachten. Für diesen Zweck hat sich die Herstellung von kleinen Tetra- Anwendungsedern aus den gepulverten, innig gemischten und angefeuchteten Bestandteilen für Segerkegel. eventuell unter Zufügung von irgendwelchen organischen Klebemitteln (Dextrin, Stärke) gut bewährt, vorausgesetzt, daß man diese kleinen Tetraeder in ihren Dimensionen genau den im Handel befindlichen, sog. Segerkegeln anpaßt und nun die Versuchskörper in abwechselnder Reihe mit solchen Segerkegeln höheren Temperaturen aussetzt.

Man sagt, zwei Kegel haben den gleichen Erweichungspunkt, wenn sie unter gleichen Umständen im Verlaufe der Erwärmung gleichzeitig zusammensintern und dann ihre Spitze derart in gleichmäßiger Krümmung so weit seitlich geneigt haben, daß sie mit ihr soeben die Unterlage berühren. Es ist hierbei aber das Nachstehende zu beachten. Segerkegel, die durch das Chemische Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung, G. m. b. H., Berlin, zu beziehen sind, bestehen im allgemeinen aus sorgfältig hergestellten Mischungen von Kieselsäure, Tonerde und evtl. Schmelzmittelzusätzen, und eine sehr sorgfältige und eingehende Beobachtung und Anwendung dieser Kegel hat festgestellt, daß dieselben unter jeweils gleichen Umständen mit ziemlich großen Genauigkeit ihren Erweichungspunkt bei einer bestimmten Temperatur haben. Eine Veränderung der Umstände bedingt aber ziemlich starke Variationen hinsichtlich dieser Temperatur. Als solche einflußnehmenden Umstände sind hervorzuheben: die Schnelligkeit, mit welcher eine Temperatursteigerung bei den betreffenden Versuchen vorgenommen wird, und zwar liegt die Erweichungstemperatur um so höher, je rascher geheizt wird, ferner die Einwirkung von den Versuchskörper umgebenden heißeren Flächen, die durch Strahlung auf ihn wirken. Wird ein Ofenraum durch feuerfeste Wände hindurch geheizt, oder erfolgt die Zuführung der Wärme durch eine in starkem

Maße Wärmestrahlen aussendende Flamme, so können zwei gleiche Kegel auch wenn sie an und für sich nahe beieinander aufgestellt sind, in durchaus verschiedenem Tempo erwärmt werden und deshalb stark voneinander abweichende Erweichungspunkte zeigen. Gerade auf letzteren Umstand ist mit besonderer Sorgfalt Rücksicht zu nehmen. Endlich ist im allgemeinen erforderlich, daß die Kegel auf irgendwelche Unterlagen aufgestellt werden, die eine höhere Schmelztemperatur als sie selbst besitzen, und daß sie mit ihren unteren Flächen in eine ca. 3 mm dicke Schicht von höchst schwer schmelzbarem, pulverigem Material eingebettet werden, um sie vor einem infolge irgend welcher Erschütterungen des Ofens sonst leicht eintretenden unerwünschten Umfallen zu bewahren. Dieses Einbettungspulver darf indessen naturgemäß in den jeweils in Betracht kommenden Temperaturen noch nicht mit den Bestandteilen der Kegel in chemische Reaktion treten.

Tabelle 32. Zur Konstruktion des Raummodells wurden folgende Schmelz-bzw. Dissoziationstemperaturen von Komponenten und Verbindungen verwendet.

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2050° C 2570° C 1650° C	C. Kanolt <sup>1</sup> C. Kanolt <sup>1</sup> Mittelwert von K. Endell u. R. Rieke 1685°, sowie N. Fenner ca. 1625° <sup>2</sup> .
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1540° C	1025 2.
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1340° C 2130° C 1900° Cz 1815° C 1540° Cz 1380° C 1590° C	E. S. Shepherd u. G. A. Rankin <sup>4</sup> . A. C. Day. u. R. Sosman <sup>5</sup> .

Werden indessen alle erforderlichen Vorsichtsmaßregeln beachtet, so ergibt diese Bestimmungsart von Erweichungspunkten relativ genaue Resultate, wie aus Übereinstimmungen zwischen Schmelztemperaturen hervorgeht, die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Journ. of the Washington Academie of Science 3, 315—318, 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie **79**, 251—252. 1912; **85**, 193—196. 1914.

 $<sup>^3</sup>$  Beide Silicate sind in mehreren allotropen Modifikationen bekannt. Die hier angeführte  $\alpha\textsc{-}\textsc{Form}$  ist die in den in Betracht kommenden höchsten Temperaturen beständige Modifikation.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Zeitschr. f. anorgan. Dhemie 71, 19-64. 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 72, 1—10. 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Sprechsaal f. Keramik 1907, Nr. 45.

mittels Segerkegel und Pyrometern ermittelt worden sind. Die in der vorstehenden Tabelle 32 aufgenommenen Schmelztemperaturen sind durch pyrometrische Bestimmungen festgestellt worden. Es ist jeweils darauf hingewiesen, aus welchen Quellen die betreffenden Angaben entnommen worden sind.

Eine Übersicht gewährt diese Tabelle indessen nicht, sondern es ist erforderlich, um eine solche zu erzielen, zur graphischen Darstellung der Resultate zu schreiten.

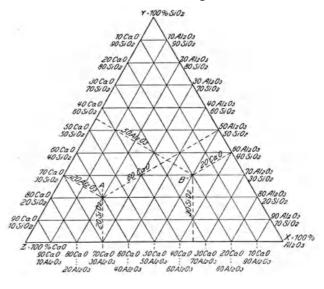
Die chemische Zusammensetzung von Gemischen, die aus drei Körpern bestehen, läßt sich, wie aus einer Reihe von älteren Veröffentlichungen bekannt ist, dadurch übersichtlich zur Anschauung bringen, daß man die einzelnen Angaben in ein sog. Dreiecksdiagramm einträgt, von dessen Fläche jeder Punkt einer bestimmten chemischen Zusammensetzung eines solchen Gemisches entspricht. In der im Jahre 1908 in Stahl und Eisen, Nr. 32, erfolgten Veröffentlichung habe ich eingehend dargelegt, in welchem Zusammenhange dieses Dreiecksdiagramm mit der sonst erforderlichen körperlichen Darstellung einer Funktion dreier Variablen steht.

Die Ordinaten, deren Größen den Mischungsanteilen jedes der drei Körper entsprechen, treffen  $\mathrm{si}_\mathrm{c}$ h bei räumlicher Auftragung im dreiachsigen Koordinatensystem innerhalb

sen Eckpunkte gleichweit von dem Koordinatenanfangspunkte entfernt sind, wenn die Summe der drei Ordinaten einer konstanten Zahl entspricht. Es ist deshalb möglich, die wechselnde chemische Zusammensetzung von Gemischen oder Verbindungen, die aus drei Körpern bestehen, in einem ebenen gleichseitigen Dreieck zur Darstellung zu bringen, und zwar derart, wie dies in dem nebenstehen-

den Dreiecksdiagramm

der Ebene eines gleich- Diagramm 29. Einteilung eines  $\triangle$ -Diaseitigen Dreiecks, des- gramms der Körper Kalk, Tonerde, Kieselsen Eckpunkte gleich- säure nach Gewichtsprozenten.



29 ausgeführt ist, in welchem die Zahlen Gewichtsprozente bedeuten. Hierbei finden sämtliche Mischungen, die nur aus je zwei der genannten Körper bestehen, ihren Platz auf den Außenseiten des Dreiecks, während die chemische Zusammensetzung von Gemischen, welche aus drei Körpern bestehen, ihren jeweiligen Ausdruck durch die Fixierung irgendeines Punktes

Diagramm 30. Schmelzdiagramm des binären Systems

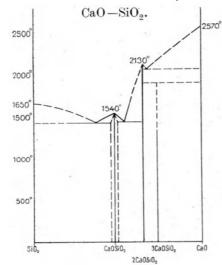
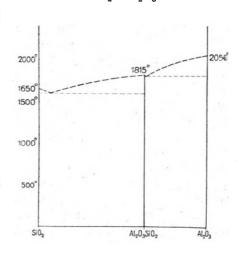
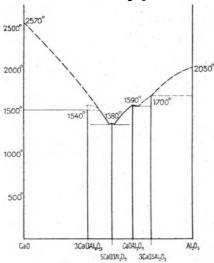


Diagramm 31. Schmelzdiagramm des binären Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



im Innern des Dreieckdiagrammes erhält. Für beide Fälle sind Zahlen- und Buchstabenbeispiele in das Dreieckdiagramm 29 eingetragen worden.

Diagramm 32. Schmelz diagramm des binären Systems CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Ein derartiges Diagramm ermöglicht nun dadurch, daß man auf seiner Fläche in den einzelnen Punkten Senkrechte errichtet und diesen bestimmte Längen gibt, irgendeine gemeinsame Eigenschaft sämtlicher denkbaren Mischungen zwischen den drei Körpern zur gemeinsamen körperlichen anschaulichen Darstellung zu bringen. Diejenige Eigenschaft, die uns hier hauptsächlich interessiert, ist der Erweichungspunkt der Gemische.

Für die auf den Außenseiten des Dreieckdiagrammes liegenden binären, aus zwei Körpern bestehenden Systeme sind die jeweiligen Größen dieser Ordinaten durch eine Reihe von Forschern bestimmt worden, und es sind in nachstehenden Kurven diejenigen Resultate zusammengestellt, die in dieser Beziehung

für die wahrscheinlich richtigsten angesehen werden müssen.

Für das gesamte innere Dreiecksfeld indessen sind derartige umfassende Zusammenstellungen bisher nicht vorhanden. Es ist deshalb in der Tabelle 32

eine tabellarische Darstellung aller in dieser Beziehung erreichbaren und zuverlässig erscheinenden Daten unter jeweiliger Hervorhebung der Quellen gegeben.

Ein übersichtliches Bild aller dieser Daten läßt sich indessen erst erreichen, wenn man sie in einer körperlichen Darstellung vereinigt, wie dies schon in der oben erwähnten Veröffentlichung des Verfassers in Stahl und Eisen mit den damals bekannten Daten durchgeführt worden war. Die körperliche Darstellung erfolgte diesmal im Original unter der Annahme, daß die Ebene des Dreiecks selbst die Temperatur von 0° repräsentiert, und die Ordinaten auf dieser Ebene erhielten nunmehr eine Länge, die der Temperatur in dem Maß-

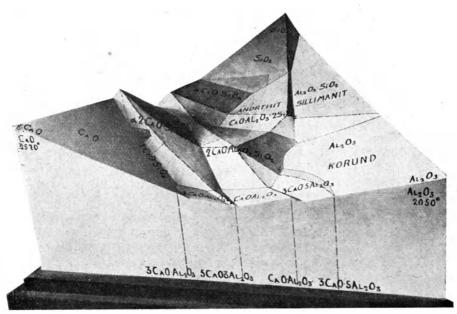


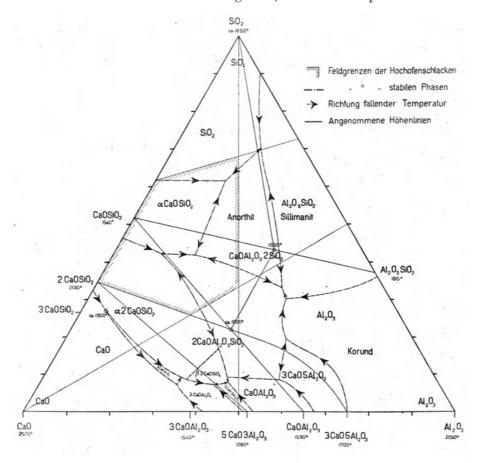
Fig. 19. Körperliche Darstellung der Schmelz- resp. Erweichungstemperaturen im A-Diagramm Kalk, Tonerde. Kieselsäure.

stabe je  $10\,^\circ=1$  mm entspricht. Durch dieses Verfahren wurden in körperlicher Darstellung obere Fixpunkte erhalten für die Erweichungspunkte der Mischungen an den verschiedensten Punkten des Dreieckfeldes. Hiernach wurde sodann in Gips ein körperliches Modell hergestellt, welches in den Erhebungen und Vertiefungen der oberen Begrenzungsflächen die Veränderung in den Erweichungstemperaturen der jeweiligen Mischungen deutlich in Erscheinung treten läßt. In Fig. 19 ist ein photographisches Bild dieses Modelles gegeben.

Dasselbe läßt zunächst in den Höhenkurven der drei Außenseiten des Dreieckdiagrammes, wenn auch in einem anderen Maßstabe, die Maxima und Minima der binären Systeme, die im einzelnen schon durch die Diagramme 30 bis 32 in den vorhergehenden Blättern angegeben worden sind, in Erscheinung treten. Das photographische Abbild gestattet aber fernerhin, klar zu erkennen,

daß von jeder Stelle der drei äußeren Begrenzungsflächen aus nach innen zu geneigte abfallende Flächen in das Innere des Diagrammfeldes hineinführen, d. h. also, alle Erweichungspunkte der binären Gemische erniedrigen sich in mehr oder minder beträchtlichem Maße durch Hinzutreten des jeweiligen dritten Bestandteiles, der dasselbe zu einem ternären Gemische ergänzt.

Diagramm 33. Schmelzdiagramm CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Shepherd und Rankin 1911 zum Teil ergänzt; in Gewichtsprozenten.



Im ganzen Felde der ternären Gemische finden sich lediglich zwei Maxima, und zwar an denjenigen Punkten, die den molekularen Gemischen CaO  $\rm Al_2O_3$   $\rm 2~SiO_2$  und  $\rm 2~CaO~Al_2O_3~SiO_2$  entsprechen. Die Lage dieser Punkte ergibt sich genauer aus dem Diagramm 33, welches von dem Privatdozenten  $\it K.~Endell$  zusammengestellt und in der Zeitschrift "Zement", Jahrgang 3. Nr. 21, S. 283, von 21. Mai 1914 veröffentlicht worden ist.

Die gewichtsprozentische Zusammensetzung des Gemisches 2 CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> errechnet sich zu 40,8 CaO, 37,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,0 SiO<sub>2</sub>. Sein Erweichungspunkt

ist von R. Rieke und den genannten amerikanischen Forschern zu ca. 1600° bestimmt worden.

Das Gemisch CaO  ${\rm Al_2O_3}$  2  ${\rm SiO_2}$  entspricht der gewichtsprozentischen Zusammensetzung von 20,1 CaO, 36,6  ${\rm Al_2O_3}$ , 43,3  ${\rm SiO_2}$ . Sein Erweichungspunkt wurde übereinstimmend sowohl von Rieke als auch von Day und seinen Mitarbeitern zu ca. 1550° bestimmt. Das letztere Gemisch entspricht in seiner Zusammensetzung dem in der Natur vorkommenden Mineral Anorthit. In der oben erwähnten Arbeit von K.Endell findet sich auch schon eine erste etwas weniger gut gelungene photographische Wiedergabe des vorgenannten körperlichen Modelles.

Von den beiden in vorstehendem erwähnten, im Innern des ternären Dreieckdiagrammes liegenden maximalen Erweichungspunkten erstrecken sich
nach allen Seiten mäßig geneigte Flächen, die klar zur Anschauung bringen,
in welchem Maße die Erweichungspunkte erniedrigt werden durch Auftreten
der jeweils in Betracht kommenden, aus den Bezeichnungen der Nachbarfelder feststellbaren Mischungsbestandteile.

Die Hochofenschlacken nehmen, wie in nachstehendem detaillierter ausgeführt ist, nur einen verhältnismäßig kleinen Bereich dieses Diagrammfeldes ein.

Um die auf diese Weise gewonnene Erkenntnis von der Lage der Erweichungstemperaturen bei diesen Silicat- resp. Aluminatgemischen für die Beurteilung des Verhaltens der Hochofenschlacken nutzbar zu machen, war es zunächst notwendig, die Hochofenschlacken selbst in systematischer Weise in die Dreiecksdarstellung einzubeziehen. Dies kann natürlich nur unter gewissen Voraussetzungen geschehen, da wir es bei den Hochofenschlacken nicht mit Mischungen aus drei Körpern, sondern mit Gemischen aus zahlreichen Verbindungen zu tun haben. Es ist nur dann möglich, diese Schlacken mit so stark variierender Zusammensetzung unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen, wenn man die Klassifikation derselben vornimmt unter der Voraussetzung, daß einerseits die Prozentgehalte an Kieselsäure resp. an Tonerde für sich betrachtet, und andererseits die prozentischen Anteile der Basen additiv zu einer einzigen Zahl zusammengefaßt werden, während eine Wertung des Einflusses der Sulfide und der meist analytisch nicht bestimmten Alkalien, sowie der Phosphorsäure außer Betracht gelassen werden muß.

In meiner bereits erwähnten Veröffentlichung in Stahl und Eisen 1908, Nr. 32, ist eine umfassende Sammlung von Analysen der Hochofenschlacken gegeben, von denen mit einiger Sicherheit bekannt war, daß sie bei dem Erzeugen einer bestimmten Roheisenqualität gefallen waren. In der seitdem veröffentlichten Literatur sind meines Wissens Schlackenanalysen nicht enthalten, die eine von diesen Daten abweichende Zusammensetzung gezeigt hätten.

Die Zusammenstellung ist als Tab. 33 in dieses Werk aufgenommen worden.

Tab. 33. Chemische Zusammensetzung zahlreicher Hochofenschlacken ver-Es bedeutet: L. S. = Ledebur, Seite —; fünfte Auflage. W. = Wedding, Seite —; Eisenhüttenkunde.

Bezei	ich-	1										
Punkt der T	der te in	Name des Hochofenwerkes	SiO <sub>2</sub>	$ m Al_2O_3$	CaO	MgO	MnO	Mn	FeO	${ m Fe_2O_3}$	Fe	BaO
		A. Schlacken	der ş	grauer	Eise	nsorte	n.			-		
		1. F	'erro	silic	ium.							
E	2	$\left. \left.  ight.  ight.  ight. \left.  ight.  ight$	27,70	26,70	34,69	3,45	Spur	_	Spur		<u>-</u>	_
L	1	()		•			0,57		0,31	. —	_	
		2. Bes	seme	erron	eisei	n.		-				
G	2	Bochumer Verein für Bergbau und	20. 0.1	0.10	40.50	10.00		0.14			0 -0	
G	4	Gußstahlfabrikation	29,31	9,13	46,79	10,85	_	0,14	_		0,59	
G	4	(1881)	30,20	9 22	39,23	12 31	1 13	0,32		<u> </u>		
$\mathbf{G}$	5	Georgs-Marienhütte, Bergw und	30,20	5,22	00,20	12,01	1,10	0,02				
		Hüttenverein	33,44	5,62	37,85	12,04	2,30		2,11			1,28
Н	2	Bochumer Verein für Bergbau u.			·	ŕ	,	· ·	,			
		Gußstahlfabrikation			49,13	7,74		0,046			0,86	
H	3	Hörde (1882)		12,83		8,10			0,54		_	
H	5	Witkowitz in Mähren	30,94	9,70	46,08	4,49	2,47		1,60	_		3,36
Н	7	Bochumer Verein für Bergbau u. Gußstahlfabrikation	31.08	12,66	30 69	8,75		0,55			0,61	
н	15	Georgs-Marienhütte b. Osnabrück		11,20					0.07		0,01	
н	16	(1882)			46,14	1,99	$10,98 \\ 0,72$		0,97 $1,00$		_	
H	17	Vereinigte Königs- u. Laurahütte,	01,00	10,01	10,11	1,00	٠,٠2		-,00			
		OS. (1902)	37,3	10,5	45,1	4,7	1,29	<u></u>	n. b.			
$\mathbf{J}$	4	Bochumer Verein für Bergbau u.										
_	_	Gußstahlfabrikation	37,00	17,35	37,57	5,06		0,266			0,97	_
$\mathbf{J}$	5	Vereinigte Königs- u. Laurahütte, OS	36,6	166	38,1	4,0	1 49	_	0.40			
$\mathbf{P}$	4	Maximilianhütte in Rosenberg .										-
- 1	- 11	3. Hä		'			1	10,10		1		
	.		mari	01011	01501	.•						
G	3	Georgs-Marienhütte, Bergw und	20.70	0.00	40.09	10.10	0.04		0.55			1 1 ~
н	1	Hüttenverein	30,70	8,90	40,83	12,19	0,04		0,75			1,15
11	-		29,47	13.96	45.65	6.20	0,48		0,77			
$\mathbf{H}$	8	Mülheim a. d. Ruhr (1895)					n. b.		1,09			
H	9	Servola bei Triest				$2,\!25$			1,15			4,75
$\mathbf{H}$	10	Gutehoffnungshütte (1904)	33,00	14,00	41,1	4,5	2,00		0,50	_	_	
		4. G	i e ß e r	ei-E	isen.							
$\overline{\mathbf{c}}$	1	Mathildenhütte bei Harzburg .	23,59	19 44	49 51	4,20	0,30		0,27			
$\mathbf{E}$	1	Englische tonerdereiche Schlacken				3,55	0,35		0,72			
$\mathbf{F}$	1	Donnersmarckhütte		32,21		0,46		0,40			1,15	
$\mathbf{G}$	1	Georgs-Marienhütte, Bergw und				-						
_		Hüttenverein	30,35	8,23	40,80	14,04	0,53		1,91			0,47
$\mathbf{F_1}$	1	Georgs-Marienhütte bei Osnabrück (1895)	29,20	7 14	39,40	18 20	n h		1,60			
			45.40	4.14	1)7.40	10.00	ш. О.		1.00		1	

${\bf schiedenster}$	Betriebe un	d Berechnung ihrer	Ordinaten im	∆-Diagramm.
Band III. zweite	Auflage 1906.	W. M. = Werks-Mitteilun	g. P. M. = Persör	nliche Mitteilung.

									Δ-	Ordinat	en	!	
BaSO₄	SrO	S	CaS	$P_2O_5$	P	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaS	${ m SiO}_2$	$Al_2O_3$	Basen	Bemerkungen	Betriebsar
***************************************		manager of the second s	' <u>-</u> -'		Λ	Sch	lack	n da	r graı	ıen E	isansa	rten.	
					А	• 501			rosil				
			5,53	_	_	Ī	T	_	29,93	28,85	41,22	L. S. 222.	Koks
	<u> </u>	_	7,76		_		_					L. S. 222.	,,
							2. B	esse	merr	ohei	sen.	,	
		2,99		11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11		_			31,91	9,95	58,14	W. M.	Koks
			4,79			2,	   <b>35</b> 	_	32,68	9,98	57,34	L. S. 226.	,,
			4,98					_	35,33	5,93	58,74	W. M. Durchschn. v. 3 Anal.	,,
		2,79		-				_				W. M.	,,
		9 60	8,20	0,02				_				L. S. 225. P. M. Durchschn. v. 4 Anal.	,,
		2,68		0,02				-					,,
		2,46	_	_			_	4,04	33,27	13,55	53,18	W. M. Durchsch. v. 13 Anal.	>,
-			2,42						36,22	12,07	51,71	L. S. 594 (Aufl. IV).	,,
			-			_	-	-				L. S. 226.	,,
Mark annual of	-	(1,7)		_	n. b.	_	_	-	38,82	10,93	50,25	W. M.	,,
	-	1,91			Spur		_	-	38,43	18,23	43,34	W. M.	,,
_		1,7		_	Spur	_		-	38,77	17,58	43,65	W. M.	,,
	-	<u> </u>		-	-			8,06				W. M.	,,
							3. I	I ä m	atitr	oheis	sen.		1
_	_		5,16	-		_	-		36,14	10,50	53,36	W. M. Durchschn. v. 2 Anal.	Koks
				_	. —	_	_		30,53	14,46	55,01	Р. М.	,,
	-		4,14	<u> </u>								L. S. 225.	,,
		-	_	_	_	I -	1-					P. M.	,,
		I —	3,8		-	(	),5				'	L. S. 226.	,,
	1		7	. 1	1	1 -		Gie.	Berei			T 0 000	1 1
_			1,33		-		,87	-				L. S. 226.	Koks
-		4,16	4,39	_		1	,45					L. S. 226. W. M.	,,
		1,10									33,21		,,
	_		4,31					_	31,51			W. M. Durchschn, v. 12 Anal.	.,
			4,50	) —	—	-	, —		30,54	7,46	62,00	L. S. 226.	, ,,,
		3.0	4 1	ius,	T3:							13	

Tabelle 33. (Fortsetzung.)

		Tabelle		(		0.7						
	eich-											1
	g der		g. o			35.0	35.0	3.5	T. O	T. 0	773.	D 0
	cte in Cafel	Name des Hochofenwerkes	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	MnO	Mn	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	BaO
	Nr.									}		
~		15	0 - 01	- 00	0= 00	10.00	<u> </u>	1.00		<u> </u>		
G	6	Donnersmarckhütte	35,61			13,62		1,63		_	1,11	_
G	7	Vares in Bosnien	33,70	,	38,97	0,62	2,45			48		. —
$\mathbf{H}$	6	Hörde		11,70		11,54	0,20		0,80			
$\mathbf{H}$	11	Schwechat bei Wien	33,25	12,17	31,26	12,94	4,91	—	0,95		_	-
$\mathbf{H}$	12	Cöln-MüsenerBergwAktienverein		11,61		4,58	0,91		1,04			. —
H	13	Zeltweg in Steiermark		13,21		7,32	1,43		0,21			-
н	18	Salzau-Werfen bei Salzburg		10,60		9,25	1,30		0,70		· <u>.</u>	
J	0	Hütte Friede		18,20		3,83		0,23		_	0,90	
Ĵ	1.	Mülheim an der Ruhr		16,95		1,58	n. b.		0,96		0,00	l
$\mathbf{J}$	2	Gelsenkirchener BergwAktienges.		16,16		2,59	II. D.		0,36	_	0,29	_
J	3			13,95					0,50		0,29	
$\mathbf{J}$		Kratzwiek bei Stettin				3,42	0,36		-	_	A 91	
	6	Zeltweg in Kärnten		13,21		7,32		1,43		-	0,21	
N	1	Sandwicken b. Gefle (Schweden)	46,18		33,77	10,18	0,67		5,42		-	
0	1	Neuberg in Steiermark	40,95		30,35	16,32	2,18		0,60	-		_
0	. 2	Edsken (Schweden)	46,37		38,14	7,40	1,86		0,95	-		
0	3	Krompach (Ungarn)	44,90	,	25,05	14,12	4,09		0,92			_
0	4	Dernö in Ungarn	45,57	7,35	33,20	6,13	2,81		0,90			
0	5	Korsna b. Falun (Schweden)	47,08	6,50	24,86	12,54	7,19		0,67			
0	6	Bangbrob. Kopparberg(Schweden)	47,56	5,48	32,26	8,65	5,06		0,38			
o	7	Sandwicken b. Gefle (Schweden)	46,44		34,90	6,76	1,88		2,58	_		_
o	8	Begefors b. Finspong (Schweden)	49,60	8,67	32,90	7,72	0,49		0,64		_	. —
P	$\stackrel{\circ}{2}$	Kgl. ungar. Staatswerke in Tiszoloz		12,00		6,71	Spur		0,85			_
Qu	ī	Cedar Point Hochofen zu Port	00,00	12,00	50,10	0,71	Spair		0,00			
Qu I	- 1	Henry am Lake Champlain .	47 04	12,01	91.90	4,36	0,19		1,55			
$\mathbf{R}$	1			23,21		1 1	0,19	0.29	1,55		1 54	1.49
$\mathbf{R}$	2					3,97		0,32	1.00		1,54	1,44
S	- 1	Anniston (Alabama)	40,51	19,56		1,09			1,20	_	-	_
	1	Forstaka b. Gefle (Schweden) .	50,64	3,82		6,82	0,18		0,17			
$\frac{\mathbf{s}}{\mathbf{s}}$	2	Bangbro b. Kopparberg (Schwed.)	51,05		24,60	10,05	6,18	-	1,26		-	-
$\mathbf{s}$	3	Dekarahütten b. Linde (Schweden)	56,00		34,70	7,00	0,10		0,20	-		
$\mathbf{s}$	4	Hógfons b. Engelsberg (Schweden)	55,94	2,37	32,42	4,46	3,08		0,18			
$\mathbf{s}$	5	Kgl. ungarische Staatswerke, Va-										
		jada-Hunyád	50,86		22,27			-	2,84		-	
$\mathbf{T}$	1	Kolóhpatak (Ungarn)	53,40	7,65	17,00	13,40	5,17		1,07			
$\mathbf{T}$	2	Pfeilhammer (Sachsen)	56,10	5,20	21,78	7,21	6,30		2,70	_		
$\mathbf{T}$	3	Ilsenburg am Harz	56,89	6,38	28,46	2,64	2,01		1,72			
U	1	Zorge am Harz,	49,30	12,17		2,28	0,95		0,79			
Ū	2	Klosten b. Kopparberg (Schweden)				1,10	0,10		3,80			_
Ŭ	3	Rübeland am Harz	53,79	13,04		0,57	2,20		2,44			_
$\ddot{\mathbf{v}}$	1	Gebrüder Heinzelmann, Hisnyóviz		, ,		Spur	Spur		2,50			
w	î	Groeditz (Sachsen)	63,98		22,55	0,88	5,53		1,82	_	_	
	- 1										_	
X		Groeditz (Sachsen)	64,30	4,73	19,89	4,10	3,10		1,59	_		_
$\mathbf{Z}$	1	Jenbach in Tirol	66,90	14,08	12,24	4,48	0,85		0.83	-		_
		B. Schlacken	der v	veißen	Eise	nsorte	n.					
		1. Weißes Roheisen für						ofen	usw.			
~	اا							i		<del></del>	1	
G	- 11		34,47			20,56	_	3,40			1,34	
$\mathbf{G}$		Vares (Bosnien)	31,57	5,10	42,10	2,07	6,81	—	1,0	)1		
$\mathbf{G}$	7	Niederrheinisch-westfälischeHoch-	1			[			1			
		öfen (1895)	34,0	7,0	41,0	6,0	4,0	_	1,0		_	
	.,	"	,	ı	,					'	,	

Tabelle 33. (Fortsetzung.)

				D*c					Δ	-Ordina	ten		
BaSO <sub>4</sub>	SrO	S	CaS	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	Na <sub>2</sub> O	$K_2O$	BaS	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Basen	Bemerkungen	Betriebsart
		3,77							38,71	8,67	52,62	W. M. Durchschn. v. 2 Anal.	Koks
				_	l —				39,89	9,79	1 ′	1	Holzkohle
			9,08						32,77	13,03	54,20	L. S. 225.	Koks
	_		1,98			1,	56		34,82	12,75	52,43	L. S. 226.	,,
		2,0			_		-	_	35,22	11,74	53,04	W. M. Durchschn. v. 5 Anal.	,,
			5,51	_		0,	53	-				L. S. 226.	,,
		0,07					_	_				P. M.	,,
	<u>'</u>	1,49			0,10	-	-				49,68		,,
			4,66		-		-		33,07	18,15	48,78	L. S. 225.	,,
—		(2,40)			—			_		16,99		W. M.	,,
		3,32	_	_				-	35,07		49,68		,,
		5,51							39,69		44,59		Holzkohle
_			_						46,47	1 1	50,37		,,
_				_	_		32	-	41,32	, ,		L. S. 224.	,,
_			0,07				43	_	46,83			L. S. 224.	,,
			0,41		_	2,	52	!	46,73		,	L. S. 224.	,,
_			2,10		_				47,49		44,85		,,
_		_	1.00		-	-		-	47,64			P. M.	,,
			1,08	_					47,86		,	P. M,	,,
_		-	_						48,15			P. M. Durchschn. v. 3 Anal.	,,
		_	1.50			1 10	2.00		49,60			P. M.	,,
		_	1,53			1,12	3,28		40,75	12,76	46,49	Р. М.	,,
		_	1,75						49,19	12,35	38,56	L. S. 226.	Anthrazit
		4,12			0,09				40,23	26,27	33,50	W. M.	Koks
	—	_	2,61						43,49	20,99	35,52	L. S. 226.	Anthrazit
				—					50,77	3,84	45,39	P. M.	Holzkohle
_	-	_	,	0,014				_	51,72			P. M.	,,
		_		******					56,05			P. M.	,,
_		_			-				56,25	2,38	41,37	Р. М.	,,
_			0,13	_			_		57,02	0,39	42,59	P. M. Durchschn. v. 3 Anal.	,,
		_	0,95						54,72		37,44		,,
			n. b.		-				56,50		38,27		,,
			n. b.			1,	30		57,99		35,51		,,
			0,43			2,	61		,		1 ,	L. S. 223.	,,
	_								, ,		1	P. M.	,,
	-	-		_		_	—	_			31,61		,,
-		_	_					—				P. M.	,,
			0,03			3,	33		65,28			L. S. 223.	,,
						_			65,77			L. S. 223.	,,
	_		0,38				_		67,30	14,18	$18,\!52$	L. S. 223.	,,

## B. Schlacken der weißen Eisensorten.

1. Weißes Roheisen für Puddelzwecke, Martinofen usw.

4,53	_	2,82	 5,96		0,07	 	_	1 1	, ,	_ /	W. M. Martineisen. P. M.	Koks Holzkohle
	_		3,0	_		 _	_	36,56	7,52	55,92	L. S. 229. Puddeleisen.	Koks

Tabelle 33. (Fortsetzung.)

		Tabelle				<u> </u>						
Beze nung Punk der T	der te in	Name des Hochofenwerkes	$\mathrm{SiO}_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	М'n	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	BaO
G	12	Donnersmarckhütte	34,68	8 74	26 85	14,93		1,55			0,85	
. 1		1.			42,54			1,55		—	0,00	
G	13	Hochofenwerke von Likér	36,00	9,10	42,54	5,48	3,39		0,73	_		
G	16	Bochumer Verein für Bergbau und										
		Gußstahlfabrikation	36,43		39,60	10,06	_	4,01		_	0,81	
G	19	Vares (Bosnien)	33,01	6,18	39,50	1,88	4,76		1,	,21		
H	5	Ilsede (1879)	29,85	10,60	37,49	3,69	13,58		0,59			
$\mathbf{H}$	15	Donawitz bei Leoben	35,03	10,34		9,61	8,51		2,07	1		
H	16	Eisenerz, Steiermark (Hieflau) .		11,02				6,65			0,91	
J	4	Esch in Luxemburg		19,50		2,23	0,74		2,72		0,01	
				12,3	39,6		1,94			1		
J	5	Vereinigte Königs- u. Laurahütte	37,9			4,3			1,54			
J	6	Krompach in Mähren	38,72	17,32	26,30	14,01	2,19		Spur	-		
N	1	Oberschles. Eisenbahnbedarfs-Ak-			1.5							
		tiengesellschaft	38,84			13,55			1,13	1	<del>-</del>	
N	3	Georgs-Marienhütte	40,65		32,90	8,87	5,16		2,98	-		
N	4	Vares (Bosnien)	42,35	6,15	42,35	2,60	4,24		0	,99		
0	1	Reschitza (Ungarn)	45,56	8,69	25,79	9,15	8.83		0,79	-		
0	2	Judenburg (Steiermark)	47,28		21,77	8,72	1		1.12			
ŏ	3	Bogschán (Ungarn)	48,80		26,50	4,11	9,02		2,26			
P	1	Gutehoffnungshütte in Oberhausen	10,00	0,00	20,00		0,02		2,20			
T	1		20.45	10,70	26 40	2.34	1,59		6,04			
_		$(1879) \dots \dots \dots \dots$				1	1 '			1		_
P	3	Kgl. ungar. Staatswerke, Tiszoloz		10,15					1.30			
P	6	Neuberg (Steiermark)		10,40			I	1	0,13		_	-
$\mathbf{Q}\mathbf{u}$	1	Vordernberg (Steiermark)	40,92		26,32	1		5,63			1,37	-
$\mathbf{s}$	1	Werke von Likér	52,10	6,05	30,28	3,69	4,45		1,71		_	_
S	2	Kgl. ungarische Staatswerke, Va-		ļ		1						
		jada-Hunyád	48,43	0,44	21,03	11,26	_		5,95	-	-	
		2. 7	 Thom	asei:	sen.		•					
$\overline{\mathbf{c}}$	3	Kladno	96 54	14,27	59.75	3,80		0,05		1	0,17	
											1,16	
C	5	Kladno		16,14				0,12	1.15	0.05	1 1	i
$\mathbf{F_1}$	1	Phönix, Duisburg-Ruhrort	27,79	7,54	47,12	5,41	4,95		1,10	0,85	_	0,85
$\mathbf{G}$	5	Bochumer Verein für Bergbau und										
		Gußstahlfabrikation	33,50	4,87	46,67	8,49		2,56	_		1,02	_
$\mathbf{G}$	11	Bochumer Verein für Bergbau und										
		Gußstahlfabrikation	34,95	7,04	44,77	7,61		2,10		-	1,09	
$\mathbf{G}$	17	Bochumer Verein für Bergbau und		l		1						
		Gußstahlfabrikation	35,90	8.83	44,74	4,20		2,15			1,11	
$\mathbf{G}$	20	Oberschl. Eisenbahnbedarfs-AG.	37,35		35.85	13,06	1		1,31			
Ğ	21	Bochumer Verein für Bergbau und	,	-,			_,,,,					
۵.		Gußstahlfabrikation	37,71	7 48	39,98	9,14		2,28			1,80	
C	99		37,78			12,23		2,20	0,19		1,00	
G	23		31,10	0,19	30,31	12,23	1,21	-	0,18		_	
$\mathbf{H}_{'}$	2	Gebr. Stumm, Neunkirchen (1907	90.04	1000	40.40	0.00		0.0=			1 0~	
<u>}</u>		bis 1908)		18,05				2,67	1.00	-	1,05	
H	4	Phönix, Duisburg-Ruhrort		12,40						0,24		0,12
$\mathbf{H}$	8	Kladno		10,78				0,14	1		0,89	
$\mathbf{H}$	9	Eisenwerk Vulkan, Duisburg (1883)		9,83					0,71		_	
$\mathbf{H}$	11	Hörde (1882)	32,45	12,38	35,05	9,00	6,31		0,58		-	
$\mathbf{H}$	12	Gutehoffnungshütte in Oberhausen										
			33,00	14.00	41.20	4.50	4,50		0,50			
	1	n ,	,, , - 0		,,	1,- 0	, -,	T .	, -,- •	t	t .	1

Tabelle 33. (Fortsetzung.)

									Δ-	Ordina	ten		
BaSO <sub>4</sub>	SrO	S	CaS	$P_2O_5$	P	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaS	$\mathrm{SiO}_2$	$Al_5O_3$	Basen	<b>Bemerkung</b> en	Betriebsart
		1,64	 1,31	0,26	_	0,	 26		36,35 36,79			W. M. Puddeleisen. P. M. Durchschn. v. 9 Anal.	Koks Holzkohle
	_	1,87			0,033	1			37,68	,	54,35	W. M. Durchschn. v. 3 Anal. Bessemer-Weißeisen.	Koks
6,00	_		6,96 $2,97$	1	0,045	_	_		$38,15 \\ 31,15$			<ul><li>P. M. Durchschn, v. 3 Anal.</li><li>L. S. 229. Weißstrahl, Roheisen.</li></ul>	Holzkohle
	-		2,07				-				53,58		,,
	-	2,38	1.09		0,17	-		_				P. M. Durchschn. v. 3 Anal. L. S. 229. Puddeleisen.	Koks
	_	0,85	1,08		0,04	_	_	_				W. M. Puddeleisen.	,,
			1,30		_			. —				P. M.	Holzkohle
		1,41		_			_		40,22	9,73	50,05	W. M. Martineisen.	Koks
4,10	-		2,34					_	42,79			L. S. 229. Weißstrahl. Roheisen.	,, Holzkohle
4,10		_	$\begin{vmatrix} 6,84 \\ 1,40 \end{vmatrix}$	i	_		pur	_	42,91 $46,11$		50,85 45.09	L. S. 228. Feinstrahl. Weißeisen.	I .
			1,17				,5 <b>4</b>		48,97			L. S. 228.	,,
-			0,20		_	0,	,05	-	49,01	8,92	42,07	L. S. 228. Feinstrahl. Weißeisen	. ,,
	_		1,05	_	_	1,	, <sup>1</sup> 79					L. S. 228. Gewöhnl. Weißeisen.	Koks
	-		3,25				9 2,00	<b>—</b>				P. M.	Holzkohle
		-	1;24	-	0.04	2,	,22	_				L. S. 228. Weißstrahl. P. M.	,,
	_	_	0,59	0,06	0,04	0,	,04	_	53,02			P. M.	,,
	_		0,13	-	_	_	_	: <del>_</del>	52,58	0,47	46,95	P. M. Durchschn, v. 2 Anal.	,,
	,							2. T	homa	seis	e n.		
		1,34	-	0,15		-		-				W. M.	Koks
_	_	$\begin{vmatrix} 1,31\\2,40 \end{vmatrix}$	_	$0,19 \\ 0,32$		_	=	-				W. M. Durchschn, v. 2 Anal. W. M. Durchschn, v. 3 Anal.	,,
		1,57	-	_	-	_	· -	_	35,39	5,18	59,40	3 W. M.	,,
	-	1,60	-	_	0,04	8 —		-	36,88	7,5	3 55,39	W. M. Durchschn. v. 9 Anal.	,,
	_	1,78		_	_		-	-	37,89			9 W. M.	,,
	-	(1,25)	) —	-	-			-	38,27	8,39	9 53,34	4 W. M.	,,
		1,33	_			-	: <del>-</del>	.	38,77			5 W. M.	,,
			3,00	6 —	-	-	-	-	39,39	8,5	4 52,0	7 L. S. 229.	,,
	-	0,78		-	0,08		-					W. M. Durchschn. v. 10 Anal.	,,,
		1,09		0,20			-	-				W. M. Durchschn. v. 3 Anal.	,,,
		1,28		0,23	8 —	-	-					6 W. M. 5 L. S. 229.	,,
	_	_	4,3		_			-				9 L. S. 229.	,,
		_	2,9	0 -	_	(	0,30		33,7	8 14,3	2 51,9	0 L. S. 229.	**

Tabelle 33. (Schluß.)

H				II.	<del>`</del> _			1	1		1		
Punkter   Name des Hochofenwerkes   SiO <sub>2</sub>   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   CaO   MgO   MnO   Mn   FeO   Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Fe   Bad   Nami   Name des Hochofenwerkes   SiO <sub>2</sub>   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   CaO   MgO   MnO   Mn   FeO   Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Fe   Bad   Nami   Name des Hochofenwerkes   SiO <sub>2</sub>   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   CaO   MgO   MnO   Mn   FeO   Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Fe   Bad   Nami   Name des Hochofenwerkes   SiO <sub>2</sub>   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   CaO   MgO   MnO   Mn   FeO   Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Fe   Bad   Nami   Nami   Name   Nami		•											
Heat	Punl	kte in	Name des Hochofenwerkes	SiO.	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Mn	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe	BaO
H		Tafel		0.02	111203	040	III BO	1.1110			203	10	Dao
14   Gewerkschaft Deutscher Kaiser,   Hamborn (1907)     32,84   12,39   43,04   4,21     3,05       1,50		Nr.											
14   Gewerkschaft Deutscher Kaiser,   Hamborn (1907)     32,84   12,39   43,04   4,21     3,05       1,50	$\mathbf{H}$	13	Maximilianhütte in Rosenberg .		10.30	45.90	3.19	1.98	1.54	0.99		0.75	
J         1           Esch in Luxemburg           32,05   17,19   44,87   2,03   0,46   1,50       0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,64     0,54     0,64     0,54     0,64     0,54     0,54     0,64     0,54     0,54     0,54     0,54     0,55     0,55     0,64     0,55     0,55     0,55     0,64     0,55     0,55     0,55     0,64     0,55	$\mathbf{H}$	14				_ ′	· .						
J         1           Esch in Luxemburg           32,05   17,19   44,87   2,03   0,46   1,50       0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,54     0,64     0,54     0,64     0,54     0,64     0,54     0,54     0,64     0,54     0,54     0,54     0,54     0,55     0,55     0,64     0,55     0,55     0,55     0,64     0,55     0,55     0,55     0,64     0,55				32.84	12.39	43.04	4.21		3.05		_	1.50	_
	_							0.46	1		l		
Jacob	J	1						1	l		1	0.54	
J   3   Gelsenkirchener Bergwerks-Akt. Gesellschaft	.T	2						ł					i .
Casellschaft		1 1		00,00	1.,00	10,11	0,10		1,02			0,00	
P         2         Verein. Königs- u.Laurahütte, O.S.         37,80   10,40   37,00   5,20   4,45     1,56	•			33 66	15.87	45 11	2.59	0.99	0.72	0.82		0.64	
P   4   Verein. Königs-u. Laurahütte, OS.   40,16   9,60   34,00   11,09   3,89     1,16	P	2	Verein Königs-u Laurahütte OS	37.80	10.40	37.00	5.20					0,01	
Note		4											
B									Į.				
B	_	. 0	·				1,02	2,01		0,10	-		)
F1         2         Siegerland          29,00         8,50         39,00         3,00         15,00          0,50			3. 1	Spieg	geleis	sen.	1				1		
F1         2         Siegerland          29,00         8,50         39,00         3,00         15,00          0,50	В	1	Maximilianhütte in Rosenberg .	23,94	9,47	49,55	10,14		1,06				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\mathbf{F_1}$	2				39,00	3,00	15,00		1			
F1         5         Oberschl. Eisenbahnbedarfs-Aktiengesellschaft	$\mathbf{F_1}$	3	Hörde (1883)			43,05	7,14	7,04	-	0,42			
F1         6         Borsigwerk, O.S.         32,43         4,76         43,89         11,31         4,33         —         1,54         —         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         1,71         —         —         1,71         —         1,71         —         1,71         —         1,71         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —         —	$\mathbf{F_1}$	5						'		1			
F1         6         Borsigwerk, O.S.         37,56         1,87         25,66         24,20         7,99         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         1,71         —         —         —         1,71         —         —         —         1,71         —         —         —         —         1,71         —	•			32,43	4,76	43,89	11,31	4,33		1,54	_		
G 3 Georgs-Marienhütte	$\mathbf{F_1}$	6					, ,	1	l .	1 .	1		
G   8   Maximilianhütte (1896)		3								1.54	1 1		
G 10 Oberschl. Eisenbahnbedarfs-Aktiengesellschaft		8				32,15				1	1		
tiengesellschaft	G	10			1	<b>'</b>	,	ĺ					
G   14   Borsigwerk, OS   36,40   6,14   29,95   17,21   7,79       1,34             35,60   3,97   34,14   10,26   6,38           38,49   6,99   38,60   6,38   5,26           33,28   10,27   29,09   19,36   6,12				35.65	6.60	38.43	10.16	5.78		1.60			-
G   18   Georgs-Marienhütte (1883)   35,60   3,97   34,14   10,26   6,38     1,37     1,00     1,00     38,49   6,99   38,60   6,38   5,26     0,63       1,00     30,70   11,60   35,73   8,51   8,78     0,84       1,04     1,04	G	14										l	
G   22   Gleiwitz, OS   38,49   6,99   38,60   6,38   5,26     0,63           30,70   11,60   35,73   8,51   8,78	G	18	Georgs-Marienhütte (1883)	35,60	3,97	34,14	10,26			1,37			1,04
H   6   Creuzthal (1883)     30,70   11,60   35,73   8,51   8,78     0,84	G	22				38,60	6,38	5,26					_
H   10	н	6		30,70	11,60	35,73	8,51			0,84			
N   2   Reschitza (Ungarn, 1877)     41,22   6,45   9,55   1,48   39,49     1,03	$\mathbf{H}$	10		33,28	10,27	29,09	19,36						
4. Ferromangan.         A       1       Hörde	N	2								1,03		_	
A       1       Hörde			4. I	Terro	mang	gan.							
A 2 Wedding, III. Band Eisenhütten-kunde, S. 875	• 1	1		1	1	1	0.90	10.50		. 1			
A       3       kunde, S. 875        29,25       8,56       44,01       3,34       13,96       —       0,86       —       —       —         C       1       Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875        29,02       7,05       37,03       1,89       23,33       —       0,48       —       —         C       1       Phönix bei Ruhrort (1880)        23,50       15,30       48,94       2,72       7,63       —       0,71       —       —         C       2       Gutehoffnungshütte (1904)        27,00       11,00       30,70       3,50       22,00       —       0,30       —       —       —         F1       4       Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875        30,60       7,87       37,55       2,41       18,50       —       0,43       —       —       1,21         G       1       Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875        30,25       8,32       39,25       4,65       14,78       —       0,46       —       —         G       4       G       9       Beschitza        36,60       9,49       19,98       5,14       2				26,50	8,10	42,40	8,30	10,76		n. b.		_	
A       3       Wedding, III. Band Eisenhütten-kunde, S. 875       29,02       7,05       37,03       1,89       23,33       0,48       —       —         C       1       Phönix bei Ruhrort (1880)       23,50       15,30       48,94       2,72       7,63       0,71       —       —         G       2       Gutehoffnungshütte (1904)       27,00       11,00       30,70       3,50       22,00       —       0,30       —       —         H       4       Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875       30,60       7,87       37,55       2,41       18,50       —       0,43       —       —       1,21         Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875       30,25       8,32       39,25       4,65       14,78       —       0,46       —       —       —         G       4       Donnersmarckhütte       32,82       6,95       26,22       9,45       21,27       —       0,52       —       1,64         G       15       Donnersmarckhütte       36,60       9,49       19,98       5,14       27,69       —       0,74       —       —         H       1       Donnersmarckhütte       27,75       15,25       37,77	A	2		20.05	0.50	44.01	9.94	19.00		0.00			
C       1       kunde, S. 875        29,02       7,05       37,03       1,89       23,33       — 0,48       — — — — — — — — — — — — — — — — — — —		9		29,25	8,90	44,01	3,34	13,96		0,86		_	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	A	3		20.00	<b>7</b> 05	97.09	7.00	20.00		0.40			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$											1		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				23,50	15,30	48,94	, ,				1		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		- 11		27,00	11,00	30,70						_	
Kunde, S. 875       30,60       7,87       37,55       2,41       18,50       0,43       —       1,21         Wedding, III. Band Eisenhüttenkunde, S. 875       30,25       8,32       39,25       4,65       14,78       —       0,46       —       —       —       1,64         G 9       Donnersmarckhütte       32,82       6,95       26,22       9,45       21,27       —       0,52       —       1,64         G 15       Donnersmarckhütte       36,32       7,51       33,49       7,94       —       10,43       —       —       1,36       —         H 1       Terre noire (1878)       27,75       15,25       37,77       4,00       7,56       —       8pur       —       —       1,15       5,42         Donnersmarckhütte       30,04       11,10       23,10       11,50       —       13,48       —       1,15       5,42		. li		26,65	15,15	41,29	0,86	14,94		0,79	_		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	F <sub>1</sub>	4	wedding, III. Band Eisennutten-	00.00	- 0-	05 55	0.47	10 50	ĺ	0.40			
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			Kunde, S. 875	30,60	7,87	37,55	2,41	18,50		0,43		_	1,21
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	G	1		00.05	0.00	90.05		14 =0		0.40			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1							-	' 1	1	-	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		- 1	,			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			-		-		1,64
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		- 11		1 1						0,74	_	1 90	
H 3 Donnersmarckhütte		- 11								_	_	1,36	*******
		- 11	. ,				. '	. 1		Spur		1 1 -	E 40
11 1 10001111EHHSCHES EISEHWERK .   00,04   14,04   01,24   1,01   11,00     0,33									1	0.22	_	1,15	0,42
	11	4	Mederinemisches Eisenwerk	o∪,04	14,04	31,24	1,37	17,00		0,55			

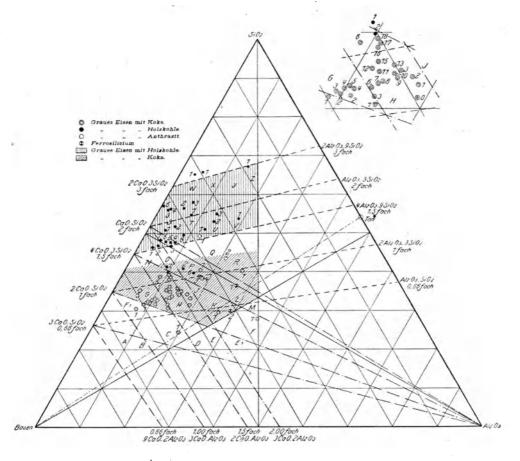
Tabelle 33. (Schluß.)

BaSO <sub>4</sub>	Sro		Coc	D O	- D	Ma o	77.0	D-0	Δ	-Ordina	ten	Dam onlare son	Detrieberet
		S	CaS	$P_2O_5$	P	Na <sub>2</sub> O	$\mathbf{K}_2\mathbf{U}$	Bas	SiO <sub>2</sub>	${ m Al}_2{ m O}_3$	Baseo	Bemerkungen	Betriebsart
	_	0,98	_	0,38	0,099		_	_	35,11	10,57	54,32	W. M. Durchschn, v. 6 Anal	Koks
		(2,0)	 2,16		0,232		_			į.	1	W. M. Jahresdurchschnitt.	,,
		1,23	2,10								49,65	L. S. 229. W. M. Durchschn. v. 2 Anal.	,,
		(2,40)			0,20						47,27		,,
_		(4,40)			0,20	_			55,02	10,71	41,41	w. M. Durchsenn, v. 9 Anai.	,,
	_	(2,40)							35 49	16 73	47 78	W. M. Durchschn. v. 2 Anal.	,,
_	_	2,86			0,02	_		_				W. M. Durchschn, v. 2 Anal. W. M.	,,
		(2,68)			0,02							W. M.	,,
_		(2,68)	-									W. M.	,,
		(2,00)					_	~ .		,		W. M.	, ,,
							3.	Spi	egel	eisen			
	_	0,73	_				_	6,02	25,66	10.15	64,19	W. M.	Koks
			3,5					_	30,53			L. S. 231.	
			3,74						30,60			L. S. 331.	,,
	i		´ .			j				,			/ "
		0,66							33,38	4.91	61,71	W. M.	,,
		1,44	_	Spur					38,01		60,04		,,
_			2,22					5,24				L. S. 231.	
`			2,68			:	_	6,93			54,27		,,
								,	1	ĺ	ĺ		
	_	1,26		_		i	_		37,12	6,87	56,01	W. M.	,,,
	_	1,51	_	Spur					37,79	6,38	55,83	W. M.	,,
			3,77			_		_	38,41			W. M.	,,
			2,40		_				39,76			L. S. 229.	,,
		_	4,15		_				32,04			L. S. 231.	,,
_		0,83	_	Spur								W. M.	",
_	_	_	0,21	_		0,	6		41,53				Holzkohle
	,	,					4.	Fer	roma				1
-			4,87		-				27,59	8,43	63,98	L. S. 234.	Koks
_		0,55	-		-		-		29,53	8,66	61,81	W. 875.	,,
		0,67			1				29,73	7 91	62.06	W. 875.	
_	-	(2,2)				_		_	· · ·			L. S. 234.	,,
_		(2,2)	1,66			0,	50	$\frac{-}{3,45}$			59,57		,,
-		(9.9)	1,00			0,	30	3,40	· 1	′ 1			,,
_	_	(2,2)							21,82	15,62	50,50	L. S. 234.	,,
_	_	1,19	_						31,04	7.99	60.97	W. 875.	
	-	,							,	.,	- ,- 1	•	,,,
_	_	1,32	_	_	-	_		_	31,70	8,37	59,57	W. 875.	,,
	_	_						_	34,19		58,46		,,
_		_	0,23			Spi	ır		36,73			L. S. 234.	verm.Holzkohle
_		1,83	_	_		_		_	37,37			W. M.	Koks
		_	2,23		_			4,30				L. S. 234.	,,
:	_	1,23	_	_	_			_				W. M.	,,
		_	4,48		_ !	n. l	).	_				L. S. 234.	,,

Die Tabelle ist in zwei große Abteilungen gegliedert, welche die Schlacken der grauen Eisensorten und diejenigen der weißen Eisensorten umfassen.

Die Tabelle enthält zunächst in einer Reihe senkrechter Spalten die einzelnen Daten der in Betracht kommenden Analysen. Hieran schließen sich drei mit der gemeinsamen Überschrift  $\Delta$ -Ordinaten versehene senkrechte Kolumnen mit den einzelnen Überschriften:  $\mathrm{SiO}_2$ ,  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ . Basen. Die Summe

Diagramm 34. Graue Roheisensorten.



dieser drei Zahlen ergibt jeweils die Größe von ca. 100. Die Zahlen sind in der Art und Weise aus den analytischen Daten errechnet, daß die prozentischen Anteile von Kieselsäuren, Tonerde und Basen addiert wurden; mit der hieraus erhaltenen Summe wurde in die Zahl 100 dividiert und mit dem erhaltenen Quotienten die einzelnen Anteile von Kieselsäure, Tonerde und Basen multipliziert. Nach diesen Zahlen hat nunmehr eine Eintragung der einzelnen Schlackenpunkte in das Dreiecksdiagramm stattgefunden, und es sind hierbei die Resultate erhalten worden, die in den Diagrammen 34 und 35 zur Wieder-

gabe gelangt sind. Die Betrachtung dieser für die grauen und weißen Roheisensorten gesondert aufgestellten Schaubilder ergibt, daß in gewissen Teilen der Diagramme die einzelnen kleinen Dreiecke mit Schlackenpunkten derart überhäuft waren, daß eine gesonderte Bezeichnung derselben in dem Hauptdiagramm nicht durchführbar war. Es sind deshalb neben dem Hauptdiagramm diese Teile der Diagrammfelder gesondert herausgezeichnet worden.

Diagramm 35. Weiße Roheisensorten.

Um nun eine Orientierung auf den großen Diagrammfeldern zu ermöglichen, sind die durch Unterteilung der Diagrammseiten entstandenen kleineren Dreiecke in fortlaufender Reihe mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet worden, und innerhalb dieser kleinen Dreiecke hat eine Numerierung der einzelnen Schlackenpunkte jeweils mit der Zahl 1 am untersten Punkte anfangend und nach oben aufsteigend stattgefunden. Diese selben Buchstaben und Zahlenangaben finden sich unter der Überschrift "Bezeichnung der Punkte in den Dreiecksdiagrammen" in den beiden ersten Spalten der Tabelle 33 "Zu-

sammensetzung der Hochofenschlacken" wiedergegeben. Auf diese Weise ist es möglich, sofort aus der Tabelle heraus denjenigen Punkt festzustellen, der der Zusammensetzung der betreffenden Hochofenschlacke entspricht.

Umgekehrt ist es möglich, aus den Diagrammen in die Tabelle zurückzugehen, da für jede Roheisenart eine in den Diagrammen besonders angegebene, kennzeichnende Markierung der Punkte gewählt worden ist. Durch diese Markierung erhält man unmittelbar aus den Diagrammen die Angabe, aus welcher Unterabteilung der Tabelle der betreffende Diagrammpunkt herrührt, und da gleichzeitig aus den Diagrammen nach Buchstaben und Zahl die nähere Bezeichnung des einzelnen Punktes entnommen werden kann, ist es sofort mit Leichtigkeit möglich, jeden einzelnen Punkt der Diagramme in der Tabelle wieder aufzusuchen.

Die Zusammenstellung lehrt bezüglich der Schlacken der grauen Roheisensorten, daß fast sämtliche Schlacken von Holzkohlenhochofenbetrieben in einer Zusammensetzung geführt werden, die dem oberen der schraffierten Felder des Dreiecksdiagrammes entspricht, während das Gebiet der Schlacken von Kokshochofenbetrieben ausschließlich durch das untere der beiden schraffierten Felder des Diagrammes repräsentiert wird.

Durch die Eintragung in das Diagramm erkennen wir daher sofort einen scharfen Unterschied hinsichtlich des Kieselsäure- resp. des Kalkgehaltes der beiden Schlackenarten, während die Tonerdegehalte sich unregelmäßig innerhalb der Grenze von 0 bis ca. 30 Proz. bewegen.

Dieses Ergebnis entspricht der Praxis, aus der wir wissen, daß die Mehrzahl der Holzkohlenhochofenbetriebe mit verhältnismäßig kalkarmen, kieselsäurereichen Schlacken, die Mehrzahl der Kokshochofenbetriebe mit kalkreichen Schlacken geführt wird. Wir wissen auch, daß die letztere Maßnahme deswegen gewählt wird, um einen möglichst quantitativen Übergang des in der Beschickung enthaltenen Schwefels in die Schlacken zu bewirken.

Im Diagramm liegt zwar keine Schlacke eines Kokshochofenbetriebes in dem vorstehend charakterisierten Felde der Holzkohlenhochofenbetriebe, aber umgekehrt haben einige Holzkohlenofenschlacken ihren Platz im Koksofenschlackenfelde erhalten. Diese Tatsache erklärt sich sehr einfach dadurch, daß diese Holzkohlenhochofenbetriebe mit Erzen geführt werden, welche Kalküberschuß haben. Es ist hier also dem Möller nur so viel Kieselsäure als Zuschlagsmaterial zugeführt worden, um mit Sicherheit den für den Holzkohlenhochofenbetrieb erforderlichen Schmelzbarkeitsgrad der Schlacke zu erhalten.

Im Dreiecksdiagramm sind nun verschiedene, besonders bezeichnete Punkte der Außenseiten durch punktierte Linien miteinander verbunden worden, und es bezeichnen die jeweils beigedruckten Formeln diejenigen Verbindungsstufen, denen diese Punkte der Außenseiten des Dreiecksdiagrammes entsprechen. Die geraden Verbindungslinien dieser Punkte miteinander bezeichnen dann diejenigen Stellen des inneren Diagrammfeldes, an denen Mischungen aus den Verbindungen, die an den Außenseiten markiert sind, der chemischen Zusammensetzung der Gesamtschlacke entsprechen würden. Vergleicht man beispielsweise diejenigen punktierten Linien, die von der linken Seite vom

Punkte des einfachen Silicates, der Formel  $2\,\mathrm{CaOSiO_2}$  entsprechend, ausgehen, so führt eine nur wenig ansteigende Linie nach der rechten Seite des Dreieckdiagrammes zu dem Punkte einer Formel  $2\,\mathrm{Al_2O_3}\,3\,\mathrm{SiO_2}$ , d. h. also einem Einfach- oder Orthosilicat mit der Basis Tonerde (vorausgesetzt natürlich, daß ein solches existiert).

Von dem Punkte 2 CaO SiO $_2$  führt aber noch eine weitere punktierte Linie nach der Basis des Dreiecksdiagrammes zu dem Punkte des einfachen Aluminates von der Formel 3 CaO Al $_2$ O $_3$ , d. h. einer Verbindung, in welcher die Tonerde als Säure vorhanden sein würde, und von demselben Punkte an der linken Dreieckseite führt noch eine dritte punktierte Linie nach der Tonerdespitze hin. Diese würde also diejenigen Punkte im Dreiecksdiagramm berühren, bei welchen die Tonerde als neutraler Körper mit wechselnden Mengen eines Kalksilicates 2 CaO SiO $_2$  gemischt wäre.

Die Verfolgung dieser drei Linien fehrt deshalb, zu wie außerordentlich verschiedenen Schlackenzusammensetzungen man bei Ausführung einer Möllerberechnung auf stöchiometrischen Grundlagen gelangen muß, wenn man die drei verschiedenen Annahmen macht, daß die Tonerde entweder als Basis, als Säure oder als neutraler Körper in den Hochofenschlacken vorhanden sei.

. Bei einem stark wechselnden Tonerdegehalte der Möllerung muß man also zu Schlacken von absolut divergierender prozentischer Zusammensetzung gelangen, je nachdem welcher Anschauung man über die Bindungsweise der Tonerde huldigt.

Eine Schlacke, die etwa der ersten Ferrosiliciumschlacke der großen Schlackentabelle 33 entspricht, die im Diagramm 34, Dreieck E, unter Nr. 2 ihren Platz erhalten hat, würde, wenn man die Tonerde als Basis rechnet, basischer als das Subsilicat der Formel 3CaOSiO<sub>2</sub> sein, rechnet man die Tonerde als neutralen Körper, so würde die Silicierungsstufe dieser Schlacke zwischen dem Sesquisilicat und dem Singulosilicat liegen, und rechnet man die Tonerde als Säure, so würde die Schlacke saurer sein als das Bisilicat, ja fast dem Trisilicat 2 CaO 3 SiO<sub>2</sub> entsprechen. Aus diesem Beispiel erhellt wohl am besten die Unsicherheit jeglicher stöchiometrischen Berechnungsart für Hochofenschlacken.

Betrachtet man noch allgemein die Lage der Hochofenschlacken im Diagramm 34, so ergibt sich, daß einige wenige Schlacken noch basischer sind als der Linie entspricht, welche das Calcium-Singulosilicat mit der Tonerdespitze verbindet.

Diese Schlacken entsprechen exzeptionellen Betrieben. Ihre Existenz ist aber ohne weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß eben hier aus irgendwelchen Gründen die Summe der Basen außerordentlich groß geworden ist.

Bei den Schlacken F1 und G1 ist die Ursache hierfür direkt aus dem außerordentlich großen Magnesiagehalt erkennbar.

Hinsichtlich des Ansteigens des Tonerdegehaltes in Hochofenschlacken könnte man im allgemeinen annehmen, daß eine Steigerung desselben über den Gehalt wasserfreien Tones an Tonerde hinaus eigentlich nicht stattfinden könnte. Im Dreiecksdiagramm ist auf der Linie Kieselsäure-Tonerde mit dem Worte "Ton" derjenige Punkt bezeichnet, der der chemischen Zusammensetzung geglühten, wasser- und sandfreien Kaolins entspricht, und wenn man diesen Punkt mit der Basenspitze durch eine gerade Linie verbindet, so berührt sie im Dreiecksdiagramm alle diejenigen Punkte, die in ihrer chemischen Zusammensetzung irgendwelchen Mischungen aus Ton und Basen entsprechen, und da nun in Eisenerzen die Tonsubstanz der an Tonerde reichste Bestandteil der Beschickung ist, so kann durch einfaches Zusammenschmelzen von Eisenerzgangart mit Kalk eine Schlacke nicht gewonnen werden, die einen höheren Tonerdegehalt besitzt als der eben erwähnten Linie entsprechen würde. Die chemische Zusammensetzung der Mehrzahl unserer Schlacken liegt weit ab von dieser Linie, da eben die Gangarten unserer Eisenerze meistens erhebliche Mengen freier Kieselsäure neben Tonsubstanzen besitzen. Wenn nun trotzdem die Schlacken einiger Kokshochofenbetriebe dennoch einen höheren Tonerdegehalt zeigen als der Ton-Kalklinie entsprechen würde, so ist dies allein dadurch zu erklären, daß bei diesen Betrieben ein relativ reicher Möller verschmolzen wurde, d. h. also ein Möller, bei dem die Schlackenmenge gegenüber der Eisenmenge verhältnismäßig klein war, und daß ferner hier Eisensorten erblasen worden sind, deren Siliciumgehalt ein hoher war. Es ist daher aus der Schlacke in diesen Fällen so viel Kieselsäure reduziert und als Silicium ins Eisen übergeführt worden, daß dadurch der relative Tonerdegehalt der Schlacke in dem außerordentlich starken Maße angewachsen ist, wie es das Diagramm zeigt.

Die Betrachtung des Diagrammes 34 lehrt also nun, daß die normalen Schlacken der Kokshochofenbetriebe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nur in verhältnismäßig engen Grenzen schwanken. Wir werden später erkennen, weshalb vor allem die Verbindungslinie, die von dem Einfach-Kalksilicat nach der Tonerdespitze führt, eine ziemlich scharfe untere Begrenzung für die chemische Zusammensetzung für Kokshochofenschlacken bildet.

Betrachtet man das Diagramm der Schlacken von weißen Roheisensorten 35, so ergibt sich ein ganz ähnliches Bild, nur sind hier nicht nur zweierlei, sondern drei verschiedene typische Gebiete von Hochofenschlacken zu erkennen. Die Holzkohlenhochofenschlacken und die Kokshochofenschlacken, die für normales weißes Eisen geführt werden, liegen annähernd wieder so wie bei dem Diagramm der grauen Roheisensorten, nur etwas näher aneinandergerückt, während eine dritte Gruppe von Schlacken, diejenige der Ferromangan- und Spiegeleisenbetriebe, in Erscheinung tritt.

Wenn man berücksichtigt, daß bei letzteren Betrieben regelmäßig sehr beträchtliche Mengen von Manganoxydul in die Schlacken übergehen, die naturgemäß die Schmelztemperatur derselben stark herabdrücken und auch den Flüssigkeitsgrad der Schlacke erhöhen, so ist es begreiflich, daß in diesen Betrieben Schlacken mit einer Basenmenge geführt werden können, die sie für andere Betriebe unbrauchbar machen würde.

Auch in diesem Diagramm liegt wieder die Mehrzahl aller normalen, für weißes Eisen geführten Kokshochofenschlacken sehr nahe beieinander, so daß für beide Diagramme gesagt werden kann, es sind nur verhältnismäßig recht geringe Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung bei Hochofenschlacken zulässig, obgleich diese Schlacken aus Erzen mit sehr stark variierender chemischer Zusammensetzung erschmolzen werden müssen.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer sorgfältigen, auf korrekter wissenschaftlicher Grundlage aufgebauten Möllerberechnung, wenn der betreffende Betrieb in die Lage versetzt sein soll, freihändig eine Auswahl unter allen möglichen Erzen zu treffen, die ihm zur Verfügung stehen, und wenn er trotzdem imstande sein soll, mit Sicherheit das Entstehen einer den wünschenswerten Betriebsbedingungen entsprechenden Schlacke vorauszusagen.

Die Diagramme lehren aber ferner, daß in Wirklichkeit die Schlacken der grauen Roheisensorten nicht eine wesentlich andere chemische Zusammensetzung besitzen als diejenigen der weißen. Hieraus folgt, daß zu einem Übergange eines Betriebes, der auf weißes Eisen geführt wird, in einen solchen auf graues Eisen, vorausgesetzt, daß die sonstige chemische Zusammensetzung des Möllers den Anforderungen des neuen Ganges entspricht, mit Bezug auf die Schlacke eine Möllerveränderung nicht erforderlich ist, sondern daß es lediglich notwendig ist, die Temperatur im Gestell entsprechend zu erhöhen, um die wünschenswerte Reduktion der Kieselsäure zu Silicium herbeizuführen. Tatsächlich gibt es auch eine erhebliche Zahl von Betrieben, beispielsweise im Minetterevier, die keinerlei Möllerveränderung vornehmen, wenn sie ihre Hochöfen von Thomaseisen auf Gießereieisen umsetzen.

Für die Wahl der chemischen Zusammensetzung der erschmolzenen Schlacke ist nun einerseits maßgebend die Schmelzbarkeit derselben und zweitens die Erkenntnis, daß der Betrieb der rationellste ist, welcher bei der Verarbeitung gegebener Erze mit den geringst möglichen Schlackenmengen auskommt.

Hinsichtlich der Schmelzbarkeit der Hochofenschlacken kann die Feststellung der Erweichungspunkte des ternären Systemes CaO SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Fig. 19) unmittelbar nur insoweit maßgebend sein, als es sich um Schlacken mit ganz geringen Gehalten von Eisenoxydul und Manganoxydul handelt. Solche Schlacken fallen beim garen Gange von Betrieben, die auf graues Eisen geführt werden. Sowie indessen ein etwas größerer Gehalt von Eisenoxydul oder Manganoxydul in den Schlacken vorhanden ist, muß deren Einfluß die Schmelztemperatur erheblich, beispielsweise um 200 bis 300°, unter diejenige des entsprechenden Punktes im Dreiecksdiagramm sinken lassen.

Erfahrungsgemäß fallen Schlacken der oben erwähnten Art mit ganz geringen Gehalten von Eisenoxydul oder Manganoxydul dann, wenn die Zusammensetzung derselben im Dreiecksdiagramm sich der Verbindungslinie der beiden Punkte 2 CaO SiO<sub>2</sub> und 2 CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> nähert.

Im ternären System CaO SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt die Erweichungstemperatur derartiger Gemische auch am tiefsten Punkte der oben erwähnten Verbindungslinie noch oberhalb von 1500°, und sie steigt nach der in Fig. 19 besonders deutlich hervortretenden, der Verbindung 2 CaO SiO<sub>2</sub> entsprechenden, Spitze hin auf ca. 1900°. Diese Temperaturen dürften durchweg höher sein als dem Zustande des Gestelles bei einem normalen, wenn auch hochgaren Gange des

Hochofens entspricht. Deshalb bildet diese Verbindungslinie der erwähnten Punkte im Dreiecksdiagramm im allgemeinen die obere Grenze für die Basizität von Hochofenschlacken, da bei Führung einer derartigen Schlackenzusammensetzung das Gestell der Gefahr des Einfrierens ausgesetzt ist. Ein Blick in das Diagramm der Schlacken von Betrieben auf graues Roheisen zeigt auch, daß nur ausnahmsweise Schlacken geführt werden, die basischer sind.

Die eben erwähnte Basizitätsgrenze, ausschließlich auf CaO berechnet, entspricht einer Zusammensetzung der Schlacke, bei welcher die Säuren durch Kalk vollständig abgesättigt sind. Sie besitzen also in dieser Zusammensetzung nicht mehr die Fähigkeit, FeO oder MnO in das Silicat- oder Alumosilicatmolekül aufnehmen zu können.

Sowie sich im Dreiecksdiagramm der Schlackenpunkt aber nach der Kieselsäurespitze hin verschiebt, reicht die Menge der in der Schlacke vorhandenen Basen nicht mehr aus, um eine vollständige Absättigung der Säuren herbeizuführen. Es ist dann also mit Sicherheit anzunehmen, daß die in der Schlacke vorhandenen Anteile von Eisenoxydul und Manganoxydul in die Verbindungen als aktive Bestandteile eintreten. Die Folge hiervon muß sein, daß entsprechend dem Gehalte an diesen Basen nunmehr eine beträchtliche Erniedrigung des Schlackenschmelzpunktes sich einstellt. Erfahrungsgemäß schmelzen unsere Hochofenschlacken durchweg etwa bei der Temperatur von 1100 bis 1300°, und aus dem Dreiecksdiagramm kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß eine wesentliche Erhöhung dieser Schmelztemperatur sich nur dann ergeben kann, wenn im Dreiecksdiagramm der Schlackenpunkt sich ganz nach der Linie des binären Systemes Kalk-Kieselsäure hin verschiebt, d. h. also, wenn die Menge der Tonerde in der Schlacke stark zurücktritt.

Es kann ferner aus der Gestaltung der Flächen des Modelles Fig. 19 als wahrscheinlich gefolgert werden, daß innerhalb des Gebietes der Hochofenschlacken irgendwelche Schmelzpunktmaxima nicht mehr vorhanden sind, so daß das ternäre Diagramm eine volle Aufklärung über die Tatsache gibt, weshalb alle Hochofenschlacken innerhalb derjenigen Gebiete des Dreiecksdiagrammes, die sich als praktisch brauchbar erwiesen haben, eine nur in geringen Grenzen schwankende Schmelztemperatur besitzen.

Es ist lediglich die Nähe der Verbindungslinie der Punkte 2 CaOSiO<sub>2</sub> und 2 CaO SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu fürchten.

Hier muß eine auch nur wenige Prozent betragende Erhöhung des Kalkgehaltes, die oft unabsichtlich durch irgendeine Möllerungsungeschicklichkeit sich ergeben kann, unmittelbar den Schmelzpunkt der Schlacke um 200 bis 300° in die Höhe schnellen lassen. War die im Hochofengestell erzeugte Wärmemenge vorher auf die niedrigere Schlackenschmelztemperatur eingestellt, so muß die unmittelbare Folge einer solchen kleinen Möllerungsschwankung ein Einfrieren des Gestells sein, was naturgemäß zu den allerschwersten Störungen im Betriebe führt. Es wird allein als rationell einen ruhigen und sicheren Betrieb gewährleistend auzusehen sein, wenn Schlackenzusammensetzungen geführt werden, die um ein beträchtliches Stück von dieser Linie im Diagramm abliegen.

Die praktische Erfahrung hat allerdings gelehrt, daß Hochofenschlacken um so mehr Binde- resp. Lösungsfähigkeit für Schwefel besitzen, je kalkreicher sie sind, und in diesem Umstande liegt ein starker Anreiz zur Führung hochbasischer Schlacken.

Andererseits geht aus der großen Schlackentabelle hervor, daß beispielsweise die Schlacke R 1, bei grauem Gießereieisen gefallen, trotz eines Calciumoxydgehaltes von nur 29,21 Proz. noch einen Gehalt von 4,12 Proz. Schwefel gehabt hat. Auch die Schlacke J 3, ebenfalls eine Gießereieisenschlacke, weist noch einen Gehalt von 3,32 Proz. Schwefel auf.

Aus der Lage dieser Schlackenpunkte im Dreiecksdiagramm ist mit Sicherheit zu folgern, daß in diesen Schlacken keinerlei Anteile von freiem Kalk mehr vorhanden sein können. Wenn trotzdem diese Schlacken eine beträchtliche Lösungsfähigkeit für Schwefel besitzen, so können zwei Möglichkeiten zur Erklärung dieses Umstandes herbeigezogen werden.

Es ist einerseits möglich, daß in höheren Regionen des Hochofens entweder aus im Möller vorhandenen Sulfiden oder infolge der Absorption flüchtiger Schwefelverbindungen durch gebrannten, hier noch ungebundenen Kalk, Schwefelcalcium gebildet worden ist, und daß dieses dann mit den weiter unten im Hochofen gebildeten, nicht vollständig neutralen Silicaten oder Alumosilicaten eine schmelzflüssige Lösung bildet, oder es kann andererseits vielleicht sogar mit einem größeren Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß in diesen Schlacken, die niemals frei sind von Eisenoxydul oder Manganoxydul, der Schwefel in Wirklichkeit gar nicht an Calcium, sondern an Eisen oder Mangan gebunden ist, und daß diese Sulfide wiederum eine flüssige Lösung mit den Silicaten oder Alumosilicaten bilden.

Man kann also insbesondere bei rascher geführten Betrieben und am sichersten, wenn der Mangangehalt der Schlacken nicht allzu gering ist, mit dem Kalkgehalt der Schlacke erheblich heruntergehen, ohne aus diesem Grunde schädliche Einwirkungen auf den Schwefelgehalt des fallenden Roheisens befürchten zu müssen, und es wird nun lediglich Aufgabe der Möllerberechnung sein, die für das Verschmelzen der Erze erforderliche Schlackenzusammensetzung so zu wählen, daß die Schlacke in ein günstiges Feld des Diagrammes fällt, und daß gleichzeitig die Schlackenmenge im Verhältnis zu dem fallenden Eisen die geringst mögliche ist, oder daß, mit anderen Worten, das Ausbringen an Eisen ein möglichst hohes wird. Freilich muß die absolute Lösungsfähigkeit der Schlacke für Sulfide immer im Auge behalten werden. Beispiele für deren Höhe finden sich in genügender Zahl in der Schlackentabelle 33.

## Kapitel 14.

### Möllerberechnung.

Die Berechnung des Möllers für einen Hochofenbetrieb wird zur Zeit in der Praxis überwiegend derart ausgeführt, daß zum Zwecke der Verarbeitung gewisser Erze oder der Erschmelzung bestimmter Roheisensorten auf frühere Schmelzbetriebe zurückgegriffen wird und der neue Möller in der Art an den früheren Möller angelehnt wird, daß bei ihm zwischen der prozentischen Menge der Säuren und Basen in der Beschickung genau dieselben Verhältnisse obwalten wie bei dem früheren Betrieb.

Ein etwaiger Mangel an Säuren wird dann durch Zuschlag kieseliger oder toniger Substanzen oder dergleichen Erzen, ein solcher an Basen durch Zuschlag von Kalkstein oder durch stärkere Hinzufügung eines Erzes, welches ein beträchtliches Maß von Kalküberschuß besitzt, ausgeglichen. Die letztere Maßnahme verdient vor der ersteren stets den Vorzug, weil beim Zuschlage eines kalkigen Erzes an Stelle von Kalkstein stets der Eisengehalt des Erzes dem Möllerausbringen zuwächst. Es muß deshalb das Ausbringen im letzteren Falle sich immer um den Eisengehalt des Zuschlagerzes günstiger stellen als dasjenige des gleichen Möllers, der lediglich mit Kalkstenzuschlag errechnet worden ist. Das gleiche gilt natürlich gegebenenfalls für den Zuschlag kieseliger Erze.

Diese Art der Möllerberechnung gewährt indessen der Betriebsleitung keinerlei sicheren Überblick darüber, in welchem Abstande von den in vorstehendem Kapitel erörterten Grenzen einer zulässigen Schlackenzusammensetzung sich der Betrieb jeweils bewegt, und sie gewährt ferner nicht die Möglichkeit, in einfacher Weise zu erkennen, in welcher Richtung evtl. der Einkauf der Eisenerze abgeändert werden müßte, um, wenn irgend angängig, zu einem Betrieb ohne Kalksteinzuschlag, d. h. also mit einem selbstgängigen Möller, zu gelangen.

Alle diese Fragen gestattet in einfachster Weise die nachstehend beschriebene, vom Verfasser ausgearbeitete, bereits in Stahl und Eisen 1908, Nr. 32, veröffentlichte graphische Möllerberechnung zu beurteilen, und sie ermöglicht gleichzeitig der Betriebsoberleitung, mit einem einzigen Blick aus dem Diagramm klar zu erkennen, im welchen Sinne durch einen neuen Möller eine Verschiebung gegenüber dem vorhergehenden Betriebe eintreten wird.

Einen derartigen Überblick vermag die vorangedeutete einfach zahlenmäßige Möllerberechnung nicht zu gewähren.

Ehe indessen in die Beschreibung des graphischen Möllerberechnungsverfahrens eingegangen werden kann, sind einige Hilfsoperationen, deren Anwendung zur glatten und raschen Durchführung des Verfahrens empfehlenswert ist, klarzustellen.

Das Verfahren gründet sich auf die Anwendung des im Kapitel "Hochofenschlacken" näher beschriebenen Dreiecksdiagrammes 29.

Betrachtet man in diesem Dreieck eine der äußeren Begrenzungslinien, beispielsweise die Seite Z bis Y, die von der Kalk- zur Kieselsäureecke führt, und faßt irgendeinen zwischen diesen beiden Ecken liegenden Teilungspunkt ins Auge, beispielsweise den Punkt, an dem als Mischungsergebnis die Zusammensetzung 30 CaO 70 SiO<sub>2</sub> an der Seite angeschrieben ist, so ergibt ein Blick auf die Teilungen der Linie Z bis Y, die in zehn Unterabteilungen geteilt ist, daß dieser Punkt um drei Stück dieser Unterteilungen, von dem Punkte Y dagegen um sieben Teile vom Punkte Z entfernt ist. Die Lage des Punktes auf der Dreieckseite charakterisiert deshalb die Zusammensetzung der dort

vorhandenen Mischung derart, daß in derselben  $^{3}/_{10}$  CaO und  $^{7}/_{10}$  SiO<sub>2</sub> vorhanden sind, d. h. also kennzeichnend für den Gehalt der aus Kalk und Kieselsäure bestehenden Mischung ist die in Prozenten oder Dezimalteilen von der Länge Z bis Y gemessene Entfernung des Mischungspunktes bis zu den Endpunkten der Linie, und zwar bedeutet jeweils die nach der Kieselsäurespitze zu gelegene Linienlänge den Anteil der Mischung an Kalk und die nach der Kalkecke des Diagrammes hin gelegene Linie den Anteil der Mischung an Kieselsäure. Es bedarf eines besonderen Beweises wohl nicht, daß auf der Linie Z bis Y somit sämtliche irgendwie denkbaren Mischungen von Kalk und Kieselsäure irgendeinen entsprechenden Punkt finden. Es kann also keine Mischung aus diesen beiden Substanzen existieren, deren Platz im Diagramm außerhalb der Linie Z bis Y gelegen sein könnte. Erst wenn Tonerde hinzutritt, gelangt man mit der Lage des Mischungspunktes in den inneren Teil des Dreiecksdiagrammes. Die Mischungsregel, die wir soeben für ein Gemisch von Kalk und Kieselsäure festgestellt haben, gilt nun naturgemäß aber auch ohne weiteres für Mischungen aus allen drei Substanzen.

Um demgemäß beurteilen zu können, welche möglichen Schlackenzusammensetzungen wir durch das Verschmelzen zweier Erze erhalten können, ist es nur notwendig, die beiden, die Zusammensetzung dieser Erze charakterisierenden Schlackenpunkte im Dreiecksdiagramm durch eine gerade Linie zu verbinden. Diese Linie gibt uns durch ihre Lage sofort eine erschöpfende Auskunft darüber, welche verschiedenen Schlackenzusammensetzungen wir überhaupt durch irgendwelche Mischung dieser beiden Erze miteinander erreichen können, und die Lage des Mischungspunktes auf dieser geraden Linie gibt uns nach dem Längenverhältnis der beiden Linienabschnitte sofort an, in welchem Mengenverhältnis wir die schlackenbildenden Substanzen beider Erze miteinander zu vermischen haben, um zu der gewünschten Schlakkenzusammensetzung zu gelangen. Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Mischungsverhältnisse naturgemäß nicht für die Erze im Anlieferungszustand gelten, sondern lediglich für die schlackenbildenden Substanzen der Erze. Es ist deshalb notwendig, das Reziprozitätsverhältnis zwischen schlackenbildenden Substanzen eines Erzes und dem Anlieferungszustande desselben festzustellen. Das geschieht zweckmäßig für alle auf dem betreffenden Werk zu verhüttenden Materialien durch Eintragung derselben in eine Tabelle nach Art der im vorhergehenden Kapitel gezeigten Tabelle der Hochofenschlacken 33. Eine derartige Tabelle sei in nachstehendem gegeben (34), indem von 15 beliebig ausgewählten Erzen und von Ton, Koksasche und Kalk Analysen in Spalte A zusammengestellt sind. Spalte B, überschrieben mit "Ausbringen", umfaßt diejenigen Prozente von Eisen und Mangan, die bei der normalen Verhüttung des Erzes in das Roheisen übergehen. Es ist, wie aus der Überschrift dieser Spalte hervorgeht, von dem im Erz vorhandenen Mangan nur 1/3 als in das Eisen übergehend angenommen worden, während gleichzeitig die Annahme gemacht wurde, daß 2/3 des vorhandenen MnO in die Schlacke übergehen würden. In vielen Fällen wird die Verteilung des Mangans auf Schlacke und Eisen eine andere sein als

Tabelle 34. Grundlegende Angaben für die

		A											
						Chem	ische A	nalyse					
		Fe	Mn	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	MgO	BaO	Cu	s	P	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I	Spateisenstein .	34,70	6,50	8,00	2,10	0,50	0,50		0,10	n. b.	Sp.	n. b.	n. b.
II	Sphärosiderit .	25,10	4,70	10,13	4,40	9,72	3,65		Sp.	0,15	0,01	n. b.	n. b.
III	,,	37,30	10,48	21,92	11,84	0,27	1,19	_	0,03	0,04	0,68	9,	00
IV	Brauneisenerz .	42,22	0,26	17,93	10,28	1,82	Spur	_	n.b.		0,08		9,38
V	,,	49,12	3,00	9,35	0,91	0,15	0,11		n.b.	0,24	0,09		12,61
$\mathbf{VI}$	,,	36,39	3,50	17,95	6,22	0,40	0,27	—	n.b.	n. b.	0,12		n. b.
VII	,, (Bohnerz Peine)	45,25	5,03	4,35	3,54	4,69	_		_	n. b.	1,53	_	11,73
VIII	,, ,, ,,	26,64	3,73	4,41	1,80	19,34	0,56			n. b.	1,13	27	,90
$\mathbf{IX}$	" (Minette)	39,79	0,48	8,70	6,21	6,25	1,47			n. b.	0,74	5,76	8,20
$\mathbf{X}$	,, ,,	40,90	n. b.	16,63	4,95	5,59	0,49			0,10	1,13	4,25	11,78
$\mathbf{XI}$	,, ,,	21,69	n. b.	14,71	3,88	21,25	0,30			0,05	0,48	18,89	9,81
XII	Roteisenerz	42,04	0,89	23,88	9,28			_		n. b.	0,21		_
XIII	,,	31,38	0,19	0,87	0,06	29,95	0,35			-	0,09	23,68	
XIV	Magneteisenerz .	59,51	0,12	12,44	0,33	1,08	0,51	-		0,02	0,18		<u>, —</u> .
$\mathbf{X}\mathbf{V}$	,, :	63,00	1,60	3,12	1,90	2,15	1,40			n. b.	0,02		_
XVI	Ton	_		46,50	39,56				—			_	13,94
XVII	Koksasche	15,55		52,96	16,96	10,08			_				
XVIII	Kalk			2,10	0,75	52,33	1,81	_	-	-			_

angenommen worden ist; für die Durchführung des Rechnungsbeispieles ist dieser Umstand indessen belanglos.

Im allgemeinen versteht man unter "Ausbringen" eines Möllers das prozentische Gewicht an Roheisen, welches bei der Durchführung des Hochofenprozesses aus dem Möller gewonnen wird. Den in der Tabelle mit "Ausbringen" bezeichneten Eisen- und Manganmengen würden daher die entsprechenden Mengen von Kohlenstoff, Silicium und Phosphor usw. hinzuzurechnen sein, um zu dem wirklichen Ausbringen zu gelangen.

Unter Spalte C sind die Schlackenbildner des betreffenden Erzes zusammengestellt, indem zunächst in senkrechter Kolumne die Prozente an Kieselsäure, Tonerde, Basen einschließlich  $^2/_3$  MnO zusammengestellt sind. Die Spalte D enthält dann die Summationszahlen der Einzelangaben aus Spalte C und Spalte E den reziproken Ausdruck der Zahlen aus Spalte D. Die Bedeutung der Spalte E ist demnach, daß in je E Teilen Erz 1 Teil Schlackenbildner enthalten ist. Um also einen Teil Schlackenbildner in den Möller hineinzuführen, muß man E Teile von dem betreffenden Erz dem Möller hinzufügen.

Spalte F der Tabelle enthält endlich die Dreiecksordinaten der Schlackenbildner, d. h. die Zahlen der Spalte C auf jeweils 100 Proz. berechnet, und nach diesen Dreiecksordinaten ist nun für jedes Erz der Tabelle in dem Dreiecksdiagramm 36 ein Punkt eingetragen und mit der betreffenden Indexzahl des Erzes aus der Tabelle 34 bezeichnet worden.

Diese Punkte lassen in recht übersichtlicher Weise erkennen, wie außerordentlich mannigfaltig die chemische Zusammensetzung der schlackenbilden-

Durchführung einer Möllerberechnung.

В			C	D	Е		F		
Ausbringen			Schlackenbildner	1001			△-Ordinaten d. Schlackenbildner		
Fe + $\frac{1}{3}$ Mn in %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basen einschl. $^{2}/_{3}$ MnO	in Sa.	D	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basen	
34,70+2,16=36,86	8,00	2,10	5,58+0,5+0,5	16,68	5,99	47,68	12,58	39,44	
25,10+1,57=26,67	10,13	4,40	9,72+3,65+4,04	31,94	3,13	31,71	13,83	54,46	
37,30+3,49=40,79	21,92	11,84	0,27+1,19+9,00	44,22	2,26	49,57	26,82	23,61	
42,22+0,09=42,31	17,93	10,28	1,82 + 0,22	30,25	3,30	59,27	33,98	6,75	
49,12+1,00=50,12	9,35	0,91	0,15+0,11+2,58	13,10	7,63	71,37	6,94	21,69	
36,39+1,17=37,56	17,95	6,22	0,40+0,27+3,00	27,84	3,59	64,46	29,56	5,98	
45,25+1,68=46,93	4,35	3,54	4,69 + 4,20	16,78	5,95	25,86	21,09	53,05	
26,64+1,24=27,88	4,41	1,80	19,34+0,56+3,20	29,31	3,41	15,06	6,14	78,80	
39,79+0,16=39,95	8,70	6,21	6,25+1,47+0,40	23,03	4,38	37,77	26,96	35,27	
40,90 = 40,90	16,63	4,95	5,59+0,49	27,66	3,61	60,12	17,88	22,00	
21,69 = 21,69	14,71	3,88	21,25+0,30	40,14	2,49	36,65	9,67	53,68	
42,04+0,29=42,33	23,88	9,28	0,76	33,92	2,94	70,40	27,35	2,25	
31,38+0,06=31,44	0,87	0,06	29,95+0,35+0,16	31,39	3,18	2,77	0,19	97,07	
59,51+0,04=59,55	12,44	0,33	1,08+0,51+0,10	14,46	6,90	86,03	2,28	11,69	
63,00+0,53=63,53	3,12	1,90	2,15+1,40+1,36	9,93	10,07	31,52	19,04	49,44	
-	46,50	39,56		86,06	1,16	<b>54,</b> 00	46,00		
-	52,96	16,96	10,08	80,00	1,25	66,20	21,20	12,60	
_	2,10	0,75	54,15	57,00	1,75	3,71	1,31	94,88	

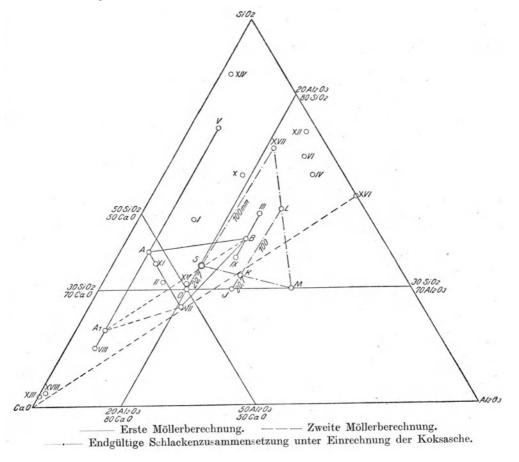
den Substanzen der verschiedenen Verhüttungsmaterialien ist. Es enthält beispielsweise das Erz XIV, ein normaler Magneteisenstein, ganz überwiegend kieselige Schlackenbildner, während der kalkige Roteisenstein XIII infolge seiner Reinheit und seines geringen Gehaltes an Kieselsäure und Tonerde seinen Schlackenpunkt noch näher nach der Kalk- resp. Basenspitze des Dreiecksdiagrammes hin erhalten hat als der Kalkstein XVIII. Die Verbindungslinie von Punkt XVI nach der Kalkspitze hin entspricht dem Maximaltonerdegehalt, den irgendein Erz in seinen schlackenbildenden Substanzen besitzen kann, wenn nicht als Träger der Tonerde im Erz Substanzen wie Bauxit und dergleichen enthalten sind, die einen höheren Tonerdegehalt als der Kaolin haben. Von den in die Tabelle aufgenommenen Erzen liegt der Schlackenpunkt des Erzes VII (Bohnerz von Peine) so außerordentlich nahe an dieser Linie, daß wir auf einen Blick erkennen, daß die schlackenbildende Substanz dieses Erzes fast lediglich aus einer Mischung von Ton und Kalk besteht und nur minimale Mengen von Kieselsäure überdies in dem Erze enthalten sind. Beachtenswert erscheint ferner noch der Schlackenpunkt der Koksasche XVII, die als typisch für die Zusammensetzung einer normalen Koksasche angesehen werden kann.

Will man nun aus drei Erzen unter Benutzung dieser graphischen Methode die Zusammensetzung der zu erschmelzenden Schlacken im vorhinein feststellen, so kann man entweder den Weg wählen, der vorhin schon für die Behandlung einer Mischung aus zwei Erzen eingeschlagen wurde, d. h. man kann

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ein Teil Schlackenbildner ist in  $\frac{100}{D}$  Teilen Erz enthalten.

auf der Verbindungslinie der Schlackenpunkte zweier Erze irgendeinen Punkt für eine vorläufige Mischung aus den schlackenbildenden Substanzen dieser beiden Erze festsetzen, wodurch gleichzeitig das gegenseitige Mengenverhältnis, in welchem diese beiden Erze im Möller stehen müssen, festgelegt wird, und man kann dann diesen ideellen Mischungspunkt durch eine gerade Linie mit dem Schlackenpunkt des dritten Erzes verbinden und auf dieser Linie

Diagramm 36. \( \triangle - \text{Diagramm einer Möllerberechnung.} \)



nun den endgültigen Punkt für die Zusammensetzung der aus den drei Erzen zu erschmelzenden Schlacken wählen. Durch diese Wahl ist dann das jeweilige Mengenverhältnis der Erze festgelegt und hieraus geht ohne weiteres hervor, daß die Verbindungslinien der Schlackenpunkte dieser drei Erze im Innern des großen Dreiecksdiagrammes ein kleines beliebig geformtes Dreieck abgrenzen, innerhalb dessen Flächen nun alle diejenigen Schlackenzusammensetzungen liegen, die man durch irgendeine Mischung der drei Erze zu erreichen imstande ist. Außerhalb dieses kleinen Dreiecks wird man unter Verwendung

dieser drei Erze unter keinen Umständen mit der Zusammensetzung der Schlacke gelangen können, wenn nicht eine vierte Zuschlagssubstanz zum Möller hinzugezogen wird, gleichgültig, ob Erz oder Kalkstein, deren Schlackenpunkt außerhalb des kleinen Dreiecks liegt.

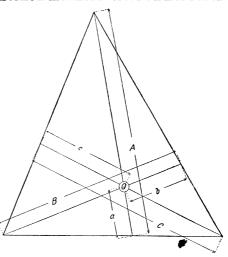
Das Mischungsverhältnis, welches zwischen drei Erzen anzuwenden ist, um zu einer Schlacke einer gewollten Zusammensetzung zu gelangen, kann indessen noch einfacher graphisch ermittelt werden, wenn man sich eines altbekannten mathematischen Lehrsatzes bedient, dessen Inhalt durch die nachstehende Figur und die folgenden Erörterungen klargestellt wird. Für jeden beliebigen Punkt 0 dieser Dreiecksfläche gilt, unter Anwendung der Buchstabenbezeichnungen, die in die Diagramm 37. Skizze eingezeichnet sind, der durch

sprochene Satz:

$$\frac{a}{A} + \frac{b}{R} + \frac{c}{C} = 1.$$

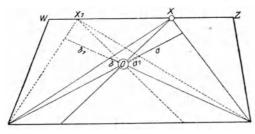
Die Gleichung läßt sich auch so zusammenfassen, daß man die echten Brüche  $\frac{a}{A}$  usw. in Dezimalbrüche verwandelt, indem man a, b, cals Dezimalteile von jeweils A, B, C in Ansatz bringt. Werden die Größen a, b, c in diesem Sinne verstanden, so lautet die Gleichung dann einfach: a + b + c = 1. Bringt man die Größen a, b, c als Prozentanteile von A, B, C in Ansatz, so lautet die Gleichung: a + b + c = 100. Es ist

die nachstehende Gleichung ausge- Erläuterungsfigur zu einem allgemeinen mathematischen Lehrsatz.



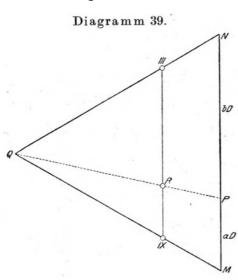
also nur durch ein einfaches Meßverfahren, das später näher erläutert werden soll, unmittelbar aus der Figur die dezimale oder prozentische Länge der Linien a, b, c festzustellen, um dasjenige Mischungsverhältnis der die Schlacken bildenden Stoffe der Erze zu erhalten, welches eine Schlacke der durch die Lage des Punktes 0 der vorstehenden Dreiecksskizze gekennzeichneten Zusammensetzung gibt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß man durch die Wahl der Lage des Punktes 0 das Mischungsverhältnis der Erze beliebig verändern kann, oder daß man bei festgelegtem Punkte 0 durch die Wahl derjenigen Gestalt, welche man dem Dreieck gibt, ebenfalls das Mischungsverhältnis zu beherrschen imstande ist. Die Gestalt des Dreiecks ist indessen, wenn nur drei Erze vorhanden sind, unveränderlich. Fügt man aber ein viertes Erz hinzu, so ergibt der Versuch, daß in dem durch die vier Erzpunkte umgrenzten Viereck (s. Diagramm 38) eine unendliche Zahl von Kombinationen für jeden Punkt 0 möglich ist. Die Aufgabe wird erst wieder bestimmt lösbar, wenn man zwei von diesen Erzen miteinander zu einer besonderen Mischung zusammenstellt, die im Dreiecksschaubild durch einen Punkt (x oder  $x_1$ ) auf der Verbindungslinie zweier der vier Erzpunkte gekennzeichnet wird, da dann sofort wieder das ein deutige Dreieck entsteht. Durch Verschiebung des Mischungspunktes X auf der Verbindungslinie der

Diagramm 38. Vereinigung von vier Erzen in einem Möller.



Erzpunkte W und Z ist man imstande, die prozentualen Längen der Linien a, b, c in weitgehendem Maße zu beeinflussen. Stehen fünf Erze zur Verfügung, so muß man zwei Kombinationen von Erzen eintreten lassen, bei sechs Erzen drei Kombinationen usw., um wieder zu der bestimmt lösbaren Dreiecksaufgabe zu gelangen.

Liegt nun die Aufgabe vor, zwei  $\mathbb{E}$ rze im Möller im Verhältnis der beliebig anzunehmenden Zahlen a und b zu mischen, so sind an schlackenbildenden Bestandteilen in das Dreiecksdiagramm einzuzeichnen a  $\cdot D$  bzw.  $b \cdot D$  Gewichtsteile. (Die Zahlenwerte D sind dabei aus der Spalte D der Tabelle 34 zu entnehmen.) Diese Eintragung geschieht auf graphischem Wege am einfachsten in folgender Weise. Es seien z. B. (s. Diagramm 39) die Erze III und IX zu kombinieren im Verhältnis a:b. Man ziehe eine Parallele M N zur Verbindungslinie von III und IX und trage auf ihr in beliebigem Maß-

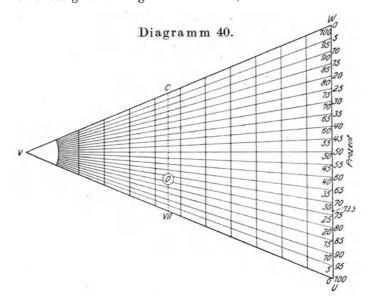


stabe die Größen  $a \cdot D = P M$  und  $b \cdot D = PN$  ab, wobei zu beachten ist, daß die Größe  $a \cdot D$ , welche den Anteil von Erz III bezeichnet, nach der Seite von Erz IX, und umgekehrt  $b \cdot D$ , welcher Wert zu Erz IXgehört, nach der Seite von Erz III hin abzutragen ist. Verbindet man nun N mit III und M mit IX, verlängert diese Linien bis zum Schnittpunkt Q und zieht Linie QP, so teilt diese im Punkte R die Linie III-IX im Verhältnis  $a \cdot D$  zu  $b \cdot D$ . Der Punkt R ist nun derjenige Punkt des Schaubildes, welcher die Zusammensetzung der Schlacke anzeigt, die aus den Erzen III und IX erschmolzen werden würde, wenn man

aus ihnen einen Möller bildet, der aus a Proz. von Erz III und b Proz. von Erz IX besteht. In dieser Schlacke würden die schlackenbildenden Bestandteile der Erze III und IX im Verhältnis  $a \cdot D : b \cdot D$  oder im Verhältnis der Linien R-IX zu R-III vorhanden sein.

Ist dagegen umgekehrt aus einer im Dreiecksdiagramm ermittelten Teilung einer Linie festzustellen, in welchem prozentischen Längenverhältnisse diese Linienabschnitte zueinander stehen, so kann man entweder, wie vorstehend, mit Hilfe der gleichen kleinen graphischen Konstruktion und eines Millimetermaßstabes diese Feststellung machen oder direkt die prozentischen Längen ablesen mit Hilfe eines Blattes Pauspapier, auf welchem nach Anleitung des folgenden Diagrammes 40 ein Teilungsschema aufgetragen ist.

Legt man dieses Schema so auf die Zeichnung, daß z. B. die Linie VII-C parallel zu den senkrechten Richtlinien und mit den Punkten VII und C unter den Schenkeln V-W und V-U liegt, so gibt die Verfolgung des Polstrahles V-C bis zur Linie W-U ohne weiteres den prozentischen Anteil der Linie O-C an der ganzen Länge VII-C zu 73,5 Proz. an.



Es soll nun an der Durchführung eines Berechnungsbeispieles gezeigt werden, wie einfach sich in Wirklichkeit die Berechnung eines Möllers nach diesem graphischen Verfahren ausführen läßt, und es sei zu diesem Behufe angenommen, daß aus den fünf Erzen: III, V, VII, VIII und IX ein Möller zu berechnen sei für eine Schlacke, die aus 20 Proz.  $Al_2O_3$ , 30 Proz.  $SiO_2$ , 50 Proz. CaO (bzw. Basen) besteht. Dieser Zusammensetzung entspricht der Punkt 0 in dem Diagramm 36.

Da fünf Erze vorhanden sind, so haben wir noch zwei besondere Bedingungen aufzustellen, um eine eindeutig lösbare Aufgabe zu erhalten. Es werde gefordert, daß

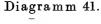
- 1. Erz V und VIII im Verhältnis 7:4;
- 2. Erz III und IX im Verhältnis 3:7

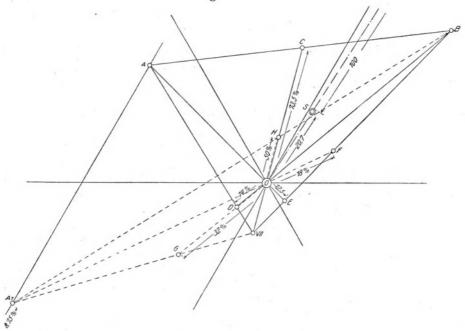
im Möller Verwendung finden sollen. Es müssen sich dann die schlackenbildenden Bestandteile dieser Erze im Möller verhalten bei

- 1. Erz V:VIII wie  $7D:4D=7\cdot 13,1:4\cdot 29,3$  (Wert für D aus Tabelle 34). Erz V:VIII=91,7:117,2;
  - 2. Erz III: IX = 3D: 7D = 3.44,22: 7.23,03 = 132,66: 161,21.

Man teilt nun nach der Art des Vorgehens in Diagramm 39 die Verbindungslinien V-VIII und III-IX in dem Diagramm 36 im Verhältnis der obigen Zahlen und kommt dadurch zu den Erzmischungspunkten A und B.

Auf graphischem Wege läßt sich dann außerordentlich bequem die Umwandlung dieser Verhältniszahlen in Prozente vornehmen, wenn man in dem Diagramm 39 einen Millimetermaßstab parallel zu MN oder III-IX so an-





legt, daß von den Schenkeln M-Q und N-Q die Länge von 100 mm umfaßt wird. Die Linie PQ teilt dann die 100 mm in zwei Teile, deren Länge in Millimetern den prozentischen Anteil der schlackenbildenden Bestandteile der beiden Erze im Gemisch angibt.

Auf diese Weise stellen wir fest, daß die Mischungen bestehen:

- a) aus 44 Proz. (schlackenbildende Bestandteile) von V+56 Proz. von VII;
- b) aus 45 Proz. (schlackenbildende Bestandteile) von III + 55 Proz. von IX.

Wir haben nun aus A, B und Erz VII, in dem durch ihre Verbindungslinien entstandenen Dreieck A B VII, den Möller für die gewünschte Schlacke festzustellen. Diese Konstruktion zeigt in vergrößertem Maßstab Diagramm 41. Wir ziehen zu diesem Zweck die Linien VII-C, A-E und B-D aus den Ecken des Dreiecks durch den Punkt O nach den gegenüberliegenden Seiten und erhalten in den Abschnitten O-C, O-D, O-E nach dem oben angeführten

trigonometrischen Lehrsatze die Verhältniszahlen für die Schlackenmengen. Die prozentischen Längen dieser Abschnitte im Verhältnis zu den ganzen Linien VII-C usw. werden nun festgestellt mit Hilfe eines Pauspapierblattes wie auf Diagramm 40 und man erhält die in Diagramm 41 eingetragenen Prozentzahlen. Die Schlacke O besteht demnach aus  $73^{1}/_{2}$  Proz. schlackenbildenden Substanzen von Erz  $VII+12^{1}/_{2}$  von Mischung A+14 Proz. von Mischung B, oder, wenn wir die Werte von A und B einsetzen, aus:

73,5 Proz. von 
$$VII + 12,5$$
 (0,44 von  $V + 0,56$  von  $VIII$ ) + 14 (0,45 von  $III + 0,55$  von  $IX$ );

mittels Rechenschieber ausmultipliziert ergibt sich:

#### Tabelle 35.

Es ist nun der Beweis zu führen, daß dieser Möller der Bedingung entspricht, eine Schlacke von der geforderten Zusammensetzung zu liefern. Wir multiplizieren deshalb die Möllereinheiten mit den aus Tabelle 34 zu entnehmenden Dreiecksordinaten eines jeden Erzes und erhalten hierdurch die Daten der Tabelle 36, durch deren Addition die prozentige Zusammensetzung der Schlacke sich ergeben muß. Das Resultat stimmt genügend genau mit der vorgeschriebenen Zusammensetzung überein.

Tabelle 36.

Erze	Möller- einheiten	$SiO_2$	$Al_2O_3$	Basen
VII	437	19,00	15,46	38,84
$\mathbf{V}$	42	3,92	0,38	1,19
VIII	24	1,05	0,43	5,54
III	14	3,36	1,65	1,33
$\mathbf{IX}$	34	2,95	2,11	2,76
		30,32	20,05	49,78

Es ist auch beiden Kombinationsbedingungen genügt, denn die Menge von Erz V verhält sich zu der von Erz VIII wie 42:24 oder wie 7:4 und Erz III:IX wie 14:34 oder wie 3:7, wie vorgeschrieben worden war. Eine kurze Betrachtung des Möllers ergibt, daß derselbe überwiegend aus Erz VII

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zahlen aus Tabelle 34.

gebildet ist. Das war schon aus der Gestalt des Dreiecks  $A\ B\ VII$  und seiner Lage zum Punkte O vorherzusagen.

Wenn der Anteil dieses Erzes im Möller vermindert werden soll, so muß die Gestalt des Dreiecks A B VII entsprechend verändert werden, um die Länge der Linie O-C im Verhältnis zu VII-O entsprechend zu vermindern. Die Veränderung der Dreiecksgestalt wird möglich durch Abänderung der Kombinationsbedingungen zwischen den beiden Erzpaaren V und VIII oder III und IX. Am wirksamsten wird eine Verschiebung des Punktes A auf der Linie V-VIII in Richtung auf den Punkt VIII zu sein. Wir können die Größe dieser Verschiebung beispielsweise von vornherein dadurch bestimmen, daß wir fordern, der Anteil des Erzes VII am Möller soll so groß sein, daß aus ihm 50 Proz. der schlackenbildenden Bestandteile stammen. Es ist dann die Linie O-C bis zum Punkte H zu verkürzen, so daß nun O-H=O-VII wird, oder O-H=50 Proz. von H-VII beträgt.

Die Gestalt des Dreiecks ist hierdurch bestimmt zu  $VII\ B\ A_1$ , und die Mischung  $A_1$  besteht dann aus 8,75 Proz. von Erz V und 91,25 Proz. von Erz VIII. Die punktierten Linien O-G, O-F und die Linie O-VII geben dann die Grundlage für die Mölleraufstellung nach dem Dreiecksgesetze, nämlich 50 Proz. von VII+18 Proz. von A+32 Proz. von B und ausgerechnet folgenden Möller:

Tabelle 37.

Verhältnis der Schlackenbildner	$\frac{100}{\mathrm{D}}$	Möller- einheiten	$\mathbf{Fe} + \frac{1}{3}\mathbf{Mn}$	Aus- bringen
50 v. VII $\times$	5,95	= 297,5	× 0,47 =	139,8
1,58 ,, $V \times$	7,63	= 12,0	$\times$ 0,50 =	6,0
16,42 ,, VIII $ imes$	3.41	= 60,0	$\times$ 0,28 =	16,8
14,40 ,, III $\times$	2,26	= 32,5	$\times$ 0,41 =	13,6
17,60 ,, IX $\times$	4,38	= 77,0	× 0,40 =	30,8
100,00 Proz.		479,0		206,7
Ausbrin	ngen	$=\frac{206,7}{479}$	= 43 Pro	z.

Die Bedingungen sind wieder gewahrt:

- 1. Erz VII stellt 50 Proz. der Schlackenbildner,
- 2. Erz III und IX stehen im Verhältnis 32,5:77=3:7 im Möller
- 3. die geforderte Schlackenzusammensetzung ist vorhanden, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

· Tabelle 38.

Erze	Möller- einheiten	$\mathrm{SiO}_2$	$ m Al_2O_3$	Basen
VII	297,5	12,94	10,53	26,44
V	12,0	1,12	0,10	0,34
VIII	60,0	2,64	1,08	16,38
$\mathbf{III}$	32,5	7,12	3,84	3,33
$\mathbf{IX}$	77,	6,69	4,78	6,25
		30,53	20,35	50,23

Man kann also die Menge jedes Erzes beliebig verändern, muß dann aber naturgemäß die Veränderung im Mengenverhältnis der übrigen Erze, die sich hierdurch ergibt, in Kauf nehmen. Das Ausbringen des zweiten Möllers ist um 3 Proz. kleiner als das des ersten, weil ein Teil des reichen Erzes VII durch das ärmere Erz VIII ersetzt wurde.

Bei den bisherigen Berechnungen ist die Koksasche noch nicht berücksichtigt worden. Nehmen wir an, bei Möller 2 würden auf 1000 kg Eisen 1000 kg Koks mit 10 Proz. Asche verbraucht. Möller 2 liefert auf 100 Teile Schlacke 206,7 Teile Eisen. Auf 100 Teile Schlacke entfallen dann also auch 206,7 Teile Koks mit 20,67 Teilen Asche. Im Dreiecksdiagramm 36 stellt der Punkt XVII die Zusammensetzung der Koksasche dar. Die Linie XVII-O ist deshalb im Verhältnis der beiden Längen 100 und 20,67 zu teilen, was, wie vorher durch Diagramm 39 erläutert, mit Hilfe der Parallelen J K L, auf der diese Längen in Millimetern abgetragen werden und der Hilfslinien XVII-L-M und M-K-S geschieht.

Der Punkt S gibt dann nach seiner Lage im großen Dreiecksschaubild die endgültige Zusammensetzung der Schlacke an.

Der Betriebsleiter hat nach Lage dieses Punktes zu beurteilen, ob nach den Ergebnissen seiner Erfahrung eine Schlacke dieser Zusammensetzung dem beabsichtigten Betrieb entspricht. Kann man mit einiger Sicherheit die Höhe des Koksverbrauches und das Ausbringen vor der Berechnung des Möllers nach Analogie des früheren Schmelzganges schätzen, so kann die Bestimmung der relativen Lage der Punkte XVII, S und O schon vorab erfolgen, und die Rechnung vereinfacht sich dann etwas bei Möllerveränderungen.

Die Aufgabe, aus fünf Erzen einen Möller zu berechnen, war unter der Annahme gestellt worden, daß die Mengen der zu verarbeitenden Erze nach der gewüßschten Schlackenzusammensetzung reguliert werden könnten. Die Betriebsverhältnisse werden nicht immer so liegen, sondern es wird vielfach die Notwendigkeit bestehen, eine bestimmte Menge von jedem Erz zu verarbeiten und dann zwecks Regulierung der Schlackenzusammensetzung zum Schluß eine durch die Berechnung festzustellende Menge eines kieseligen oder kalkigen Erzes oder von Kalkstein zuzuschlagen.

Die Berechnung des Möllers gestaltet sich dann noch wesentlich einfacher, was ein Beispiel am besten klarstellen wird. Angenommen, es seien die Erze IV, VI, XI und XIV aus Tabelle 34 in nachstehenden Mengen (Tabelle 39) für eine Gicht zu verwenden, und es sei dann die Menge des erforderlichen Zuschlagkalkes für die Bildung einer ziemlich stark basischen Schlacke zu berechnen.

Die Menge der Schlackenbildner aus Spalte 4 ist jetzt maßgebend für die graphische Berechnung des Möllers.

Im Diagramm 42 werden zunächst zwei Erze, z. B. IV und VI, zu einer provisorischen Mischung vereinigt, indem die Verbindungslinie IV-VI nach der Regel des Diagrammes 39 im Verhältnis der Zahlen der Spalte 4 (Tabelle 39) geteilt wird. Der Punkt H entspricht dann 0.15+0.14=0.29 t Schlackenbildner der Erze IV+VI.

In gleicher Weise vereinigt man nun H z. B. mit XIV, indem die Verbindungslinie H-XIV im Verhältnis der Zahlen 0,29 und 0,14 (aus Spalte 4, Tabelle 39) geteilt wird. Punkt J entspricht nun 0,29 + 0,14 = 0,43 t Schlakkenbilder der Erze IV, VI+XIV und ist mit XI zu kombinieren. Linie J-XI, geteilt im Verhältnis der Zahlen 0,43 + 1,20, ergibt in K denjenigen Punkt, der die chemische Zusammensetzung der 1,63 t Schlacke angibt, die ich aus den vier Erzen allein erhalten würde.

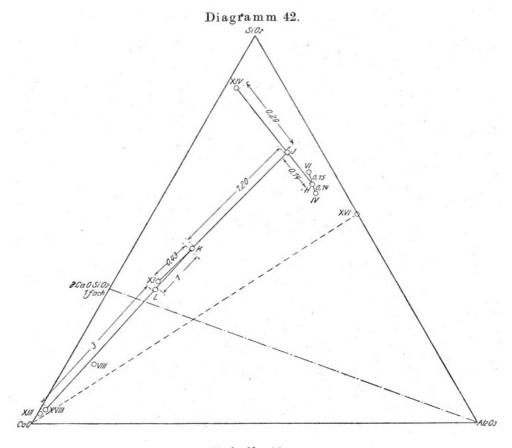


Tabelle 39.

1. Erze Nr.	2. Mengen in t	3.  Zahlen D aus Tabelle 32	4. Spalte 2×3 in t
IV	0,5	30,25	0,15
VI	0,5	27.84	0,14
$\mathbf{x}\mathbf{I}$	3,0	40,14	1,20
XIV	1,0	14,46	0,14
		0,5	1,63

Alle nunmehr durch Hinzufügen von Kalk zum Möller erreichbaren Schlakkenzusammensetzungen liegen auf der Verbindungslinie von K mit dem Kalkpunkte XVIII, und es hängt nur von der Wahl der Mengenverhältnisse ab, wie weit man in der Basizität der Schlacke gehen will. Angenommen, man wählt den Punkt L, so daß sich K-L zu L-XVIII verhält wie 1:3, so würde ein Teil Schlackenbildner von Kalk zu mischen sein mit drei Teilen Schlackenbildnern aus den Erzen, also würden zu 1,63 t von K hinzutreten  $\frac{1,63}{3}=0,54$  t von Kalk, oder da nach Tabelle 34 Spalte E die Größe  $\frac{100}{D}$  für Kalk =1,75 ist, würden  $0,54\times1,75=0,945$  t Kalkstein den 5 t Erzen im Möller zuzufügen sein.

Das Ausbringen und der endgültige Schlackenpunkt wären nunmehr genau wie beim ersten Beispiel mit Rücksicht auf die Koksasche zu ermitteln. Die Berücksichtigung des Schwefelgehaltes der Beschickung kann dann entweder in der Weise erfolgen, daß man für den Schwefel eine besondere Erhöhung des Kalkzuschlages in Ansatz bringt, oder daß man den Punkt L nach der Erfahrung entsprechend mehr nach dem Kalkpunkte zu verlegt.

Das Schaubild 42 läßt ohne weiteres erkennen, daß man an Stelle des Kalkzuschlages, wahrscheinlich wirtschaftlich günstiger, entsprechende Mengen der Erze VIII oder XIII zuschlagen könnte. Es dürfte möglich sein, in vielen Fällen einen besonderen Kalkzuschlag ganz zu vermeiden.

Die graphische Möllerberechnung gestattet, wenn die Vorbedingungen für ihre Anwendung einmal erfüllt sind, in äußerst kurzer Zeit und mit einer Übersichtlichkeit und Sicherheit, die auf anderen Wegen nicht erreichbar sind, alle irgendwie in dieser Hinsicht vorkommenden Aufgaben des Hochofenbetriebes zu erledigen.

# Kapitel 15. Der Hochofenprozeß.

#### Abschnitt 1.

## Allgemeine Erörterung der möglichen Reaktionen zwischen Gasen und Beschickung.

Der Hochofen ist ein Schachtofen, in welchen an seiner oberen Öffnung, der Gicht, in abwechselnden Schichten Erz, Zuschläge und Brennstoffe (Koks, Holzkohle) eingebracht werden, während am Fuße desselben, im Gestell, Wind eingeblasen wird, der die Verbrennung des Kokes bewirkt.

Im Verlauf des Prozesses sollen die in der Beschickung enthaltenen Eisensauerstoffverbindungen zu metallischem Eisen reduziert und geschmolzen werden, während alle gasförmigen Bestandteile den Ofen an der Gicht verlassen. Grundbedingung für die Durchführungsmöglichkeit des Verfahrens ist nun, daß die Mischung der außer dem Eisen im Ofen vorhandenen festen Körper (unter Berücksichtigung der chemischen Natur der verschiedenen

Stoffe) entweder durch Auswahl geeigneter Erze oder durch Hinzufügung von Zuschlägen zu denselben derart gestaltet wird, daß aus ihnen eine unter der im Gestell des Ofens herrschenden Temperatur genügend dünnflüssige Schlacke entsteht. Erst in zweiter Linie kommt dieser Forderung gegenüber in Betracht, ob die chemische Zusammensetzung der zur Verfügung stehenden Erze und Brennstoffe gestattet, ein Roheisen von geeigneter Zusammensetzung und mit einem ökonomisch günstigen Resultate zu erschmelzen.

Der Hochofenprozeß ist der Typus eines Reduktionsprozesses. Wie in einem der ersten Kapitel dieses Werkes hervorgehoben wurde, ist die Durchführung eines Reduktionsprozesses nicht denkbar, ohne daß sich gleichzeitig neben ihm ein oder mehrere Oxydationsprozesse abspielen.

Im Verlauf des Hochofenschmelzens sollen die in den Ofen eingeführten Eisensauerstoffverbindungen zerstört und der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden werden. Der letztere Vorgang kann indessen in zweierlei Art bewirkt werden, nämlich entweder so, daß die Eisenoxyde durch Kohlenoxyd reduziert werden, während in derselben Reaktion Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert wird, oder derart, daß die Eisenoxyde durch festen Kohlenstoff ihres Sauerstoffes beraubt werden, während aus dem Kohlenstoff Kohlenoxyd gebildet wird. Der erstere Prozeß wird, wenn der Einfachheit wegen vom Eisenoxyd ausgegangen wird, charakterisiert durch die Gleichung:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 3CO_2 + Fe_2$$

während der letztere Vorgang der Gleichung entspricht:

$$Fe_2O_3 + 3C = 3CO + Fe_2$$
.

Aus den in einem früheren Kapitel gegebenen Tabellen über die Wärmetönungen bei diesen Prozessen geht ohne weiteres hervor, daß der erstgenannte ein in geringem Maße exothermer Prozeß ist, während der zweite in starkem Maße den Charakter eines endothermen Prozesses besitzt.

Wird statt Eisenoxyd dem Hochofen Eisenoxyduloxyd zugeführt, so kann die Reduktion desselben unter Umständen durch Kohlenoxyd bewirkt werden, aber der Prozeß ist dann nicht mehr oxotherm, sondern auch schon, wenn auch nicht in sehr starkem Maße, endotherm, während der Wärmebedarf bei direkter Reduktion durch Kohlenstoff pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffs sich etwas höher stellt als beim Eisenoxyd, und endlich wird der Charakter beider Reaktionen in noch etwas starkerem Maße endotherm, wenn dem Ofen das Eisen in der Form von Eisenoxydul zugeführt worden ist.

Die Zahl der sich im Ofen zwischen Eisenoxyden und reduzierenden Körpern möglicherweise abspielenden Reaktionen ist hiermit noch keineswegs erschöpft, sondern es kann unter Umständen ein langsamer Abbau des Eisenoxydes durch Kohlenoxyd in dem Sinne stattfinden, daß zunächst in stark exothermer Reaktion Eisenoxyduloxyd und dann in ebenfalls noch exothermer Reaktion Eisenoxydul gebildet wird, und ferner ist umgekehrt die Möglichkeit gegeben, daß durch Kohlensäure, die im Ofen vielleicht durch Zerlegung von Carbonaten in größeren Mengen entstanden ist, bereits gebildetes metallisches Eisen wieder oxydiert wird. Reaktionen, die den Formeln

 $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO} \text{ oder } 3 \text{ Fe} + 4 \text{ CO}_2 = \text{Fe}_3 \text{O}_4 + 4 \text{ CO} \text{ entsprechen, sind}$ jedenfalls bekannt. Aus dem Gesagten geht deshalb ohne weiters hervor, daß aus den verschiedenen Reaktionen sich im Verlaufe des Hochofenprozesses je nach der Temperatur und der Konzentration der hier miteinander reagierenden Substanzen wechselnde Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte herausbilden müssen.

Es würde ein Irrtum sein, annehmen zu wollen, daß sich im Hochofen Gleichgewichte irgendwelcher Art zwischen den Reaktionsprodukten einstellen können, denn sowohl die in einem der ersten Kapitel des vorliegenden Werkes gegebene Erörterung, als auch praktische Versuche führen zu dem Ergebnis. daß umkehrbare Reaktionen in der Nähe ihrer Gleichgewichtslage eine außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Im Hochofen können sich zwischen Gasen und Beschickung indessen nur Reaktionen abspielen, die mit einer bedeutenden Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, da die Zeitdauer des Verweilens des einzelnen Gasteilchens im Hochofen meistens nur Sekunden beträgt.

Man bläst zurzeit in einen Hochofen pro Kubikmeter seines Fassungsraumes und Minute bis zu 3 cbm Wind, gemessen bei 0° und 760 mm Druck. Das Volumen dieses Windes wird durch die Erwärmung auf ca. 800° mehr als verdreifacht und vergrößert sich im Hochofen sowohl infolge der an vielen Stellen herrschenden noch höheren Temperatur und der Bildung von Kohlenoxyd aus Sauerstoff, als auch infolge der Aufnahme des gesamten Sauerstoffes der Beschickung noch erheblich. Für die Aufnahme dieses ganzen Gasquantums steht nun nicht einmal der der Betrachtung zugrunde gelegte Hochofenraum zur Verfügung, sondern dieser ist mit Erzen und Koks vollständig dicht angefüllt, und nur in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Teilen der Beschickung können sich Gase bewegen und aufhalten. Es ist aus diesen Angaben leicht zu errechnen, daß die Aufenthaltsdauer eines Gasteilchens im Hochofen nur Sekunden beträgt, und während dieser kurzen Zeit müssen sich nun alle die Reaktionen abspielen, die schon im vorstehenden genannt worden sind.

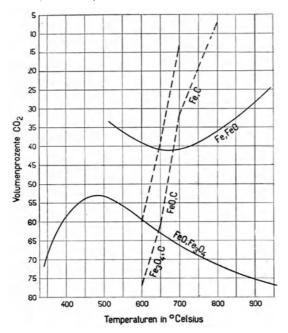
Es ist deshalb ohne weiteres klar, daß es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen den reduzierenden Gasen und den Eisenoxyden im Hochofen niemals kommen kann, sondern daß der Reaktionsverlauf derart sein muß, daß nur Reaktionen mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit eintreten können, die nach Kap. 1, Abschn. 2, stets weit von der Gleichgewichtslage entfernt sind und daß deshalb niemals auch nur annähernd daran gedacht werden kann, die reduzierende Kraft der Gase im Hochofen vollständig auszunutzen.

Immerhin ist es zur Erklärung der Hochofenreaktionen zweckdienlich, darauf hinzuweisen, welche Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den mannigfachen, an den Reaktionen teilnehmenden Substanzen obwalten könnten, wenn eine genügende Zeitdauer zur Ausbildung der Gleichgewichte vorhanden wäre.

Ein für das Verständnis der hier obwaltenden, nicht ganz einfachen Bedingungen außerordentlich wertvolles Diagramm haben Baur und Glaessner in ihren Arbeiten (Zeitschrift für physikalische Chemie 43, 354, Stahl und Eisen 1903, S. 557) veröffentlicht, wenngleich nach neueren Forschungen wohl nicht mehr alle Versuchsresultate, die zur Ausbildung dieses Diagrammes geführt haben, und die diesen Resultaten gegebenen Deutungen als durchaus zutreffend angesehen werden können. Das Diagramm ist nachstehend wiedergegeben.

Als Abszissen sind diejenigen Temperaturen in Celsiusgraden aufgeführt worden, bei welchen ein Versuch durchgeführt worden ist, während die

Diagramm 43. Gleichgewichte zwischen Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C, CO und CO<sub>2</sub> nach den Versuchen von Boudouard, sowie Baur und Glaessner.



Ordinaten angeben, bei welchem Mischungsverhältnis zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd bei mehrstündiger Einwirkungsdauer sich ein annäherndes Gleichgewicht zwischen den genannten Gasen und metallischen Eisen nebst Eisenoxydul oder mit Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd herausgebildet hat. Die zahlreichen Versuchsdaten sind zusammengefaßt in zwei in vollen Linien ausgezogenen Kurven. während in punktierten Linien die Gleichgewichtslage der von Boudouard<sup>1</sup> untersuchten Reaktion  $CO_2 + C = 2 CO$  bei dem Obwalten des absoluten Druckes von 1 Atmosphäre und links von ihr die Linie des Gleichgewichtes der gleichen Reaktion bei dem obwalten des Druckes von insgesamt nur 1/4 Atmosphäre absolut eingetragen worden ist.

Aus dem Diagramm läßt sich entnehmen, daß, wenn wir zu-

nächst von der Boudouardschen Reaktion sprechen wollen, in den Teilen des Diagrammfeldes, welches links von der Boudouard-Kurve liegt, Kohlenoxyd als unbeständiger Körper angesehen werden muß, weil dasselbe das starke Bestreben hat, in exothermer Reaktion in die 2 Bestandteile  $CO_2 + C$  zu zerfallen, während in dem Diagrammfeld rechts von der Boudouard-Kurve Kohlensäure in Berührung mit Kohlenstoff nicht zu bestehen vermag, sondern um so rascher mit Kohlenstoff Kohlenoxyd bildet, je weiter der betreffende Punkt, der den jeweiligen Versuchszustand darstellt, im Diagrammfeld von der Gleichgewichtslinie entfernt liegt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Näheres s. Kap. 2, Abschn. 1.

Es ist bekannt, daß die Zerfallreaktion des Kohlenoxydes ganz besonders energisch verläuft, wenn Katalysatoren, wie fein verteiltes, metallisches Eisen (oder Ni, Co) vorhanden sind, die die Reaktion auslösen. Es ist deshalb an und für sich nicht recht verständlich, wie es möglich gewesen ist, daß im Verlauf der Baur- und Glaessnerschen Experimente überhaupt Gleichgewichte haben gefunden werden können zwischen Fe, FeO, CO2 und CO in demjenigen Teil des Diagrammfeldes, welcher links von der Boudouardschen Kurve liegt. Insbesondere der linke Ast der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve, der an sich auch durch die Experimente nicht sehr gut belegt ist, widerspricht den Boudouardschen Ergebnissen, und es muß deshalb entweder die eine oder die andere Angabe unrichtig sein. Der rechte Ast dieser Kurven gibt nun das Gleichgewicht zwischen Fe, FeO, CO und CO<sub>2</sub>, und die Boudouardsche Kurve kann in diesem Falle unmittelbar nicht von Einfluß sein, wenn nach den Reaktionsbedingungen jede Anwesenheit von C ausgeschlossen ist. Ist Kohlenstoff indessen zugegen, so kann ein Gleichgewicht zwischen den fünf Körpern Fe, FeO, CO<sub>2</sub>, CO und C nur am Schnittpunkt der Boudouardschen Kurve mit der Baur- und Glaessnerschen Kurve eintreten, und dasselbe gilt für das Gleichgewicht zwischen den fünf Körpern FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und C in bezug auf die untere Baur- und Glaessnersche Kurve. Lediglich an diesen beiden einzigen Punkten, also bei ganz bestimmten Verhältnissen zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd, könnte im Hochofen ein Gleichgewicht zwischen den genannten fünf Körpern existieren. Wir finden nun durch praktische Beobachtung des Hochofenganges und Probenahme von Hochofengasen aus verschiedenen Höhenlagen des Ofens, daß im Hochofen an Stellen, an denen die hier in Betracht kommende Temperatur herrscht, niemals Gasmischungen vorhanden sind, bei denen das Verhältnis zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd in Volumenprozenten den im Diagramm an den beiden Schnittpunkten herrschenden Mischungsverhältnissen entspricht, sondern wir haben im Hochofen immer und ausnahmslos erheblich weniger Kohlensäure. Die Reaktionen, die sich im Hochofen zwischen den vorhandenen Körpern abspielen, werden deshalb mit ziemlicher Energie nach der Gleichgewichtslage hinstreben, d. h. die Hochofengase haben immer und in jeder Zone des Hochofens eine sehr beträchtliche reduzierende Kraft gegenüber den Eisenoxyden. Da ferner das Mischungsverhältnis zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd sich weitab befindet von den Gleichgewichtslagen des oben wiedergegebenen Diagrammes, und da in Temperaturen, die über 700° liegen, im Hochofen meist nur wenige Prozent von CO<sub>2</sub> im Gichtgas vorhanden sind, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher das Kohlenoxyd des Gichtgases gegenüber Eisenoxyden reagiert, verhältnismäßig sehr groß sein. Zu demselben Resultat führt auch, unter Berücksichtigung des angeführten Umstandes, daß die ganze Aufenthaltsdauer des Gases im Hochofen nur Sekunden beträgt, die Beobachtung, daß trotzden das volumetrische Verhältnis  $\frac{\mathrm{CO_2}}{\mathrm{CO}}$  an der Gicht, also in Temperaturen, die unter 300° liegen, bis auf den Betrag von 0,66 oder noch höher ansteigen kann, daß also hier 40 Volumenprozente CO<sub>2</sub> mit 60 Volumenprozenten CO gemischt sein würden, wenn man nur Kohlensäure und Kohlenoxyd in Betracht zieht. Auch noch in diesem äußersten Falle liegt die Gaszusammensetzung weit ab von der hier zugehörigen unteren Gleichgewichtskurve des Baur- und Glaessnerschen Diagrammes.

Im Hochofen stehen die Gase, Kohlensäure und Kohlenoxyd, im allgemeinen unter dem Partialdruck von ½ Atm. absolut, da sie bekanntlich in sehr starkem Maße mit Stickstoff verdünnt sind. Es kommt also von den beiden Boudouardschen Kurven für die Beurteilung der Beständigkeit der Kohlensäure in höheren Temperaturen des Hochofens lediglich die linke Kurve in Betracht, und sie lehrt, daß bereits etwa bei 700 bis 750° Kohlensäure neben Kohlenstoff im Hochofen überhaupt nicht mehr dauernd beständig ist; lediglich in tieferen Temperaturen kann der Kohlensäuregehalt in den Gichtgasen des Hochofens im Verhältnis zum Kohlenoxyd anwachsen. Dieses Anwachsen erfolgt dann allerdings sehr rasch.

Im Hochofen gelangen andauernd gewisse Teile der Eisenerze in Temperaturen, die höher liegen als 750°, ohne daß sie vollständig zu Metall reduziert wären. Werden nun diese Erzanteile durch Kohlenoxyd reduziert, für welche Reaktion nach dem Baur- und Glaessnerschen Diagramm eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit besteht, da Kohlensäure nur in relativ geringen Prozentsätzen vorhanden ist, so wird das reagierende Kohlenoxyd naturgemäß in Kohlensäure umgewandelt. Nennenswerte Mengen von Kohlensäure sind indessen nach der Boudouardschen Kurve bei diesen Temperaturen in Berührung mit dem Kokskohlenstoff des Hochofens nicht existenzfähig. Es muß also deshalb unmittelbar nach der Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd zum Teil wieder ein Zerfall der gebildeten Kohlensäure unter Neubildung von Kohlenoxyd eintreten. Es verlaufen daher die beiden Reaktionen  $FeO + CO = CO_2 + Fe \text{ und } CO_2 + C = 2 CO \text{ ganz unmittelbar nacheinander,}$ d. h. es wird dann für jedes Molekül FeO, welches durch Kohlenoxyd reduziert wird, sofort wieder ein Atom Kohlenstoff vergast. Der chemische Effekt dieser beiden Reaktionen ist genau der gleiche, als wenn nur eine einzige Reaktion vor sich ginge nach der Gleichung FeO + C = Fe + CO, und es muß dann naturgemäß auch die Summe der Wärmetönungen der beiden obigen Reaktionen genau gleich sein der Wärmetönung der letztgenannten Reaktion, also mit anderen Worten; erfolgt eine Reduktion von Eisenoxyden im Hochofen durch Gase in Temperaturen, die wesentlich höher als 750° liegen, so muß ein ganz erheblicher Teil der durch diese Reaktion gebildeten Kohlensäure, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, unter direkter Vergasung von Kokskohlenstoff wieder zu Kohlenoxyd reduziert werden, d. h. eine durch Gase in zu tiefen Regionen des Ofens und dann in zu hoher Temperatur erfolgende Reduktion von Eisenoxyden hat für die Durchführung des Hochofenprozesses im Prinzip genau die gleiche Wirkung, als wenn diese Erzmengen überhaupt nicht durch Gase, sondern durch festen Kohlenstoff in der Schmelzzone reduziert worden wären.

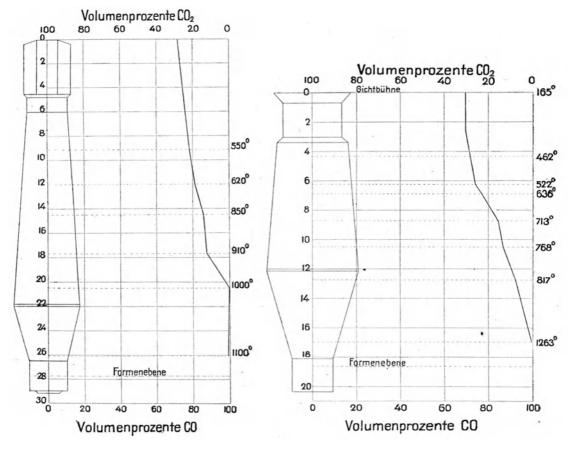
Es sind über an neueren Öfen ausgeführte Untersuchungen der wechselnden Zusammensetzung der Gase im Hochofen unter gleichzeitiger Angabe des

Ofenprofils und derjenigen Stellen, an denen die Proben entnommen worden sind, zwei Veröffentlichungen bekanntgeworden, deren eine von Schlesinger, Heidelberg<sup>1</sup>, an einem Ofen der Gutehoffnungshütte ausgeführt worden ist, während die Daten der anderen in einer Dr.-Ing.-Dissertation N. Metz,

 $rac{\mathrm{CO_2}}{\mathrm{CO}} = \mathrm{m'} ext{-Verhältnis}$  und Profilskizzen zweier Hochöfen.

Diagramm 44. Nach Schlesinger.

Diagramm 45. Nach Metz.



Berlin², enthalten sind und sich auf einen Ofen des Düdelinger Werkes beziehen. In die beiden Diagramme 44, 45 sind in einer Darstellungsart, dei meines Wissens zuerst von Professor *Brisker*, Leoben, angewandt worden ist, die Profile der Hochöfen und gleichzeitig die Veränderungen in den  $\frac{\mathrm{CO_2}}{\mathrm{CO}} = \mathrm{m'}$ -

Verhältnis der Gichtgase eingetragen worden, die bei den vorerwähnten Versuchen gefunden worden sind. Es ist ohne weiteres aus den Resultaten beider

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 31, 1182—1183. 1911.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Techn. Hochschule, Berlin 1910. St. u. E. 1913, Bd. I, S. 93.

Versuchsreihen zu ersehen, daß ein Gehalt an Kohlensäure im Gichtgas in beachtenswerter Menge erst da in Erscheinung treten kann, wo die Temperatur im Ofeninnern etwa auf 1000° bereits herniedergesunken ist. Von da an findet bis in die Nähe der Gicht ein ziemlich regelmäßiges Anwachsen des Kohlensäuregehaltes statt. Der Befund ergibt, daß wärend des ganzen Herniedersinkens der Erze im Hochofen eine mäßige Kohlensäurebildung vor sich geht, daß aber die Hauptanreicherung der Gase an Kohlensäure in denjenigen Partien des Hochofens erfolgt, in denen Temperaturen von etwa 1000° erfahrungsgemäß herrschen, da hier die Dissoziation der Kalkcarbonate statthat und andererseits Eisenoxyde, die bisher der reduzierenden Einwirkung der Gase widerstanden haben, nunmehr infolge der herrschenden höheren Temperatur rasch zerlegt werden.

In dem Kapitel, in welchem die Reduzierbarkeit der Eisenerze besprochen wurde<sup>1</sup>, wurde darauf hingewiesen, daß Eisenerz in einem Strom von Kohlenoxyd bereits bei Temperaturen von ca. 300° beginnt, seinen Sauerstoff zu verlieren. Die hierbei sich abspielenden Reduktionsvorgänge können indessen in zweierlei Art verlaufen, indem entweder ein allmählicher Abbau der Eisenoxyde erfolgt, oder sofort, unter Überspringung der Zwischenstufen Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul, das Eisenoxyd zu Metall reduziert wird.

Verwendet man Wasserstoff als Reduktionsmittel, so ist es (nach den Ergebnissen der Dr.-Ing.-Arbeit Beyer<sup>2</sup> erforderlich, den Wasserstoffstrom mit Wasserdampf zu verdünnen, um einen allmählichen Abbau des Eisenoxydes zu erzwingen. Es ist indessen trotz größter Vorsichtsmaßregeln nur gelungen, reines Eisenoxyduloxyd zu erzeugen, während die Bestrebungen, durch allmählichen Abbau des Eisenoxydes zu Oxydul zu gelangen, nur zu einem Produkt von einigen 90 Proz. Eisenoxydulgehalt geführt haben. Mit steigender Temperatur war es erforderlich, den Zusatz von Wasserdampf zum Wasserstoffstrom immer stärker zu erhöhen, um eine Bildung von metallischem Eisen zu verhindern. Bei Anwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel besteht also ein starkes Bestreben, die Reduktion unter Überspringung der Zwischenstufen direkt von Eisenoxyd zu metallischem Eisen stattfinden zu lassen. Umgekehrt gelingt es bei Anwendung von reinem Wasserstoff oder Leuchtgas und bei langsamer Steigerung der Reaktionstemperatur von ca. 400 bis ca. 900° (Dr.-Ing.-Dissertation L. Mathesius, Berlin)<sup>3</sup> nicht, einen langsamen Abbau der Eisenoxyde ganz zu verhüten. Es muß hieraus gefolgert werden, daß im Hochofen sich regelmäßig beide Reaktionen nebeneinander abspielen werden, und es wird überwiegend von der Natur der Erze abhängen, in wie starkem Maße sich ein langsamer Abbau der Eisenoxyde neben einer ohne Zwischenstufen verlaufenden vollständigen Reduktion vollzieht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kap. 7, Abschn. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dr.-Ing.-Diss. J. Beyer, Techn. Hochschule Berlin, 1911, St. u. E. 1911 Bd. II, S. 1231.

 $<sup>^3\,</sup>$  Dr.-Ing.-Diss. L. Mathesius, Techn. Hochschule Berlin, 1913. St. u. E. 1914, Bd. II, S. 866.

Es muß ferner aus den vorangeführten Versuchsergebnissen gefolgert werden, daß ein langsamer Abbau von Eisenerzen sich nur in den oberen Regionen des Hochofens vollziehen kann, während die Reduktion in den mittleren und unteren Partien des Schachtes überwiegend direkt zu Metall erfolgen wird.

Für den ökonomischen Verlauf des Hochofenprozesses im ganzen ist es übrigens gleichgültig, ob dieser Abbau allmählich oder direkt zu Metall erfolgt, wenn er nur beendet ist, ehe die Erze in Temperaturen gelangt sind, die etwa über 1000°C liegen. Der allmähliche Abbau erfordert nur dann einen höheren Wärmeaufwand, wenn infolge desselben die Reduktion gewisser Anteile von Eisenoxydul durch Kohlenoxyd erst so spät erfolgt, daß die hierbei gebildete Kohlensäure infolge der Einwirkung des gleichzeitig vorhandenen hochtemperierten Koks wieder in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Diese schädliche Reaktion verläuft aber in Temperaturen, die etwa unterhalb der Grenze von 1000° liegen, noch ziemlich langsam, wie aus der Lage der Boudouardschen Kurve im Baur- und Glaessnerschen Diagramm hervorgeht. Infolgedessen muß bei der großen Geschwindigkeit, mit welcher sich die Gase im Hochofen aufwärts bewegen, noch der weitaus größte Teil derjenigen Kohlensäure, die in Temperaturen von etwa 1000° erzeugt oder vielleicht aus Kalk frei gemacht wird, in kältere Regionen entführt werden, ehe ihre Umwandlung in Kohlenoxyd stattfinden kann.

Gelangen Gase, die reich an Kohlenoxyd sind, in Berührung mit Eisenerzen, die Spuren von metallischem Eisen enthalten, und liegt die Temperatur, in der sich der Vorgang abspielt, unterhalb der Boudouardschen Gleichgewichtskurve, so muß eine Spaltung von Kohlenoxyd nach der Gleichung 2 CO=C+CO2 eintreten. Man beobachtet tatsächlich in der Praxis auch vielfältig an Erzstücken, die dem oberen Teil des Hochofens entnommen sind, ein von außen her stattfindendes Eindringen von feinst verteiltem Kohlenstoff in diese Stücke. Der Vorgang ist für den Hochofenprozeß von Vorteil, solange er in mäßigen Grenzen verbleibt, da die Reaktion eine stark exotherme Reaktion ist, dem Hochofen also dadurch Wärme zugeführt wird und da durch die Reaktion nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlenstoff den Möllerungsbestandteilen wieder einverleibt werden. Andererseits kann die Reaktion bei stärkerem Auftreten derselben zu schweren Störungen des Hochofenganges führen, da die Ablagerung des fein verteilten Kohlenstoffes innerhalb der Poren der Erzstücke mit so großer Energie erfolgt, daß diese verstopft und in besonders extremen Fällen die Erzschichten derart undurchlässig für Gase gemacht werden können, daß der Fortgang des Hochofenprozesses überhaupt in Frage gestellt scheint.

Auch bezüglich dieser Reaktion lehrt das Baur- und Glaessnersche Diagramm, daß im Hochofen die Bedingungen für einen mit großer Geschwindigkeit eintretenden Verlauf derselben vorhanden sind, wenn beispielsweise Eisenerze, die katalytisch wirkende geringe Mengen metallischen Eisens enthalten, in Temperaturen von etwa 300 bis 400° mit kohlenoxydreichen Gasen zusammentreffen. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß aber sofort bis zu Null herab abnehmen, wenn die Temperatur der Reaktionsteilnehmer bis zu derjenigen

der *Boudouard*schen Gleichgewichtskurve, also bis auf ca. 650°, gestiegen ist. Diese Reaktion kann sich deshalb nur in den obersten Regionen des Hochofens abspielen.

Alle Eisenoxyde, die nicht im Hochofenschacht durch die Einwirkung der Gase reduziert worden sind, gelar gen als solche in das Gestell und müssen dort im Schmelzfluß gegen den Kohlenstoff des Koks reagieren, d. h. es wird dort unter starkem Wärmeverbrauch, der sich, wenn wir von Eisenoxydul ausgehen, pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffes auf ca. 2900 Cal. stellt, metallisches Eisen erzeugt. Der Wärmebedarf dieser Reaktion kann nun einzig und allein gedeckt werden von denjenigen Wärmemengen, die im Gestell erzeugt werden durch Verbrennen von Koks mit heißem Winde. Gleichzeitig mit der eben genannten Reaktion wirken im Gestell wärmeverbrauchend die Reduktion von Kieselsäure, Manganoxydul oder Phosphorsäure, ferner die Schmelz- und Kohlungsvorgänge des Eisens und die Schmelzung der Schlackenbestandteile. Die Bildungswärmen der Silicate resp. Aluminate, aus welchen die Schlacke besteht, sind bisher noch nicht festgestellt; es ist aber anzunehmen, daß die Bildung der Schlacken meist im Verlaufe von exothermen Reaktionen erfolgt.

Die im Gestell eines Hochofens tatsächlich herrschende Temperatur ist das Ergebnis der Ausbildung eines Temperaturgleichgewichtes zwischen den wärmeschaffenden und den wärmeverbrauchenden Reaktionen.

Von der Temperatur, welche im Gestell des Hochofens herrscht, ist in vieler Hinsicht die Qualität desjenigen Roheisens abhängig, welches der Hochofen liefert.

Der wirkliche Verlauf des Arbeitsvorganges ist nun bisher lediglich durch eine sehr große Zahl von Erfahrungstatsachen bekanntgeworden. Wir wissen, daß sich sehr viele chemische Reaktionen neben oder nacheinander im Hochofen abspielen, aber die Bedingungen, unter welchen die eine oder andere vorherrscht oder verschwindet, sind nur ziemlich oberflächlich bekannt.

#### Abschnitt 2.

#### Theorie des Hochofenprozesses.

Es fehlt bisher eine klare, alle Beziehungen umfassende Theorie des Prozesses. Es soll im nachstehenden versucht werden, diese zu geben.

Der tatsächliche Verbrauch an Kokskohlenstoff wird bedingt durch zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Ursachen, nämlich

- a) durch den zur Deckung der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste erforderlichen Wärmebedarf und
- b) durch den Wärme- und Kohlenstoffbedarf der sich im Ofen abspielenden chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgänge.

Zu a) sei das Nachstehende bemerkt:

Die an den verschiedenen Stellen der Öfen herrschenden Temperaturen schwanken wärend des Betriebes auf ein und dieselbe Roheisensorte nur in unbedeutendem Maße. Größere Temperaturveränderungen haben unweigerlich das Entstehen anderer Roheisenarten zur Folge. Aus letzterem Grunde

darf auch bei wechselnden Betriebsgeschwindigkeiten eine wesentliche Änderung in denjenigen Temperaturen, die in den verschiedenen Höhenlagen des Ofens herrschen, nicht eintreten, sonst würde eben eine andere Eisenqualität entstehen. Bleiben aber bei wechselnden Betriebsgeschwindigkeiten diese Temperaturen im ganzen unverändert, so muß auch die absolute Größe der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste unverändert bleiben, trotz wechselnder Betriebsgeschwindigkeit. Hieraus ergibt sich, daß, wenn die Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste auf 1 kg erzeugten Roheisens berechnet werden, diese umgekehrt proportional sein müssen zu den jeweiligen Betriebsgeschwindigkeiten oder daß bei dem Erblasen der gleichen Roheisenqualität in einem und demselben Ofen, bei prinzipiell gleicher Ausführung der Wasserkühlung, lediglich die obwaltende Betriebsgeschwindigkeit die Höhe der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste pro Kilogramm Roheisen bestimmt.

- Zu b). Die chemischen Reaktionen verursachen im Prinzip einen Verbrauch an Kokskohlenstoff in zweierlei Hinsicht, nämlich
- $\alpha$ ) zur chemischen Bindung des Sauerstoffs der im Ofen zu reduzierenden Oxyde und
  - β) zur Deckung des Wärmebedarfes dieser Reaktionen.

Der Kohlenstoffverbrauch zu  $\alpha$  ist indessen, wie die Erfahrung lehrt, stets kleiner als derjenige zu  $\beta$ .

Als Kennzeichen für die in der Beziehung  $\alpha$  stattfindende Ausnutzung der sauerstoffbindenden Kraft des Kokskohlenstoffs dient in der Literatur allgemein die Feststellung des Verhältnisses von Kohlensäure zu Kohlenoxyd in den Gichtgasen.

In den nachfolgenden Berechnungen soll durchweg dieses Verhältnis  $\frac{\mathrm{CO_2}}{\mathrm{CO}}$  mit dem Buchstaben m bezeichnet werden, wenn zur Feststellung desselben die prozentualen Gewichtsverhältnisse dieser Bestandteile des Gichtgases benutzt worden sind; mit dem Buchstaben m', wenn das volumetrische Verhältnis derselben in Betracht kommt.

Die in deutschen Hochofenbetrieben bisher erreichte und bekanntgewordene höchste Ausnutzung des Kokskohlenstoffs in diesem Sinne entspricht dem m'=0.666.

Mit dieser Größe ist das Gleichgewichtsverhältnis zwischen  $\mathrm{CO}_2$ ,  $\mathrm{CO}$ ,  $\mathrm{C}$ , Fe, FeO und  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$  bei den hier obwaltenden Temperaturen und Drucken noch keineswegs erreicht, und deshalb besitzen die Gichtgase eines Hochofens stets noch eine gewisse reduzierende Kraft für Eisenoxyd.

Es braucht deshalb bei den später auszuführenden Rechnungen auf den Kokskohlenstoffbedarf nach der oben unter  $\alpha$  angegebenen Beziehung nicht Rücksicht genommen zu werden; es genügt, diejenige nach  $\beta$  zu beachten und zum Schluß zu prüfen, in welchen Fällen evtl. eine Überschreitung der Grenze m' == 0,666 eintreten würde.

Durch Ermittlung des Kokskohlenstoffverbrauches nach a) und b) kann, wie später gezeigt werden wird, eine vollkommene Aufklärung über den tatsächlichen Verlauf der Hochofenreaktionen gewonnen werden.

Die Ermittlung des Kokskohlenstoffverbrauchs, der erforderlich ist für die Deckung der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste des Hochofens, erfolgt durch Aufstellung einer Wärmebilanz des Hochofens. Die Aufstellung einer derartigen Wärmebilanz für den praktischen Fall eines Hochofenbetriebes ist im Anhang 1 zu diesem Kapitel gegeben.

Die Ermittlung des Kokskohlenstoffverbrauchs zur Deckung des Wärmebedarfs der chemischen Reaktionen kann nur erfolgen, wenn durch Aufnahme einer Reihe von Daten aus dem wirklichen Verlauf des betreffenden Hochofenganges festgestellt werden kann, welcher Anteil des Erzes durch indirekte oder direkte Reduktion in metallisches Eisen übergeführt worden ist, da — wie in einem früheren Kapitel dieses Werkes dargelegt wurde — der Wärmebedarf der hier in Betracht kommenden Reaktionen ein in beträchtlichem Maße verschiedener ist.

Durch eine hier nachfolgende, rein mathematische Entwicklung ist es nun gelungen, mittels Aufstellung einer Gleichung aus wenigen, verhältnismäßig leicht zu ermittelnden Daten eines bestimmten Hochofenganges die Berechnung derjenigen Kokskohlenstoffmengen, die im Hochofen durch direkte Reduktion von Eisenoxyden tatsächlich verbraucht werden, zu ermöglichen.

Es ist schon jetzt, ohne daß erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sind, möglich, ziemlich genau anzugeben, welche Energiemengen aufgewendet werden müssen, um die Schmelzarbeiten im Ofen durchzuführen und um die Eisenoxyde zu Metall zu reduzieren. Bisher mehr oder minder unbekannt sind dagegen diejenigen Wärmemengen, die verwendet werden zur Deckung der Ausstrahlungsverluste sowie zur Deckung des Wärmebedarfes von Reaktionen, die man als schädliche Reaktionen bezeichnen kann und deren Verlauf im nachstehenden näher erläutert werden soll.

Es ist weiter oben bereits dargelegt worden, daß die Aufenthaltsdauer eines Gasteilchens im Hochofen nur Sekunden beträgt. Innerhalb dieser sehr geringen Zeit müssen daher alle diejenigen Reaktionen verlaufen, die sich zwischen dem Sauerstoff des Gebläsewindes, dem in dem Hochofen befindlichen Koks, dem aus diesem entstandenen Kohlenoxyd, den zu reduzierenden Eisenoxyden und zwischen Kohlensäure und Koks abspielen. Es können sich deshalb im Hochofen tatsächlich zwischen den Gasen und der Beschickung nur solche Reaktionen ereignen, die eine außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Die Größe der letzteren ist bekanntlich dann gering, wenn die an den Reaktionen teilnehmenden Substanzen sich hinsichtlich des Mengenverhältnisses der in die Reaktion eintretenden und in ihrer Folge entstehenden Körper nahe am Gleichgewichtszustande befinden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden rasch um so größer, je stärker die relativen Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen von der Gleichgewichtslage entfernt sind1. Im Hochofen können sich daher zwischen Gasen und Beschickung überhaupt nur solche Reaktionen abspielen, die der letztgenannten Bedingung entsprechen. Aus der Reihe der hier zwischen Gasen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Kap. 1, Abschn. 2.

und Beschickung theoretisch denkbaren Reaktionen bleiben demnach als beachtenswert nur die nachbenannten zu erwägen:

1. die im Gestell stattfindende Verbrennung von Kokskohlenstoff durch den Sauerstoff des Gebläsewindes zu Kohlenoxyd, nach der Gleichung:

$$C + O = CO$$

2. die in den mittleren Regionen des Ofens erfolgende reduzierende Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyde, nach der Gleichung:

$$Fe_{y}O_{y} + yCO = xFe + yCO_{2}$$

3. eine Zerlegung von Kohlensäure, die entweder aus dem Möller stammt oder durch Reaktion von Kohlenoxyd gegen Eisenoxyde entstanden ist und nun mit Kokskohlenstoff in Berührung kommt in Temperaturen, die nicht unbeträchtlich über der bekannten *Boudouard*schen Gleichgewichtsgrenze liegen, d. h. also, die mindestens 1000 °C oder mehr betragen müssen, nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2CO$$
,

und endlich

4. eine in den oberen Gegenden des Hochofens stattfindende katalytische Spaltung von Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$2 CO = C + CO_2$$
.

Auch diese letztere Reaktion kann sich im Hochofen nur so lange abspielen, als die reagierenden Substanzen hinsichtlich der Mengen- und Temperaturverhältnisse sich erheblich von der bereits genannten Gleichgewichtslage entfernt befinden, d. h. in Temperaturen von etwa 400 bis höchstens 600°C. Oberhalb 600°C muß die Geschwindigkeit dieser Reaktion so gering werden, daß sie für den Hochofenbetrieb bedeutungslos wird.

Außer diesen vier zwischen Gasen und Beschickung verlaufenden Reaktionen finden im Hochofen naturgemäß noch eine Reihe von chemischen Umsetzungen statt, die entweder wegen der geringen Menge der miteinander reagierenden Substanzen hier zunächst außer Betracht gelassen werden können, wie beispielsweise die Spaltung von Wasserdampf durch Kohlenstoff, oder solche, die sich im Gestell des Hochofens zwischen den im Schmelzfluß befindlichen Körpern ergeben.

Von den genannten vier Reaktionen bezeichne ich die erste, zweite und vierte als nützliche, die dritte dagegen als eine für den Verlauf des Hochofenbetriebes schädliche Reaktion.

Es ist bereits mehrfach von anderer Seite darauf hingewiesen worden, daß diese dritte Reaktion, die Kohlensäurespaltung, auf den Koksverbrauch und den Wärmehaushalt des Hochofens im ganzen genau den gleichen Einfluß ausübt, als wenn die Eisenerze nicht im Hochofenschacht durch Kohlenoxyd reduziert werden, sondern als wenn eine entsprechende Menge derselben unreduziert in das Gestell gelangt und dort im Schmelzfluß gegen festen Kohlenstoff in Reaktion tritt.

Zum Zwecke einer den Wärmehaushalt des Hochofenbetriebes im ganzen ins Auge fassenden Betrachtung kann man also diese beiden Reaktionen, die den gleichen Koksaufwand erfordern und den genau gleichen Einfluß auf die Wärmeverhältnisse des Hochofens ausüben, als eine einzige Reaktion betrachten und kann als Ziel einer durchzuführenden Untersuchung die Bestimmung desjenigen Verbrauches an Kokskohlenstoff ins Auge fassen, der durch diese schädliche Reaktion im ganzen verursacht wird.

In vorstehendem ist die Reaktion 4 (die Kohlenoxydspaltung) als eine für den Verlauf des Hochofenbetriebes günstige Reaktion bezeichnet worden. Sie verdient diese Bezeichnung in Wahrheit, da sie Kohlenstoffmengen dem Hochofenbetrieb wieder zuführt, die ihm sonst verlorengehen, und da ihre Wirkung auf die Wärmewirtschaft des Hochofens genau die entgegengesetzte von derjenigen der schädlichen Reaktion 3 ist.

Eine ungünstige Einwirkurg dieser Reaktion ergibt sich nur dann, wenn sie in so starkem Maße auftritt, daß durch die Abscheidung sehr bedeutender Mengen feinst verteilten Kohlenstoffes die Durchlässigkeit der Erze für Gase in beträchtlichem Maße vermindert wird. Von diesem Vorgange abgesehen, werden sich deshalb für den Gesamtverlauf des Hochofenbetriebes die Reaktionen 4 und 3 je nach den Mengenverhältnissen mehr oder minder gegeneinander aufheben. Man kann daher für eine rechnerische Behandlung des Hochofenbetriebes im ganzen die Reaktion 4 (die Kohlenoxydspaltung) vorläufig außer Betracht lassen und die Erörterung lediglich auf diejenigen Bedingungen beschränken, unter denen die Reaktion 3 Geltung erlangt.

Betrachtet man die Reaktionen, welche sich zwischen den Gasen und der Beschickung abspielen, fein mathematisch, so lassen sich zwischen den reagierenden Substanzen und Mengen einige Gleichungen aufstellen.

Es ist indessen erforderlich, für die Ermöglichung einer mathematischen Behandlung zunächst eine Reihe von Bezeichnungen festzulegen; so sei zunächst

```
1. das Gewichtsverhältnis Kohlensäure zu Kohlenoxyd im Gichtgas
                 \ldots \ldots \ldots \ldots = m und
         (CO)_g
    2. das Raumverhältnis Kohlensäure zu Kohlenoxyd im Gichtgas
      =\frac{(\mathrm{CO_2})\mathrm{g'}}{\mathrm{CO_2}}
                       \ldots \ldots \ldots \ldots = m
ferner sei, in Kilogramm auf das Kilogramm Roheisen bezogen, das Gewicht
    3. des insgesamt verbrauchten Kokskohlenstoffs . . . . . . . . . . = C
    4. des durch schädliche Reaktionen (CO<sub>2</sub>-Spaltung im Schacht, Reduk-
      tion von Eisenoxyden im Gestell) vergasten Kokskohlenstoffs \ldots = C_x
    5. des in CO<sub>2</sub> des Erzes und der Zuschläge enthaltenen Kohlenstoffs. = C<sub>ez</sub>
    6. des ins Roheisen gehenden Kohlenstoffs. . . . . . . . . . . . . . . = C_{Fe}
    7. des zur Reduktion von MnO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Gestell des Hochofens
       8. des an die Eisenoxyde (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder FeO) des Erzes gebundenen Sauer-
       9. des durch den Wind ins Gestell eingeführten Sauerstoffs . . . . . = O_1
   10. des aus der Beschickung ins Gichtgas gehenden Sauerstoffs . . . = O_b
   11. der im Gichtgas vorhandenen Kohlensäure . . . . . . . . . . . = (CO_2)_g
```

12. der in Erzen und Zuschlägen vorhandenen Kohlensäure $= (CO_2)_{ez}$
13. der durch C wieder dissoziierten, aus Erzreduktion durch CO ge-
bildeten Kohlensäure
14. der durch Erzreduktion aus CO gebildeten Kohlensäure $\dots = (CO_a)_a$
15. derjenigen $(CO_2)_{ez}$ , die im Schacht unzerlegt aufsteigt $= (CO_2)_{ext}$
16. der im Schacht zerlegten $(CO_2)_{ez}$ = $(CO_2)_{ezz}$
$(CO_2)_{ez} = (CO_2)_{e^*u} + (CO_2)_{e^*z}$
17. des im Gichtgas vorhandenen Kohlenoxyds $=$ (CO) <sub>g</sub>
18. des aus direkter Reduktion von Eisenerz durch C gebildeten Kohlen-
$\mathrm{oxyds} \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ = (\mathrm{CO})_{\mathrm{e}} \ .$
Für die Renechnung kommen zum die nach da. 1. Cl. 1.

Für die Berechnung kommen nun die nachstehenden Gleichungen in Betracht:

Kohlensäuregleichung: Es muß die im Gichtgase befindliche Menge von Kohlensäure abzüglich derjenigen, welche aus dem Möller stammt und beim Aufsteigen nicht von Kokskohlenstoff zerlegt worden ist, gleich sein derjenigen Menge Kohlensäure, die aus Kohlenoxyd durch Erzreduktion gebildet worden ist, abzüglich derjenigen, welche durch die schädliche Reaktion 3 unter Mitwirkung von Kokskohlenstoff wieder dissoziiert worden ist:

$$(CO_2)_g - (CO_2)_{ezu} = (CO_2)_e - (CO_2)_d.$$
 (Gleichung 1)

Die Möllerkohlensäure wird nach der bereits unter Nr. 16 der Bezeichnungen genannten Gleichung zerlegt:

$$(CO_2)_{ez} = (CO_2)_{ezu} + (CO_2)_{ezz}.$$
 (Gleichung 2)

Kohlenstoffgleichung: Es muß der Kokskohlenstoff abzüglich derjenigen Menge, die als Carbid in das Eisen übergegangen ist, und zuzüglich derjenigen, die aus der Möllerkohlensäure stammt, gleich sein den Kohlenstoffmengen, die in der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd des Gichtgases vorhanden sind.

$$C - C_{Fe} + C_{ez} = \frac{3}{7} (CO)_g + \frac{3}{11} (CO_2)_g.$$
 (Gleichung 3)

Erzsauerstoffgleichung: Der im Eisenerz vorhandene Sauerstoff bildet entweder im Schacht des Hochofens mit Kohlenoxyd Kohlensäure oder im Gestell des Hochofens mit Kohlenstoff Kohlenoxyd.

$$O_e = \frac{1.6}{4.4} (CO_2)_e + \frac{1.6}{2.8} (CO)_e$$
  $O_e = \frac{4}{1.1} (CO_2)_e + \frac{4}{7} (CO)_e$ . (Gleichung 4)

Der durch schädliche Reaktion vergaste Kohlenstoff muß gleich sein demjenigen Kohlenstoff, der vergast wurde durch  $(CO_2)_d + (CO_2)_{ezz}$  zuzüglich desjenigen Kohlenstoffes, der dem im Gestell des Hochofens gebildeten  $(CO)_e$  entspricht:

$$C_x = \frac{3}{11}[(CO_2)_d + (CO_2)_{ezz}] + \frac{3}{7}(CO)_e$$
. (Gleichung 5)

Der Ausdruck ( $(CO_2)_{ezz}$  läßt sich zunächst entwickeln aus den Gleichungen I und 2:

Es ist nach Gleichung

2: 
$$(CO_2)_{ezz} = (CO_2)_{ez} - (CO_2)_{ezu}$$
  
1:  $(CO_2)_{ezu} = (CO_2)_g + (CO_2)_d - (CO_2)_e$   
 $(CO_2)_{ezz} = (CO_2)_{ez} - (CO_2)_g - (CO_2)_d + (CO_2)_e$ .

Dieser Wert in Gleichung 5 eingesetzt, ergibt:

$$\begin{split} \mathrm{C_x} &= \frac{_3}{_{1\,\mathrm{T}}} [(\mathrm{CO_2})_\mathrm{d} + (\mathrm{CO_2})_\mathrm{ez} - (\mathrm{CO_2})_\mathrm{g} - (\mathrm{CO_2})_\mathrm{d} + (\mathrm{CO_2})_\mathrm{e}] + \frac{_3}{_7} (\mathrm{CO_2})_\mathrm{e} \,. \\ \mathrm{C_x} &= \frac{_3}{_{1\,\mathrm{T}}} [(\mathrm{CO_2})_\mathrm{ez} - (\mathrm{CO_2})_\mathrm{g} + (\mathrm{CO_2})_\mathrm{e}] + \frac{_3}{_7} (\mathrm{CO})_\mathrm{e} \,. \end{split} \quad (\text{Gleichung 5}_1)$$

Zur Entwicklung der Werte  ${\rm (CO_2)_g}$  und  ${\rm (CO_2)_e}$  formt man die Gleichung wie folgt um:

$$C_x = \frac{3}{11}(CO_2)_{ez} - \frac{3}{11}(CO_2)_g + \frac{3}{11}(CO_2)_e + \frac{3}{7}(CO)_e$$
. (Gleichung 5<sub>2</sub>)

Entwicklung von  $\frac{3}{11}$  (CO<sub>2</sub>)<sub>g</sub>:

Gleichung 3 lautete:

$$\begin{split} \mathrm{C} - \mathrm{C_{Fe}} + \mathrm{C_{ez}} &= \tfrac{3}{7} \, (\mathrm{CO})_g + \tfrac{3}{11} \, (\mathrm{CO_2})_g \\ \mathrm{m} &= \frac{(\mathrm{CO_2})_g}{(\mathrm{CO})_g} \\ (\mathrm{CO})_g &= \frac{1}{\mathrm{m}} \, (\mathrm{CO_2})_g \\ \mathrm{C} - \mathrm{C_{Fe}} + \mathrm{C_{ez}} &= \frac{3}{7} \cdot \frac{1}{\mathrm{m}} \, (\mathrm{CO_2})_g + \frac{3}{11} \, (\mathrm{CO_2})_g \\ &= 3 \, (\mathrm{CO_2})_g \cdot \left(\frac{1}{7 \, \mathrm{m}} + \frac{1}{11}\right) \\ &= 3 \, (\mathrm{CO_2})_g \left(\frac{11}{77 \, \mathrm{m}} + \frac{7 \, \mathrm{m}}{77 \, \mathrm{m}}\right) \\ &= \frac{3}{77 \, \mathrm{m}} \, (\mathrm{CO_2})_g \cdot (11 + 7 \, \mathrm{m}) \\ (\mathrm{CO_2})_g &= \frac{77 \, \mathrm{m}}{3} \cdot \frac{\mathrm{C} - \mathrm{C_{Fe}} + \mathrm{C_{ez}}}{11 + 7 \, \mathrm{m}}, \end{split}$$

und das gesuchte

$$\frac{3}{11} (\text{CO}_2)_g = 7 \,\text{m} \cdot \frac{\text{C} - \text{C}_{\text{Fe}} + \text{C}_{\text{ez}}}{11 + 7 \,\text{m}}.$$
 (Gleichung 6)

Entwicklung von  $\frac{1}{11}$  (CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub>:

Gleichung 4 lautete:

$$O_e = \frac{4}{11} (CO_2)_e + \frac{4}{7} (CO)_e$$
  
 $\frac{4}{11} (CO_2)_e = O_e - \frac{4}{7} (CO)_e$ 

 $\mathbf{folglich}$ 

und das gesuchte

$$\frac{1}{11}$$
 (CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub> =  $\frac{1}{4}$  O<sub>e</sub> -  $\frac{1}{7}$  (CO)<sub>e</sub>. (Gleichung 7)

Gleichung 6 und 7 werden in Gleichung 52 eingesetzt:

$$\begin{split} \mathrm{C_x} &= \tfrac{3}{11} \, (\mathrm{CO_2})_\mathrm{ez} - 7 \, \mathrm{m} \, \frac{\mathrm{C} - \mathrm{C_{Fe}} + \mathrm{C_{ez}}}{11 + 7 \, \mathrm{m}} + \tfrac{3}{4} \, \mathrm{O_e} - \tfrac{3}{7} \, (\mathrm{CO})_\mathrm{e} + \tfrac{3}{7} \, (\mathrm{CO})_\mathrm{e} \, . \\ \mathrm{C_x} &= \tfrac{3}{11} \, (\mathrm{CO_2})_\mathrm{ez} - \frac{7 \, \mathrm{m}}{11 + 7 \, \mathrm{m}} \cdot (\mathrm{C} - \mathrm{C_{Fe}} + \mathrm{C_{ez}}) + \tfrac{3}{4} \, \mathrm{O_e} \, . \end{split} \quad \text{(Gleichung 53)}$$

Nach dem Molekularverhältnis ist:

$$CO_2 = \frac{44}{12}C = \frac{11}{3}C$$
, somit  $\frac{3}{11}(CO_2)_{ez} = C_{ez}$ .

Dies in Gleichung 53 eingesetzt, ergibt zunächst:

$$C_{x} = C_{ez} - \frac{7\,m}{11 + 7\,m} (C - C_{Fe} + C_{ez}) + \tfrac{3}{4}\,O_{e}\,. \quad (Gleichung \ 5_{4})$$

Bezeichnet man das Verhältnis  $\frac{(\mathrm{CO_2})_{\mathrm{g'}}}{(\mathrm{CO_2})_{\mathrm{g'}}}$ , wenn  $\mathrm{CO_2}$  und  $\mathrm{CO}$  in Raumprozenten bestimmt worden sind, mit m', so wird dieses räumliche Verhältnis der Gase durch Multiplikation von Zähler und Nenner mit dem jeweiligen spezifischen Gewicht zu einem Gewichtsverhältnis, also:

$$\begin{aligned} \mathbf{m'} &\times \frac{\text{spez. Gew. von CO}_2}{\text{spez. Gew. von CO}} = \mathbf{m} \\ \mathbf{m'} &\times \frac{1,9652}{1,2506} = \mathbf{m} \\ \mathbf{m} &= 1,51714 \ \mathbf{m'} \,. \end{aligned}$$

Setzt man diesen Wert in die  $C_x$ -Gleichung ein, so ergibt sich eine weitere Vereinfachung derselben, da  $7 \text{ m} = 7 \cdot 1,5714 \text{ m}' = 10,9998 \text{ m}' = 11 \text{ m}'$  ist. Die Gleichung lautet dann:

$$C_x=\frac{3}{4}\,O_e+C_{ez}-\frac{m^{\,\prime}}{1+m^{\,\prime}}(C-C_{Fe}+C_{ez})\,.$$
 (Gleichung  ${\bf 5}_5)^1$ 

Die Gleichung behält auch dann ihre Richtigkeit, wenn an Stelle des reinen Wertes  $O_e$  derjenige Sauerstoffwert eingesetzt wird, der dem Gehalte des Möllers an Eisenerzsauerstoff und gleichzeitig derjenigen Menge von Sauerstoff entspricht, die an solche Anteile von Mangan, Silicium und Phosphor gebunden sind, die durch Reduktion der betreffenden Oxyde im Verlaufe des Hochofenprozesses in das Roheisen übergehen. Der aus der Gleichung resultierende Kohlenstoffwert entspricht naturgemäß dann aber dem Betrage:  $C_x + C_{Mn, \, Si, \, P}$ . Diese Beziehung waltet ob, weil zweifellos die Überführung der entsprechenden Beträge von Mn, Si und P in das Eisen im Gestell des Hochofens durch direkte Reduktion erfolgt. Es wird dann tatsächlich für je  $^3/_4$  kg Sauerstoff dieser Beträge den atomistischen Verhältnissen entsprechend 1 kg Kohlenstoff vergast. In dieser Art der Rechnungsaufstellung sind die im Anhang gegebenen Rechnungsbeispiele durchgeführt worden.

Im Anschluß an die Entwicklung von C<sub>x</sub> sei an dieser Stelle auch die Berechnung der Formeln zur Windmenge (W) und der Gichtgasmenge (G) für 1 kg Roheisen gegeben.

Der durch den Wind eingeführte Sauerstoff muß gleich sein dem im Gichtgase vor- und Gichtgas handenen Sauerstoff abzüglich des aus der Beschickung ins Gichtgas gehenden Sauerstoffs. menge eines

Formeln zur
Berechnung der
Windmenge
und Gichtgasmenge eines
Hochofens.

 $<sup>^1</sup>$  Der aus der  $C_x$ -Gleichung resultierende Wert von  $C_x$  bezieht sich nur auf denjenigen Kohlenstoffverbrauch, der verursacht wird durch schädliche Reaktionen und durch die direkte Reduktion der in den Erzen vorhandenen Eisenoxyde zu metallischem Eisen. Dieser Tatsache entspricht auf der rechten Seite der Gleichung der Wert  $^3_4$  Oe, und es ist damit als Oe-Wert naturgemäß nur diejenige Menge von Sauerstoff anzusehen, die im Möller an Eisenoxyde gebunden ist.

238

$$\frac{\mathbf{m'}}{1+\mathbf{m'}} \text{ ist} = \frac{\frac{(\text{CO}_2)_{g'}}{(\text{CO})_{g'}}}{1+\frac{(\text{CO}_2)_{g'}}{(\text{CO})_{g'}}} = \frac{(\text{CO}_2)_{g'}}{(\text{CO})_{g'}+(\text{CO}_2)_{g'}}$$

Hiernach läßt sich das in der Gleichung  $5_5$  zum Ausdruck gelangte Ergebnis der Berechnung leicht in Worten formulieren:

$$\begin{split} O_l &= \frac{4}{7} \, (CO)_g + \frac{8}{11} \, (CO_2)_g - O_b \\ (CO)_g &= \frac{(CO_2)_g}{m} \\ O_l &= \frac{4 \, (CO_2)_g \, (11 + 14 \, m)}{77 \, m} - O_b \, . \end{split}$$

Nach Gleichung 3 ist  $(CO_2)_g = \frac{77 \, m}{3} \frac{(C - C_{Fe} + C_{ez})}{11 + 7 \, m}$ , dies eingesetzt, ergibt sich:

$$O_{l} = \frac{4\,(11\,+\,14\,m)\cdot77\,m\,(C-C_{Fe}\,+\,C_{ez})}{77\,m\cdot3\,(11\,+\,7\,m)} - \,O_{b} \,. \label{eq:older}$$

Da 23 Gewichtsteile Sauerstoff 100 Teilen Luft entsprechen, ist die Windmenge

$$W=rac{100}{23}\Big[\,rac{4}{3}\Big(\,1+rac{m'}{1+m'}\Big)\,(\mathrm{C}-\mathrm{C_{Fe}}+\mathrm{C_{ez}})-\mathrm{O_{b}}\,\,\Big]\,, \hspace{0.5cm} ext{(Gleichung 6)}$$

d. h. die für den Betrieb des Ofens erforderliche Sauerstoffmenge ist  $=\frac{4}{3}$  mal der überhaupt im Ofen vergasten Kohlenstoffmenge (C —  $C_{\rm Fe}$  +  $C_{\rm z}$ ), welcher Betrag dem zur CO-Bildung erforderlichen O entspricht, und derjenigen O-Menge, die zur Bildung der im Gichtgase vorhandenen  $CO_2$ -Menge aus CO nötig sein würde

$$\left[rac{4}{3}\cdotrac{m^{'}}{1+m^{'}}\left(C-C_{Fe}+C_{ez}
ight)
ight]$$
 ,

abzüglich des gesamten Sauerstoffs der Beschickung (O<sub>0</sub>).

Bei der Wertung dieses Ergebnisses ist nicht außer acht zu lassen, daß jede Veränderung von m auch eine Veränderung von C in entgegengesetztem Sinne zur Folge hat.

Die Gichtgasmenge G ergibt sich natürlich aus der Summe aller Bestandteile desselben, das sind 1. die gesamte Windmenge, 2. der insgesamt verbrauchte Kokskohlenstoff, abzüglich der ins Eisen gehenden Menge, 3. der in der Kohlensäure des Erzes und der Zuschläge enthaltene Kohlenstoff, 4. der aus der Beschickung ins Gichtgas gehende Sauerstoff:

$$G = W + C - C_{Fe} + C_{ez} + O_b$$
.

W eingesetzt und Gleichung entwickelt, ergibt:

$$G = \left(6.8 + rac{5.8 \; m'}{1 + m'}
ight) (C - C_{Fe} + C_{ez}) - 3.35 \; O_{b} \, . \hspace{0.5in} ext{(Gleichung 7_1)}$$

Die Formeln für W und G enthalten als variable Glieder bei gleichem Möller und gleicher Roheisenbeschaffenheit lediglich die Werte C und  $\frac{m'}{1+m'}$  (C —  $C_{Fe}+C_{ez}$ ). Die Windund Gichtgasmengen sind also bei den vorstehenden Voraussetzungen allein abhängig vom Gesamt-C-Verbrauch und von dem  $CO_{e}$ -Gehalt der Gichtgase.

In der so errechneten Gichtgasmenge ist der Wasserstoffgehalt des Gases noch nicht berücksichtigt. Wenn auch ein Teil dieses Wasserstoffes aus dem Koks stammen wird, so wird seine Hauptmenge aus dem Wasserdampfgehalt der Luft oder aus auf anderen Wegen in den Hochofen gelangtem Wasser herrühren. Dieser Wasserstoffmenge muß deshalb ein im Verhältnis 1:8 zu ihm stehender Betrag an Sauerstoff noch hinzugefügt werden. Insgesamt kommt deshalb zu obiger Gichtgasmenge noch der Betrag hinzu

$$+\,9\,{
m H_2\over C_g}\,({
m C}-{
m C}_{
m Fe}+{
m C}_{
m ez}).$$
 (Gleichung  $7_2$ )

Hierbei bedeutet:  $H_2$  den Gehalt des Gases an Wasserstoff in Gewichtsprozenten,  $C_g$  den Gehalt des Gases an Kohlenstoff in Gewichtsprozenten.

Der durch schädliche Reaktionen im Hochofen zur Vergasung Kohlenstoffvergelangende Kohlenstoff ( $C_x$ ) ist zunächst =  $\frac{3}{4}$   $O_e + C_{ez}$ , d. h. der-  $\frac{\text{brauen im}}{\text{Hochofen zur}}$ jenigen Kohlenstoffmenge, welche erforderlich sein würde, um Deckung des Wärmeverden gesamten Erzsauerstoff durch direkte Reduktion der Erze brauchesschädin Kohlenoxyd umzuwandeln (3 Oe) + derjenigen Kohlenstoff-licher Reakmenge, welche verbraucht werden würde, um die gesamte Menge der Möllerkohlensäure (entsprechend dem Ausdrucke C<sub>ez</sub>) im Wege der Reaktion CO<sub>2</sub> + C = 2 CO zu Kohlenoxyd zu reduzieren, d.h. also entsprechend derjenigen Kohlenoxydmenge, die im ungünstigsten Falle im Wege schädlicher Reaktionen im Ofen gebildet werden kann, abzüglich desjenigen Anteiles des überhaupt im Ofen vergasten Kohlenstoffes (C-C<sub>Fe</sub> + C<sub>ez</sub>), der im Gichtgase

in Form von Kohlensäure vorhanden ist  $\left(\frac{(\text{CO}_2)_{g'}}{(\text{CO})_{g'} + (\text{CO}_2)_{g'}}\right)$ .

Das Ergebnis der Berechnung stimmt sonach mit der Überlegung vollkommen überein, und es würde unter Verwertung der aus der Gleichung 5, gewonnenen Erkenntnis über die Vorgänge im Hochofen nicht allzu schwer sein, diese Gleichung direkt aus einer sorgfältigen Erwägung des Verlaufes der Reaktionen im Ofen heraus aufzustellen. Es sei indessen ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Gleichung auf rein mathematischem Wege, ohne irgendwelche Voraussetzungen oder Anlehnungen an die Ergebnisse einzelner Hochofenbetriebe, abgeleitet worden ist und deshalb eine ganz allgemeine Gültigkeit besitzt.

Ihre Bedeutung besteht darin, daß sie ermöglicht, mit Hilfe weniger verhältnismäßig leicht festzustellender Betriebsdaten für einen einzelnen Betriebsfall genau zu erkennen, wieviel Kohlenstoff im Ofen zur Deckung des Wärmebedarfes der schädlichen Reaktionen vergast wird.

Es wird im Verlaufe der Berechnungen gezeigt werden, daß allein an Mögliche Koksdiesen Kohlenstoffmengen, sowie an denjerigen, die zur Deckung der Kühl-Hochofen. wasser- und Ausstrahlungsverluste im Ofen verbrannt werden müssen, sich noch Koksersparnisse im heutigen normalen Hochofenbetriebe erzielen lassen.

Unter Umständen können diese Ersparnisse aber sogar sehr bedeutend sein. Die Gleichung für C<sub>x</sub> ermöglicht überdies für jeden Hochofenbetrieb bei welchem die Werte  $O_e$ ,  $C_{Fe}$  und  $C_{ez}$  ermittelt worden sind, ein Schaubild zu

entwerfen, welches in vollkommen klarer Übersichtlichkeit die gegenseitigen Beziehungen zwischen C, m und C<sub>x</sub> zur Darstellung bringt.

Das nachstehende Diagramm 46 dieser Art ist für einen Thomasroheisenbetrieb mit rein oxydischem Möller errechnet. Die durchschnittliche Zusammensetzung des erblasenen Eisens war folgende:

$\mathbf{C}$									3,70 Proz.	
Mn									1,734 ,,	
$\mathbf{P}$									1,713 ,,	
Si									0,41 ,,	
$\mathbf{Fe}$									92,704 ,,	
						_	S	a.	100,00 Proz.	

demnach also:

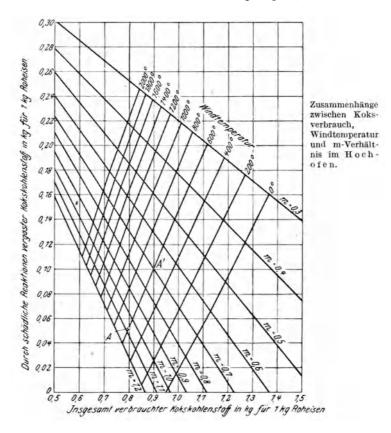
 $\mathrm{C_{Fe}}$  . . . . . . . . . . . . . 0,037 kg

ferner war:

O<sub>e</sub> . . . . . . . . . . . . . . . . 0,4324 kg C<sub>ez</sub> . . . . . . . . . . . . . . . . 0,0614 ,,

In dem Schaubild 46 sind die Werte für den gesamten Kokskohlenstoffverbrauch als Abszissen, die für  $C_x$  als Ordinaten eingetragen.

Diagramm 46. Schaubild über die Vorgänge im Hochofen.



An mer kung. In den Diagrammen 46 und 47 sind die Werte von m<br/> nach Gewichtsverhältnissen eingetragen. In der nachstehenden Tabelle sind die zugehörigen Werte von m' nach Volumenverhältnissen den entsprechenden m-Werten gegenübergesetzt.

$\mathbf{m}$	m'	m	m'
0,3	0,1908	0,8	0,5091
0,4	0,2545	0,9	0,5728
0,5	0,3182	1,0	0,6363
0,6	0,3818	1,1	0,7
0,7	0.4455	1,2	0,7636

Errechnet man nun die Werte von  $C_x$  für die Werte  $m=0,3,\ 0,4,\ 0,5,\ 0,6,\ 0,7,\ 0,8,\ 0,9$  und 1,0 und für einen wechselnden Verbrauch an Gesamtkohlenstoff = C, so ergibt die Verbindung der in dem Schaubild vermerkten Punkte gerade Linien, die von links oben nach rechts unten laufen. Das Schaubild bringt besonders deutlich zum Ausdruck, was freilich die Gleichung von  $C_x$  an und für sich auch schon erkennen ließ, daß für jeden Wert von C und für jeden Wert von m ein ganz bestimmter Betrag von  $C_x$  vorhanden sein muß.

Der Betrieb wird mit einer mittleren Windtemperatur von 600°C geführt. Der ferneren Berechnung konnten die sämtlichen Größen zugrunde gelegt werden, die für die Aufstellung einer Wärmebilanz erforderlich sind. Aus dieser Wärmebilanz ergibt sich, daß die Summe der Wärmeverluste, welche sich zusammensetzen aus Kühlwasserverlusten und Ausstrahlungsverlusten des Ofenschachtes, 24,48 Proz. von der gesamten Einnahmeseite der Wärmebilanz beträgt.

Stellt man nun unter der Annahme des verhältnismäßigen Gleichbleibens dieser Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste neue Wärmebilanzen für die verschiedenen Punkte des Schaubildfeldes auf, indem man diesmal die Windtemperatur als unbekannte Größe in die Bilanzgleichung einsetzt, so ist es möglich, die erforderlichen Windtemperaturen für die Führung des Betriebes bei allen denkbaren Größen von m und C zu ermitteln. Die Eintragung der betreffenden Ergebnisse in das Diagramm 46 gewährt nun nach Überwindung einiger konstruktiver Schwierigkeiten die Möglichkeit, Linien gleicher Windtemperatur (vergleichbar den Höhenlinien einer Landkarte) zu erhalten. Die Linien geben an, bis auf welche Temperatur der Wind bei den verschiedenen durch das Schaubild gedeckten Möglichkeiten des Hochofenbetriebes erwärmt werden muß, um den Wärmebedarf unter der Voraussetzung gleichbleibender Zusammensetzung des Roheisens und gleicher Temperatur der abströmenden Gase zu decken.

Die m-Linien laufen für C=0 alle annähernd in einem Punkt zusammen. Wie ist das zu erklären? Nach Gleichung  ${\bf 5}_5$  ist:

$$C_{x} = \frac{3}{4} O_{e} + C_{ez} - \frac{m'}{1+m'} (C - C_{Fe} + C_{ez}).$$

Wird jetzt C = 0, so wird

$$C_{x} = \frac{3}{4} O_{e} + C_{ez} - \frac{m'}{1+m'} (C_{ez} - C_{Fe})$$
.

Die Werte für 
$$\frac{m'}{1+m'}$$
 ergeben für  $m'=1$   $\frac{m'}{1+m'}=\frac{1}{2}$  und

$$m' = 0,1$$
  $\frac{m'}{1+m'} = \frac{1}{11},$ 

überdies ist der Wert der Klammer ( $C_{\rm ez}-C_{\rm Fe}$ ) an und für sich schon sehr klein. Der Einfluß der wechselnden m-Verhältnisse verschwindet deshalb gegenüber den übrigen die Größe von  $C_x$  bestimmenden Werten. Die m-Linien schneiden sich daher für C=0 nicht genau in einem Punkt, aber die  $C_x$ -Werte sind in diesem Falle nur sehr wenig voneinander verschieden.

Das entstandene Bild gewährt einen recht interessanten Einblick in den notwendigen inneren Zusammenhang zwischen Koksverbrauch, Windtemperatur und m-Verhältnis in den Gichtgasen. Es lehrt ferner, daß bei Festhaltung ein und derselben Windtemperatur die möglichen Veränderungen im Hochofenbetriebe sich nur entlang den von der betreffenden Temperaturlinie berührten sonstigen Betriebsverhältnissen bewegen können, daß also bei ein und derselben Windtemperatur, bei gleichbleibenden Ausstrahlungs- und Kühlwasserverlusten und bei gleichem Ausbringen die Höhe des Verbrauches an Kokskohlenstoff ausschließlich abhängt von dem m-Verhältnis in den Gichtgasen.

Die Betrachtung läßt erkennen, von welcher hervorragenden Wichtigkeit für die Beurteilung der jederzeitigen Betriebslage eines Ofens die ständige Beobachtung des m-Verhältnisses ist. Wenn man ferner berücksichtigt, daß eine Veränderung dieses Verhältnisses sich im Verlauf von noch nicht einer Sekunde an der Gicht des Hochofens bemerkbar macht, so ergibt sich, daß die fortlaufende Beobachtung und Aufzeichnung des m-Verhältnisses einen früheren Hinweis auf etwaige Veränderungen des jeweiligen Betriebszustandes im Hochofen liefern muß, als dies irgendwelche Beobachtungen der Temperatur oder des Aussehens der Schlacke oder der Zusammensetzung des Roheisens vermögen.

Der Einfluß des m-Verhältnisses auf den C-Verbrauch des Ofens geht klar aus der nachstehenden Vergleichsrechnung hervor. Löst man die Gleichung für  $C_x$  nach C auf, so erhält sie die folgende einfachste Form:

$$C = \left(1 + \frac{1}{m'}\right) \left(\frac{3}{4} O_e - C_x\right) + \frac{C_{ez}}{m'} + C_{Fe}$$
. (Gleichung 8)

Ein Zahlenbeispiel läßt die Bedeutung der einzelnen Größen klar hervortreten. Es sei hierzu der durch den Punkt A in Diagramm 46 charakterisierte Betriebsfall gewählt, für den die erforderlichen Werte bereits im Text gegeben wurden.

(Da hier die m-Werte nach Gewichtsverhältnissen gegeben waren und 7 m = 11 m' sind, ist für m' der Wert  $\frac{7}{11}$ m zu setzen.)

$$C = \left(1 + \frac{1}{\frac{7}{11} \cdot 1,07}\right) \left(\frac{3}{4} \cdot 0,4324 - 0,052\right) + \frac{0,0614}{\frac{7}{11} \cdot 1,07} + 0,037$$

$$C = \underbrace{(1 + 1,47) (0,324 - 0,052)}_{\text{C} = 0,672} + \frac{0,0614}{0,682} + 0,037$$

$$C = 0,672 + 0,09 + 0,037$$

$$C = 0,799 \text{ kg}$$

C ist tatsächlich = 0,8 kg, wie aus Diagramm 46 hervorgeht.

Nehmen wir nun an, daß unter sonst unveränderter Fortführung des Betriebes das m-Verhältnis bis 0,7 zurückgegangen und demgemäß der Betriebs-

punkt in Diagramm 46 nach A' gewandert sei, so gibt die Gleichung für C die folgenden Werte, wenn nach Diagramm 46  $C_x = 0.10$  eingesetzt wird:

$$\begin{split} \mathbf{C} &= \left(1 + \frac{11}{7 \cdot 07}\right) \left(\frac{3}{4} \cdot 0.4324 - 0.10\right) + \frac{0.0614}{\frac{7}{11} \cdot 0.7} + 0.037 \,. \\ \mathbf{C} &= \underbrace{\left(1 + 2.243\right) \left(0.324 - 0.10\right)}_{0.727} + 0.0614 \cdot 2.243 + 0.037 \,. \\ \mathbf{C} &= \underbrace{0.727}_{0.727} + 0.1375 + 0.037 \,. \\ \mathbf{C} &= 0.9015 \; \mathrm{kg}. \; \mathrm{Nach \; Diagramm \; 46 \; w\"{a}re \; C}_{0.90} = 0.90 \,. \end{split}$$

Somit ist bei dem Sinken des m-Wertes von 1,07 bis auf m = 0,7 das erste Glied der Gleichung gewachsen um 0,055 kg, das zweite um 0,0475 kg. In beiden Gliedern ist das m-Verhältnis hierfür von ausschlaggebender Bedeutung, obgleich sogar im ersten Gliede der negative C<sub>v</sub>-Wert von 0,052 auf 0,10 gewachsen ist. Das Wachstum des zweiten Gliedes von 0,09 auf 0,1375 kg zeigt den Einfluß der Verschlechterung des m-Verhältnisses auf den durch die Möllerkohlensäure verursachten C-Verbrauch.

Das Diagramm 46 lehrt ferner, daß derjenige Betrieb die günstigste Koksverbrauchszahl ergeben muß, der das höchste m-Verhältnis aufweist. Es wird also wichtig sein, denjenigen Ursachen nachzugehen, die die Größe dieses Verhältnisses bestimmen. Es ist ohne weiteres verständlich, daß die Menge der Kohlensäure im Gichtgase um so höher steigen muß, je leichter reduzierbar die Erze sind, je vollständiger also die Reduktion der Erze im Schacht durch die im Ofen aufsteigenden Gichtgase bewirkt wird, und daß das m-Verhältnis sich um so ungünstiger gestalten muß, je größer derjenige Anteil der Eisenoxyde ist, der im Gestell des Hochofens durch direkte Einwirkung des Kohlenstoffes reduziert wird.

Abgesehen von dieser fast selbstverständlichen Einwirkung der Verschiedenheit der Erze und des Hochofenganges auf das m-Verhältnis muß dasselbe aber auch in außerordentlich hohem Maße abhängig von der Regelmäßigkeit sein, mit welcher das Sinken der Gichten im Hochofen erfolgt. Jede auch nur geringe Unregelmäßigkeit in dieser Beziehung muß zur Folge haben, daß sich in den im Schacht befindlichen Materialien Stellen bilden, die dem Hindurchtreten der Gase einen wesentlich geringeren Widerstand entgegensetzen als andere, und umgekehrt. Es wird also an einigen Teilen der Beschickung eine außerordentlich große Gasmenge vorbeistreichen, andere Teile werden von den Gasen wenig oder gar nicht durchdrungen werden. Aus beiden Ursachen muß die reduzierende Einwirkung der Gase auf die Eisenoxyde vermindert, daher die Kohlensäurebildung verringert und dadurch das m-Verhältnis verkleinert werden.

Diese Betrachtung lehrt ohne weiteres, von wie außerordentlich großer Einfluß des Bedeutung für einen geringen Koksverbrauch die Regelmäßigkeit des Nieder- oder gestörten gehens der Gichten im Hochofen ist. Sie lehrt ferner, daß der regelmäßigen Niedergehens der Gichten Aufgabe der Materialien in den Hochofenschacht nicht genug Aufmerksam- auf den Kokskeit gewidmet werden kann, und sie läßt erkennen, daß aus diesem Grunde Hochofen.

die wirtschaftlichen Ergebnisse bei Hochofenbeschickungseinrichtungen, die auf diese Anforderung besondere Rücksicht nehmen, wesentlich besser sein müssen als bei solchen, bei denen ein unregelmäßiges Hineinstürzen der Materialien in den Ofenschacht stattfindet.

Auf dem Diagramm 46 ist durch einen Kreis mit dem Buchstaben A derjenige Betriebszustand gekennzeichnet, der zurzeit in dem untersuchten Betrieb obwaltet. Der Ofen wird mit großenteils mulmigen Erzen beschickt, und der Betrieb muß langsam geführt werden, um erfahrungsgemäß das Entstehen von Betriebsschwierigkeiten zu vermeiden.

Die Lage des Punktes A in dem Schaubild läßt deutlich erkennen, weshalb dies der Fall ist: einerseits ist das in den Gichtgasen bestehende m-Verhältnis mit etwa 1,07 ein außergewöhnlich hohes, und anderseits ist der Betrag des für die Deckung des Bedarfes schädlicher Reaktionen zur Verfügung stehenden C<sub>x</sub>-Kohlenstoffes ein verhältnismäßig kleiner. Aus diesen beiden Umständen ist es erklärlich, weshalb hier bei einem Ausbringen von nur 40 Proz. es möglich ist, mit dem außerordentlich geringen Verbrauch von 800 kg Kokskohlenstoff auf die Tonne Roheisen auszukommen. In diesen Vorzügen des Betriebes liegt aber gleichzeitig auch seine Schwäche. Die für den Betrieb sorgfältig aufgestellte Wärmebilanz ergibt, wie schon vorstehend erwähnt wurde, den hohen Betrag von 24,48 Proz. an Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlusten.

Es ist in einem früheren Abschnitt bereits darauf hingewiesen worden, daß die pro Tonne Roheisen berechneten Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste indirekt proportional sein müssen zur Betriebsgeschwindigkeit. Es wird demgemäß bei sonst gleichen Abmessungen und Betriebsverhältnissen ein Ofen, der doppelt soviel Roheisen erzeugt, für die Tonne Roheisen auch nur die Hälfte der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste zu decken brauchen. Deshalb liegt für alle Hochofenbetriebe ein starker Anreiz vor, den Betrieb zu beschleunigen.

Die praktischen Erfahrungen haben indessen an vielen Stellen und so auch an dem untersuchten Betriebe gelehrt, daß der Versuch, den Ofengang zu beschleunigen, stets zu Rohgang führt, und diese Folgeerscheinung mußte hier eintreten, weil die geringe Menge des diesem Betrieb zur Verfügung stehenden C<sub>x</sub>-Kohlenstoffes auch schon bei langsamem Betriebe infolge der unvermeidlichen Unregelmäßigkeiten des Herniedergehens einer überwiegend mulmigen Beschickung aufgezehrt wird durch unreduziert in das Gestell gelangende Erzteile.

Hochofen-

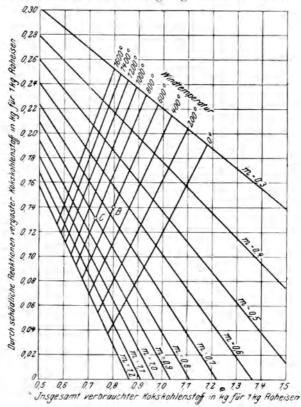
Der Betrieb muß hier sogar außerordentlich schwierig zu führen sein; betrieb bei geringen oder grödenn unregelmäßig ins Gestell herniedergelangende Mengen von nicht redu- $_{\text{Germ Mengen}}$  ziertem Erz müssen bei geringen  $C_{x}$ -Mengen außerordentliche Schwankungen von der Abdie in der Gestelltemperatur mit sich bringen. Wird dagegen ein Hochofenbetrieb im Gestelleines so geführt, daß infolge beschleunigten Ganges regelmäßig ein gewisser Bestandteil der Beschickung unreduziert ins Gestell gelangt und dort durch Verbrauch von C<sub>x</sub>-Kohlenstoff zu Eisen reduziert wird, so wird zwar der gesamte Verbrauch an Kohlenstoff unweigerlich erhöht werden, die Betriebsleitung besitzt aber dann die Möglichkeit, im Falle unregelmäßigen Niedergehens der Gichten langsamer zu blasen und dadurch entsprechende Mengen an  $C_x$ -Kohlenstoff für die Reduzierung der unregelmäßig herniedergekommenen Erzmassen im Gestell zur Verfügung zu stellen, weil infolge des langsameren Betriebes geringere Mengen unvollständig reduzierter Teile der Beschickung

regelmäßig ins Gestell gelangen und somit geringere Mengen an  $C_x$ -Kohlenstoff regelmäßig verbraucht werden.

Es scheint in dem besprochenen Betriebsfalle also ein circulus vitiosus vorzuliegen, aus welchem herauszugelangen ein erkennbarer Weg bisher nicht gegeben ist. Der Ofen muß langsam betrieben werden wegen der mulmigen Natur der Beschickung, der langsame Betrieb verursacht die hohen Ausstrahlungsverluste, den geringen Koksverbrauch, aber auch die geringen Mengen an für schädliche Reaktionen im Gestell zur Verfügung stehendem C<sub>x</sub>-Kohlenstoff.

Die Möglichkeit, zn günstigeren Betriebsverhältnissen zu gelangen, ergibt sich nun aus Diagramm 47, welches ge-

Diagramm 47. Schaubild über die Vorgänge im Hochofen.



zeichnet ist unter der Annahme, daß ein erheblicher Teil, insbesondere der mulmige Teil der Beschickung, durch Brikettieren in gutes Stückerz umgewandelt worden ist. Es läßt sich dann, wie an anderen Stellen die Erfahrung bereits gelehrt hat, der Ofengang wesentlich beschleunigen, ohne daß die vorerwähnten Unregelmäßigkeiten auftreten, und dementsprechend müssen die Ausstrahlungsverluste herabgehen. Es ist bei dem Diagramm 47, Punkt B, angenommen worden, daß sie noch 13 Proz. von der Bilanzwärme betragen. Die auf diese Weise frei werdenden Wärmemengen stehen dem Hochofen dann zur Verfügung zum Ausgleich schädlicher Reaktionen. Infolgedessen steigt der  $C_x$ -Kohlenstoffbetrag im Schaubild auf über 0,14 kg für das

Kilogramm Roheisen. Der veränderten Lage des Betriebspunktes entsprechend muß nun allerdings das m-Verhältnis schlechter werden, und zwar geht es hier bis zum Betrage von rund 0.6 zurück. Dieses Zurückgehen gewährt aber auch die Möglichkeit, durch etwaige Einführung wärmeren Gebläsewindes noch eine wesentliche Koksersparnis zu erzielen, die bei Anwendung von auf rund  $800\,^{\circ}$  C erwärmtem Winde den Betriebspunkt etwa nach C verschieben würde.

Die bisher erläuterte Durchführung der Berechnungen hat ergeben, daß mit Hilfe der für die Bestimmung von  $C_x$  gegebenen Gleichung sich für jeden Hochofenbetrieb der Gesamtbetrag der für die Deckung des Bedarfes schädlicher Reaktionen zur Verfügung stehenden Kohlenstoffmenge ermitteln läßt, wenn die einfachen Erhebungen durchgeführt werden, welche die Aufstellung der  $C_x$ -Gleichung erfordert. Es ist aber bisher noch nicht gelungen, rechnerisch diejenigen Beträge auseinanderzuziehen, die in ihrer Gesamtheit den schädlichen Kohlenstoffverbrauch bedingen, d. h. also: zu bestimmen, wie groß der Anteil der im Gestell vor sich gehenden direkten Reduktion und wie groß derjenige der Kohlensäurespaltung sich stellen. Dies wird sich erst ausführen lassen nach Durchführung weiterer umfangreicher Untersuchungen. Wie die letzten Darlegungen indessen ergeben haben, stehen die  $C_x$ -Beträge in einem gewissen Zusammenhang mit den jeweiligen Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlusten des betreffenden Betriebes.

Über die Höhe dieser Verluste befinden sich in der zur Verfügung stehenden Literatur durchaus voneinander abweichende Angaben, ja es sind sogar Wärmebilanzen von Hochofenbetrieben veröffentlicht worden, aus denen sich auf der Ausgabenseite der Bilanz ein Wärmeüberschuß gegenüber der auf der Einnahmeseite nachgewiesenen Wärmeerzeugung ergab. Es war deshalb erforderlich, um einigermaßen sichere Unterlagen für die Beurteilung der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste zu erlangen, eine erhebliche Zahl von Wärmebilanzen für verschiedene Hochofenbetriebe durchzurechnen. Zu diesem Zweck habe ich im Frühjahr des Jahres 1912 an sämtliche deutschen Hochofenwerke ein Rundschreiben gerichtet, in welchem ich bat, mir die erforderlichen Betriebsangaben zur Aufstellung von Wärmebilanzen zur Verfügung stellen zu wollen. Auf Grund dieser Bitte sind mir in dankenswerter Weise die Betriebsangaben von 28 verschiedenen Einzelbetrieben zugesandt worden, und diese sind nun einer sorgfältigen rechnerischen Untersuchung unterworfen worden<sup>1</sup>. Es stellte sich auch hier heraus, daß bei drei Betrieben trotz mehrfacher Rückfragen und der Durchführung neuer Erhebungen es nicht möglich gewesen ist, die mir übermittelten Angaben miteinander derart in Einklang zu bringen, daß sich überhaupt aus der Bilanz ein Ausstrahlungsund Kühlwasserverlust ergab. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Betriebsanlagen dieser drei Werke in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Die sämtlichen übrigbleibenden 25 Einzelbetriebsfälle sind dagegen in der Tabelle 40 (siehe Tafel) übersichtlich zusammengestellt worden. Die Tafel

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ein Beispiel der Rechnungsausführung zur Ermittlung der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste eines Hochofens findet sich in dem zu diesem Kapitel gehörigen Anhang Nr. 1 S. 450.

Tabelle 4). Untervockungsverpednisse öber die Vorginge im Aochofen. Restong de Armersteise is Brocketeken.

Welfelmahetriebe.

i i		Figuration Cont. L. Ed. Transmission for the first of the company of the company of the contraction of the company of the contraction of the company is in the contraction of the company of the contraction of the company		Pi	83	8				<b>3</b>	2		5	25 CW	7		Ž.	**************************************	1		7			28 8
Same of the same o	* 2	jali.	33	51	155	9	5	3		3	9	8	g	8	N.		3	9 11		15	Ŋ.		15	16 5
			8 8	â.	186	. 2	抓	×		28	· 100	Á	N	素	Ž.	Annual Control of the	×	ìÀ	-	Ra	n		NE	nn s
-	* 10		83	18 9		1 2	20) 20)	2	),	鹽	選		ä	Ħ	M	0	7	N H	0	ĦĦ	¥		BB	er e
MINN	n 8151		83	1180	186	ij	2	Ž.		â	100	9		9	2		2	9		7	3	-	10	da s
Serkatagne Die Name	.1:11		3 1	8	181	18	Ŋ	13		ij	2			786	Ē		90	4 B	materia de la constante de la	95	3		58	18 8
200	a 11	lil v	33	121	i i	Ř	ñ	Ň		12	ii.	2	Œ	2	2		28	0 8	emag (ar lahiliti), resah	e e	S.	3	22	22 3
**************************************	n n n	147:18	112	ìñi	d in a	12	î	985		33	22	54. E.	8	8	3		8	N R		22	2	***************************************	12	12 R
Assessment	* 1.0		18.2		181	i ii	li	ă		90		F	M	3	Ä		¥	運 医		8 8	藝	15	Į <u>W</u>	
	n a		7 8	191	121	ì	2	à		25	2	27	ā	54	151		35	RE		H R	Š	13	談	ā ā
Conjugacion				area area			S	25		**	5	5	8	8	5		*	n 14		黄杏	5	95	H	3 5
communication							18 68 65	a de		2	Ü	Đ.	17.8%	8	8	ž.	55 25	9 8						
ſ	8 J	<u> </u>	·	*******	Personal Property lies	erietas estado	ij	ä,		M	g	25	5	18	簽			economic e	CONTRACTOR NAME OF THE PARTY OF	ecconoscococo	CHOICHCOIG	100	14	9 3
S correct	- 11	111111 =	3.3	13	191	13	ij	19.5		8	ĕ	35	38	8)	3		ESSESSION AND A	PHARMODORNAL	HOSONINGS	5.5	B	S	83	5 #
- Consequence	* 14		H:	9 13	531	3 (3	3	20	1	5	5	9	5	*	8	.25	Éscara e cas	Getterhé encualis		51	3	8	120	o portolizacione e
Section seems	- 11	Jan 1					ij	344	4	ij	3		8	7707	1	- 2	9	70				and the sense of	Street,	
The second second	- 11	eij s				11			i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	5	=		H	¥		1000								
-	- 11	sil s	de anticolo de la constanta	X		directions:	2	3	esti.	基			19	Ž.		439	1		i. NTPOSANZIO	delicate and according	COMMISSE	8	100	9.
-	:#		8:	3.8	19:	9.9	5	Ŋ			ij	ij	3	3	3		ā	2 1		8.5	13	ij		9 1
Section of the leading to the leadin	71	jaju -					B	M		B	A	ň	R	A	#1		anamin'			and the same of	o de la companya della companya della companya de la companya della  ebro i erroin			
COURT	8k 	218 2	10.000	side Color-red						2000000000			Service and the	12221-144			Entrance in			- 945-54		27,941,744	54.54	
	20 20 20	- Ha					301	38		Samuel Colors		200000000000000000000000000000000000000	381	52 52			Miller Charles							-
	MARKA CARACTER CONTRACTOR CONTRAC	41W i					9). 201	28j.		23	100	38	2	57 53	**) 13		13		delocar, c			660 (20)	1879 80 A	23
	100	Mal -	A		22	22	200 201	39		n			23	55	2		- 28	30 2		100	2			
-	**	111111	15	13		\$3					28	8	15	Š	, in		Same a					Q	100	8
						33											Berne Hill				0.00000	100000000		
1256			d	AND DESCRIPTIONS	AND DESCRIPTION	The section		9,000,000,000		lane.	anneau com	minaria (anti-	editoria en la	MARKET CO.		e .	Samme							
164	100 	31/38 =	allinar-recoi		- 25	145t 455k							2424 ST (250)					an annon						
4113494	68 68					10 FE										ie	1 10	20 II		201 W	- 5		35.0	8 2
*	5 State (1985) (	202 -	ad Section of the				16	18s	40	Processors and		Children ber	100									3	100	भे क
	**************************************	A PARTIE OF THE	of receive	extraores de la reconstruction de la constantion della constantion de la constantion			25	293		19	5	8	18			<del>7</del>	\$1000000000					***	2000	8 9
		18 e <sup>4</sup>	3	3 3			4	\$		\$10000000			500	2	101 102					9:	3 55	13	1888	8 ;
		A P	223	93			27.3	25		19	- m		-6), 112	175 301	3					34	12	***	3	. 1 :
	3	14 W	139	Section   Control of the control o																				
					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	**************	The Read of the States	No. Maps., 70 Per. Ster.			Charles of he sphere		To the who property	The Rose St. Per Beller	Dr. Liepe, Wiles printed			2	0 10 1			And the About the second	non, and Exposurers	
The state of the s		8 3		ing ing property	* 8	(1000)	1000	386		100	ij.	46		26	295	e.	-0350000	486	188	6	99000000	<b>286</b>	<b>586</b>	100 000 100 100 100 100 100 100 100 100

umfaßt getrennt die Weißeisen-, Spiegeleisen- und Graueisenbetriebe. Die einzelnen Betriebe sind mit Buchstaben bezeichnet. Aus einem Weißeisenbetriebe liegen vier Einzelaufnahmen vor, welche mit dem Kennzeichen L<sub>1</sub>, 2, 3, 4 in die Tabellen aufgenommen worden sind.

Die Tafel zeigt 35 senkrechte Spalten. Von diesen enthalten die Spalten 1 bis 14 die mir übermittelten Angaben der Werke, während die Spalten 15 bis 35 Größen umfassen, welche aus den Werksangaben rechnerisch abgeleitet worden sind. Die senkrechte Anordnung der Betriebe untereinander ist durchgeführt worden nach dem in der Spalte 24 angegebenen Durchsatz, d. i. denjenigen Mengen an Möller plus Koks, die täglich durch 1 cbm des Ofeninhaltes durchgesetzt worden sind.

Im einzelnen ist zu den Spalten 15 bis 34 das Nachfolgende zu bemerken: Die Spalten 15 bis 34 tragen jeweils zwei Kopfüberschriften, in deren erster angegeben worden ist, durch welche Berechnungen die Zahlen der Spalten erhalten worden sind, während in der zweiten in möglichst kurzen Worten die Bedeutung der Zahlen der jeweiligen Spalte gekennzeichnet ist.

Die höchst interessanten Zahlen der Spalte 24 lassen nun erkennen, in wie Betriebsaußerordentlich starkem Maße die Geschwindigkeit des Betriebes bei den ver- geschwindigkeiten bei 25 schiedenen Öfen auseinandergeht, beispielsweise setzt in der Zeiteinheit der einzelnen Hoch-Betrieb J für den Kubikmeter Ofenraum das Drei- bis Vierfache an derjenigen Schmelzmaterialmenge durch, welche in langsamer arbeitenden Betrieben verhüttet wird.

Ferner gehen die m'-Verhältnisse nach Spalte 14 von 0,21 bis zu dem hohen Betrage von 0,66 auseinander.

Zur Wertung des täglichen Wärmebedarfes der Öfen würde es theoretisch richtiger gewesen sein, die Summe der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste auf den Quadratmeter Ofenoberfläche zu beziehen. Da indessen die Stärke der Kühlung durch Wasser bei allen Ofenbetrieben durchaus verschieden ist, und da anderseits die Wärmeverluste durch Kühlwasser sich ganz überwiegend durch die Kühlung des Gestelles, der Formen u. dgl. ergeben, so wäre es doch nicht möglich gewesen, auf diesem Wege zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen. Es wurde deshalb der Ausweg gewählt, diese täglichen Wärmeverluste auf den Kubikmeter Ofeninhalt zu beziehen. Diese Zahlen haben in Spalte 25 Aufnahme gefunden. Um sie indessen mit dem tatsächlichen Koksverbrauch in Beziehung zu setzen, war es erforderlich, festzustellen, welche Wärmemengen durch Verbrennen von Kokskohlenstoff mit erwärmtem Winde jeweils im Gestell des Hochofens erzeugt werden. Diese Berechnungen sind in den Spalten 26 bis 30 enthalten.

Spalte 30 gibt insbesondere diejenigen Wärmemengen, welche 1 kg Koks Kühlwasserliefert, das tatsächlich in das Gestell hinuntergelangt und dort mit dem war- und Ausstrah-lungswärmemen Wind zu Kohlenoxyd verbrennt. Mit Hilfe dieser Zahlen konnte nun in verluste bei 25 Spalte 31 festgestellt werden, welcher Koksaufwand jeweils erforderlich ist, ofenbetrieben. um den für das Kilogramm Roheisen entstehenden Wärmeverlust durch Verbrennen von Koks zu decken, und aus der in Spalte 34 erfolgten weiteren rechnerischen Verwertung der Zahlenangaben der Spalte 31 ergibt sich endlich

eine interessante Übersicht über denjenigen Anteil an Koks, bezogen auf die insgesamt verbrauchte Koksmenge, der im Ofen verbrannt werden muß, um die jeweiligen Wärmeverluste zu decken.

Die Werte dieser Spalte 31 bieten ferner die interessante Möglichkeit, festzustellen, wieviel Kilogramm Koks für das Kilogramm Roheisen tatsächlich
verbraucht werden, um den Wärmebedarf der im Hochofen sich vollziehenden
chemischen Reaktionen, abzüglich der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste,
zu liefern. Diese Zahlen haben in Spalte 33 Aufnahme gefunden. Es ergibt
sich aus ihnen, daß insbesondere einige langsamer arbeitende Betriebe bei den
Weißeisensorten, bei denen durch das hohe m-Verhältnis in den Gichtgasen
nachgewiesen ist, daß eine sehr weitgehende Reduktion der Eisenoxyde durch
Kohlenoxyd stattgefunden hat, mit einem außerordentlich geringen Koksverbrauch für die Deckung dieses Bedarfes für sämtliche chemischen Reaktionen auskommen. Bei den schärfer betriebenen Öfen wächst der für diesen
Zweck erforderliche Koksverbrauch sehr bedeutend, weil das m-Verhältnis
ein vergleichsweise niedriges geworden und dadurch offenbart ist, daß hier
ein sehr beträchtlicher Teil der Eisenoxyde durch direkte Reduktion im Gestell
des Hochofens in metallisches Eisen umgewandelt wird.

Der Schluß ist hier nicht von der Hand zu weisen, daß sich beträchtliche Ersparnisse an Koks würden erzielen lassen müssen, wenn es gelänge, die Erze dem Ofen in leichter reduzierbarem Zustande zuzuführen.

Anderseits erscheint die Folgerung sehr wichtig, daß der Gesamtkohlenstoffverbrauch für die Tonne Roheisen (Spalte 4) auch bei den rasch arbeitenden Betrieben nicht größer wird als bei den mit geringeren Durchsatzmengen arbeitenden, die ein besseres m-Verhältnis aufweisen, weil bei den beschleunigten Betrieben die sehr erhebliche Verminderung der Ausstrahlungsversuche einen entsprechenden Gegenwert bietet für den aus Spalte 33 sich ergebenden höheren Koksaufwand gegenüber langsamer arbeitenden Betrieben.

Auf rein rechnerischem Wege gelang es nun indessen nicht, den Zusammenhang der Höhe des Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlustes mit der Betriebsgeschwindigkeit anschaulich zu machen. Um hierüber vielleicht einige Klarheit zu gewinnen, ist ein Schaubild entworfen worden (Diagramm 48), in dem die Wärmeverluste für die Tonne Roheisen in Cal. als Abszissen und die Roheisenerzeugung für den Kubikmeter Ofeninhalt in Tonnen in 24 Stunden als Ordinaten Aufnahme gefunden haben.

Ist die Annahme richtig, daß die Wärmeverluste sich indirekt proportional stellen zur Betriebsgeschwindigkeit, so müssen Mittellinien, welche die durchschnittlichen Wärmeverluste bei den Betrieben auf verschiedene Roheisensorten darstellen, das Schaubild in der Form von Hyperbeln durchlaufen. Diese sind in ihm derart festgelegt worden, daß die Summe der Abstände der oberhalb und unterhalb der Linien im Schaubild liegenden Betriebspunkte von den Hyperbeln einander gleichgesetzt ist.

Es ergibt sich für die Thomasroheisenbetriebe eine insbesondere bei den rascher arbeitenden Betrieben ausreichende Übereinstimmung mit dem Verlauf der Hyperbeln, während bei den Graueisenbetrieben, bei denen besonders stark beschleunigte Betriebsverhältnisse nicht haben nachgewiesen werden können, sich eine deutliche Übereinstimmung nicht erkennen läßt. Ja, es sind hier sogar einige Betriebe vorhanden, die hinsichtlich der Lage der verschiedenen Punkte in recht beträchtlichem Maße von den übrigen abweichen, und es mußte deshalb gegen die Richtigkeit dieser Angaben ein so starker Zweifel geltend gemacht werden, daß sie bei der Festlegung der Hyperbeln außer Betracht gelassen wurden. Für die anscheinend auffallend geringen Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste der Spiegeleisenbetriebe könnte vielleicht die Vermutung geltend gemacht werden, daß bei den untersuchten Betrieben eine besonders geringe Gestellkühlung angewendet wird.

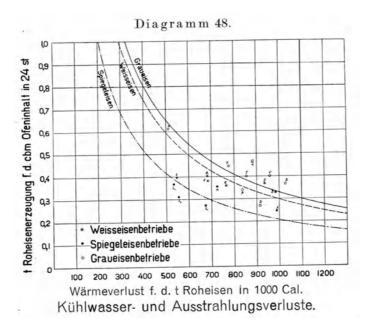


Diagramm 48 zeigt durch die Lage der Hyperbeln, daß die Ausstrahlungsverluste der Graueisenbetriebe naturgemäß etwas größer sind als diejenigen der Thomaseisenbetriebe.

Diese Zusammenstellung ergibt jedenfalls, daß bei Betrieben der heute durchschnittlich üblichen Geschwindigkeit höchstens ein Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlust von etwa 1 Million Cal. für die Tonne Roheisen als vorliegend angesehen werden kann. Dieser Verlust kann, wie das Diagramm 48 zeigt, bei beschleunigten Betrieben bis auf etwa die Hälfte und noch weiter herabsinken.

Unter Zugrundelegung einer derartigen Zahl ist nun die Möglichkeit gegeben, Wärmebilanzen für einen theoretischen Hochofenbetrieb aufzustellen, aus welchen sich nach einer übersichtlichen schaubildlichen Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse diejenigen Veränderungen ersehen lassen, die hinsichtlich des Koksverbrauches sich notwendig ergeben müssen, wenn Erze

verschiedener Reduzierbarkeit den Öfen zugeführt, oder wenn diese mit wechselnder Betriebsgeschwindigkeit und verschiedener Windtemperatur betrieben werden.

Die Spalte 35 der Tabelle 40 gibt eine Übersicht über den bei den einzelnen Betrieben obwaltenden Prozentsatz der direkten Reduktion, das ist das Verhältnis der durch Kohlenstoff direkt reduzierten Eisenmenge zur Gesamtmenge des Eisens. (Ein Beispiel zur Berechnung dieses Verhältnisses findet sich im Anhang Nr. 2, zu diesem Kapitel S. 454.) Die Werte bewegen sich innerhalb der Grenzen von etwa 15 bis 59 Proz. Man erkennt deutlich, daß im allgemeinen die beschleunigten Betriebe den größten relativen Gehalt an direkter Reduktion aufweisen und daß ferner die Höhe des Prozentsatzes an direkter Reduktion abhängig ist von der Natur der in den Öfen verhütteten Erze. Besonders klar ist das bei den Betrieben L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> und Q ersichtlich.

#### Abschnitt 3.

## Getrennte Gestell- und Schachtwärmebilanzen.

Eine tiefer eindringende Aufklärung über den Verlauf des Hochofenprozesses läßt sich erreichen durch die getrennte Aufstellung von Gestell- und Schachtwärmebilanzen.

Bei der bisher üblichen Aufstellung einer Gesamtwärmebilanz, die stets nur in unmittelbarem Anschluß an einen praktischen Betrieb erfolgen konnte, lieferte dieser praktische Betrieb auch eine bestimmte Zahl für die Gichtgastemperatur, und aus der Bilanz ergab sich dann als fehlendes Glied auf der Ausgabeseite die Summe der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste. Stellt man eine solche Bilanz für einen theoretischen Hochofenbetrieb auf, um durch Nebeneinanderreihung zahlreicher derartiger Bilanzen einen anschaulichen Überblick über die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen maßgebenden Faktoren zu erhalten, so kann die Gichtgastemperatur aus der Gesamtbilanz errechnet werden, wenn man über die Höhe der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste bestimmte Annahmen macht, was erforderlich ist, um miteinander vergleichbare Rechnungen zu erhalten. Es ist aber unmöglich, durch Aufstellung einer Gesamtbilanz einen Aufschluß über die Verteilung der direkten Reduktion zwischen Schacht und Gestell zu erlangen. Die Bestimmung dieser Größe wird dagegen möglich, wenn man die Gesamtwärmebilanz in zwei Teile, mit anderen Worten, in zwei Bilanzgleichungen zerlegt, deren eine die Wärmewirtschaft des Gestells, die andere diejenige des Schachtes umfaßt.

Die einzige wesentliche Wärmequelle des Hochofens bildet die Umwandlung des in das Gestell des Hochofens gelangenden Kohlenstoffs durch den heißen Wind in Kohlenoxyd.

Es ist durch eine ausreichende Zahl von Gesuntersuchungen, bei denen die Proben aus den verschiedensten Teilen des Hochofens entnommen wurden, als festgestellt anzusehen, daß in einer geringen, etwa  $^3/_4$  bis 1 m betragenden Entfernung oberhalb der Formen im Hochofen sämtliche, ursprünglich in der

Nähe der Formen gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert worden ist, so daß der hier im Hochofen aufsteigende Gasstrom praktisch ausschließlich aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Erst eine gewisse Strecke weiter oberhalb, wenn die Temperatur der Gase schon erheblich gesunken ist, gelingt es wieder, bei Gasuntersuchungen das Auftreten kleiner Mengen von Kohlensäure in den Hochofengasen nachzuweisen. Es ist für die Berechnung gleichgültig, ob diese Kohlensäure aus Carbonaten stammt, die im Möller enthalten waren, oder ob sie entstanden ist aus einer Reduktion von Eisenoxyden, die durch Kohlenoxyd bewirkt wurde. Jedenfalls gewährt die Tatsache der gleichmäßigen Zusammensetzung der Hochofengichtgase innerhalb gewisser Gebiete der Rast die Möglichkeit, die Wärmebilanz in zwei Teilen aufzustellen. Hierfür sind aber zwei Annahmen zu machen, deren Richtigkeit allein durch Nachweis der Übereinstimmung zwischen den theoretisch und praktisch ermittelten Koksverbrauchszahlen bei einer erheblichen Anzahl von Betrieben wahrscheinlich gemacht werden kann. Das sind

- 1. eine Verteilung der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste zu  $^2/_3$  auf das Gestell und zu  $^1/_3$  auf den Schacht und
- 2. die Annahme, daß zwischen der Temperatur der aus dem Gestell aufsteigenden Gichtgase und zwischen derjenigen der in das Gestell hinuntersinkenden Beschickungsbestandteile eine Differenz von ca. 250° besteht.

Hierzu sei bemerkt, daß eine ganz präzise, in Maßzahlen anzugebende Grenze, bis zu welcher Höhe der Rast bei diesen Bilanzen nun etwa der Ofen zu dem Bereich des Gestells gezählt werden soll, sich nicht machen läßt. Bei dieser Zweiteilung hat die Vorstellung vorgeherrscht, daß die im Gestell zu schmelzenden Materialien bis auf ca. 1400° bei Weißeisen, ca. 1500° bei Graueisen vorgewärmt aus dem Schacht in das Gestell hinuntergelangen, daß aber die gesamten Beträge an Schmelzwärme erst im Gestell zur Aufwendung gelangen, während ferner angenommen wurde, daß die Verbrennungsreaktionen des Wind-Sauerstoffes zu Kohlenoxyd innerhalb desjenigen Teiles des Ofens, der als zur Gestellbilanz gehörig betrachtet wird, beendet sein sollen. Die Grenzlinie zwischen Gestellbilanz und Schachtbilanz wird also etwa irgendwo innerhalb der Rast zu suchen sein. Bedenkt man, daß die Gestellwände und bei vielen Ofen auch erhebliche Teile der Rast intensiv durch Wasser gekühlt werden, während in der Mehrzahl aller Fälle der Schacht wohl sehr geringe oder gar keine Wasserkühlung erhält, so wird die in der oben angegebenen Weise vorgenommene Verteilung der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste als annähernd zutreffend anzusehen sein.

Die aus dem Schacht in das Gestell herniedersinkenden Beschickungsbestandteile werden allein durch die an ihnen vorbeiströmenden aufwärtssteigenden Ofengase vorgewärmt. Es muß also, damit Wärme von den Ofengasen nach den Beschickungsbestandteilen überströmen kann, ein Temperaturgefälle vorhanden sein. Berücksichtigt man die außerordentlich hohe Strömungsgeschwindigkeit der Ofengase, so wird wiederum nach vernünftigem, theoretischem Ermessen die Annahme einer Temperaturdifferenz von ca. 250° als nicht zu hoch gegriffen angesehen werden können.

Wird zunächst ferner die Annahme gemacht, daß die direkte Reduktion ausschließlich im Gestell erfolgt, so ist nunmehr die Möglichkeit gegeben, den Kohlenstoffverbrauch einer großen Zahl theoretischer Hochofenbetriebe zu errechnen, indem man von dem Wärmebedarf des Gestelles ausgeht und die Rechnungen jeweils für ein angenommenes Ausbringen (in den Beispielen für 30, 40 und 50 Proz. durchgeführt) und für steigende direkte Reduktion (in den Beispielen für 0, 10, 20, 30, 40 und 50 Proz.) ausführt. Hierbei ist der Ausdruck "Prozentgehalt der direkten Reduktion" dahin zu verstehen, daß von den im Erz vorhandenen Eisenoxyden die angegebenen Prozente durch direkte Einwirkung von Kohlenstoff im Gestell reduziert werden. Die Rechnung ist für ein Beispiel, für Weißeisen, im Anhang 3 zu diesem Kapitel aufgestellt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in 6 Diagrammblättern, 49 bis 54, dargestellt, die die Betriebsverhältnisse für Thomas- und Gießereieisen veranschaulichen und zusammenfassend als Diagramme Serie I bezeichnet werden sollen.

#### Abschnitt 4.

### Allgemeine Anordnung der Diagrammblätter.

Die Diagrammblätter haben durchweg die nachstehend beschriebene allgemeine Anordnung erhalten. Als Ordinaten sind diejenigen Mengen an Kokskohlenstoff aufgetragen worden, deren Verbrennung im Gestell des Hochofens erfolgen muß, um den jeweiligen Wärmebedarf zu decken, und zwar gehen die Ordinaten von einer etwa in der Mitte des Diagrammblattes liegenden Null-Linie aus nach unten und oben. Im unteren Teile jedes Diagrammblattes sind jeweils 2 Kurven zur Eintragung gelangt, die denjenigen Verbrauch an Kokskohlenstoff angeben, der erforderlich ist, um bei den verschiedenen Windtemperaturen, die auf der Abszissenlinie vermerkt sind, die Wärmemengen zu erzeugen, welche zur Deckung der Wärmeverluste (Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste) notwendig sind. Die eingetragenen zwei Kurven geben den Kokskohlenstoffverbrauch für zwei Höhen des Wärmeverlustes, der aus der Gesamtbilanz eines Hochofenbetriebes zu ermitteln ist, und zwar für 500 und 1000 Cal. pro Kilogramm Roheisen, an. Die Durchführung der Rechnung für diese zwei Fälle ergibt, was auch durch die Überlegung bestätigt wird, daß für jede Windtemperatur die Abstände dieser Linien voneinander gleich sein müssen. Der Kohlenstoffwert zwischenliegender Wärmeverlustzahlen ist leicht durch graphische Interpolation aus dem Diagramm zu entnehmen.

In der oberen Hälfte des Diagrammblattes sind jeweils sechs Kurven zur Auftragung gelangt, die den Kokskohlenstoffbedarf angeben, der erforderlich ist für die Durchführung der chemischen Prozesse bei 0, 10, 20, 30, 40 und 50 Proz. direkter Reduktion.

Um nun den Kohlenstoffbedarf für einen bestimmten Betriebsfall aus dem Diagrammblatt zu ermitteln, sind die jeweiligen Ordinaten aus der unteren und oberen Hälfte der Diagramme zu addieren.

Die Diagramme lassen klar erkennen, daß der Bedarf an Kokskohlenstoff in dem bekannten außerordentlich hohen Maße sinken mußte durch Einführung der Erwärmung des Windes auf höhere Temperaturen. Sie zeigen aber auch, daß durch Weitertreiben der Winderwärmung auf höhere Grade als sie zurzeit sich in Anwendung befinden, wesentliche Koksersparnisse nicht mehr in Aussicht zu stellen sind.

In die oberen Hälften der Diagrammblätter sind nun außer den bereits erwähnten Kurven noch andere Linien eingezeichnet, die wesentliche Bedeutung besitzen für die Aufklärung der hier obwaltenden Verhältnisse. Es sind dies zunächst jeweils zwei durch starke Schraffierung hervorgehobene Linien, die durch die ihnen beigefügte Bezeichnung  $m_3'$  und  $m_4'$  näher gekennzeichnet sind<sup>1</sup>. Diese beiden Linien zeigen an, bei welchen Betriebsverhältnissen sich unter den hier obwaltenden Umständen, also insbesondere ausschließlicher Verlauf der direkten Reduktion im Gestell und Wärmeverlust = 500 oder 1000 Cal. das bisher maximale Verhältnis m' = 0,666 ergeben muß.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß bei den vielfältigen Betriebsaufnahmen, die für die Sammlung des den Berechnungen zugrunde liegenden Materiales erfolgen mußten, es nicht möglich gewesen ist, einen Betrieb aufzufinden, bei dem ein m'-Verhältnis mit einem höheren Werte vorhanden gewesen wäre. Es muß demnach gefolgert werden, daß unter den bisher vorhandenen Betriebsumständen das Verhältnis m'=0,666 wenigstens annähernd die obere Grenze ist, bis zu welcher der Kohlensäuregehalt in dem Gichtgase im Verhältnis zum Kohlenoxydgehalt überhaupt angereichert werden kann, auch wenn leicht reduzierbare Erze vorhanden sind.

Die Lage dieser Linien in den Diagrammen besagt also, daß diejenigen Teile des Diagrammfeldes, welche unterhalb der beiden Linien liegen, das Vorhandensein eines höheren m'-Verhältnisses erfordern und daher wahrscheinlich für praktische Betriebe nicht erreichbar sind.

Durch die Diagrammfelder ist aber auch noch eine zweite Art von besonderen Linien hindurchgelegt worden, die durch die gewählte Schraffierung zu jeweils drei in sich geschlossenen Feldern zusammengefaßt worden sind. Diese Linien geben an, wie hoch die Gichtgastemperaturen sich stellen müssen bei den in den Rechnungsbeispielen besonders hervorgehobenen jeweils obwaltenden Verhältnissen bezüglich der Feuchtigkeit der Möllerung usw., wenn die Wärmeverluste 500 oder 1000 Cal. betragen. Um zu sehen, wie weit im äußersten Extrem diese Linien der Gichtgastemperaturen im Diagramm sich nach links verschieben würden, ist auch jeweils eine Berechnung dieser Linien

 $<sup>^1</sup>$  Bei allen nachfolgenden Diagrammen dieser Art Serie I bis IV haben die Buchstaben m'<sub>1</sub>, m'<sub>2</sub>, m'<sub>3</sub> und m'<sub>4</sub> die folgende Bedeutung:

Die mit m'<sub>1</sub> bezeichnete Kurve zeigt an, daß an den von ihr berührten Punkten des Diagrammes das volumetrische Verhältnis von  $\mathrm{CO}_2$ : CO im Gichtgase der Zahl 0,25 entspricht, unter der gleichzeitigen Voraussetzung, daß in dem betreffenden Betriebsfalle der Wärmeverlust des Hochofens nach der Gesamtbilanz 500 Cal. pro Kilogramm Roheisen beträgt.

Die mit m² bezeichnete Kurve entspricht dem Verhältnis  ${\rm CO_2:CO=0,25}$  bei einem Wärmeverlust = 1000 Cal.

Die Kurven  $m_3'$  und  $m_4'$  beziehen sich auf das  $CO_2$  : CO-Verhältnis = 0,666 und Wärmeverlust = 500 resp. 1000 Cal.

durchgeführt worden für eine unendlich große Betriebsgeschwindigkeit, d. h. also für die Annahme Wärmeverlust = 0.

Die angegebenen Gichtgastemperaturfelder werden nun durch je 2 Linien nach rechts und links begrenzt, die mit den kennzeichnenden Zahlen 100 resp. 400 in den Diagrammblättern bezeichnet sind. Es bedeutet dies, daß an diesen Grenzlinien der Gichtgastemperaturfelder die Temperaturen von 100 resp. 400° herrschen. Zwischenliegende Fälle würden wieder durch graphische Interpolation in das Diagramm einzuzeichnen sein.

Da man allgemein annehmen muß, daß ein brauchbarer Hochofenbetrieb nur geführt werden kann, wenn die Gichtgase nicht mit einer niedrigeren Temperatur als 100° den Hochofen verlassen, weil sonst gelegentlich eine Kondensation von Wasser und infolgedessen leicht eine ganz nasse Gicht entstehen würde, so geben die Gichtgastemperaturlinien von 100° wiederum diejenigen unteren Grenzen in den Diagrammfeldern an, bei denen Betriebe noch durchführbar erscheinen. Also auch hier werden, ebenso wie durch die m'-Linien, gewisse Teile des Diagrammfeldes als solche gekennzeichnet, innerhalb deren brauchbare Betriebe nicht geführt werden können.

Die nutzbaren Diagrammfelder, welche die möglichen Betriebsfälle umfassen, werden also in den uns interessierenden Fällen der heutigen normalen Betriebe mit 700 bis 900° Windtemperatur sowohl begrenzt durch die m-Linien als durch die Gichtgastemperaturlinien, und es kommt jeweils in Frage, welche von den beiden Grenzlinien für den betreffenden Fall als ausschlaggebend anzusehen ist.

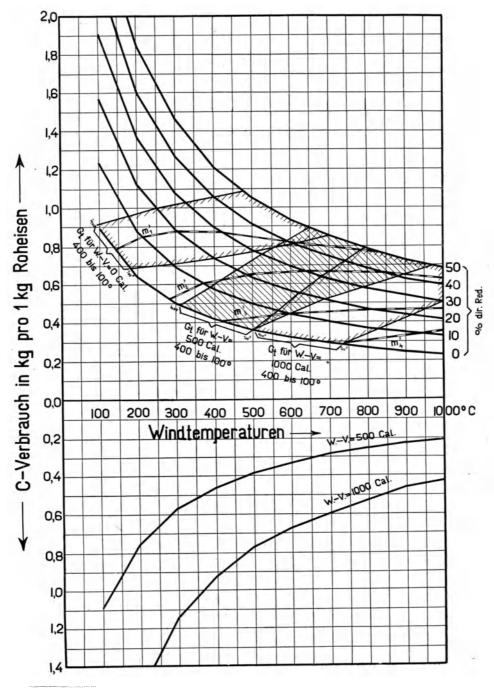
#### Abschnitt 5.

# Diskussion des Inhaltes der Diagrammblätter Serie I, Entwicklung der Diagramme der anschließenden Serien II, III, IV und Folgerungen aus den Diagrammen.

Vergleicht man die Angaben der Diagrammblätter für das Erblasen gleicher Weißeisensorten aus einem Möller von verschiedenem Eisengehalt, also mit einem Ausbringen von 30, 40 und 50 Proz., so ergibt zunächst die Lage der Linien für den Bedarf an Kokskohlenstoff in der oberen Diagrammhälfte eine Verschiebung in dem Sinne, daß der Koksmehrverbrauch zwischen einem Ausbringen von 50 Proz. und einem solchen von 40 Proz. für 0 Proz. direkter Reduktion, insbesondere bei den höheren Windtemperaturen, nicht sehr wesentlich verschieden ist, während sich ein erheblich größeres Anwachsen des Koksverbrauches konstatieren läßt, wenn das Ausbringen bis auf 30 Proz. herabsinkt, und zwar ist der Koksmehrbedarf in letzterem Falle gegenüber einem Ausbringen von 50 Proz. etwa dreimal so groß wie derjenige des Hochofenbetriebes, der mit einem Ausbringen von 40 Proz. geführt wird.

Genau das gleiche ist der Fall bei den entsprechenden Betrieben auf graues oder Gießereieisen. Die hierauf bezüglichen Diagrammblätter ergeben durchweg einen höheren Koksverbrauch für das Erblasen von grauem Eisen als die Diagrammblätter für weißes Eisen. Während dieser Koksmehrverbrauch

Diagramm Serie I, Nr. 49<sup>1</sup>. Thomaseisen Ausbringen 30 Proz. (Zu Text S. 254.)



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fußnote siehe S. 253.

Diagramm Serie I, Nr. 50. Thomaseisen Ausbringen 40 Proz. (Zu Text S. 254.)

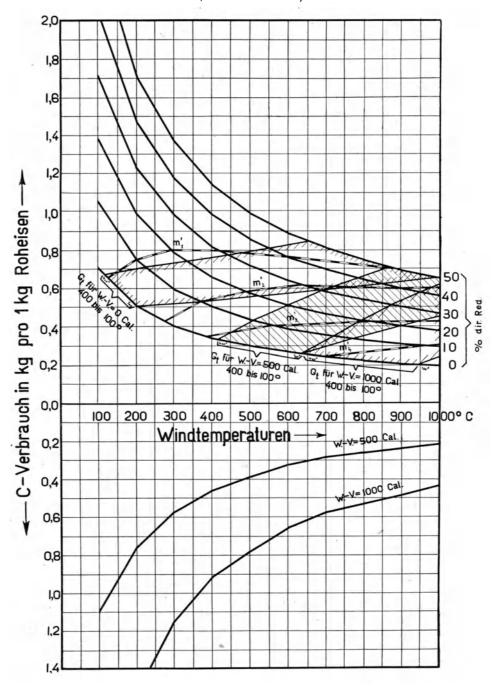


Diagramm Serie I, Nr. 51. Thomaseisen Ausbringen 50 Proz. (Zu Text S. 254.)

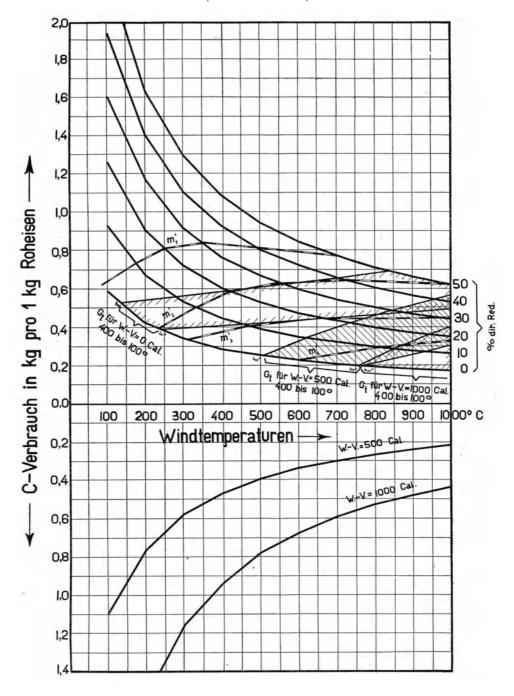


Diagramm Serie I, Nr. 52. Graueisen Ausbringen 30 Proz. (Zu Text S. 254.)

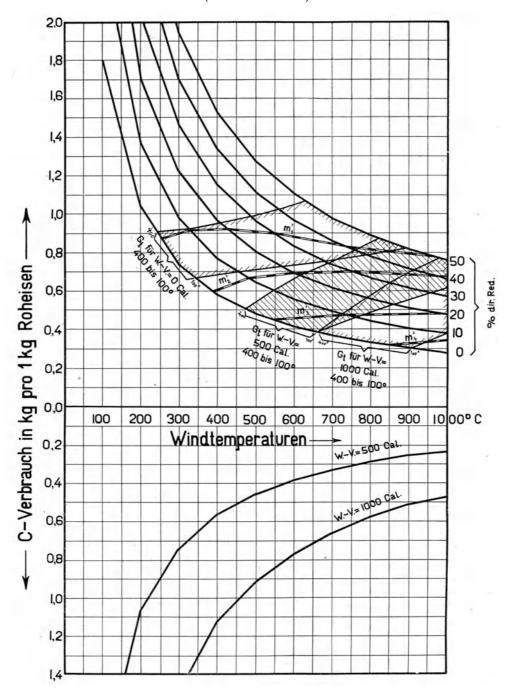


Diagramm Serie I, Nr. 53. Graueisen Ausbringen 40 Proz. (Zu Text S. 254.)

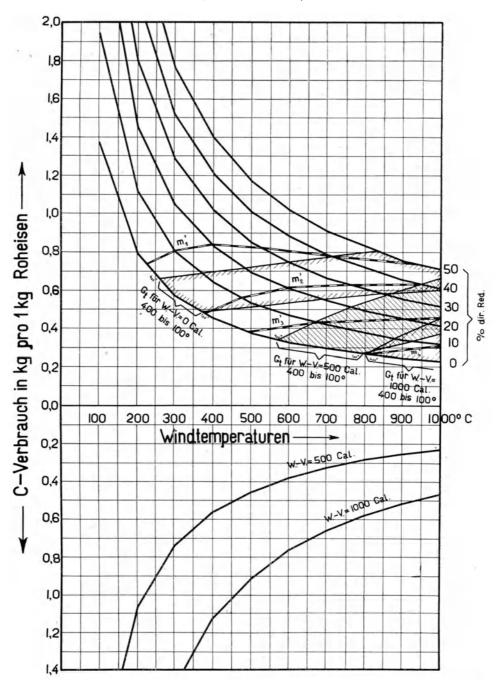
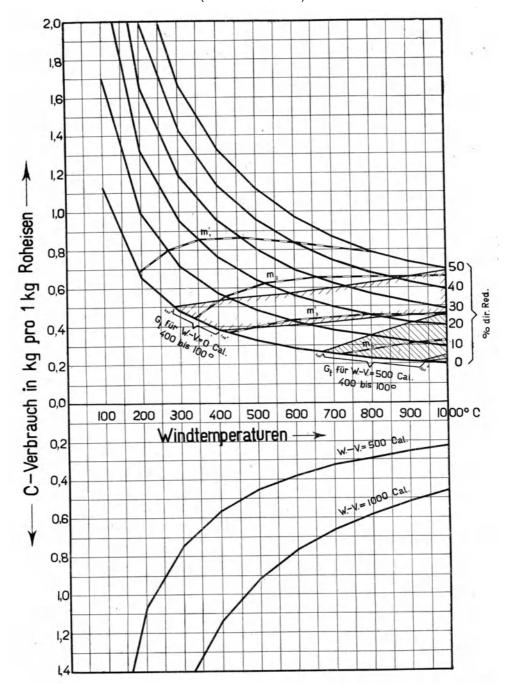


Diagramm Serie I, Nr. 54. Graueisen Ausbringen 50 Proz. (Zu Text S. 254.)



indessen bei der Anwendung hoher Windtemperaturen nicht sehr erheblich ist, steigt er auf sehr beträchtliche Größen für den Fall der Anwendung niedrigerer Windtemperaturen. Das Nähere ist aus den Diagrammblättern zu ermitteln.

In hohem Grade bemerkenswert erscheint aber der Umstand, daß bei den je drei, sowohl für Weißeisen als für Graueisen unter sich in Vergleich gestellten Betrieben mit verschiedenem Ausbringen gleiche Beträge an Koksmehrverbrauch per Proz. des Anwachsens der direkten Reduktion erfordert werden, was daraus hervorgeht, daß das Bündel der sechs Koksverbrauchslinien in sich die gleichen Abstände der einzelnen Linien voneinander in allen drei Diagrammblättern zeigt, d. h. es ist bei den Betrieben mit geringerem Ausbringen um einen konstanten Betrag nach oben verschoben. Es läßt sich hieraus leicht derjenige Koksmehrverbrauch ableiten, der bei einem mit Rücksicht auf die Lage der m-Linien und die Gichtgastemperatur möglichen Hochofenbetriebe durch Veränderung des Ausbringens sich ergibt.

Die Lage der Linien m'=0,666 verschiebt sich mit den Bündeln der Kohlenstoffverbrauchslinien annähernd gleichmäßig, ohne daß wenigstens wesentliche Abweichungen in Erscheinung treten.

Ganz anders stellt sich dagegen der Verlauf der Gichtgastemperaturlinien heraus. Sie erleiden bei einer Veränderung des Ausbringens sehr wesentliche Verschiebungen in den Diagrammen, die sich in dem Sinne vollziehen, daß insbesondere bei einem Ausbringen von nur 30 Proz. wesentliche Teile des Diagrammfeldes, und zwar hauptsächlich für Betriebe mit hoher Produktion (W.-V. = 500), als solche gekennzeichnet werden, in denen die Gichtgastemperaturen unter die Grenze von  $100\,^{\circ}$  hinuntersinken würden, d. h. mit anderen Worten, nur bei Betrieben mit einem Ausbringen von 40 oder 50 Proz. sind niedrige Koksverbrauchszahlen durch Anwendung leicht reduzierbarer Erze erreichbar, während bei einem Ausbringen von nur 30 Proz. bei hoher Windtemperatur und großer Betriebsgeschwindigkeit leicht die untere Grenze der Gichtgastemperatur von  $100\,^{\circ}$  erreicht wird.

Diese Diagramme geben jetzt endlich die Erklärung für die zwar häufig beobachtete, aber bisher nicht in ihren Ursachen erkannte Tatsache, daß insbesondere Weißeisenbetriebe mit niedrigerem Ausbringen und hoher Betriebsgeschwindigkeit mit einer regelmäßig recht hohen direkten Reduktion und deshalb relativ hohem Koksverbrauch arbeiten. Günstigere Koksverbrauchszahlen sind eben hier, bei Festhaltung der bisherigen Betriebsart, nur herauszuholen bei Steigerung des Ausbringens bis auf etwa 40 und mehr Proz.

Aus den Diagrammen ergibt sich im ganzen, daß jedem Betriebsfalle, der charakterisiert wird durch Ausbringen, Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste (Betriebsgeschwindigkeit), Windtemperaturen und Höhe der direkten Reduktion, ein von diesen Größen abhängiger Gesamtkohlenstoffverbrauch, sowie ein bestimmtes m-Verhältnis und eine bestimmte Gichtgastemperatur entspricht, welch letztere durch Aufstellung der Schachtbilanz zu ermitteln ist.

Vergleicht man nun die Ergebnisse dieser Diagramme mit praktischen Betriebsfällen, bei denen die entsprechenden Daten ermittelt worden sind,

so ergibt sich bei modernen Betrieben mit hoher Windtemperatur und mittlerer bis großer Betriebsgeschwindigkeit eine ausreichende Übereinstimmung. Beim Vergleich mit Betrieben mit niedriger Windtemperatur und Betriebsgeschwindigkeit ergeben die Diagramme dagegen offensichtlich zu hohe Gichtgastemperaturen.

Eine umfassende Revision der bisherigen Rechnungen ergab, daß dieser Umstand auf die vorher gemachte Annahme zurückzuführen ist, daß die direkte Reduktion vollständig im Gestell erfolge. Jede direkte Reduktion, die im Gestell stattfindet, erhöht den Gesamtkohlenstoffverbrauch in zweierlei Hinsicht, nämlich

- a) entsprechend der chemischen Bindung des Erz-Sauerstoffes an Kohlenstoff und
- b) entsprechend dem Wärmebedarf der Reaktion, der hier lediglich durch Verbrennung von Kohlenstoff mit Wind-Sauerstoff gedeckt werden kann.

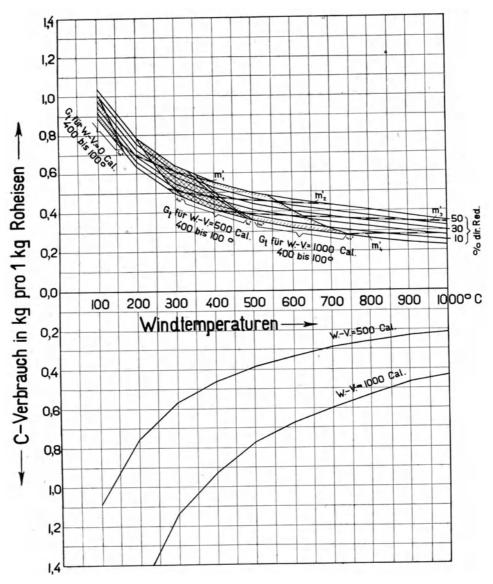
Findet dagegen direkte Reduktion im Schacht statt, so ergibt sich nur eine Erhöhung des Gesamtkoksverbrauchs nach a), da im Schacht Wind-Sauerstoff nicht mehr vorhanden ist. Der Wärmeverbrauch der direkten Reduktion kann daher hier nicht anders gedeckt werden als durch eine Erniedrigung der Gichtgastemperatur.

Es ergibt sich hiernach, daß die direkte Reduktion, die im Gestell vor sich geht, eine wesentlich größere Erhöhung des Gesamtkohlenstoffverbrauches zur Folge hat als die direkte Reduktion, die im Schacht verläuft, und hieraus resultiert die Notwendigkeit, neue Diagramme aufzustellen, in denen zunächst vorausgesetzt wird, daß die direkte Reduktion ganz im Schacht erfolgt. Hieraus ergibt sich dann ein neuer Gesamtkohlenstoffverbrauch, ein neues m-Verhältnis (gleiche Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste vorausgesetzt) und eine neue Gichtgastemperatur.

Die sich unter dieser neuen Voraussetzung ergebenden Diagramme 55 bis 58 des C-Verbrauches einiger der vorbehandelten Fälle seien zusammenfassend mit dem Namen Diagramme Serie II bezeichnet. In ihnen liegen, wie nicht anders zu erwarten war, die den zur Deckung der Wärmeverluste erforderlichen C-Verbrauch betreffenden Kurven genau so wie bei den Diagrammen der Serie I. Ebenso ist die Kurve des C-Verbrauches für 0 Proz. direkte Reduktion natürlich unverändert geblieben. Dagegen drängt sich das Bündel der Kurven für 10 bis 50 Proz. direkte Reduktion sehr viel näher nach der Null-Linie hin zusammen, während der Abstand der einzelnen dieser Kurven voneinander unter sich wieder gleich groß ist. Auch dieses Ergebnis ist leicht zu verstehen, da ja der Unterschied zwischen den Kurven der Serien I und II lediglich darin besteht, daß bei II — Voraussetzung: vollständiger Verlauf der direkten Reduktion im Schacht - diejenige Wärmemenge, die zur Deckung des Wärmebedarfes der endothermen direkten Reduktion erforderlich ist, den aus dem Gestell aufsteigenden Ofengasen entnommen wird. Es findet also hierfür ein besonderer C-Verbrauch im Gestell nicht statt. Dafür muß aber nun unvermeidlich die Gichtgastemperatur eine wesentlich niedrigere werden.

Vergleichen wir die Lage der Linien gleicher Gichtgastemperaturen in den Diagrammen Serie I und II miteinander, so ergibt sich selbstverständlich,

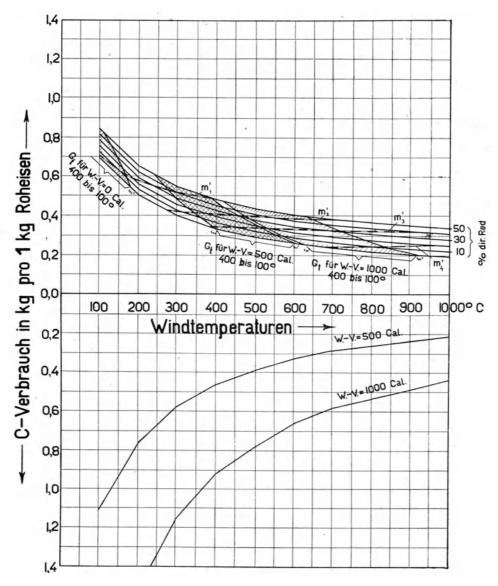
Diagramm Serie II, Nr. 55. Thomaseisen Ausbringen 30 Proz. (Zu Text S. 262.)



daß für 0 Proz. direkte Reduktion eine Veränderung nicht eintritt. Während aber die Linien gleicher Gichtgastemperaturen in den Diagrammen Serie I für die Fälle 10 und mehr Prozent direkte Reduktion von links nach rechts verlaufen, nehmen sie in den Diagrammen Serie II, von der Linie 0 Proz.

direkte Reduktion ausgehend, ihren Weg durch das Diagrammfeld hindurchgehend nach links. Hieraus ist ohne weiteres zu entnehmen, daß die Gichtgas-

Diagramm Serie II, Nr. 56. Thomaseisen Ausbringen 40 Proz. (Zu Text S. 262.)



temperaturen durchweg in allen Fällen der Serie II, 10 und mehr Prozent direkte Reduktion betreffend, sehr viel niedriger liegen als bei dem korrespondierenden Betriebsfalle der Serie I. Die Lage der m-Linien bleibt für 0 Proz. direkte Reduktion natürlich wieder die gleiche wie bei Serie I, sie erhalten

Diagramm Serie II, Nr. 57. Graueisen Ausbringen 30 Proz. (Zu Text S. 262.)

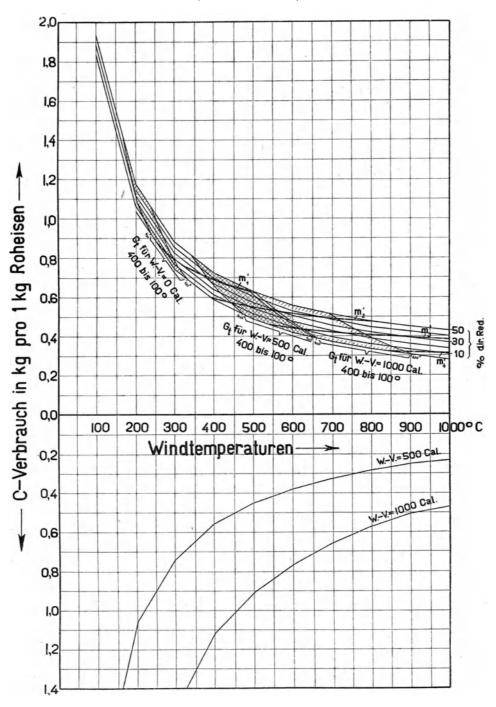
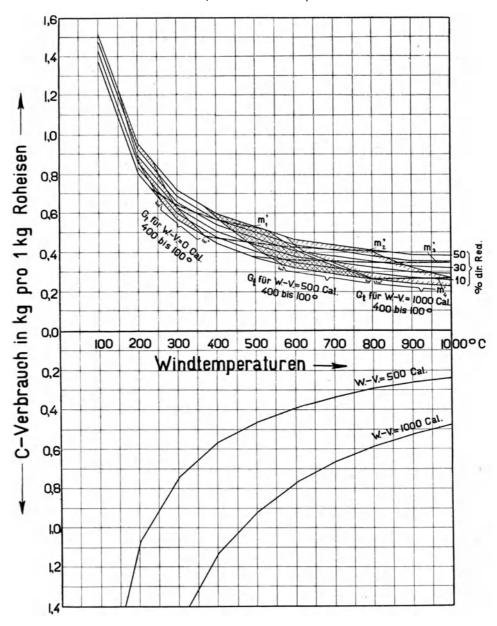


Diagramm Serie II, Nr. 58. Graueisen Ausbringen 40 Proz. (Zu Text S. 262.)



aber für 10 und mehr Prozent direkte Reduktion eine gegenüber den Linien des C-Verbrauches steilere Lage, entsprechend dem durch Verminderung des Gesamt-C-Verbrauches gegenüber Serie I sich ergebenden geringeren Quantum an Gichtgas, von welchem die gleiche Menge an  $\mathrm{CO}_2$  aus der Erzreduktion und

den Zuschlägen oder Erzen aufgenommen werden muß wie bei den Betriebsfällen Serie I.

Die Diagramme der Serie I und II entsprechen den beiden Extremfällen: direkte Reduktion entweder ganz im Gestell oder ganz im Schacht verlaufend. Diese Extreme werden aber in der Praxis nur relativ selten vorkommen, sondern in der Regel wird die direkte Reduktion teils im Gestell, teils im Schacht erfolgen. Eine übersichtliche Darstellung aller dieser Einzelbetriebsfälle für alle Windtemperaturen würde nur gegeben werden können durch Aufstellung körperlicher Diagramme, in denen für jeden Betrieb auf ein bestimmtes Roheisen und für jedes Ausbringen gesondert die zugehörigen Diagramme der Serie I und II etwa in vertikaler Richtung hintereinander gestellt und nun durch Zwischenstellung einer entsprechenden Zahl von zwischenliegenden Diagrammen die Möglichkeit gegeben würde, vielleicht durch Einspannung von Fäden zwischen den einzelnen auf Glastafeln aufgetragenen Diagrammen, den Verlauf der Veränderungen zur Darstellung zu bringen.

Sehr übersichtlich würden solche körperliche Diagramme nicht gerade werden, und eine Möglichkeit, sie im Buchdruck - etwa durch Photographie anschaulich abzubilden, dürfte nicht vorhanden sein.

Es wurde deshalb zur Aufstellung neuer Diagramme Serie III geschritten, die sich von denen der Serie I und II dadurch unterscheiden, daß sie nur für je eine Windtemperatur Geltung haben. Man kann sich ihre Entstehung aus einem körperlichen Diagramm sehr einfach dadurch vorstellen, daß man annimmt, es seien senkrechte Schnitte durch dasselbe entlang den Ordinaten gleicher Windtemperatur ausgeführt worden. Die Diagramme der Serie III Diagramme des können nun ganz besonders als Betriebskontrolldiagramme bezeichnet werden, brauches (Serie denn sie enthalten alle Angaben, welche zur Kontrolle eines einzelnen Betriebs- III) als Befalles erforderlich sind, vorausgesetzt, daß man nicht gerade Aufklärung zu bei einzelnen erhalten wünscht über diejenigen Veränderungen, die sich ergeben müssen, Hochofenwenn man zu einer Führung des Betriebes mit einer anderen Windtemperatur übergeht. Aber auch dann noch ist es bequemer, ein neues Diagramm Serie III zu entwerfen, als 2 Diagramme Serie I und II zu berechnen. Diese letzteren sind überhaupt, nachdem sie wertvolle Dienste zur Aufklärung der ganzen Situation geleistet haben, für den Zweck der Untersuchung eines einzelnen Betriebsfalles durch die Entwicklung der Diagramme Serie III entbehrlich geworden.

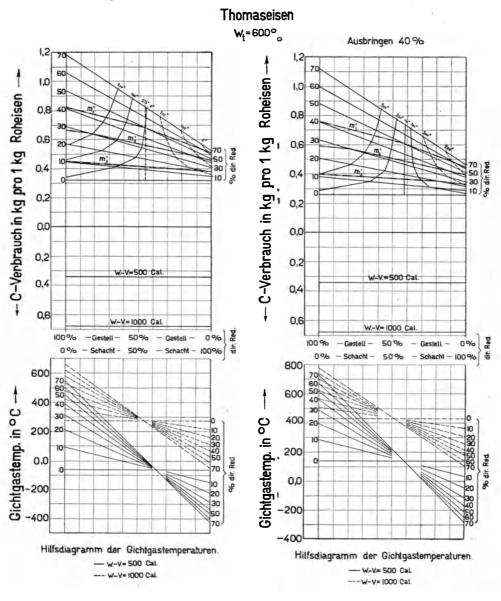
Eine detaillierte Anleitung zum Entwerfen eines Diagrammes der Serie III ist in dem Anhang 5 zu diesem Kapitel gegeben. Von diesen Diagrammen sind im ganzen 12 Stück, 59 bis 70, berechnet und entworfen worden, und zwar jedes für je 600 und 800° Windtemperatur und spezialisiert für Thomas- und Gießereieisen mit je 30, 40 und 50 Proz. Ausbringen.

Im besonderen ist zu diesen Diagrammen das Nachstehende zu bemerken: Ihre allgemeine Anordnung ist natürlich die gleiche wie diejenige der Diagramme Serie I und II. Da aber bei letzteren der C-Verbrauch für W.-V. = 500 oder 1000 und der für 0 Proz. direkte Reduktion in beiden Serien der gleiche ist, so müssen die entsprechenden Linien hierfür in den Diagrammen

Serie III als horizontale gerade Linien in Erscheinung treten. Auch die den C-Verbrauch für 10 und mehr Prozent direkte Reduktion angebenden Linien müssen gerade Linien sein, da der Mehrverbrauch an C, der sich bei wachsendem Übergang der direkten Reduktion vom Schacht ins Gestell ergibt, naturgemäß in algebraischer Progression zu diesem Anwachsen stehen muß.

Für die bequeme Ermittlung der Linien gleicher Gichtgastemperatur war es jeweils erforderlich, ein Hilfsdiagramm zu entwerfen, welches stets unter-

Diagramm Serie III, Nr. 59, 60. (Zu Text S. 267.)



늉

90

20

30 40

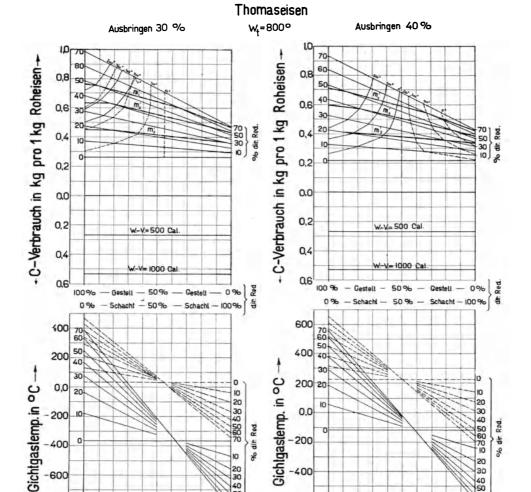
Hilfsdiagramm der Gichtgastemperaturen

W-V=500 Cal.

W-V= 1000 Cat

halb der Hauptdiagramme der Serie III gezeichnet ist. Eine detaillierte Anleitung zur Berechnung der entsprechenden Daten findet sich wieder in dem Anhange 5 zu diesem Kapitel. Da für 0 Proz. direkte Reduktion die Gichtgastemperatur in den Diagrammen Serie I und II die gleiche ist, so muß diese Linie im Hilfsdiagramm wieder als horizontale gerade Linie in Erscheinung treten. Es war aber bei Durchführung der Berechnungen eine angenehme Überraschung, als sich ergab, daß auch die übrigen Linien gleicher Gichtgastemperatur im Hilfsdiagramm gerade Linien sind oder höchstens ganz unmerklich

Diagramm Serie III, Nr. 61, 62. (Zu Text S. 267.)



200

10

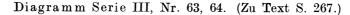
20 30

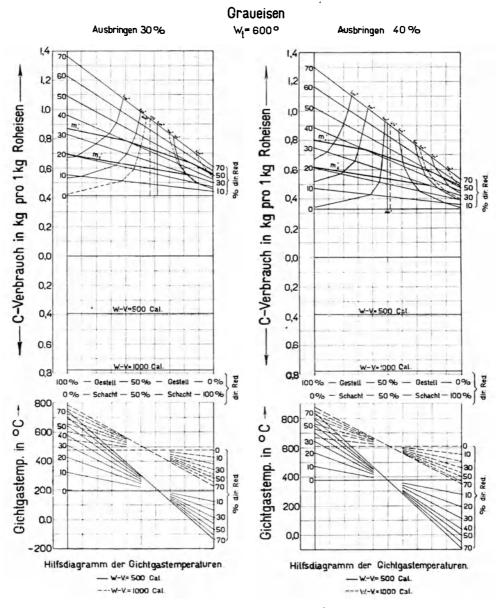
Hillsdiagramm der Gichtgastemperaturen

- W-V=500 Cal

---W.-V.=1000 Cal.

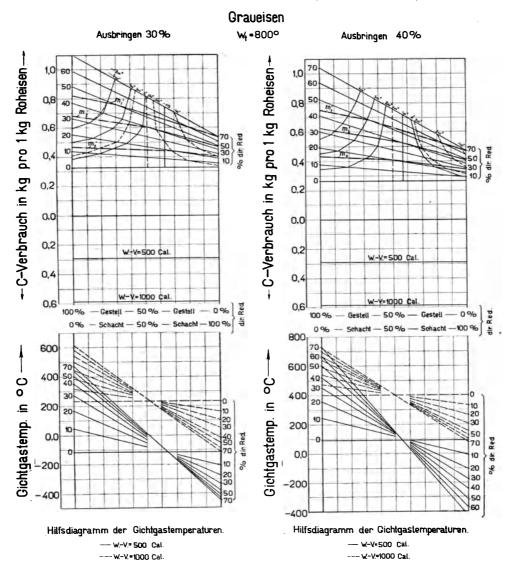
400





von der Geraden abweichen. Die Tatsache ist sorgfältig und in mehreren Einzelfällen durch Ausführung von Zwischenrechnungen geprüft worden. Noch überraschender war es, daß diese Linien sich in allen Hilfsdiagrammen annähernd in einem Punkte schneiden. Dieser liegt stets in der Nähe derjenigen Ordinate des Hilfsdiagrammes, die dem Verlaufe der direkten Reduktion zu je 50 Proz. im Gestell und im Schacht entspricht. Hieraus mußte sofort die Folgerung ab-

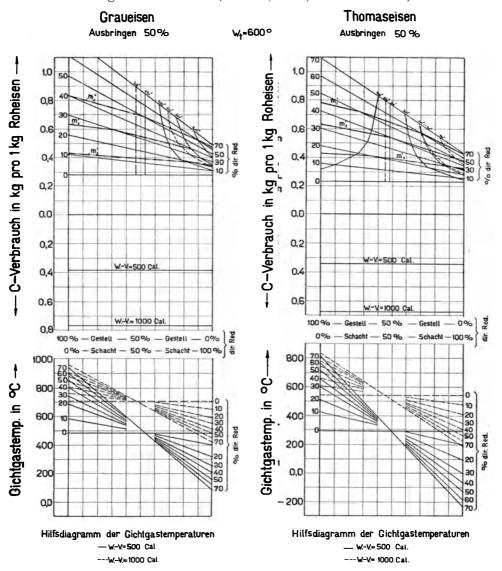
Diagramm Serrie III, Nr. 65, 66. (Zu Text S. 267.)



geleitet werden, daß diese Gichtgastemperatur derjenigen entspricht, die sich bei 0 Proz. direkter Reduktion ergibt und daß diese Linie dann im Hauptdiagramm Serie III als senkrechte gerade Linie in Erscheinung treten muß, die im Schnittpunkte mit der Linie für den C-Verbrauch bei 0 Proz. direkter Reduktion in diese übergeht. Die letztere horizontale gerade Linie entspricht deshalb auch der Gichtgastemperatur für 0 Proz. direkte Reduktion und dem Temperaturwerte der vorerwähnten senkrechten geraden Gichtgastemperaturlinie.

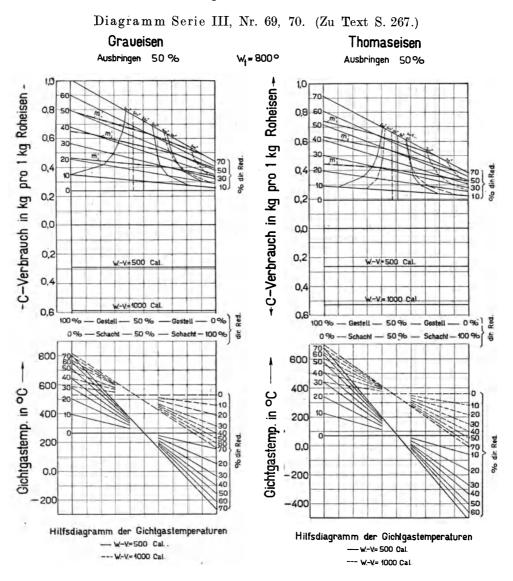
An diese beiden geraden, normal zueinander gerichteten Gichtgastemperaturlinien schließen sich nun, im Hauptdiagramm Serie III, alle anderen Kurven gleicher Gichtgastemperatur nach oben und nach den beiden Seiten asymptotisch an.

Diagramm Serie III, Nr. 67, 68. (Zu Text S. 267.)



Für die Beurteilung des Betriebsverlaufes eines Hochofens ergeben sich aus diesem Verlaufe der Linien außerordentlich wertvolle Folgerungen. Es gibt zunächst in jedem Betriebsfalle ein bestimmtes Verhältnis zwischen direkter Reduktion im Gestell und im Schacht, bei welchem bei steigender direkter

Reduktion die Gichtgastemperatur sich nicht ändert. Befindet sich der Betriebspunkt im Diagramm Serie III rechts von dieser Linie, so sinken die Gichtgastemperaturen bei steigender direkter Reduktion. Befindet er sich



links von der senkrechten Linie gleicher Gichtgastemperatur, so steigen die Gichtgastemperaturen bei steigender direkter Reduktion.

Um in den Diagrammen der Serie III nun mit der wünschenswerten Übersichtlichkeit diejenigen Veränderungen der Gichtgastemperaturlinien zur Darstellung bringen zu können, die sich bei einer Veränderung der Betriebsgeschwindigkeit ergeben (also beispielsweise in den zwei Fällen Wärmeverlust

= 500 oder 1000 Cal.), sind die betreffenden Werte jeweils einmal in vollen und in unterbrochenen Linien in die Diagramme eingetragen worden.

Hinsichtlich der Lage der m-Linien war schon aus den Diagrammen Serie I

Fortlaufende Beobachtung und II zu ersehen, daß ihr Verlauf in den Diagrammen der Serie III eine sehr der Veränderungen des m- erhebliche Änderung beim Wandern des Betriebspunktes in horizontaler Rich-Verhältnisses als bestes Mittel tung nicht erleiden kann. Die Beobachtung der Veränderung des m-Verhältzur Beurteilung nisses ist deshalb also stets ein vorzügliches Mittel, um zu erkennen, ob der Höhe der duktion in

direkten Re- während des Betriebes die direkte Reduktion steigt oder sinkt. Es ist nunmehr möglich, jeden praktischen Betriebsfall zutreffend in die Hochofenbetrieben theoretischen Diagramme Serie III einzureihen.

Anleitung zur Aufstellung eines Diagrammes Serie III für einen Hochofenbetrieb.

Zu dem Zwecke ist ganz allgemein folgendermaßen zu verfahren: Es sind zu ermitteln:

- 1. das Ausbringen;
- 2. der C<sub>x</sub>-Betrag durch Einsetzen der Werte für C, O<sub>e</sub>, C<sub>Fe</sub>, C<sub>ez</sub> und m' in die C<sub>x</sub>-Gleichung;
- 3. durch eine Gesamtwärmebilanz des Hochofenbetriebes die Kühlwasserund Ausstrahlungsverluste.;
- 4. aus  $C_x$  der Prozentsatz der direkten Reduktion (s. Anhang Nr. 2 zu diesem Kapitel S. 454).

Hierauf ist

5. durch Eintragung der in Betracht kommenden Werte in das für diesen Fall nunmehr zu zeichnende theoretische Diagramm Serie III zu prüfen, ob die Werte für C, C<sub>x</sub>, m' und die Gichtgastemperatur sämtlich auf einen bestimmten Betriebsfall zutreffen. Ist dies nicht der Fall, so ist bei der Ermittlung irgendeiner der vorher bestimmten Größen ein Fehler gemacht worden. Am leichtesten werden derartige Fehler bei der Ermittlung des Gesamt-C-Verbrauches pro Kilogramm Roheisen unterlaufen. Bei dieser Feststellung, die gleichzeitig eine genaue Ermittlung des Wasser- und Aschengehaltes des Koks erfordert, muß deshalb die größtmögliche Sorgfalt aufgewendet werden.  $Einleitung von Ist C fehlerhaft bestimmt, so resultiert natürlich auch ein unrichtiges <math>C_x$  aus Betriebsmaß- der  $C_x$ -Gleichung. Ist die Übereinstimmung aber in ausreichendem Maße vornahmen auf Grund der Er-handen, so sind nunmehr die Betriebsverhältnisse des betreffenden Ofens gebnisse eines Diagrammes III einde utig bestimmt, und es kann zur Erwägung geschritten werden, welche bei einzelnen Abänderungen evtl. zu treffen sein würden, um zu günstigeren Resultaten zu betrieben gelangen. Es kann jetzt auch mit Sicherheit vorausgesagt werden, welche Folgen die eine oder die andere beabsichtigte Betriebsmaßnahme notwendig haben muß.

Äußerst wertvoll erscheint die durch Aufstellung getrennter Gestell- und Schachtbilanzen gewonnene Erkenntnis, die ermöglicht, anzugeben, wie groß

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Um von vornherein Fehler möglichst zu vermeiden, ist es empfehlenswert, die Untersuchung eines Hochofenbetriebes damit zu beginnen, daß man bei regelmäßigem Gange des Ofens an drei aufeinander folgenden Tagen drei Wärmebilanzen aufstellen und aus ihnen die jeweiligen Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste ermitteln läßt. Wenn diese drei Werte ausreichend miteinander übereinstimmen, kann man annehmen, daß größere Fehler in der Ermittlung der Einzeldaten nicht gemacht worden sind und zur Aufstellung eines Betriebsdiagrammes der Serie III übergehen.

der Anteil der direkten Reduktion im Gestell und im Schacht ist, denn die Betriebsmaßnahmen, welche erforderlich sind, um die direkte Reduktion zu vermindern und Koks zu sparen, sind keineswegs die gleichen, wenn die direkte Reduktion überwiegend im Schacht oder im Gestell erfolgt.

Der Prozentsatz der direkten Reduktion im Gestell ist ein genaues Maß für die Reduzierbarkeit der verhütteten Eisenerze durch die Hochofengase im untersuchten Ofen bei der jeweils obwaltenden Betriebsgeschwindigkeit. Er ist deshalb auch abhängig von der Gleichmäßigkeit, mit welcher die aufsteigenden Gase über den ganzen Querschnitt des Ofens verteilt werden. Von zwei Öfen, die mit den gleichen Erzen und der gleichen Betriebsgeschwindigkeit arbeiten, hat derjenige den regelmäßigeren Gang, der den geringeren Prozentsatz der direkten Reduktion im Gestell aufweist.

Eine direkte Reduktion im Schacht kann nur erfolgen, wenn dort auf erheblichen Strecken die Temperatur so hoch ist, daß Kohlensäure in reichlichem Maße wieder zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Eine Verringerung der Schachttemperatur muß unmittelbar eine Verminderung der Gichtgastemperatur zur Folge haben. Diejenigen Betriebsveränderungen also, welche die Verminderung der Gichtgastemperatur bewirken, müssen deshalb umgekehrt im allgemeinen zu einer Verminderung der direkten Reduktion im Schacht führen.

Es sind dies, wie aus den Diagrammen hervorgeht, die Erhöhung der Windtemperatur und unter Umständen die Beschleunigung des Ofenganges. Letztere Maßnahme bewirkt direkt eine Verminderung der Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste und hierdurch eine Verringerung des Koksverbrauches. Durch diese wird aber indirekt die Gichtgastemperatur erniedrigt.

Würde indessen eine Beschleunigung des Ofenganges bei unverändertem Charakter der Erze durchgeführt werden, so würde zunächst zweifellos die Menge der unreduziert in das Gestell gelangenden Erzanteile erhöht, also die direkte Reduktion im Gestell vergrößert und der C<sub>x</sub>-Verbrauch erhöht werden. Die Betriebsbeschleunigung ohne gleichzeitige Erhöhung der Reduzierbarkeit der Erze wird deshalb nur in seltenen Fällen zu einer Koksersparnis führen. Es wird vielmehr meist die Ersparnis an Koks, die durch Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit sich aus der unteren Hälfte der Diagrammblätter ergibt; zusammen mit der Koksersparnis, die aus der Verminderung der direkten Reduktion im Schacht resultiert, aufgehoben werden durch den Koksmehrverbrauch, der durch Erhöhung der direkten Reduktion im Gestell eintreten muß.

Die Betriebsbeschleunigung im Verein mit einer Erhöhung der Reduzierbarkeit der Erze empfiehlt sich ganz besonders für unsere modernen Hoch-Maßnahmen zur ofenbetriebe auf weißes Eisen, die, wie die Erfahrung lehrt, meist kaum noch Koksersparnis eine erhebliche direkte Reduktion im Schacht, dafür eine um so stärkere im in modernen Gestell besitzen.

Hochofenbetrieben.

Hier kann die alleinige Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit wohl nur in den seltensten Fällen eine Koksersparnis bringen. Dagegen steht eine sichere und beträchtliche Ersparnis in Aussicht, wenn gleichzeitig die Reduzierbarkeit der Erze erhöht wird.

Dieses Ergebnis kann freilich nur bei Betrieben vorausgesagt werden, die zur Zeit noch mit einer die Grenze von ca. 100°, und zwar in diesem Falle je mehr, je besser, überschreitenden Gichtgastemperatur arbeiten. Bei allen denjenigen Betrieben aber, bei denen infolge eines niedrigen Ausbringens die Gichtgastemperatur jetzt schon nahe an 100° liegt, kann eine Erhöhung der Reduzierbarkeit der Erze auch mit gleichzeitiger Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit einen Erfolg in erwünschtem Maße nicht bringen, es muß vielmehr gleichzeitig eine Erhöhung des Ausbringens stattfinden.

Ob diese nun durch Zukauf reicherer Erze oder durch Anreicherung der vorhandenen Erze günstiger bewirkt werden kann, ist nur von Fall zu Fall zu entscheiden.

Jedenfalls ist aber aus allen diesen Erörterungen zu folgern, daß nur eine Erhöhung der Reduzierbarkeit der Erze, evtl. in Verbindung mit einer Erhöhung des Ausbringens und einer Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit zu einer erheblichen Verminderung des Koksverbrauches führen kann.

Die allgemeine Anordnung der Diagramme Serie III ist derart durchgeführt worden, daß bei dem Ausbringen von 30 und 40 Proz. sowohl für Thomaseisen als auch für Graueisen jeweils zwei Diagramme nebeneinander abgedruckt sind, die sich auf die Windtemperaturen von 600 resp. 800° beziehen. Der direkte Vergleich dieser Diagramme ermöglicht deshalb, diejenigen Veränderungen im einzelnen zu verfolgen, die in diesen Betrieben stattfinden, wenn das Ausbringen von 30 auf 40 Proz. steigt oder von 40 auf 30 Proz. fällt.

Beim Vergleich der Diagramme für das Ausbringen von 30 und 40 Proz. tritt auffallend in Erscheinung, daß der Kokskohlenstoffverbrauch zur Deckung der Ausstrahlungsverluste von 500 bzw. 1000 Cal. pro Kilogramm Roheisen in beiden Fällen gleich groß erscheint.

Es würde unrichtig sein, wenn man hieraus die Folgerung ziehen wollte, daß diejenigen Wärmemengen, die bei den beiden verschiedenen Hochofenbetrieben zur Deckung der Ausstrahlungsverluste tatsächlich verbraucht werden, gleich groß seien. Es ist vielmehr zu beachten, daß die Höhe des Wärmebedarfes für die Deckung der Ausstrahlungsverluste in beiden Fällen zu je 500 bzw. 1000 Cal. angenommen wurde, d. h. es ist vorausgesetzt worden, daß sich aus einer über den Betrieb eines Hochofens aufgenommenen Wärmebilanz dieser Aufwand an Calorien ergeben habe. Es soll jedoch nicht heißen, daß die Betriebsgeschwindigkeiten in beiden Fällen tatsächlich gleich seien, vielmehr kann mit Sicherheit ausgesagt werden, daß von zwei Hochöfen, die die gleichen Ausstrahlungsverluste haben, derjenige mit dem geringeren Ausbringen eine höhere Betriebsgeschwindigkeit haben muß.

Abweichend hiervon sind dagegen diejenigen Diagramme der Serie III, die das Ausbringen von 50 Proz. betreffen, in der Art gruppiert worden, daß je ein zugehöriges Graueisen- und Thomaseisendiagramm auf einem Blatte vereinigt wurden, und zwar je für die beiden Windtemperaturen von 600° und 800°, um einen leichteren Vergleich zu ermöglichen, hinsichtlich derjenigen Veränderungen im Hochofenbetriebe, die die Führung des Hochofens auf graues oder weißes Eisen bedingt oder verlangt.

Immerhin ist aus diesen Diagrammen noch nicht ganz übersichtlich und klar zu erkennen, welche fortlaufenden Veränderungen im Betriebe sich ergeben müssen, wenn das Ausbringen beliebig geändert wird.

Eine die Betriebsergebnisse in dieser Beziehung vollkommen klarstellende Diagramme Übersicht gewähren die Diagramme Serie IV.

Bei dieser Feststellung mußte dem Umstande Rechnung getragen werden, derjenigen Verdaß unter Vermeidung körperlicher Darstellung, also in der Ebene, eine neue Hochofen-Variante in die Diagramme nicht aufgenommen werden konnte, wenn nicht betrieben, die auf der andern Seite eine Ausschaltung früherer Varianten stattfand.

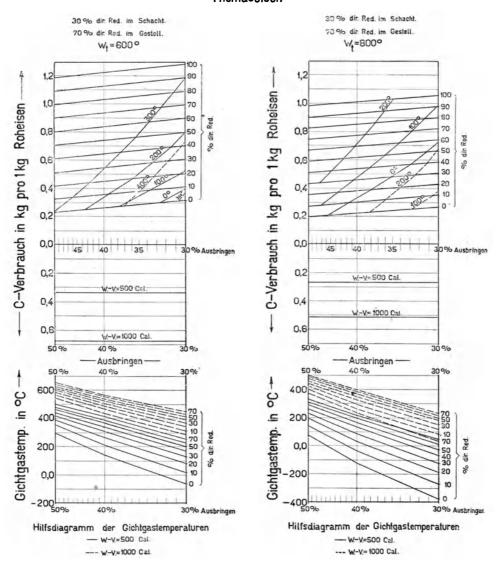
Die Vergleichung der in der Tabelle 40 zusammengestellten Daten von im Ausbringen hervorgerufen 25 Hochofeneinzelbetrieben ergab, daß ganz überwiegend bei den Thomas-werden. eisenbetrieben die Verteilung der direkten Reduktion auf Schacht und Gestell in der Art stattfand, daß ca. 30 Proz. derselben im Schacht, ca. 70 Proz. im Gestell erfolgt; während bei den Graueisenbetrieben infolge der höheren Temperatur des Schachtes diese Verteilung sich so ergibt, daß ca. 75 Proz. der direkten Reduktion im Schacht und nur ca. 25 Proz. derselben im Gestell statthat.

Die Diagramme der Serie IV wurden deshalb unter Zugrundelegung dieser Annahmen entworfen. Sie haben auch in der allgemeinen Anordnung denselben Aufbau wie diejenigen der Serie III; es ist in ihnen lediglich an Stelle der Abszissen, die bei Serie III die verschiedene Verteilung der Reduktion zur Darstellung bringen, hier die Veränderung des Ausbringens getreten.

Die Betrachtung der einzelnen Diagrammgruppen ergibt nun hier das Nachfolgende. Der Kokskohlenstoffverbrauch pro 1 kg Roheisen ändert sich bei geändertem Ausbringen entsprechend denjenigen im oberen Teil des Diagrammblattes stärker ausgezogenen, nur wenig schräg von links nach rechts ansteigenden parallelen, geraden Linien, die jeweils an der rechten Seite der Diagramme mit den Bezeichnungen 0 bis 100 Proz. direkte Reduktion gekennzeichnet worden sind. Um aber hier zu graden Linien zu gelangen, mußte der Maßstab der Abszissen in geometrischer Progression ansteigend verändert werden, wie aus den Diagrammen hervorgeht. Dieser Verlauf der Linien lehrt also, daß eine Veränderung in der direkten Reduktion unter günstiger Gleichhaltung aller übrigen Betriebsbedingungen eine mit sinkendem Ausbringen stärker ansteigende Erhöhung des Kokskohlenstoffverbrauches bedingt. Die verschiedene Höhenlage dieser Linien in den Diagrammen, die die Windtemperaturen von 600° resp. 800° betreffen, läßt ohne weiteres erkennen, welche Koksersparnis durch die Erhöhung der Windtemperaturen bei allen Ausbringen evtl. zu erreichen ist. Die Voraussetzung für eine Erzielung einer Koksersparnis durch Erhöhung der Windtemperatur bleibt aber naturgemäß auch immer diejenige, wie schon aus den früheren Diagrammen entnommen werden konnte, daß in den Gichtgasen noch Wärme genug vorhanden ist, um die Erniedrigung der Gichtgastemperatur, die durch eine Erhöhung der Windtemperatur immer hervorgerufen wird, im Ofengange vertragen zu können. Um das Urteil hierüber zu erleichtern, sind auch in diese Diagramme wieder die Linien der Gichtgastemperaturen eingetragen worden, die natur-

Serie IV zur änderungen in durch einen beliebigenWechsel gemäß ihrerseits abhängig sind von dem Verbrauch an Kokskohlenstoff pro Kilogramm Roheisen, der aus der oberen Hälfte und aus der unteren Hälfte des Diagrammes resultiert. Deshalb sind auch in diese Diagramme, wieder um

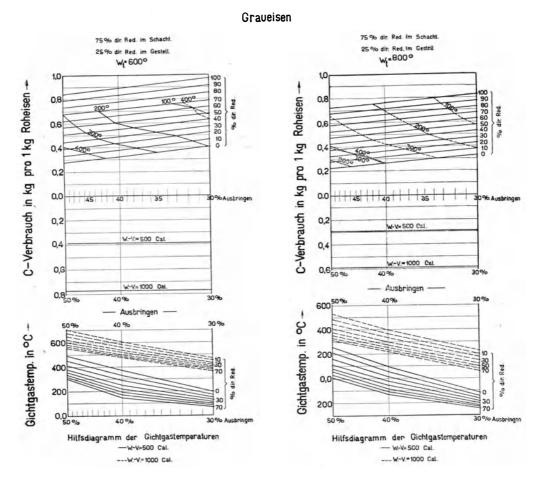
Diagramm Serie IV, Nr. 71, 72. (Zu Text S. 277.)
Thomaseisen



einen leichten Vergleich zu ermöglichen, Gichtgastemperaturlinien für die beiden verschiedenen Betriebsgeschwindigkeiten (Wärmeverlust = 500 oder 1000 Cal.) eingetragen worden.

Diese Gichtgastemperaturlinien verlaufen in den Diagrammen für Thomaseisen von links unten nach rechts oben, während sie in den Diagrammen für Graueisen von links oben nach rechts unten streichen. Diese Verschiedenheit ergibt sich ohne weiteres aus den Diagrammen Serie III infolge der beim Ent-

Diagramm Serie IV, Nr. 73, 74. (Zu Text S. 277.)



wurf der Diagramme Serie IV von vornherein gemachten Annahme der verschiedenen Verteilung der direkten Reduktion auf Schacht und Gestell des Ofens. Aus der Lage dieser Linien in den Diagrammen folgt, insbesondere für den Betrieb auf Thomaseisen, daß es alle in die Notwendigkeit die Gichtgastemperatur über  $100\,^\circ$  zu halten ist, die ein sehr starkes Steigen des Koksverbrauches bei sinkendem Ausbringen verursacht.

#### Abschnitt 6.

Beweis für die Richtigkeit der vorstehend entwickelten Theorie des Hochofenprozesses durch Nachweisung der Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit denjenigen der praktischen Betriebe. Ableitung wichtiger Folgerungen für die Praxis. Bestimmung des für jeden Betrieb geringstmöglichen Koksverbrauches<sup>1</sup>).

Im Abschnitt 3 des Kapitels "Hochofenprozeß" wurde bereits hervorgehoben, daß der Beweis für die Zulässigkeit der dort zwecks Aufstellung getrennter Wärmebilanzen für Schacht und Gestell gemachten Annahmen nur durch Nachweis der Übereinstimmung zwischen den theoretisch und praktisch ermittelten Koksverbrauchszahlen bei einer erheblichen Anzahl von Betrieben erbracht werden könne.

Dieser Beweis ist jetzt geführt worden durch detaillierte Nachrechnung der sämtlichen Weiß- und Graueisenbetriebe, deren Ergebnisse in der Tabelle 40 zusammengefaßt worden sind.

Die Rechnungen haben die in der Tabelle  $40\,\mathrm{a}$  zusammengestellten Ergebnisse geliefert.

Tabelle 40a. Kokskohlenstoffverbrauchszahlen für das kg Roheisen. (Diagrammergebnisse.)

	Werksang	gabe	Punkt A²			Punkt B		Punkt C			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	6
Werk	C-Ver- brauch	m'-Verh	C-Ver- brauch nach Theorie kg	Differenz 4 weniger 2 kg	C-Ver- brauch nach Theorie kg	Dif- ferenz 4 weniger 6 kg	Er- sparn. in % von 4	C-Ver- brauch nach Theorie kg	m'- Verh.	Dif- ferenz 4 weni- ger 9	in % von 4
			1					l		kg	%
$\mathbf{A}$	0,7524	0,666	0,7525	+0,0001	0,7025	0,050	6,65	0,6425	1,07	0,11	14,6
В	0,8565	0,521	0,875	+0.0185	0,83	0,045	5,15	∫0,780	0,582		10,8
$\mathbf{C}$	0,869	0,489	0.865	- 0,004				(0,775	0,637	0,1	11,4
$\mathbf{D}$	0,935	0,482	0,9325			ähnlich	wie	B			
${f E}$	0,892	0.4175	0,8775								
$\mathbf{F}$	0,895	0,452	0,8825								
$\mathbf{G}$	0,96	0,452	0,9625	+0.0025	'	ähnlich	wie I	В			
$\mathbf{H}$	0,845	0,33	0,8525	+0,0075		ähnlich		i			
J	0,9129	0,268	0,9025	0,0104		0,0475	5,26		0,5	0,1025	11.35
$\mathbf{N}$	1,046	0,219	1,055	+0,009	1,005	0,05	4,75	0,84	0,485		20,37
O	1,354	0,496			-	_	_	_			
P	0,88	0.4195	0,8825	+0,0025	0,82	0,0625	7,08	0,705	0.884	0,1775	20.1
Q	1,04	0,2534									
$\mathbf{R}$	1,10	0,345	1,0825	0,0175	1,03	0,0525	4,85	0,8725	0,611	0.21	19,45
$\mathbf{s}$	0,937	0,4765	0,9125	-0,0245		_	_			_	
$\mathbf{T}$	0,9734	0,356	0,9675	-0,0059		ähnlich	wie I	N. P. R			:
U	0,864	0,482		-0,0015		ähnlich					
V	1,032	0,356	1,045	+0,013		_					
W	0,947	0,380	0,935	-0,012				-		_	_

Vortrag v. d. Hochofenkommission d. V. D. E. i. Düsseldorf am 24. Juni 1922. Veröffentlicht in St. u. E. 1923 S. 873.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> m'-Verh. wie 3.

In dieser Tabelle ist in der senkrechten Kolumne 1 die Bezeichnung des Werksbetriebes, wie in Tabelle 40, durch große Buchstaben des Alphabets beibehalten und in der Kolumne 2 der Kokskohlenstoffverbrauch nach Werksangabe angegeben, in der Kolumne 4 der aus der Theorie ermittelte, und in der Kolumne 5 ist die Differenz aus diesen Zahlen gezogen worden. Die geringe Höhe dieser Differenzen, die zum Teil positiven, zum Teil negativen Charakter haben, liefert einen überzeugenden Beweis von der Richtigkeit des ganzen Verfahrens und von der Zulässigkeit der in Vorstehendem näher detaillierten Annahmen. Für jeden Betrieb wurde ein Diagramm nach Serie III entworfen.

Die Aufstellung dieser zahlreichen Betriebsdiagramme wurde nun dazu benutzt, theoretisch zu prüfen, welche Betriebsveränderungen an den einzelnen Ofengängen zum Zwecke der Erzielung eines geringeren Koksverbrauches zulässig und empfehlenswert sein würden und dazu, jeweils festzustellen, wie groß sich im einzelnen Falle die mögliche Ersparnis im Kohlenstoffverbrauch ergeben würde.

Bei der Ausführung dieser Rechnungen ergab sich zunächst eine Reihe von besonderen Erfahrungen. Es zeigte sich, daß bei einer Anzahl von Öfen der Schnittpunkt zwischen der jeweiligen m'-Linie und der Gichtgastemperaturlinie, welcher die Lage des jeweiligen Betriebspunktes ergibt, links oder rechts außerhalb des Diagrammfeldes lag, und zwar lehrte die Beobachtung, daß der Schnittpunkt nach links fiel, wenn anscheinend bei der Betriebsaufnahme der Koksverbrauch kleiner, als der Wirklichkeit entsprach, ermittelt worden war, und daß er nach rechts fiel, wenn aus der Höhe der Wärmeverlustzahlen geschlossen werden konnte, daß die Ermittelung des Koksverbrauches zu ungünstig erfolgt war. Es schied somit eine Reihe von Betrieben aus der Weiterbehandlung aus, und zwar die mit den Buchstaben C, E, F, Q und W bezeichneten wegen zu gering ermittelten, die mit den Buchstaben S und V wegen zu groß angegebenen Koksverbrauches.

Diese Erfahrung schloß aber naturgemäß auch die Erkenntnis ein, daß bei einer geringeren Abweichung in der Ermittelung des Koksverbrauches die Lage des Betriebspunktes innerhalb des Diagrammes eine beträchtliche Verschiebung erfahren mußte, die die Richtigkeit des Ergebnisses einschneidend beeinflußt. Es wurde hieraus die Regel abgeleitet, daß in jedem einzelnen Falle vor Aufstellung des Diagrammes mindestens drei voneinander unabhängige Wärmebilanzen aufzustellen sind, die zu nahezu übereinstimmenden Wärmeverlustzahlen führen müssen, wenn die Aufnahmen richtig durchgeführt wurden. Erst dann kann an eine Weiterbehandlung des Falles herangetreten werden.

Daß in dieser Hinsicht bei Betriebsaufnahmen in der Praxis häufig recht beträchtliche Fehler unterlaufen, ist aus der bekannten Tatsache zu entnehmen, daß in der Literatur sogar Wärmebilanzen veröffentlicht worden sind, bei denen irgendein Kühlwasser- oder Ausstrahlungsverlust der Öfen überhaupt nicht hatte ermittelt werden können.

Zur Erläuterung der einzelnen Betriebsdiagramme diene das Folgende.

### Betrieb A. (Tafel II, Diagramm 1.)

Der Betrieb hat, wie aus der Lage des Punktes A im Diagramm hervor geht, außergewöhnlich geringe direkte Reduktion und ein hohes m'-Verhält nis. Der Wärmeverlust ist für den verhältnismäßig kleinen Ofen und die vorhandene Betriebsgeschwindigkeit als normal anzusehen. Das Werk verarbeitet besten rheinisch-westfälischen, grobstückigen Koks, der aber wahrscheinlich als schwerverbrennlicher Koks anzusprechen ist. Der Koks ist für den kleinen Ofeninhalt nicht geeignet; es müßte leichtverbrennlicher Koks in gebrochenem und gesiebtem Zustande (Stückgröße nicht über 70 mm Darchmesser) verwendet werden. Dann würde aus Gründen, die bei Besprechung des Betriebes H näher dargelegt werden sollen, die Möglichkeit gegeben sein, die Betriebsgeschwindigkeit bei den vorhandenen, leicht reduzierbaren Erzen nicht unerheblich zu erhöhen, und es wären dementsprechend die Wärmeverluste etwa auf 550 Cal. zu schätzen. Die direkte Reduktion beträgt insgesamt nur etwa 15 Proz., aber fast  $\frac{9}{10}$  derselben vollzieht sich im Schacht. Der wesentlichste Unterschied bei obiger Veränderung gegenüber dem vorhandenen Betriebe würde darin bestehen, daß die direkte Reduktion im Schacht stark vermindert werden würde.

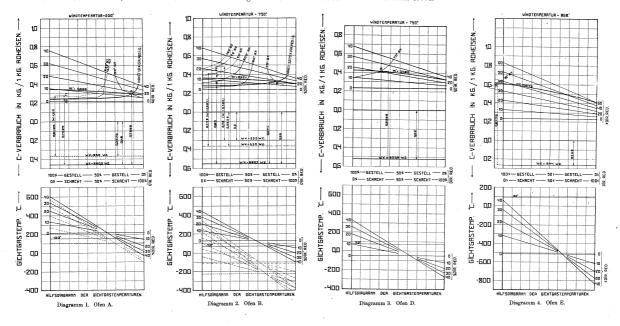
Trägt man in das Diagramm durch den Punkt A die Linie der im Gestell konstant gleichbleibenden direkten Reduktion ein<sup>1</sup>, so zeigt diese, daß nur ein außerordentlich geringer Teil der Erze unreduziert ins Gestell gegangen ist. Würde es gelingen, durch Verwendung von besser vorbereitetem Koks die direkte Reduktion im Schacht bis auf etwa 15 Proz. der gesamten direkten Reduktion ohne eine anderweite Änderung des Betriebes zu ermäßigen, so würde die Lage des Betriebspunktes dem Punkte B im Diagramm entsprechen bei einer Koksersparnis von 6,65 Proz. Durch diese Veränderung würde die Gichtgastemperatur bei der jetzt vorhandenen Betriebsgeschwindigkeit auf ca. 225° steigen, wie aus den Gichtgastemperaturlinien des Diagrammes hervorgeht und hierdurch die Möglichkeit eines kostenlosen Miteinschmelzens von Schrott gegeben sein<sup>2</sup>.

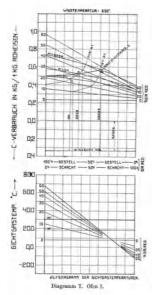
Durch Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit auf W.V. =550 Cal. würde der Teil der Erze, der unreduziert ins Gestell gelangt, wachsen und der Be-

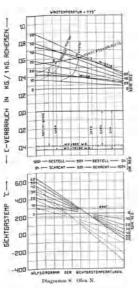
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Linie der im Gestell konstant gleichbleibenden direkten Reduktion ergibt sich im Diagramm nach folgenden Erwägungen.

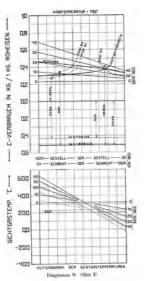
Aus der Lage des Punktes A kann man unmittelbar ablesen, wie sich die direkte Reduktion auf Gestell und Schacht verteilt. Markiert man nun auf allen anderen Geraden, welche im Diagrammfeld bestimmten Höhen der gesamten direkten Reduktion entsprechen, den gleichen prozentischen Anteil der direkten Reduktion im Gestell, wie er bei Punkt A vorhanden ist, und verbindet diese Punkte durch eine Kurve, so geht diese durch alle diejenigen Punkte des ganzen Diagrammfeldes hindurch, bei denen im Gestell des Ofens die gleiche Größe der direkten Reduktion obwaltet wie im Punkte A. Ich nenne diese Kurve "die Linie der konstant gleichbeibenden direkten Reduktion im Gestell".

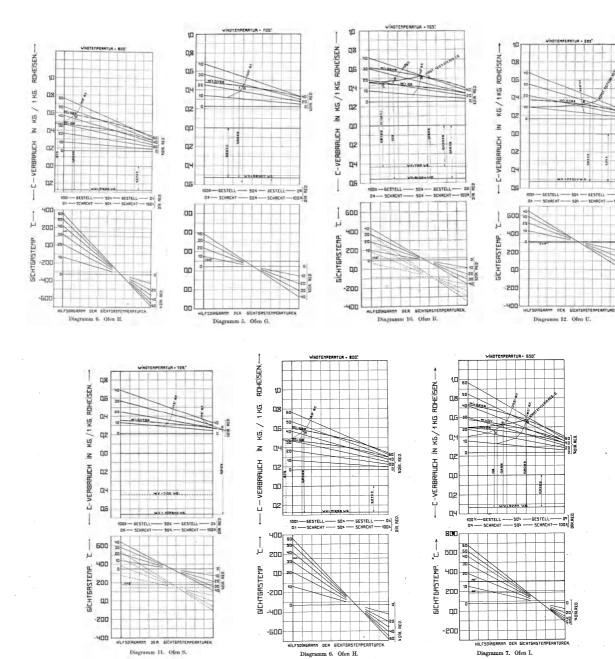
<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Das Miteinschmelzen von Schrott in dünnen Stärken — hauptsächlich in Gestalt von Drehspänen usw., wie es im Kriege vielfach erprobt wurde — geht fast ausschließlich auf Kosten der im Schacht vorhandenen Wärme vor sich. Die Wirkung der Maßnahme zeigt sich deshalb lediglich in Erniedrigung der Gichtgastemperatur. Die Inanspruchnahme der Gestellwärme durch diesen Vorgang ist nur minimal.











triebspunkt etwa nach C rücken. Das würde eine Koksersparnis von 14,6 Proz. (Tabelle 40 a) ergeben und trotzdessen würde die Gichtgastemperatur nach dem Diagramm noch über  $150\,^{\circ}$  liegen.

Die bei Punkt C obwaltenden Betriebsverhältnisse würden allerdings das Vorhandensein eines m'-Verhältnisses = 1,07 bedingen, was bei Anwendung von leicht verbrennlichem, klassiertem Koks nach den in Amerika gewonnenen Betriebserfahrungen erreichbar erscheint.

Durch die vorhandenen, sehr günstig zu verarbeitenden Erze würde dieser Betrieb einer der günstigsten Betriebe der gesamten deutschen Eisenindustrie werden können.

#### Die Betriebe B-G. (Tafel II, Diagramm 2-5.)

Die sechs Betriebe B-G können als reine Minettebetriebe zusammenfassend behandelt werden.

Beim Vergleich der Diagramme und Berechnungszahlen ergibt sich, wie bereits oben erwähnt wurde, daß die in den Betrieben C, E und F aus der Bilanz ermittelten Wärmeverlustzahlen geringer sind, als der Wahrscheinlichkeit entspricht. Diese Betriebe müssen deshalb aus der weiteren Behandlung ausgeschieden werden.

Typisch für einen Betrieb auf Thomaseisen mit Minetteerzen und gutem Koks sind die Betriebsverhältnisse der Öfen D und G, während der Betrieb B die Ergebnisse eines gut geleiteten Betriebes mit weniger hochwertigem Koks zeigt.

#### Betrieb B. (Tafel II, Diagramm 2.)

Der Betrieb B wird, wie aus seiner Stellung in der Tabelle 40 und der Zahlentafel I hervorgeht, von allen Minettebetrieben mit der geringsten Betriebsgeschwindigkeit geführt. Wir haben deshalb hier einen hohen Wärmeverlust, aber eine verhältnismäßig geringe direkte Reduktion im Gestell, wie die in das Diagramm eingetragene Linie der konstanten direkten Reduktion im Gestell erkennen läßt. Die gesamte direkte Reduktion stellt sich hier trotzdem auf fast 20 Proz., weil die Qualität des dem Betriebe zur Verfügung stehenden Koks sowohl durch Abrieb als auch durch Schwerverbrennlichkeit ein höheres Aufsteigen der Temperatur im Schacht und damit eine Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd bedingt. Es ist in früheren Jahren bei einem ganz ähnlichen Betriebe, wie mir zufällig bekannt wurde, der Versuch gemacht worden, die Öfen mit höherer Betriebsgeschwindigkeit arbeiten zu lassen. Er hat aber zu einem noch weniger günstigen Betriebsergebnis geführt. Das ist begreiflich, weil dann durch eine raschere Erwärmung und die dadurch verursachte stärkere Dekrepitation der Minette der Prozentsatz an mulmigem Erz im Möller und damit auch der direkten Reduktion im Gestell erheblich anwuchs.

In diesem Betriebe müßte sowohl die Koksqualität verbessert, als auch eine Vorbehandlung der Minette, bestehend im Brechen der großen Stücke zur Verminderung der Dekrepitation und in einer Stückbarmachung des

Mulms eingeführt werden. Dann würde mit Vorteil eine Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit und damit eine Erhöhung der Produktion und eine Verminderung des Koksverbrauches erreicht werden können.

Macht man die Annahme, daß eine Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit bis auf W.-V. = 550 Cal. möglich wäre, so ergibt das Diagramm, daß dann der Betriebspunkt bei einer Gichtgastemperatur von  $70\,^{\circ}$  etwa nach C fallen würde. Der Kokskohlenstoffverbrauch würde dann  $0.78\,\mathrm{kg}$  betragen. also eine Ersparnis von  $10.8\,\mathrm{Proz}$ . erreicht werden.

Das niedrige Ausbringen der Erze ist die Ursache für die starke Erniedrigung der Gichtgastemperatur, die dazu zwingt, im Punkt C noch mit einer direkten Reduktion von ca. 25 Proz. zu arbeiten.

Macht man dagegen die Annahme, daß die Betriebsgeschwindigkeit nur bis W.-V. = 650 Cal. gesteigert würde, so lehrt das Diagramm, daß dann der Betriebspunkt bei derselben Gichtgastemperatur nach C' fallen würde, was einem Verbrauch an Kokskohlenstoff von  $0,775~\mathrm{kg}$  und einer Ersparnis von  $11,4~\mathrm{Proz}$ . entsprechen würde.

Die Untersuchung ergibt also, daß bei armen Erzen eine Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit über ein gewisses Maß hinaus eine Verminderung des Koksverbrauchs nicht mehr eintreten läßt, weil sonst die Gichtgastemperatur zu niedrig werden würde.

## Die Betriebe Dund G. (Tafel II, Diagramm 3 und 5.)

In den Betrieben D und G haben wir, obgleich die Minette an und für sich zu den leicht reduzierbaren Erzen gehört, einen Prozentsatz an direkter Reduktion von 20 bis 28 Proz., weil diese Öfen intensiver betrieben werden als Ofen B. Von dieser direkten Reduktion findet nur der kleinere Teil im Schacht statt, während deren überwiegende Menge sich hier im Gestell vollzieht.

Für D und G gilt das für B Ausgeführte nur mit der Einschränkung, daß hier die direkte Reduktion im Schacht an und für sich schon gering ist und deshalb durch Verbesserung des Koksqualität nicht mehr so viel Ersparnis zu erreichen sein würde wie bei B.

### Betrieb E. (Tafel II, Diagramm 4.)

Wärmeverlust nur zu 544 Cal. aus der Bilanz ermittelt. Koksverbrauch deshalb wahrscheinlich zu gering angegeben. Betriebspunkt fällt außerhalb des Diagrammfeldes.

#### Die Betriebe H und J. (Tafel II, Diagramm 6 und 7.)

Die Thomaseisenbetriebe H und J unterscheiden sich von den vorbehandelten Betrieben nicht nur dadurch, daß in ihnen eine wesentlich schwerer reduzierbare Erzbeschickung mit größerem Ausbringen verarbeitet wird, sondern auch dadurch, daß eine erheblich größere Betriebsgeschwindigkeit herrscht.

Infolge des letzteren Umstandes sinken hier die Wärmeverluste auf 513 resp. 528,4 Cal. Wenn trotzdessen der Koksverbrauch dieser Öfen sich nicht

günstiger stellt als derjenige der eben behandelten, so erklärt sich dies aus dem Koksaufwand, der hier für die hohe direkte Reduktion erforderlich wird.

Eine wesentliche Verminderung des Koksverbrauchs könnte zunächst erreicht werden durch Verminderung der schwer reduzierbaren Anteile der Beschickung, also beispielsweise Ersatz der schweren Magneteisensteine durch Briketts aus Magneteisenaufbereitungsschliegen. Die Diagramme lassen leicht erkennen, daß hier nur die erreichbaren m'-Verhältnisse und die Gichtgastemperaturen die untere Grenze für die Verminderung des Koksverbrauchs bedingen.

Der Vergleich der Betriebsdiagramme der beiden Öfen, die mit Koks von annähernd gleich guter Qualität betrieben wurden, führt aber noch zu der überraschenden Erkenntnis, daß der kleine Ofen H mit nur 200 cbm Ofeninhalt fast ebenso günstig gearbeitet hat wie der große Ofen J mit 559 cbm. Das ist auffallend. Die Betriebsdiagramme zeigen, daß der Ofen H mit einer auffallend geringen direkten Reduktion im Schacht (nur ca. 12 Proz.) arbeitet, während bei fast gleicher Betriebsweise und fast gleichem Möller im Ofen J etwa 60 Proz. der direkten Reduktion sich im Schacht vollzieht.

Die Tatsache, daß der Ofen H mit Wind von 800° betrieben wurde, während die Windtemperatur beim Ofen J nur 650° beträgt, muß natürlich in dieser Richtung wirken, aber dieser Umstand allein erscheint nicht ausreichend für den sehr großen Unterschied in der direkten Reduktion im Schacht.

Trotzdem der Ofen H so scharf getrieben wurde, daß er je Kubikmeter Ofeninhalt die gleiche Produktion zeigt wie Ofen J, nämlich 1 t Roheisen in 24 Stunden, ist bei ihm die Gichtgastemperatur noch etwas niedriger als beim Ofen J. Hieraus folgt, daß für die Abkühlung der Gase im Ofen die erheblich geringere Zeit, während sie an der Beschickung vorbeistreichen (verglichen mit Ofen J), doch ausreichend ist, um ihre Wärme ziemlich vollständig an die Beschickung abzugeben.

Die Tatsache der außergewöhnlich geringen direkten Reduktion im Schacht beim kleinen Ofen H läßt sich vielleicht durch folgende Erwägungen erklären.

Wir wissen durch experimentellen Nachweis genau, daß im Kupolofenbetriebe derjenige Ofen am günstigsten arbeitet, bei welchem die aus dem Schmelzraum nach oben aufsteigenden Gase durch die herniedersinkende Beschickung am raschesten unter die Temperatur von ca. 900° abgekühlt werden, weil bei diesem Ofen am wenigsten eine Umwandlung der in der Schmelzzone gebildeten Kohlensäure durch glühenden Koks in Kohlenoxyd stattfinden kann.

Daß dieser Umstand beim Hochofenbetrieb einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der direkten Reduktion im Schacht erlangen kann, war bisher nicht erkannt worden. Die Ergebnisse der Berechnungen zu Fall H können aber gar nicht anders erklärt werden als durch die Annahme, daß bei diesem niedrigen Ofen, der mit hoher Betriebsgeschwindigkeit gearbeitet hat, die Vorwärmung der Beschickung im unteren Teile der Rast noch erheblich weniger weit vorgeschritten ist als beispielsweise beim Ofen J. Das muß zur Folge

haben, daß der Temperaturanstieg in den unteren Partien des Ofens bedeutend rascher erfolgt als beim Ofen J, und wenn dies der Fall ist, muß der Ofenraum, innerhalb dessen Temperaturen oberhalb 900° herrschen, beträchtlich kleiner sein als beim Ofen J. Das muß wiederum zur Folge haben, daß beim Ofen H viel weniger Gelegenheit gegeben ist, diejenige Kohlensäure, die hier aus dem Zuschlagskalkstein entwickelt wird, in Kohlenoxyd umzuwandeln als beim Ofen J.

Für die Erzreduktion ist bei diesen Betrieben die Verkürzung der Temperaturzone oberhalb 900° nur von geringerer Bedeutung, da die hier verarbeiteten dichten Magneteisensteine an und für sich überwiegend erst im Schmelzfluß reduziert werden. Die Länge der Einwirkungsdauer der Gase unterhalb der Temperatur von 900° braucht beim Ofen H nicht wesentlich geringer zu sein als beim Ofen J.

Aus diesen Erörterungen ergibt sich die Erkenntnis, daß es für die Charakteristik eines Hochofenbetriebes von hoher Bedeutung ist, jeweils ein Diagramm des Temperaturanstiegs im Schacht möglichst in Verbindung mit einer Profilzeichnung festzulegen. Der Ofen arbeitet am günstigsten, bei dem erst in der Rast ein rascher Temperaturanstieg erfolgt. Diese Erkenntnis stimmt mit der alten Betriebserfahrung überein, daß der Koksverbrauch eines Ofens sehr erheblich wächst, wenn die Temperatur im Schacht aus irgendwelchen Betriebsumständen heraus sich über das Normalmaß erhöht.

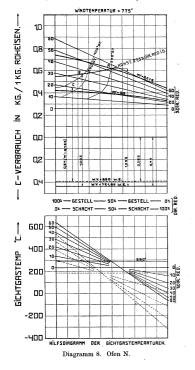
Diese Betriebserfahrung stimmt auch mit den neusten durch Herrn Dr.Ing. h. c. Koppers uns aus Amerika übermittelten Nachrichten überein, nach
welchen dort ein erheblicher Unterschied im Koksverbrauch festgestellt
worden ist, je nachdem ob der Ofen einen leichter oder schwerer verbrennlichen Koks zugeführt erhalten hat<sup>1</sup>.

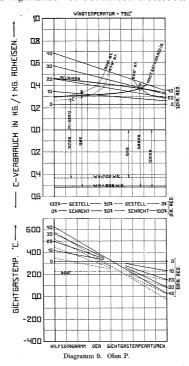
Bei der Verarbeitung eines sehwerverbrennlichen Koks muß dasjenige Gebiet im Hochofen, innerhalb dessen oberhalb der Formen noch Kohlensäure nachgewiesen werden kann, höher in den Schacht hinaufreichen als bei einem leichtverbrennlichen Koks, bei welchem die Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd unmittelbar über den Formen stattfindet. Es ist bekannt, daß diese stark endotherme Reaktion  $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{C} = 2$  CO die Temperatur im Innern des Hochofens rasch erniedrigt, also dahin wirkt, daß das Gebiet, in welchem Temperaturen oberhalb 900 bis 1000° herrschen, möglichst klein wird.

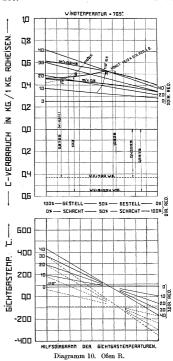
Die günstigen Beobachtungen, die die amerikanischen Hüttenleute bei der Verarbeitung von leichtverbrennlichem Koks gemacht haben, stimmen vollkommen überein mit den auffallend günstigen Betriebsresultaten des kleinen Ofens H, bei dem aus anderen Gründen die direkte Reduktion im Schacht außergewöhnlich gering gewesen ist.

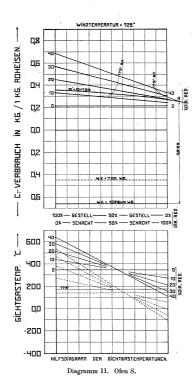
In dem Diagramm des Ofens J ist durch den Betriebspunkt A die Linie der konstant gleichen Reduktion im Gestell durchgeführt worden. Sie berührt diejenigen Punkte des Betriebsdiagrammes, die erreichbar sind, wenn unter

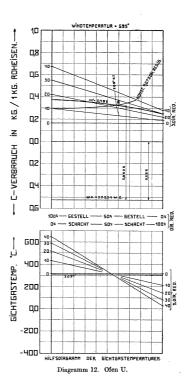
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Vortrag Koppers im Verein deutscher Eisenhüttenleute "Stahl und Eisen" 1921 S. 1173, und Abschnitt 7 dieses Kapitels.











Festhaltung der gleichen Betriebsgeschwindigkeit die direkte Reduktion im Schacht, z. B. durch Anwendung von leichter verbrennlichem Koks, vermindert wird. Man könnte hierdurch zum Betriebspunkt B gelangen, der eine Verminderung des Verbrauchs an Koks um 5,26 Proz. ergeben würde. Das m'-Verhältnis würde sich hierbei auf 0,4 stellen. Bei besserer Vorbereitung der Erze scheint ein m'-Verhältnis von 0,5 durchaus erreichbar, welches etwa zum Betriebspunkt C mit 11,35 Proz. Koksersparnis gegenüber dem Betriebspunkt A führen würde.

Die dann obwaltende Gichtgastemperatur von  $305\,^\circ$  würde die Möglichkeit gewähren, überdies kostenlos Schrott im Ofen zur Einschmelzung zu bringen oder im Möller ärmere Erze zu verwenden.

## Zusammenfassende Bemerkungen über die Graueisenbetriebe. (Tafel III, Diagramm 8 bis 12.)

Bei der Aufstellung der Diagramme für die Graueisenbetriebe ergab sich sofort, daß für die Werte des Falles O im Diagrammfeld brauchbare Ergebnisse überhaupt nicht zu erlangen waren. Der Fall O mußte deshalb aus der weiteren Behandlung gänzlich ausscheiden. Ebenso war aus den Wärmeverlustzahlen der Bilanzen zu entnehmen, daß der Ofen Q nur einen solchen von 503, der Ofen W nur von 370 Cal. aufwies. Das sind Zahlen, die für Graueisenbetriebe für die vorliegende Betriebsgeschwindigkeit als unmöglich angesehen werden müssen. Die Aufzeichnung dieser Betriebsfälle ergab auch, daß der Schnittpunkt der m'- und der Gichtgastemperaturlinien links außerhalb des Diagrammfeldes liegt.

Bei den Ofenbetrieben S und V ergibt sich die Lage der Betriebspunkte rechts außerhalb des Diagrammfeldes. Es ist also hier anzunehmen, daß der Koksverbrauch in der Bilanz höher ermittelt worden ist, als der Wirklichkeit entsprach.

Überblickt man indessen die Gesamtheit der Diagramme der Graueisenbetriebe, so erkennt man unzweifelhaft bei der Mehrzahl von ihnen, daß der Betriebspunkt in der rechten Hälfte des Diagrammfeldes liegt, d. h. also, daß die direkte Reduktion sich überwiegend im Schacht abspielt. Dieses Ergebnis stimmt auch mit der allgemeinen praktischen Erfahrung überein, aus der wir wissen, daß die Schächte der auf Graueisen betriebenen Öfen im allgemeinen erheblich heißer sind als diejenigen der Weißeisenbetriebe.

Demgemäß wird zur Verminderung des Koksverbrauches der Graueisenbetriebe die Aufmerksamkeit in erster Linie denjenigen Momenten zuzuwenden sein, die eine Erniedrigung der Schachttemperatur bewirken. Hierhin gehört die Anwendung einer hohen Windtemperatur und die Verarbeitung von möglichst leicht verbrennlichem Koks.

Erst in zweiter Linie würde hier die Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit in Frage kommen und eine Koksersparnis herbeiführen können. Sie ist bei den Graueisenbetrieben in viel höherem Maße als bei den Weißeisenbetrieben abhängig von der Zeitdauer, während der die im Hochofen erschmolzenen Massen sich im Gestell aufhalten können, denn lediglich hier erfolgt die Reduktion

der Kieselsäure. Es wird deshalb bei kleinen Gestelldurchmessern jede Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit zu einer Verminderung des Siliciumgehaltes des erblasenen Roheisens führen müssen. In Amerika sind dagegen die günstigsten Betriebsergebnisse mit Anwendung exzeptionell weiter Gestelle beim Erblasen von Graueisen bei hoher Betriebsgeschwindigkeit erhalten worden.

Bei der Gleichartigkeit der Mehrzahl der vorliegenden Betriebsdiagramme der Graueisenbetriebe erübrigt es sich, auf die Erörterung der Betriebsergebnisse der einzelnen besonders einzugehen. Es sind durchweg bei allen Diagrammen die Linien der konstanten Reduktion im Gestell eingetragen worden, und es ist auf den Linien mit dem Buchstaben B jeweils derjenige Betriebspunkt verzeichnet worden, der erreichbar scheint, wenn ohne Veränderung der Betriebsgeschwindigkeit, lediglich durch Verwendung von leichtverbrennlichem Koks, die direkte Reduktion im Schacht auf ca. 20 bis 25 Proz. der gesamten direkten Reduktion herabgemindert wird.

Ferner ist unter Bezeichnung mit dem Buchstaben C in den Diagrammen derjenige Betriebspunkt markiert worden, der überdies erreichbar erscheint, wenn man durch bessere Vorbereitung der Erze das m'-Verhältnis günstig beeinflußt und eventuell durch Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit die Wärmeverluste auf 650 bis 700 Cal. vermindert. Die dann sich ergebenden Kokskohlenstoffverbrauchszahlen sind in die Diagramme eingetragen und in der Tabelle 40 a übersichtlich zusammengefaßt.

Aus der Zahl der Graueisenbetriebe sei im einzelnen hingewiesen auf den Ofen N, der von den hier miteinander in Vergleich gestellten Öfen die am schwersten reduzierbare Beschickung verarbeitet, dafür aber das höchste Ausbringen hat.

#### Betrieb N. (Tafel III, Diagramm 8.)

Der Ofen wird mit Koks von geringer Festigkeit und wenig günstigen Verbrennungseigenschaften betrieben, so daß die verhältnismäßig hohe direkte Reduktion im Schacht sich beseitigen lassen würde, wenn ohne anderweitige Änderungen in der Betriebsführung für eine bessere Koksqualität gesorgt wird. Es würde dann unter Aufrechterhaltung der gleichen Betriebsgeschwindigkeit der Betriebspunkt auf der Linie der konstant gleichbleibenden Reduktion im Gestell etwa nach B rücken und damit ein Kokskohlenstoffverbrauch von 1,005 kg erreicht werden (4,75 Proz. Ersparnis gegenüber A).

Wird gleichzeitig durch Stückbarmachung des Erzmöllers die Möglichkeit geschaffen, eine höhere Betriebsgeschwindigkeit anzuwenden und dadurch die Wärmeverluste auf etwa 650 Cal. herabzudrücken, so kann der Betriebspunkt nach C verlegt und dadurch ein Kokskohlenstoffverbrauch von 0,84 kg erreicht werden (20,37 Proz. Ersparnis gegenüber A).

Dieses Ergebnis ist indessen nur durch Brikettierung der Erze, nicht durch Agglomerierung, zu erlangen, da nur Briketts für Gase durchlässig sind, also indirekt reduziert werden können, während Agglomerate aus Erzen, die schlackenbildende Bestandteile enthalten, ausschließlich im Gestell direkt reduziert werden.

#### Abschnitt 7.

# Verwendung von leicht verbrennlichem Koks<sup>1</sup>). Qualitätsanforderungen an Hochofenkoks. Betriebsmaßnahmen.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, daß Herr Dr.-Ing. Koppers eindringlich darauf aufmerksam gemacht hat, daß im Betriebe von nordamerikanischen Hochöfen die allergünstigsten Erfahrungen mit der Verwendung von leicht verbrennlichem Koks gemacht worden sind. Die Frage ist von so erheblicher Bedeutung, daß es gerechtfertigt erscheint, ihr noch eine nähere Erörterung zu widmen.

Im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Berlin sind schon vor ca. 10 Jahren Versuche durchgeführt worden zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit von normalem Koks aus oberschlesischer und rheinischwestfälischer Kohle. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß mit jeweils möglichst gleichbleibender mäßiger Strömungsgeschwindigkeit reine Kohlensäure über Koksstückehen geleitet wurde, die während der Versuchsdauer auf bestimmte Temperatur zwischen 500 und 1000° erwärmt wurden. Es wurde dann in den abströmenden Gasen das Verhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd analytisch bestimmt. Die Ergebnisse wurden in ein Diagramm eingetragen, welches schon in der ersten Auflage dieses Buches auf Seite 12 als Diagramm Nr. 2 veröffentlicht wurde. Es bedeuten in ihm die mit den Zahlen 1 und 2 bezeichneten Kurven die bekannte Gleichgewichtslage nach Boudouard zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenstoff, und zwar entspricht Kurve 1 der Lage des ruhenden Gleichgewichts unter Obwalten eines Druckes von ca. <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Atmosphäre absolut, während Kurve 2 die Lage des Gleichgewichts bei normalem Atmosphärendrucke gibt.

Kurve 3 ist aus den eben erwähnten Versuchen bei Verwendung von oberschlesischem Koks, Kurve 4 aus den Versuchsergebnissen bei Verwendung von westfälischem Koks erhalten worden.

Da bei den Versuchen reine Kohlensäure angewendet wurde, in hüttenmännischen Betrieben aber Kohlensäure vorliegt, die aus atmosphärischer Luft entstanden, also mit Stickstoff verdünnt ist, so würde die Lage dieser Kurven eine Verschiebung nach links erfahren, wenn Kohlensäure mit dem Partialdrucke von etwa  $^{1}/_{4}$  Atmosphäre wie bei *Boudouards* Kurve 1 angewendet worden wäre.

Andererseits ist bei den Versuchen eine geringe Strömungsgeschwindigkeit angewendet worden, während in den Betrieben der Praxis stets eine höhere Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Die Wirkung der Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit müßte die Verschiebung der Diagrammlinien nach rechts sein. Da die beiden letzterwähnten Wirkungen einander entgegengesetzt sind, darf gefolgert werden, daß die Kurven 3 und 4 wenigstens annähernd diejenigen Reaktionsergebnisse zur Darstellung bringen, die den Verhältnissen der Praxis entsprechen, wenn als Brennmaterial Koks verwendet wird.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der oberschlesische Koks in erheblichem Maße reaktionsfähiger ist als der bei den Versuchen mit ihm verglichene

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe auch Kapitel 8, Abschn. 4, Eigenschaften des Koks.

westfälische Koks, denn bei ihm ist die Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd in der Temperatur von 850° schon ebenso weit vorgeschritten wie bei westfälischem Koks in der Temperatur von 1000°. Hiernach muß der oberschlesische Koks als beträchtlich leichter verbrennlich bezeichnet werden als derjenige Koks aus rheinisch-westfälischen Kohlen, der bei diesen Versuchen mit ihm verglichen wurde.

Jeder Hochöfner weiß aber, daß der Koksverbrauch je Tonne Roheisen bei einem Betriebe der Öfen mit oberschlesischem Koks beträchtlich größer ist als bei der Verwendung von gutem rheinisch-westfälischem Koks. Das Versuchsergebnis scheint also den Mitteilungen von Dr. Koppers direkt zu widersprechen. Trotzdessen habe ich bei der Erörterung der aus den Hochofendiagrammen zu ziehenden Folgerungen mehrfach die in Amerika gemachten Beobachtungen des günstigen Verhaltens von leicht verbrennlichem Koks als mit der Theorie in Einklang stehend bezeichnet. Vergleicht man das Bruchaussehen von rheinisch-westfälischem Koks mit oberschlesischem, so fällt die sehr viel größere Porosität des letzteren ins Auge. Diese Eigenschaft bedingt aber auch zugleich seine außerordentlich viel geringere Festigkeit, die wieder seine viel größere Zerreiblichkeit verursacht.

Es ist alte Hochofenerfahrung, daß Koksabrieb im Hochofen nicht verbrennt, sondern sich mit Schlackenbestandteilen zu dichten Ansätzen an den Wandungen des Ofens absetzt, deren überaus schädliche Folgen auf den Hochofengang bekannt sind. Es scheint also hiernach die Folgerung nicht abgewiesen werden zu können, daß ein leicht zerreiblicher Koks, selbst wenn er reaktionsfähiger ist als ein festerer Koks, im Hochofenbetriebe viel ungünstigere Ergebnisse liefert als Koks von guter physikalischer Beschaffenheit.

In gleiche Richtung weisen Betriebserfahrungen, die mit Koks aus Saarkohle von Herrn Generaldirektor Säftel in Dillingen vor Jahren erhalten worden sind und dahingehen, daß es dort gelang, aus Saarkohlen durch Zumischen gewisser Prozentsätze anthrazitischer Kohlen einen Koks herzustellen, der im Aussehen und in seinen Betriebsergebnissen vollständig bestem rheinisch-westfälischem Koks gleichwertig war.

Die Eigenschaft der Leichtverbrennlichkeit, auf die Herr Dr.-Ing. Koppers besonders hingewiesen hat, scheint aber auch nach seinen Angaben nicht in einem unmittelbar nachweisbaren Zusammenhange mit einer mehr oder minder großen Porosität der einzelnen Koksstücke zu stehen, denn aus seinen Darlegungen kann entnommen werden, daß in Amerika ein großer Unterschied in der Leichtverbrennlichkeit bei Koks aus denselben Kohlen festgestellt worden ist, bei denen ein Unterschied im Herstellungsgange lediglich darin bestand, daß der leichtverbrennliche Koks einer geringeren Garungsdauer im Koksofen ausgesetzt worden war, sodaß anzunehmen ist, daß der amerikanische leichtverbrennliche Koks lediglich einen größeren Wasserstoffgehalt besitzt als der aus den gleichen Kohlen hergestellte schwerverbrennliche Koks.

Diese amerikanischen Betriebserfahrungen weisen anscheinend in die Richtung, daß die Breite der Koksofenkammern in Zukunft geringer genommen werden sollte als bisher, weil es dann möglich ist, während einer entsprechend kürzeren Garungszeit den Koks fertigzustellen, und weil zweifellos dann die Überhitzung der äußeren Koksschichten eines Kammerinhaltes weniger hoch getrieben zu werden braucht, um der Mitte des Kokskuchens die zur Garung notwendige Wärme zuzuführen.

Die Leichtverbrennlichkeit von Koks im Hochofen muß aber auch noch durch die Höhe des Aschengehaltes des Koks und ganz besonders durch eine niedrig liegende Sinterungstemperatur der Koksasche ungünstig beinflußt werden. Man kann im Hochofenbetriebe beobachten, daß Koksstücke, die einen größeren Prozentsatz einer verhältnismäßig leicht schmelzbaren Asche haben, während des Niederganges im Ofen durch eine sie von außen fest umschließende glasige Schlackenhaut vollkommen von der molekularen Berührung mit dem Sauerstoff des Gebläsewindes abgeschlossen werden und daher nicht zur Verbrennung kommen. Dieses Verhalten zeigt insbesondere Koks mit eisenoxydulhaltiger Asche oder Koks, der mit Salzwasser abgelöscht worden war.

Nach diesen Erwägungen wären die Anforderungen an guten Hochofenkoks in der Reihenfolge zu erheben, daß der Koks in erster Linie widerstandsfähig gegen Abrieb sein muß, daß er zweitens leichtverbrennlich sein soll, d. h. nicht übergar erzeugt und frei von leicht sinternden Aschenbestandteilen.

In amerikanischen Hochofenbetrieben sind aber auch außerordentlich günstige Koksverbrauchszahlen dadurch erreicht worden, daß den Öfen nur gebrochener Koks in gleichmäßiger Stückgröße zugeführt wurde. Es ist leicht erkennbar, daß durch eine derartige Vorbereitung die Reaktionsfähigkeit des Koks im Hochofen in hohem Maße günstig beeinflußt werden muß.

Bei der heutigen Lage der Eisenindustrie in Deutschland bedeutet jede im Hochofenbetriebe erzielte Koksersparnis nicht nur eine wesentliche Verbilligung des erblasenen Roheisens, sondern auch eine der Ersparnis genau entsprechende Erhöhung der Roheisenproduktion, die für Deutschland von einschneidendster wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Der allgemeinen Einführung des Vorbrechens und Klassierens von Hochofenkoks wird man nun leicht das Bedenken entgegenhalten können, daß es an einem geeigneten Verwendungszweck für die hierbei unvermeidlich entstehenden Mengen von Feinkoks fehlt.

Nach den Erfahrungen, die während des Krieges mit dem Verfeuern von Koks aller Art als Ersatz für Kohlen gesammelt worden sind, darf wohl behauptet werden, daß Kleinkoks aller Art sich vorzüglich dazu eignet, in Mischung mit Rohbraunkohlen in Generatoren vergast zu werden. Die Generatoren dürfen allerdings nicht scharf getrieben werden, weil sonst die Bildung von festen Schlackenkuchen in den Generatoren aus der sauren Asche des Koks, in Berührung mit der häufig überwiegend kalk-basischen Asche von Braunkohlen nicht vermieden werden kann. Es würde auch unpraktisch sein, Generatoren dieser Art mit starkem Wasserdampfzusatz zwecks Niedrighaltung der Temperatur im Verbrennungsraume zu betreiben, da die Braunkohlen selbst schon überreichliche Mengen von Wasserdampf dem Gas zuführen, aber es

würde angängig erscheinen, solche Generatoren mit Absaugung der Destillationsgase und des Wasserdampfes und deren Rückführung in den Raum unterhalb des Rostes zu betreiben, wie dies bei Generatoren für andere Zwecke von der Firma *Pintsch* in Berlin seit langen Jahren erfolgreich ausgeführt worden ist.

Die durch Verwendung von Kleinkoks und Rohbraunkohlen im Generatorbetriebe ersparten Generatorkohlen würden wieder zur Erhöhung des uns zur Verfügung stehenden Quantums verkokbarer Kohlen beitragen. Nach den vorerwähnten Erfahrungen, die in Dillingen durch Mischen von gasreichen Saarkohlen mit anthrazitischen Kohlen gesammelt worden sind, könnte der durch das Brechen und Klassieren von Koks erhaltene Kleinkoks, nach geeigneter Vorbereitung, frischer allzu gasreicher Kokskohle als Magerungsmittel zugesetzt werden.

# Zusammenfassung der Ergebnisse aus den in Abschnitt 6 und 7 gegebenen Darlegungen.

Aus der Anwendung der vom Verfasser entwickelten Theorie des Hochofenbetriebes auf eine größere Zahl praktischer deutscher Betriebsfälle wurde der Nachweis erbracht, daß durch sorgfältige Überwachung des Ofenganges und durch planmäßige Vorbereitung der Erze und des Koks für die Verhüttung Koksersparnisse von 10 bis 20 Proz., bei gleichzeitiger erheblicher Steigerung der Produktion, erreichbar sind.

Es wurde ferner nachgewiesen, daß mit Vorteil größere Gestelldurchmesser (in Amerika bis 6,5 m Durchmesser) und geringere Schachthöhen als bisher angewendet werden können.

Eine geringere Schachthöhe ergibt einen rascheren Temperaturanstieg in der Rast. Es wird also derjenige Ofenraum verkleinert, der Temperaturen oberhalb von 900° bis 1000° besitzt. Hierdurch wird einerseits die Umwandlung von CO<sub>2</sub>, die aus kohlensaurem Kalk stammt, in CO — also die direkte Reduktion — verringert und andererseits der im Schacht herniedersinkende Koks nur in geringerem Maße auf Temperaturen oberhalb von 1000° erhitzt, ehe er zur Verbrennung gelangt. Er wird dann in geringerem Grade — als bei einem hohen Ofen — in schwerverbrennlichen Koks umgewandelt.

Es ist zu erwarten, daß auf den hier geschilderten Wegen eine erhebliche Erhöhung und Verbilligung der Roheisenproduktion in Deutschland erreicht werden könnte.

#### Abschnitt 8.

# Anwendung der Theorie des Hochofenprozesses auf den Betrieb eines neuzeitlichen amerikanischen Hochofens.

In der Zeitschrift "Stahl und Eisen", Februar 1917, habe ich einen Aufsatz veröffentlicht, in dem die Anwendung meiner Theorie des Hochofenprozesses auf den Einzelfall eines neuzeitlichen amerikanischen Hochofens mit allen Details gegeben wurde.

Ich hielt es für richtig, diesen Aufsatz im vollständigen Wortlaut in die vorliegende Neuauflage meines Buches zu übernehmen, weil sein Inhalt auch heute noch in jeder Einzelheit zutrifft, und weil die in sieh vollkommen abgeschlossene Behandlung dieses Einzelfalles jedem Leser meines Buches die denkbar günstigste Anleitung gibt, aus der in den vorhergehenden Abschnitten entwickelten Theorie in deren praktische Anwendung überzugehen.

Der Aufsatz lautet:

## Rechnerische Betrachtungen über den Verbrauch von Kohlenstoff in neuzeitlichen amerikanischen Hochöfen.

Unter dem obigen Titel ist in der Zeitschrift "Stahl und Eisen"<sup>1</sup>) ein Bericht erschienen über eine größere Arbeit von H. P. Howland<sup>2</sup>).

Howland geht in seinen Betrachtungen von den Arbeiten von Gruner<sup>3</sup>) aus, der in seinen Berechnungen über den Hochofenbetrieb die ideelle Anschauung ausgesprochen hat, daß derjenige Ofen am günstigsten arbeiten muß, bei dem die Reduktion der Eisenerze lediglich durch die im Schachte des Ofens aufsteigenden Hochofengase erfolgt.

In der amerikanischen Arbeit ist eine große Zahlentafel gegeben, in welcher der Verfasser mit sorgfältig gesammelten Angaben eine Übersicht gibt über die Betriebsergebnisse und -verhältnisse von 26 verschiedenen Hochöfen, die in den Vereinigten Staaten überwiegend mit Mesabierzen betrieben werden, und deren Ergebnisse meist als hervorragende bezeichnet werden können.

Er bezieht die Berechnungen insbesondere auf den Ofen 19 der Zahlentafel, einen Ofen der Wisconsin Steel Co., der sich durch besonders günstigen Gang vor den übrigen auszeichnet.

Howland zieht aus seinen Untersuchungen die folgenden Schlüsse: "Es besteht kein Gesetz, das die Beziehung zwischen Koksverbrauch und dem Prozentgehalt des Kohlenstoffs, der vor den Düsen verbrennt, regelt. Keiner der in der Tabelle aufgeführten Öfen arbeitet nach der sogenannten ideellen Arbeitsweise Gruners. Soweit der Verfasser unterrichtet ist, ist bisher kein Hochofengang irgendwo erwähnt, bei dem 100% der überhaupt vergasten Kohle vor den Düsen vergast worden sind. Überdies hält der Verfasser eine solche Arbeitsweise nicht für wünschenswert."

Er ist zu diesen Ergebnissen gelangt, indem er die wirklichen Betriebszustände des Ofens in Vergleich gesetzt hat mit drei ideellen Betriebsannahmen, die in der Arbeit einzeln besprochen werden, und denen gegenüber er feststellt, daß der Ofen weder nach der einen noch nach der anderen arbeitet, während überdies die Betriebsergebnisse durchweg günstiger ausfallen, als dies den von ihm gemachten ideellen Annahmen entsprechen würde.

Es schien mir lohnend, die Betriebsverhältnisse des Ofens der Wisconsin Steel Co. rechnerisch zu untersuchen nach der von mir in meinen Aufsätzen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) 1916, 10. Aug., S. 782-783.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bulletin of the American Institute of Mining Engineers 1916, März, S. 627-650.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) M. L. Gruner: Analytische Studien über den Hochofen. N. d. Franz. bearb. von J. H. Constant Steffen. Wiesbaden: C. W. Kreidels Verlag, 1875.

in "Stahl und Eisen") sowie in diesem Werke entwickelten, vollständigen Theorie des Hochofenprozesses. Ich füge die rechnerischen Ergebnisse der Untersuchung dem vorliegenden Aufsatze als Anhang bei. Das Ergebnis derselben ist in Diagramm 74 a vollständig niedergelegt, aus der sämtliche diesen Diagramm 74a. Kohlenstoffverbrauch bei einem Ausbringen von 47,2 Proz. und einer Windtemperatur von 594°. Entwicklung und Aufzeichnung

07 0.6 0,5 \$ 03 02 01 00 0,1 02 Schacht-50% 800 1 700 600 500 420 300 200 100 0 5-100 Hilfsschaubild der Gichtgastemperaturen WV = 500 WE

Betrieb betreffenden Einzelheiten entnommen werden können. Die Entwicklung und Aufzeichnung eines derartigen Schaubildes ist genau dargelegt in den beiden oben angeführten Quellen, die meine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand enthalten. Für diejenigen Leser, die bisher aber von diesen Untersuchungen nicht Kenntnis genommen haben, sei kurz das nachstehende hervorgehoben:

Das Schaubild ist aufgestellt für die Führung des Betriebes mit einer Windtemperatur von 600° und für die Erschmelzung von Roheisen der nachstehenden Zusammensetzung, wie es tatsächlich vom Ofen 1 der Wisconsin Steel Co. geliefert worden ist:

Si				1,560	Proz.
$\mathbf{P}$	•.		•	0,075	,,
$\mathbf{M}\mathbf{n}$				0,750	,,
$\mathbf{C}$				4,000	,,
$\mathbf{S}$				0,035	,,
$\mathbf{Fe}$				0,035	,,

Als Abszissenlinie ist eine etwa in der Mitte des Schaubildes liegende, durch stärkeren Linienzug hervorgehobene Linie gewählt worden, auf welcher auf der linken Seite die Betriebsverhältnisse verzeichnet sind, die

sich ergeben, wenn alles durch direkte Reduktion reduzierte Eisenoxyd im Gestell des Ofens reduziert wird, auf der rechten Seite stehen diejenigen Betriebsverhältnisse, die sich ergeben, wenn die gesamte direkte Reduktion sich im Schacht des Ofens abspielt, und zwar in der Form, daß die durch Reduktion des Eisenoxydes mit Hilfe von Kohlenoxyd gebildete Kohlensäure vollständig wieder von Kokskohlenstoff zu Kohlenoxyd reduziert wird.

<sup>1)</sup> St. u. E. 1916, 20. Juli, S. 695-703; 3. Aug., S. 749-753.

Alle möglichen Zwischenstufen dieser beiden Extremfälle finden nun ihren Platz auf irgendeinem Zwischenpunkte der Abszissenlinie.

Die Ordinaten des Schaubildes entsprechen dem jeweiligen Verbrauch an Kokskohlenstoff (also ausschließlich Aschen- und Wassergehalt des Kokses), der für die Durchführung des Betriebes an den einzelnen Punkten der Abszissenlinie erforderlich ist.

Dieser Kokskohlenstoffverbrauch teilt sich in zwei große Teile, deren einer zur Deckung des Wärmeverlustes (Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlust) des Ofens dient. Die entsprechenden Ordinaten sind von der mittleren Nulllinie nach unten abgetragen und sind der Wärmebilanz des vorliegenden Ofenbetriebes entsprechend für einen Wärmeverlust von 500 WE je kg Roheisen in der Art berechnet, daß diejenige Menge von Kokskohlenstoff ermittelt wurde, die im Gestell des Ofens mit Wind von 600° zu Kohlenoxyd verbrannt werden muß, um diese Wärmeeinheiten zu liefern.

Da diese Bedingung für alle möglichen Fälle der Verteilung der direkten Reduktion zwischen Gestell und Schacht die gleiche bleibt, so muß dieser Kokskohlenstoffverbrauch im Schaubild in Erscheinung treten in einer Linie, die parallel zur Abszissenachse in dem entsprechenden Abstande von derselben durch das Schaubild hindurchgeht. Sie ist in dem Schaubilde mit dem Kennzeichen WV=500 WE versehen worden.

Der zweite große Anteil des Kokskohlenstoffverbrauchs ergibt sich aus der Notwendigkeit, den Wärmebedarf der chemischen und physikalischen Reaktionen, die sich im Ofen vollziehen, zu decken. Die diesem Wärmeverbrauch entsprechenden Ordinaten sind von der Abszissenlinie nach oben aufgetragen worden. Im Schaubild sind die oberen Endpunkte dieser Ordinaten in gerade Linien vereinigt, die durch das Schaubild von rechts nach links hindurchgehen und bezeichnet wurden mit den Kennzeichen 0, 10, 20 usw. bis 50% direkte Reduktion.

Zur näheren Kennzeichnung des Betriebes sind nun in das Schaubild noch andere Linien eingetragen worden, die nach der von mir in den oben angegebenen Literaturstellen veröffentlichten Theorie des Hochofenprozesses für diesen Fall berechnet worden sind.

Aus der Arbeit von Howland ergibt sich zunächst, daß der Ofen mit einem volumetrischen m'-Verhältnis  $\left(m' = \frac{\mathrm{CO}_2}{\mathrm{CO}}\right)$  in den Gichtgasen gearbeitet hat, das dem Werte 0,64 entspricht. Eine in das Schaubild eingetragene strichpunktierte Linie zeigt an, bei welchen Betriebsbedingungen, insbesondere also bei welchem Prozentsatze der direkten Reduktion und bei welcher Verteilung der direkten Reduktion zwischen Gestell und Schacht, sich bei dem Vorhandensein eines Wärmeverlustes von 500 WE je kg Roheisen dieses m-Verhältnis im Ofen herausbilden muß. Vergleicht man die Lage dieser Linie mit den vorerwähnten Linien, die den Prozentsatz der direkten Reduktion angeben, so erhellt, daß in dem vorliegenden Betriebsfalle die Höhe der gesamten direkten Reduktion nur etwa zwischen den Grenzen von 20 bis 30 Proz. liegen kann.

Die bisher ermittelten und verwerteten Betriebsdaten gewähren indessen nicht die Möglichkeit, festzustellen, in welchem Maße die direkte Reduktion zwischen Gestell und Schacht sich verteilt. Den einzigen Anhalt hierfür bietet die Gichtgastemperatur.

Über dieselbe enthält aber leider der Bericht von *Howland* eine Angabe nicht. Ich war deshalb gezwungen, dieserhalb Bezug zu nehmen auf andere Berichte über amerikanische Hochofenbetriebe. Man findet eine entsprechende Angabe in einem Vortrage von *Brassert*, über den in Stahl und Eisen berichtet wurde<sup>1</sup>). Die durchschnittliche Gichtgastemperatur beläuft sich hiernach auf 160°.

Die Möglichkeit, durch diese Gichtgastemperatur eine Entscheidung darüber zu treffen, wie die Verteilung der direkten Reduktion zwischen Gestell und Schacht sich bei dem vorliegenden Hochofenbetriebe gestaltet, wird dadurch geschaffen, daß in das Schaubild wieder aus meiner Theorie des Hochofenprozesses heraus diejenigen Gichtgastemperaturen eingetragen werden, die bei einem Betriebe mit einem Ausbringen von 47,2 Proz., wie er hier vorliegt, einer Windtemperatur von 600° und einem Wärmeverlust von 500 WE je kg Roheisen sich ergeben müssen. Die Eintragung dieser Gichtgastemperaturlinien in das Schaubild wird ermöglicht durch Aufzeichnung eines Hilfsschaubildes der Gichtgastemperaturen, das am Fuße des großen Schaubildes gegeben ist, und dessen Entwicklung wieder aus meinen oben erwähnten Veröffentlichungen entnommen werden kann.

Da die Gichtgastemperaturlinien die Linie des m-Verhältnisses an bestimmten, aus dem Schaubilde hervorgehenden Punkten schneiden, ist es leicht möglich, durch Interpolation zwischen dem Schnittpunkte für die Gichtgastemperatur von 100 bzw. 200° denjenigen Punkt im Schaubilde festzulegen, bei dem eine Gichtgastemperatur von 160° vorhanden sein muß. Dieser Punkt entspricht nunmehr genau dem wirklich vorhandenen Betriebszustande des zur Untersuchung stehenden Hochofens. Aus dem Schaubilde ergibt sich demnach, daß die gesamte direkte Reduktion sich auf etwa 25 Proz. beläuft, und von dieser erfolgen etwa 36,5 Proz. im Gestell, 63,5 Proz. im Schacht Hieraus folgt, daß von der gesamten direkten Reduktion von 25 Proz. 9,2 Proz im Gestell und 15,8 Proz. im Schacht stattfinden. Diese Feststellung ge stattet nun einen für den Hochofenbetrieb mit Mesabierzen interessanten Einblick dahingehend, daß bei den im Hochofen der Wisconsin Steel Co. obwaltenden Temperaturen und Gaszusammensetzungen und bei der angewendeten Betriebsgeschwindigkeit nur 9,2 Proz. des an der Gicht aufgegebenen Eisenoxydes in unreduziertem Zustande ins Gestell gelangen. Es ist allerdings hierbei zu beachten, daß die theoretische Rechnung allein darauf gerichtet werden konnte, zu bestimmen, welcher Anteil vom aufgegebenen Eisenoxyd unreduziert ins Gestell gelangt. Es besteht mindestens eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Anteile des Erzes nicht mehr in der unveränderten Form von Eisenoxyd vorhanden sind, sondern daß sie

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Brassert: Neuzeitliche Entwicklung des amerikanischen Hochofenbetriebes. Stahl und Eisen 1916, 20. Jan., S. 61.

bereits einem allmählichen Abbau zu Eisenoxyduloxyd oder Eisenoxydul unterworfen worden sind. Die Angabe, daß 9,2 Proz. vom aufgegebenen Eisenoxyd unreduziert ins Gestell gelangen, ist also so zu verstehen, daß diejenigen Sauerstoffmengen, die infolge dieser im Gestell sich abspielenden direkten Reduktion durch Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeführt werden müssen, so groß sind, als wenn 9,2 Proz. des aufgenommenen Eisenoxyds unverändert ins Gestell gelangen würden. Es ist nicht zweifelhaft, daß die Wärmemengen, die zur Deckung des Wärmebedarfes dieser direkten Reduktion erforderlich sind, etwas größer sind, im Falle der an Kohlenstoff zu bindende Sauerstoff in der Form des Eisenoxyduls vorliegt, als wenn er in der Form des Eisenoxyds vorhanden ist. Diese Energiedifferenzen sind indessen nicht groß genug, um einen merkbaren Fehler in der Rechnung entstehen zu lassen, wenn sie unberücksichtigt bleiben.

Es kann gefolgert werden, daß dieser Prozentsatz sich nicht irgendwie wesentlich ändern würde, wenn unter Festhaltung der zur Verarbeitung gelangenden Erzqualität, der Windtemperatur und der Betriebsgeschwindigkeit der Prozentsatz der gesamten direkten Reduktion der Erze sich veränderte, und hieraus ergibt sich die Möglichkeit, eine neue, bisher in meinen theoretischen Untersuchungen des Hochofenprozesses noch nicht enthaltene Linie in das Schaubild einzuzeichnen, die angibt, bei welchen speziellen Betriebsfällen der Prozentsatz der im Gestell des Hochofens erfolgenden direkten Reduktion die gleiche Höhe (9,2 Proz.) haben würde, wenn auch die gesamte direkte Reduktion in weiten Grenzen sich verändert. Diese Linie ist im Schaubilde mit dem Zusatz bezeichnet: Konstant 9,2 Proz. direkte Reduktion im Gestell. Sie ist der geometrische Ort für alle Punkte, an denen der Betrag der direkten Reduktion im Gestell = 9,2 Proz. ist. Diese Linie ist als kennzeichnendes Merkmal für den Grad der Reduzierbarkeit der jeweils verhütteten Eisenerze bei der betreffenden Betriebsgeschwindigkeit anzusehen.

Aus der Lage des Betriebspunktes des Ofens der Wisconsin Steel Co. im Schaubild läßt sich nun ohne weiteres messend aus diesem ablesen, daß der tatsächliche Verbrauch an Kokskohlenstoff bei dem vorliegenden Betriebe nach den Ergebnissen der von mir entwickelten Hochofentheorie je kg Roheisen 0,68 kg Kohlenstoff betragen muß. Nach dem Aufsatze von Howland beläuft sich der Verbrauch an Kokskohlenstoff in Wirklichkeit auf 0,6615 kg je kg Roheisen.

Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen miteinander kann als jeder Erwartung entsprechend gut bezeichnet werden, insbesondere unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in der von mir entwickelten Theorie mehrere unvermeidlich notwendige Annahmen enthalten waren (beispielsweise Teilung der Gesamtausstrahlungsverluste des Ofens zwischen Gestell und Schacht zu  $^2/_3$  und  $^1/_3$  usw.), über deren Zulässigkeit erst, wie ich seinerzeit ausgesprochen habe, der Nachweis der Übereinstimmung einer erheblichen Zahl sorgfältig durchgerechneter Betriebszustände mit den theoretischen Ergebnissen endgültig zu entscheiden haben würde.

Prüft man an Hand des vorliegenden Betriebseinzelfalles eingehend die oben angegebene Voraussetzung, so ergibt eine nach dem Schema der im Anhange vorgeführten genauen Aufstellung einer Gestellbilanz durchgeführte Berechnung das Vorhandensein eines Wärmeverlustes von 322 WE im Gestell. Diese Zahl liegt genügend nahe an dem Werte  $^2/_3$  von 500=333,3 WE, der den oben gemachten Annahmen über die Verteilung der Wärmeverluste zu  $^2/_3$  auf das Gestell, zu  $^1/_3$  auf den Schacht entspricht.

Mit den bisher gegebenen Zahlen ist der tatsächliche Betriebszustand des zur Untersuchung stehenden Ofens vollkommen aufgeklärt. Es sei indessen gestattet, an diese Feststellung noch die Frage anzuknüpfen, ob und in welchem Maße durch eine etwaige Veränderung des vorliegenden Betriebes sich hier noch eine Koksersparnis erzielen lassen würde.

Da der Prozentsatz der direkten Reduktion im Gestell sich bereits auf den geringen Betrag von 9,2 Proz. vom aufgegebenen Eisenoxyd stellt, so ist von dem Versuche, hier eine weitere Verminderung herbeizuführen, ein brauchbares Ergebnis nicht zu erwarten. Jedenfalls könnte die direkte Reduktion im Gestell nur noch um recht geringe Beträge vermindert werden, und aus dieser Verminderung würde sich eine nennenswerte Verminderung des Koksverbrauches ebenfalls nicht ergeben. Es ist dagegen bemerkenswert, daß in dem vorliegenden Betriebe noch 15,8 Proz. der Eisenoxyde durch direkte Reduktion im Schacht reduziert werden. Es sei deshalb die fernere Besprechung der Aufgabe gewidmet, festzustellen, ob und durch welche Maßnahmen durch weitere Verminderung dieses Anteiles der direkten Reduktion sich noch eine Koksersparnis erzielen lassen würde.

Aus den in meinen oben angeführten Veröffentlichungen enthaltenen Schaubildern über den Betrieb von Hochöfen auf Gießereieisen oder Thomaseisen, die mit gleichem Ausbringen und mit gleicher Windtemperatur geführt sind, ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei dem Betrieb auf Gießereieisen im allgemeinen die Verteilung der direkten Reduktion zwischen Schacht und Gestell derart erfolgt, daß etwa 75 Proz. der direkten Reduktion im Schacht und 25 Proz. derselben im Gestell liegen, während bei der Mehrzahl der Thomasroheisenbetriebe die direkte Reduktion zu etwa 70 Proz. im Gestell und nur zu etwa 30 Proz. im Schacht sich vollzieht. Dieser beachtenswerte Unterschied wird lediglich dadurch herbeigeführt, daß beim Betrieb auf Gießereieisen die Temperatur des Gestelles um so viel höher gehalten werden muß, daß eine beträchtliche Reduktion von Kieselsäure stattfindet, während im Gegenteil bei Thomaseisen die besondere Aufgabe besteht, die Temperatur des Gestelles so niedrig zu halten, daß eine unerwünschte Reduktion von Kieselsäure möglichst vermieden wird. Die Folge dieses Unterschiedes ist bei den zur Zeit in Anwendung stehenden Betriebsgeschwindigkeiten für Gießereieisen die, daß bei diesen Betrieben der Schacht wesentlich wärmer ist als beim Betrieb auf Thomaseisen. Hieraus ergibt sich notwendig eine erheblich stärkere Umwandlung der in tiefen Teilen des Schachtes durch Erzreduktion gebildeten Kohlensäure in Kohlenoxyd: also eine größere direkte Reduktion im Schacht.

In den Schaubildern prägen sich diese Verhältnisse besonders aus durch eine entsprechende Verschiebung der Gichtgastemperaturlinien im oberen Teile der Schaubilder, was ohne weiteres ersichtlich ist aus dem Vergleiche zweier Schaubilder für Graueisen und für Thomaseisen, die für sonst gleiche Betriebsbedingungen aufgestellt sind.

Eine ganz ähnliche Verschiebung der Gichtgastemperaturlinien ergibt sich aber auch bei denjenigen Schaubildern, die für den gleichen Betrieb sowohl für Graueisen als für Thomaseisen bestimmt sind, wenn man zwei Schaubilder miteinander vergleicht, die für verschiedene Windtemperaturen aufgestellt sind, und zwar ergibt sich einwandfrei, daß mit der höheren Windtemperatur eine niedrigere Gichtgastemperatur unter sonst gleichen Verhältnissen erzielt wird. Dieses Ergebnis entspricht auch vollkommen der praktischen Erfahrung.

Die niedrigere Gichtgastemperatur ist ein äußeres Anzeichen für eine durchschnittlich niedrigere Schachttemperatur. Beabsichtigt man also bei irgendeinem Hochofenbetriebe die direkte Reduktion im Schacht zu vermindern, so wird sich immer bei sonst gleichen Verhältnissen als nächstliegendes Mittel die Erhöhung der Windtemperatur empfehlen.

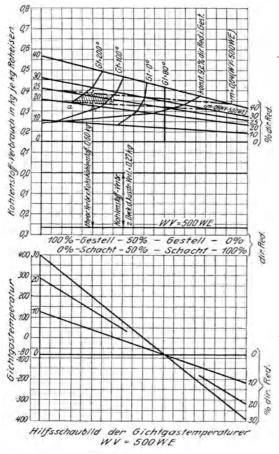
Für den vorliegenden Fall des Ofens der Wisconsin Steel Co. würde sich die Erhöhung der Windtemperatur in beträchtlichem Maße durchführen lassen, da der Ofen zur Zeit mit einer Windtemperatur von 594° betrieben wird, während bekanntlich in deutschen Öfen überwiegend, sogar für den Betrieb auf Thomaseisen, Windtemperaturen von etwa 800° in Anwendung stehen. Es liegt deshalb nahe, ein Betriebsschaubild aufzustellen für den Betrieb des in Untersuchung stehenden Ofens mit Wind von 800°. Ein solches Schaubild ist in Diagramm 74 b gegeben.

Die Berechnung der einzelnen Zahlen, auf denen sich das Schaubild aufbaut, ist im Anhang nicht im einzelnen durchgeführt, sondern es ist lediglich eine Anleitung zur Durchführung der Rechnungsergebnisse und eine Zusammenstellung der Resultate gegeben. Das Schaubild 74 b ist im übrigen aufgestellt unter Beibehaltung aller anderen Verhältnisse des dem Schaubilde 74a zugrunde liegenden Betriebes, also auch für die gleiche Betriebsgeschwindigkeit. Dementsprechend beträgt der Wärmeverlust je kg Roheisen auch hier wieder 500 WE.

Es fällt zunächst sofort ins Auge, daß der Kokskohlenstoffaufwand, der bei dem Betriebe mit 600° Windtemperatur zur Deckung des Wärmeverlustes in der Größe von 0,34 kg je kg Roheisen erforderlich ist, im Schaubilde für 800° auf 0,27 kg sinkt. Die hierdurch gekennzeichnete, beträchtliche Koksersparnis ergibt sich sehr einfach dadurch, daß je kg Roheisen in das Gestell des Hochofens durch die höhere Windtemperatur so viel Wärmeeinheiten mehr eingeführt werden, daß zur Deckung des Wärmeverlustes nur diese geringere Menge von Kokskohlenstoff zur Verbrennung gebracht zu werden braucht. Es fragt sich nun, wie sich der Aufwand an Kokskohlenstoff im oberen Teil des Schaubildes 74 b stellt. In dieses Schaubild sind zwei m'-Linien eingetragen worden, die dem m-Verhältnisse 0,64 und 0,80 entsprechen. Diese Maßnahme beruht auf einer Angabe in der Veröffentlichung von Howland, nach der er tatsächlich an einem besonders günstigen Betriebstage bei diesem Ofen ein m-Verhältnis von 0,80 beobachtet hat. Wenn bei der Führung des Betriebes mit einer Windtemperatur von etwa 600° bereits ein m-Verhältnis von 0,80

beobachtet worden ist, so ist Grund für die Annahme vorhanden, daß sich das gleiche m-Verhältnis herausbilden kann, wenn bei der Führung des Betriebes mit einer höheren Windtemperatur sich tatsächlich letzten Endes eine Verminderung des Kokskohlenstoffbedarfes herausstellen sollte, da die gleichen Mengen Erzsauerstoff auf geringere Gasmengen zu übertragen sind. Ob in

Diagramm 74b. Kohlenstoffverbrauch bei einem Ausbringen von 47,2 Proz. und einer Windtemperatur von 800°.



Wirklichkeit aber dieses günstigere *m*-Verhältnis sich einstellen wird, kann naturgemäß nur die tatsächliche Beobachtung im praktischen Betriebe zeigen.

In den oberen Teil des Schaubildes 74 b sind ferner die Gichtgastemperaturlinien eingetragen worden, die genau so ermittelt sind, wie bei Diagramm 74 a. Ein praktisch brauchbarer Betrieb wird naturgemäß nur vorhanden sein, wenn die Gichtgastemperatur wenigstens etwa 100° beträgt. Ob und um wieviel die Temperatur der Gichtgase diese Grenze von 100° überschreitet, kann wiederum nur der praktisch durchgeführte Betrieb zeigen. Es liegt indessen keine Veranlassung vor, anzunehmen, daß die Temperatur sich höher stellen wird als bei dem Betriebe mit Wind von 600°. Man wird deshalb voraussehen können, daß die Gichtgastemperatur mindestens nicht höher sein wird als 150°.

Im oberen Teil des Schaubildes 74 b sind dadurch die möglichen Betriebsfälle einge-

grenzt auf das im Schaubild mit den Buchstaben  $a\,b\,c\,d$  bezeichnete Viereck, welches umgrenzt wird von den m'-Linien und von den Gichtgastemperaturlinien 100 und 200°.

Da vorausgesetzt ist, daß dieselbe Betriebsgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden soll, ist die Annahme berechtigt, daß sich die direkte Reduktion im Gestell gegenüber den Betrieb nach Diagramm 74 a nicht wesentlich ändern wird, wenn dieselben Erze verhüttet werden. Ein Blick auf den oberen Teil des

Schaubildes 74 b lehrt aber sofort, daß diejenige Linie, die die Größe der direkten Reduktion im Gestell (9,2 Proz.) anzeigt, das vorerwähnte Viereck  $a\ b\ c\ d$  nicht durchschneidet. Daraus ist zu folgern, daß ein Betrieb, der unter den durch Abb.74 b dargestellten Bedingungen geführt wird, im Gestell einen Wärme- überschuß besitzen muß, der voraussichtlich dazu führen würde, daß eine erheblich höhere Reduktion von Kieselsäure sich einstellt, als den Betriebsabsichten entspricht, d. h. mit anderen Worten, ein in dieser Art geführter Betrieb würde ein höher siliziertes Eisen liefern, als erwünscht ist.

Die praktische Erfahrung im Hochofenbetrieb hat nun gezeigt, daß durch eine Verminderung des zur Verwendung gelangenden Kokssatzes die Temperatur des Gestelles ebenfalls vermindert wird. Es würde also die Folgerung naheliegen, daß man lediglich den Kokssatz soweit herabzuziehen braucht, bis die Temperatur des Gestelles soweit gesunken ist, daß das erfolgende Eisen den gewünsehten Silizierungsgrad besitzt.

Das Schaubild läßt aber ohne weiteres erkennen, daß ein derartiger Betrieb nicht möglich sein würde, weil dann Gichtgastemperaturen entstehen würden, die unter 100° liegen, und weil dann ein *m*-Verhältnis von einer Höhe obwalten müßte, welches zur Zeit wenigstens als unerreichbar angesehen werden muß, d. h. also, der Versuch, den mit 800° Windtemperatur betriebenen Ofen durch Koksabzug zur Lieferung eines Eisens mit dem gewünschten Silizierungsgrade zu zwingen, müßte zu einem Mißerfolge führen.

In dieser Erkenntnis ist wohl eine Haupterklärung dafür zu erblicken, daß tatsächlich unter den Betriebsbedingungen des zur Untersuchung stehenden Ofens in der Praxis eine Windtemperatur von  $800^{\circ}$  bisher nicht zur Anwendung gelangt ist. Das Schaubild läßt indessen ohne weiteres erkennen, daß die Führung dieses Betriebes ermöglicht wird, wenn die Qualität der dem Hochofen zugeführten Erze durch Einführung schwerer reduzierbarer Bestandteile soweit verändert wird, daß die Linie, die im Schaubilde die Größe der direkten Reduktion im Gestell anzeigt, durch das Viereck a b c d hindurchgeht.

Die Erörterung der Betriebsverhältnisse lehrt also, daß bei der Führung des Betriebes mit verhältnismäßig so leicht reduzierbaren Erzen, wie es die Mesabierze sind, bei Anwendung einer Windtemperatur von  $800^{\circ}$  nur dann die Möglichkeit gewährt wäre, in regelrechtem Betriebe ein Eisen mit dem geforderten, verhältnismäßig niedrigen Siliziumgehalte zu erblasen, wenn dem Möller so viel schwerer reduzierbare Erzanteile hinzugefügt werden, daß die Linie der konstanten Reduktion im Gestell im oberen Teil des Schaubildes 74 b das Viereck  $a\ b\ c\ d$  schneidet.

Ob diese Hinzufügung schwerer reduzierbarer Bestandteile dadurch herbeigeführt wird, daß etwa dem Möller Magneteisenstein zugeführt wird, oder dadurch, daß ein entsprechender Prozentsatz schwer reduzierbarer Agglomerate eingeführt wird, ist gleichgültig.

Hieraus ergibt sich die bemerkenswerte Erkenntnis, daß bei Betrieben mit sehr leicht reduzierbaren Erzen unter den hier vorliegenden Umständen die Anwendung einer höheren Windtemperatur nur dann von Erfolg sein kann, wenn der Möller in einem entsprechenden Maße schwerer reduzierbar gemacht wird.

Dieses Ergebnis steht in gewissem Widerspruch zu den aus deutschen Betrieben bisher abgeleiteten Ergebnissen, bei denen eine Koksersparnis im allgemeinen nur erreicht werden kann, wenn dafür gesorgt wird, daß die Menge der schwerer reduzierbaren Bestandteile im Möller vermindert wird, da bei diesen Betrieben der Prozentsatz der direkten Reduktion im Gestell meistens größer als erforderlich ist.

Es fragt sich nun, ob durch die geschilderte Betriebsveränderung tatsächlich eine Koksersparnis erzielbar sein würde. Die Beantwortung ergibt unmittelbar das Diagramm 74 b, aus der zu entnehmen ist, daß, vorausgesetzt, daß sich bei dem neuen Betriebe ein m'-Verhältnis von 0,80 und eine Gichtgastemperatur von 150° einstellt, der Verbrauch an Kokskohlenstoff nur die Größe von 0,60 kg je kg Roheisen erreichen kann. Das würde gegenüber dem Ergebnis des Betriebes nach Schaubild 74 a mit einem Kokskohlenstoffverbrauch von 0,68 kg eine Ersparnis von 0,08 kg oder eine solche von annähernd 12 Proz. Koks bedeuten.

Es ist hierzu noch zu bemerken, daß die Erhöhung der Windtemperatur allerdings nicht das einzige Mittel ist, das dem Hochöfner zur Verfügung stehen würde, um bei dem vorliegenden Betriebe eine Verminderung der direkten Reduktion im Schacht herbeizuführen. Ein ähnliches Ergebnis muß sich erzielen lassen, wenn durch Veränderung der Koksqualität, d. h. durch Anwendung eines dichteren Kokses, die reduzierende Einwirkung desselben auf die aus dem unteren Teile des Ofens nach oben steigende Kohlensäure herabgemindert wird. Die untere Grenze des auf diesem Wege erreichbaren Betriebes würde sich aus dem Schaubild 74a ergeben und würde dort zu finden sein, wo die Linie der konstanten Reduktion im Gestell die Linie des m'-Verhältnisses = 0,80 schneidet. Es muß nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden, daß ein höheres m-Verhältnis nicht erreichbar ist. Der auf diese Weise erreichbare Betriebszustand würde dem Betriebspunkte B in Diagramm 74a entsprechen. Hierdurch wäre ein Kokskohlenstoffverbrauch von 0,65 kg und dementsprechend eine Koksersparnis von 4,6 Proz. bedingt. Das Schaubild läßt aber sofort erkennen, daß in diesem Falle durch eine Erhöhung der Windtemperatur eine weitere Koksersparnis nicht erreichbar sein würde, weil dann eben ein m'-Verhältnis von unerreichbarer Größe sich einstellen müßte.

Ob freilich die Anwendung einer in diesem Betrage dichteren Koksqualität vereinbar sein würde mit der Aufrechterhaltung der gegenwärtigen Betriebsgeschwindigkeit, oder ob nicht durch Anwendung eines derartig dichteren und deshalb schwerer verbrennbaren Kokses der Reaktionsverlauf im Gestell erheblich verlangsamt, hierdurch die Produktion vermindert und dementsprechend der Wärmeverlust je kg Eisen erhöht werden würde, also seinerseits wieder eine Steigerung des Koksverbrauches veranlassen würde, kann nur der praktisch durchgeführte Versuch zeigen.

Ein dritter Weg zur Verminderung des Koksverbrauches würde in der Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeit zu erblicken sein, durch welche Maßnahme der Wärmeverlust je kg Roheisen vermindert, dementsprechend der für die Deckung desselben notwendige Koksverbrauch verringert würde.

Es ist in deutschen Betrieben tatsächlich bereits gelungen, aus einem Möller von geringerem Ausbringen, als er hier zur Verwendung gelangt, je ebm Ofeninhalt eine nicht unwesentlich größere Produktion zu erzielen. In dieser Beziehung sind zweierlei Grenzen erkennbar, deren eine in der Verbrennlichkeit bzw. Reaktionsgeschwindigkeit des Kokses im Gestell liegt, deren andere aber dadurch bedingt wird, daß die Zeitdauer des Aufenthalts der im Hochofen erschmolzenen Massen im Gestell so gering wird, daß dieselbe nicht mehr genügt, um eine ausreichend vollkommene Sonderung der im Ofen erschmolzenen Eisentröpfehen von der Schlacke herbeizuführen. Der das Gestell verlassenden Schlacke sind dann in einem solchen Falle so erhebliche Mengen von feinen, in der Schlacke suspendierten Eisenkügelchen beigemengt, daß sich hierdurch beträchtliche Eisenverluste einstellen. Die hierdurch gegebene Grenze wird allerdings in erheblichem Maße veränderlich sein, je nach der Dünnflüssigkeit der erschmolzenen Schlacke.

#### Zusammenfassung.

In den vorstehenden Darlegungen wird gezeigt, daß auf Grund der von *Howland* veröffentlichten Angaben über den Betrieb eines Hochofens der Wisconsin Steel Co. sich mit Hilfe der vom Verfasser entwickelten Theorie des Hochofenprozesses genau feststellen läßt, wie der Verlauf des Betriebes in diesem Ofen sich abspielt. Der theoretisch ermittelte Koksverbrauch stimmt mit ausreichender Genauigkeit mit dem aus dem praktischen Betriebe ermittelten überein.

Es wird ferner gezeigt, daß durch Erhöhung der Windtemperatur von 600 auf 800° und einige weitere Betriebsmaßnahmen sich auch bei diesem sehr vollkommenen Betriebe noch eine Koksersparnis von etwa 12 Proz. in sichere Aussicht stellen läßt.

Es darf die Erwartung ausgesprochen werden, daß durch eine gleiche systematische Untersuchung anderer Hochofenbetriebe sich aus der theoretischen Aufklärung der Betriebsbedingungen heraus in der Mehrzahl aller vorhandenen Fälle ebenfalls die Möglichkeit bieten wird, Mittel und Wege anzugeben, mit deren Hilfe noch eine beträchtliche Koksersparnis zu erzielen sein würde.

#### Anhang.

Im folgenden ist ein Auszug aus den Berechnungen über den Betrieb des Ofens Nr. 19 gegeben<sup>1</sup>). Die Angaben beziehen sich auf den Betrieb im Februar 1915.

	Amerikanisches Maß	Deutsches Maß
1. Erzeugung	580 t Roheisen	589 t Roheisen
	1673 Pfund mit 88,6 Proz. C je t Eisen	747 kg auf die
3. Kalksteinverbrauch	780 Pfund je t Eisen (100 proz.)	348 kg t Roh-
4. Schrottzugabe	75 Pfund je t Eisen (85 Proz. Fe)	33.5  kg eisen
,		

<sup>1)</sup> Transactions of the American Institute of Mining Engineers, 1916, März, S. 627.

Kokswasser: 1,85 Proz. Windtemperatur: 594°. Gichtgastemperatur fehlt.

Der Verbrauch an reinem Kohlenstoff zur Erzeugung von 1 kg Eisen ist demnach  $0.747 \cdot \frac{88.6}{100} = 0.6615$  kg. Angenommen wurde:

1. der Eisengehalt der Erze zu . . 53,8 Proz. Fe 2. ,, 
$$H_2O$$
-Gehalt der Erze zu . . 11,9 ,, 
$$\begin{cases} \text{Durchschnittsgehalte} \\ \text{der Mesabierze nach} \\ \text{der Literatur} \end{cases}$$

3. " Aschengehalt des Kokses zu 7,5 Proz.

Berechnung des Ausbringens: 1 t Roheisen enthält 935,8 kg Fe; davon stammen 0,85  $\cdot$  33,5 = 28,5 kg aus dem Schrott und der Rest von 935,8 - 28,5 = 907,3 kg aus den Erzen. Die Erze enthalten 53,8 Proz. Fe = 76,9 Proz. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da 907,3 kg Fe

- 1295 kg  $\rm Fe_2O_3$  entsprechen, so ist die gesamte Erzmenge für 1 t<br/> Eisen: 1295 ·  $\frac{100}{76,9}$  = 1684 kg.

Zusammensetzung des Möllers:

CIL	occurring Good	11.	 								
1.	Erz									1684,0	kg
2.	Schrott .									33,5	,,
3.	Kalkstein									348,0	,,
4.	${\bf Koksasche}$									<b>56,</b> 0	,,
										2121.5	kø

Das Ausbringen ist also  $\frac{1000}{2121,5} \cdot 100 = 47,2$  Proz.

Berechnung der für die Aufstellung des Schaubildes notwendigen Daten. Berechnung der Schlacke: Der Möller je 1 kg Eisen besteht aus

1,295 kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,200 ,, Erzwasser,

0.153 ,,  $CO_2$  im  $CaCO_3$ , 0.030 ,, Fe im Schrott,

0,046 ,, Oxyde von Mn, Si, P nach der Analyse des Roheisens (Mn als Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> angenommen),

y ,, Schlacke,

Gesamtmöller y + 1,724 kg

 $\frac{\text{M\"oller}}{\text{Roheisen}} = \frac{100}{47,2}$ 

Roheisen = 1, daher:

$$1,724+y=\frac{100}{47,2}$$

y = 0.3975 kg Schlacke je 1 kg Roheisen.

In den nachstehenden Berechnungen sind folgende Abkürzungen benutzt worden: C bedeutet die zur Erzeugung von 1 kg Roheisen erforderliche Kohlenstoffmenge in kg. CFe bedeutet die in 1 kg Roheisen enthaltene Kohlenstoffmenge in kg.

C<sub>X</sub> bedeutet diejenige Kohlenstoffmenge in kg je kg Roheisen, die durch ungünstige Reaktionen (CO<sub>2</sub>-Spaltung im Schacht, Reduktion von Eisenoxyd im Gestell) verbraucht wird.

 $C_{Mn, Si, P}$  bedeutet die Kohlenstoffmenge in kg, die zur Reduktion der Oxyde von Mn, Si, P verbraucht wird.

WV = Wärmeverlust durch Kühlwasser und Ausstrahlung.

Aus einer in der üblichen Art und Weise nach den vorstehenden Daten aufgestellten Gesamtwärmebilanz dieses Hochofenbetriebes ergibt sich, daß der tatsächliche Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlust sich auf die Höhe von 509 WE je kg Roheisen beläuft. In den nachstehenden Berechnungen ist dieser Gesamtwärmeverlust zu rd. 500 WE angenommen worden.

Die theoretischen Werte für den Verbrauch an Kokskohlenstoff und die zugehörigen Gichtgastemperaturen sind zunächst unter der Annahme berechnet worden, daß die direkte Reduktion sich nur im Gestell vollziehe und daß ihre Höhe 0, 10, 20 usw. Proz. betrage, sodann unter der veränderten Annahme, daß die direkte Reduktion von 10, 20 usw. Proz. nur im Schacht stattfände.

Die unter Benutzung der tatsächlich vorhandenen Windtemperatur von  $594^{\circ}$  errechneten Werte sind in Diagramm 74a zusammengestellt, die unter Benutzung der angenommenen Windtemperatur von  $800^{\circ}$  gefundenen in Diagramm 74b.

Die Berechnung des Kokskohlenstoffbedarfs und der Gichtgastemperaturen erfolgte durch Aufstellung einer getrennten Gestell- und Schachtwärmebilanz. Bei der Aufstellung dieser Bilanzen sind die Annahmen gemacht:

- 1. daß sich die Wärmeverluste (Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste) zu  $^2/_3$  auf das Gestell und zu  $^1/_3$  auf den Schacht verteilen;
- 2. daß die im Gestell zu schmelzenden Materialien bis auf  $1400^\circ$  vorgewärmt aus dem Schacht in das Gestell gelangen, während die das Gestell verlassenden Gase die Temperatur von  $1650^\circ$  besitzen.

Die Aufstellung der Gestellbilanz gestattet die Ermittlung des Kokskohlenstoffverbrauchs je kg Roheisen, während durch die Schachtbilanz die zugehörigen Gichtgastemperaturen gefunden werden.

Aufstellung der getrennten Gestell- und Schachtbilanz für den Fall:

0 Proz. direkte Reduktion; WV = 0; x = Koksverbrauch; z = Gichtgastemperatur.

#### I. Gestellbilanz.

#### Einnahme:

Ins Eisen gehen: 0,04 kg C. Es verbrennen also zu CO: 0,886 0,04 (0,886 x — 0,04) 2416 = 2140 x — 96,6.

 Der Wärmeinhalt der mit 1 t von 1400° ins Gestell gelangenden Beschickung:

	Menge	Spezifische Wärme	Temperatur	
a) C	$0,886 \ x$	$0,\!35$	1400 =	434 x
b) Roheisen	1	0,17	1400 =	$+\ 238$
c) Schlacke	0,3975	0,264	1400 =	+ 147
d) Sauerstoff der Oxyde				,
Mn, Si, P berechnet				
aus 0,046 kg Gesamt-				
menge der Oxyde	0,0218	0,24	1400	7,3

3. Windwärme. Von dem gesamten Kohlenstoff verbrennt durch den O<sub>2</sub> des Windes:  $0.886\,x-0.04-0.01629=0.886\,x-0.0563$ . C  $_{\rm C_{Fe}}$  C<sub>Mn, Si, P</sub>

2574 x + 295,7

•	
Übertrag:	2574  x + 295,7
Die Windmenge ist also: $(0.886 \ x - 0.0563) \ \frac{16}{12} \cdot \frac{100}{23}$ .	
Faktor $\frac{16}{12}$ entspricht der Umrechnung von Kohlenstoff in	
Sauerstoff.	
Faktor $\frac{100}{23}$ entspricht der Umrechnung von Sauerstoff in Luft.	
Windwarme: $(0.886 x - 0.0563) \cdot 5.8 \cdot 0.237 \cdot 594 \dots$	723 x - 45,9
Die Faktoren $\frac{16}{12} \cdot \frac{100}{23}$ ergeben die Zahl 5,8.	
$0.237 = \text{spez.}$ Wärme der atmosphärischen Luft. $594^{\circ} = \text{Windtemperatur.}$	1
Augraha	3297 x + 249,8
Ausgabe: 1. Wärmeinhalt des ausfließenden Roheisens: 265	265,0
2. Wärmeinhalt der ausfließenden Schlacke: 0,3975 · 450	178,9
Wärmeinhalt je kg Roheisen und Schlacke = 265 und 450 WE nach Gruner.	
3. Direkte Reduktion des Eisens: laut Annahme	0
4. Direkte Reduktion von Mn, Si und P	120,9
a) $Mn = 0.0075 \cdot 1990 = 14.9$	
b) Si = $0.0156 \cdot 6496 = 101.5$ c) P = $0.00075 \cdot 6014 = 4.5$	
120,9	
Reaktionswärmen nach Le Chatelier, Berthelot und Thomsen.	
5. Wärmeinhalt der das Gestell mit $1650^{\circ}$ verlassenden Gase	
a) Stickstoff: $(0.886 \ x - 0.0563) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23} \cdot 0.244 \cdot 1650$	
b) Kohlenoxyd: $(0.886 x - 0.04) \frac{28}{12} \cdot 0.245 \cdot 1650$	37.8 + 836 x
	425,8 + 2428 x
Ausgabe und Einnahme werden gleichgesetzt.	
$3297 \ x + 249.8 = 2428 \ x + 425.8  869 \ x = 176.0$	
x = 0.2025 = Koksverbrauch	
C = 0,1794 = Kokskohlenstoffverbraue	h.
II. Schachtbilanz.	
Einnahme:	
1. Abkühlung der Gase von 1650 bis auf $z$ (Gichtgastemperatur)	
a) Stickstoff $(0.886 x - 0.0563)$	
$\frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23} \cdot 0.244 \ (1650 - z) \ (0.886 \ x$	
-0.0563) (1797 $-1.089 z$ ) 1592 $x - 0.965$ $x z - 10$ b) Kohlenoxyd. Das im Gestell ent-	01,2 + 0,0614z
standene Kohlenoxyd kühlt sich	
zunächst unvermindert bis 1000°	
ab. In Temperaturen oberhalb	
1000° kann durch indirekte Re-	
duktion CO nicht verbraucht werden, da jedes oberhalb 1000° ent-	
standene Molekül CO <sub>2</sub> sofort wie-	
$1592 \ x - 0.965 \ \ xz - 10$	01,2+0,0614z

1592 x - 0,965 xz - 101,2 + 0,0614 z

```
Übertrag: 1592 x - 0.965 xz - 101.2 + 0.0614 z
             der durch Einwirkung von Koks-
             kohlenstoff in CO umgewandelt
             (0,886 x = 0.04) \frac{28}{12} \cdot 0.245 (1650)
               -1000) . . . . . . . . . . .
                                                  329 \ x
                                                                     -14,9
          c) Von 1000° an wird Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch
             CO reduziert. Nach der getrof-
             fenen Annahme: direkte Reduk-
             tion = 0 ist hier das gesamte
             Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt. 1,295 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
             ergeben 1,07 kg CO<sub>2</sub>. Diese geben
             bei der Abkühlung von 1000-z
             an Wärme ab: 1,07 · 0,2145 (1000
                                                                     +229.7-0.2297z
             -z) . . . . . . . . . . . . .
         d) Abkühlung des danach verbleiben-
             den CO von 1000 bis z. Vom Ge-
             samt-C 0.886 x gehen ab
               1. der ins Eisen gehende
                  Kohlenstoff . . . . 0,040
               2. die Menge, die der aus
                  der indirekten Reduk-
                  tion entstehenden CO<sub>2</sub>
                  (1,07 \text{ kg}) \text{ entspricht} . \frac{0,202}{0,332}
             Der Rest: (0.886 x - 0.332) geht
               als CO ins Gichtgas.
             Wärmeabgabe: (0.886 x - 0.332)
                  0.245 (1000 - z) . . . .
                                                 506 x - 0,5060 x z - 189,6 + 0,1896 z
          e) Abkühlung der Kalkstein-Kohlen-
             säure von 1000 bis z. 0,153 \cdot 0,2145
             (1000-z) . . . . . . . . . . .
                                                                     + 32,8 - 0,0328 z
    2. Die indirekte Reduktion des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
       durch CO ergibt an Wärme 1,295 \cdot \frac{2280}{159,7}
                                                                     + 18.5
       Die Gleichung Fe_2O_3 + 3 CO = 2 Fe
       + \mathrm{CO_2} ergibt je Mol: 2,228 WE.
       159,7 = Mol.-Gew. von Fe_2O_3
                                     Insgesamt 2427 x - 1{,}471 xz - 24{,}7 - 0{,}0015 z
Ausgabe:
    1. Die Erwärmung der in das Gestell ge-
       langenden Beschickung auf 1400°.
          a) Kohlenstoff (s. Gestellbilanz, Ein-
             nahme unter 2) . . . . . . . .
                                                 434 x
          b) Roheisen (s. Gestellbilanz, Ein-
             nahme unter 2) . . . . . . . .
                                                          +238
          c) Schlacke (s. Gestellbilanz, Ein-
             nahme unter 2).....
                                                          + 147
          d) Erzsauerstoff (s. Gestellbilanz,
             Einnahme unter 2) . . . . .
                                                              7,3
    2. Vorwärmung der Kalkkohlensäure
       0,153 \cdot 0,2145 \cdot 1000.
                                                          + 32.8
                                                          +425,1
                                                 434 x
                                                                            20*
```

```
Übertrag: 434 x + 425,1
3. Zerlegung des Kalksteins 0,348 · 450 .
                                                 +156,5
4. Vorwärmung des gesamten Eisenoxyd-
   sauerstoffs auf 1000^{\circ} 0,3880 \cdot 0,24 \cdot 1000
                                                  + 93.2
5. Verdampfung und Überhitzung des
   Erz- und Kokswassers
                         (607 + 0.292 z)
                                                  +121,4
                                                                    +0,0584z
     a) Erzwasser 0,2
     b) Kokswasser 0.02 x (607 + 0.292 z)
                                           12.1 x
                                                          +0.0058 xz
        Wärmetönung des überhitzten
        Wasserdampfes nach Regnault.
                                          446,1 x + 796,2 + 0,0584 z + 0,0058 x z
   Einnahme und Ausgabe werden gleichgesetzt.
```

 $\begin{array}{c} 2427\ x - 1,4714\ x\ z - 0,0015\ z - 24,7 = 446,1\ x + 796,2 + 0,0584\ z + 0,0058\ x\ z \\ 1980,9\ x - 1,4772\ x\ z - 0,0599\ z = 820,9 \\ x = 0,2025\ \text{eingesetzt} \\ 399,2 - 0,2993\ z - 0,0599\ z = 820,9 \\ - 0,3592\ z = 421,7 \end{array}$ 

 $z = -1173^{\circ}$ .

Die Berechnung ergibt also eine theoretische Gichtgastemperatur von  $-1173\,^\circ$ . Es ist selbstverständlich, daß diese Zahl nur theoretischen Wert besitzt, um mit Hilfe derselben und einer entsprechenden Anzahl auf gleichen Wegen gefundenen Zahlen in das Schaubild die Linien der Gichtgastemperaturen eintragen zu können. Praktisch mögliche Betriebe können nur in denjenigen Teilen des Schaubildes bestehen, an denen Gichtgastemperaturen von etwa  $100\,^\circ$  und höher vorhanden sind. Durch Bestimmung von x und z ist jetzt derjenige Punkt des Schaubildes festgelegt, der der den Berechnungen zugrundeliegenden Annahme entspricht, nämlich WV = 0, direkte Reduktion = 0. Es soll jetzt in den nachfolgenden Rechnungen in kürzerer Fassung dargelegt werden, wie für die übrigen Punkte des Schaubildes die erforderlichen Ordinaten sich aus den Rechnungen ergeben.

Beträgt der gesamte Kühlwasser- und Ausstrahlungsverlust des Ofens je kg Roheisen 500 WE, von denen  $^2/_3=333$  WE auf die Gestellausgabe entfallen, so nimmt die vorher unter der Voraussetzung: WV = 0 errechnete x-Gleichung: 869 x=176 nunmehr die Form an:

$$869 \ x = 176 + 333 = 509,0$$
  
 $x = 0,586 \ \text{kg Koks je kg Roheisen}$   
 $C = 0,519 \ \text{, C} \ \text{,, , , }$ 

Die Schachtbilanzgleichung wird bei WV = 500 WE:

$$1980,9 \ x - 1,4772 \ x \ z - 0,0599 \ z = 987,9$$

$$1161 - 0,866 \ z - 0,0599 \ z = 987,9$$

$$0,9259 \ z = 173,1$$

$$z = 187^{\circ}.$$

Bei WV = 1000 WE wird die x-Gleichung:

$$869 \ x = 843$$
  
 $x = 0,970$   
 $C = 0,859$ 

Die z-Gleichung:

Beträgt die direkte Reduktion 10 Proz. und vollzieht sie sich nur im Gestell, so bedeutet das: von der gesamten Eisenoxydmenge werden 10 Proz. durch festen Kohlenstoff reduziert. Die Eisenoxydmenge beträgt  $1,295~\mathrm{kg}$ ,  $10~\mathrm{Proz.}=0,1295~\mathrm{kg}$  bedürfen zu ihrer

Reduktion durch festen C: 
$$0,1295 \cdot \frac{36}{159,7} = 0,0292 \text{ kg C}.$$

Der Bruch  $\frac{36}{159,7}$  entspricht dem Verhältnis der Molekulargewichte 3 C zu Fe $_2$ O $_3$ .

Es ändern sich dann in der Gestellbilanz folgende Werte:

- a) In der Einnahme wird Punkt 2 (Wärmeinhalt der ins Gestell gelangenden Beschickung) um den Betrag größer, den die Sauerstoffmenge von 10 Proz. des Eisenoxyds mit ins Gestell bringt. Diese Wärmemenge beträgt 16,6 WE.
- b) In der Einnahme wird der algebraische Ausdruck, der der Windwärme Punkt 3 entspricht, kleiner, denn durch den Windsauerstoff wird eine um 0,0292 kg geringere Kohlenstoffmenge verbrannt, als im Falle 1. Die Windwärme beträgt also  $(0.886\ x-0.04-0.0163-0.0292)\cdot 5.8\cdot 0.237\cdot 594=723\ x-69.8$ . Es sei, um Irrtümer zu vermeiden, nebenbei bemerkt, daß die absolute Größe der Windwärme von den aus der Aufstellung der Schlußgleichung sich ergebenden Werten von x abhängig ist.
- c) In die Ausgabe ist die Wärmemenge einzusetzen, die nötig ist, um 10 Proz.  $Fe_2O_3$  durch festen C zu reduzieren. Die an 10 Proz.  $Fe_2O_3$  gebundene Sauerstoffmenge ist 0,0388; die nötige Wärmemenge ist also 0,0388 · 4200 = 163,0, da für 1 kg Sauerstoff, das dem  $Fe_2O_3$  bei der Reduktion zu Fe entzogen wird, 4200 WE benötigt werden.
- d) Entsprechend der veränderten Windmenge verändert sich auch die Stickstoffmenge und daher die Wärme, die der Stickstoff aus dem Gestell entnimmt. Sie beträgt nunmehr  $(0.886\ x-0.04-0.0163-0.0292)\ 1797=1592\ x-153.6.$

Demgemäß ergibt die Gleichsetzung der Gestelleinnahme und -ausgabe:

$$869 \ x = 301,2$$
  
 $x = 0,346$   
 $C = 0,312.$ 

#### Schachtbilanz.

#### Einnahme:

Die Änderungen, die in der Schachtbilanzeinnahme auftreten, sind etwas erheblicher, daher sei diese wieder ausführlich angegeben.

1. Abkühlung der Gase von 1650 bis z. a)  $N_2 (0.886 x - 0.0855) (1797)$  $(-1,089 z) \ldots 1592 x - 0,965 x z + 0,0932 z - 153,6$ b) Abkühlung des CO bis 1000° bleibt unverändert . . . . . . . . . . 329 x-14,8c) Abkühlung der aus der Reduktion von 90 Proz. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstandenen Kohlensäure  $0,963 \cdot 0,2145$  (1000 - 0,2065 z + 206,5 -z). . . . . . . . . . . . . . d) Abkühlung des danach verbleibenden CO von 1000 - z. Vom Gesamt-C gehen ab: 1.  $C_{Fe}$  . . . . . . . . 0,040 2. C, der der aus der indirekten Reduktion entstandenen  $CO_2$ entspricht . . . . . 0.2626 0,3026 Der Rest geht als CO ins Gichtgas  $(0,886 \ x - 0,3026) \ \frac{28}{12} \cdot 0,245$  $(1000-z) \quad \dots \quad \dots \quad \dots$ 506 x - 0,5060 x z + 0,1728 z - 172,8e) Abkühlung der Kalksteinkohlensäure unverändert . . . . . . + 16,62. Reduktion von 90 Proz. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch CO

2427 x - 1,471 xz + 0,0267 z - 85,3

#### Ausgabe:

Bei der Aufstellung ist nur zu berücksichtigen, daß nur 90 Proz. des Eisenoxydsauerstoffs bis 1000°, während 10 Proz. bis auf 1400° erwärmt werden müssen. Da sonst keine Änderung eintritt, ist der Gesamtwert der Ausgabe nur wenig verschieden von dem

Die Gleichsetzung von Einnahme und Ausgabe und die Einsetzung von x ergibt für WV=0,  $z=-358^{\circ}$ . Für WV=500 wird

$$x = 0{,}730$$
 C = 0{,}6465 
$$z = 361^{\circ};$$
 für WV =  $1000^{\circ}$  wird 
$$x = 1{,}114$$
 C = 0{,}987 
$$z = 592^{\circ}.$$

In genau entsprechender Weise werden die Bilanzen für 20, 30 usw. Proz. direkter Reduktion im Gestell ausgerechnet.

Wird die direkte Reduktion in den Schacht verlegt, so bedeutet das, daß von der aus der indirekten Reduktion des Eisenoxyds entstandenen CO<sub>2</sub> ein bestimmter Betrag durch Kohlenstoff zerlegt wird. 10 Proz. direkte Reduktion im Schacht bedeutet: Bei der indirekten Reduktion von 1,295 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstehen 1,07 kg CO<sub>2</sub>, von diesem letzteren Betrage werden 10 Proz. = 0,107 durch Kohlenstoff zerlegt nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2 CO - 38,96$$
 WE je Grammolekül.

Der Bedarf an C ist 0,0292 kg, d. h. derselbe Betrag, der bei "10 Proz. direkter Reduktion im Gestell" dort  $\mathrm{Fe_2O_3}$  direkt reduziert hat. Bei der Reduktion werden für je 0,0292 kg C 94,8 WE benötigt, die demnach in die Schachtbilanzausgabe einzusetzen sind. Man hat bei der Aufstellung der Bilanzen außerdem zu beachten, daß eine um 0,0292 kg geringere Kohlenstoffmenge ins Gestell gelangt, und daß daher sowohl die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung zu CO, als auch der Wärmeinhalt des aus dem Schacht in das Gestell gelangenden Kohlenstoffs kleiner wird.

Ferner muß bei der Aufstellung der Schachtbilanz in der Einnahme berücksichtigt werden, daß hier zunächst das gesamte  $\mathrm{Fe_2O_3}$  als durch CO reduziert angenommen werden muß; erst von der dabei entstandenen  $\mathrm{CO_2}$ -Menge wird dann ein entsprechender Betrag durch C zerlegt. Im übrigen bleibt alles andere unverändert.

Wird die Windtemperatur auf  $800^{\circ}$  erhöht, so ändert sich in den Bilanzen nur der Wärmeinhalt des erhitzten Windes, alles andere bleibt unverändert.

Zusammenstellung der in Diagramm 74a und 74b eingetragenen Werte.

#### Diagramm 74a.

#### A. Direkte Reduktion nur im Gestell.

0	ъ.	7. 1.	TO 1 1/1	****		0 01==		11-00
U	Proz.	direkte	Reduktion	W V	=0	C = 0,175	z = -1	1173°
0	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0.519	z =	$187^{\circ}$
10	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0.312	z = -	$358^{\circ}$
10	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0,647	z =	$361^\circ$
20	, ,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0,430	z =	$52^\circ$
20	99	,,	,,	,,	= 500	C = 0,770	z =	$491^{\circ}$
30	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0.557	z =	134°
<b>3</b> 0	••				= 500	C = 0.897	z =	585°

		В.	Direkte R	eduk	ction nu	r im Schacht.		
10	Proz.	direkte	Reduktion	wv	=0	C = 0,204	z = -	1355°
10	٠,	,,	,,	,,	=500	C = 0,550	z =	104°
20	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0,233	z = -	$1620^{\circ}$
20	,,	,,	,,	,,	=500	C = 0,574	z = -	20°
			D	iag	ramm	74 b.		
		A	. Direkte F	Redu	ktion nu	ır im Gestell.		
0	Proz.	direkte	Reduktion	WV	=0	C = 0,152	z = -	$1537^{\circ}$
0	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0,415	z = -	- 80°
10	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0,258	z = -	
10	,,	,,	,,	,,	=500	C = 0,521	z =	$129^{\circ}$
20	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0,363	z = -	
20	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0,627	z =	$280^{\circ}$
<b>3</b> 0	,,	,,	,,	,,	=0	C = 0,468	z =	$58^{\circ}$
<b>3</b> 0	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0,732	z =	$396^{\circ}$
		В	. Direkte R	edul	ktion nu	r im Schacht.		
10	Proz.	direkte	Reduktion	WV	r = 0	C = 0,181	z = -	1730°
10	,,	,,	,,	,,	= 500	C = 0,445	z = -	- 199°
20	,,	,,	,,	,,	= 0	C = 0,210	z = -	-1950°
20					= 500	C = 0.474	z = -	318°

#### Abschnitt 9.

# Wirkung von Betriebsveränderungen und -störungen auf den Koksverbrauch.

Die bisherigen Erörterungen beziehen sich lediglich auf einen normalen Hochofengang im Beharrungszustande, und es ist nunmehr die Frage zu prüfen, welchen Einfluß Änderungen oder Störungen des Hochofenganges auf die Ergebnisse ausüben.

In dieser Hinsicht läßt sich von theoretischen Gesichtspunkten aus sagen, daß jede wie immer geartete Störung des normalen Hochofenganges eine entsprechende Einwirkung auf das m-Verhältnis ausüben muß und daß dementsprechend sich die Beträge an  $C_x$  und der Gesamtkoksverbrauch ändern müssen.

Für die Beurteilung der durch willkürliche Maßregeln notwendig eintretenden Veränderungen sind instruktiv diejenigen Diagramme, die die graphische Interpretation der  $C_x$ -Gleichung enthalten (Diagramme 46 bis 47 in Kap. 15, Abschn. 2), da aus ihnen zunächst zu ersehen ist, daß die Lage der Windtemperaturlinien in den Diagrammen durchaus abhängig ist von der Größe der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste, daß also je nach der Betriebsgeschwindigkeit eine Verschiebung der Windtemperaturlinien innerhalb dieser Diagramme stattfinden muß, die evtl. sehr bedeutende Veränderungen im Gesamtkoksverbrauch bedingen kann. Ändert sich dagegen bei gleichbleibender Betriebsgeschwindigkeit das m-Verhältnis, so muß bei gleichbleibender Windtemperatur die Verschiebung des jeweiligen Betriebspunktes im Diagramm entlang der Linie der obwaltenden Windtemperaturen erfolgen. Hieraus geht hervor, daß durch Verkleinerung des m-Verhältnisses sowohl die  $C_x$ -Beträge als die Beträge an Gesamtkohlenstoff in beträchtlichem Maße wachsen müssen.

Alle Betriebsunregelmäßigkeiten, die im Hochofen sich ereignen können, müssen ihren Ausdruck finden in einer Veränderung der Betriebsgeschwindigkeit, also einer Veränderung der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste pro Kilogramm Roheisen und in Veränderungen des m-Verhältnisses.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangt man auch durch eingehendere Betrachtung der C-Verbrauchsdiagramme Serie III nach dieser Rechtung hin.

Nehmen wir an, ein Betrieb arbeite mit 10 Proz. direkter Reduktion, die ausschließlich im Gestell erfolge, so ist ohne Schwierigkeit aus jedem der Diagramme Serie III abzulesen, wie hoch der C-Verbrauch sein muß, vorausgesetzt, daß die Konstanten O<sub>e</sub>, C<sub>ez</sub>, C<sub>Fe</sub>, das Ausbringen usw. mit denen übereinstimmen, für die das Diagramm entworfen worden ist und daß die Betriebsgeschwindigkeit (oder der Wärmeverlust pro Kilogramm Roheisen) aus einer Gesamtwärmebilanz des betreffenden Ofens bekannt ist. Steigt nun beispielsweise die direkte Reduktion im Gestell um weitere 10 Proz. durch Veränderung des Möllers, indem an die Stelle eines leicht reduzierbaren Erzes ein schwer reduzierbares tritt, so muß gleichzeitig der Kokssatz erhöht oder der Ersatz erniedrigt werden, wie aus dem Diagramm hervorgeht, wenn nicht ein Wärmemangel im Gestell mit seinen bekannten Folgen eintreten soll. Die Beobachtung des sich innerhalb der Durchsatzzeit einstellenden neuen Voraussage m-Verhältnisses wird unter Zuziehung des Diagrammes sofort dartun, ob die eines Hochofens getroffene Veränderung dem dauernden Gleichgewicht der wärmeverbrauchenzu erwartenden den und erzeugenden Vorgänge entspricht oder ob im Gestell Wärmeüberschuß schusses oder oder Wärmemangel in der nächsten Zeit zu erwarten ist.

Wärmemangels.

Ist die Einwirkung des schwerer reduzierbaren Erzes derart gewesen, daß auch direkte Reduktion im Schacht entstanden ist, so macht sich dies insbesondere bei höheren Prozentsätzen der gesamten direkten Reduktion durch eine entsprechende Erniedrigung der Gichtgastemperatur bemerklich. Dementsprechend rückt dann in Diagramm Serie III der Betriebspunkt weiter von links nach rechts und zeigt an, welches prozentuale Mengenverhältnis zwischen der direkten Reduktion im Schacht und Gestell besteht.

Mit dieser Sicherheit können natürlich nur Betriebsveränderungen verfolgt werden, die sich wenigstens ziemlich gleichmäßig auf den ganzen Querschnitt erstrecken.

Erleidet der Ofengang ungleichmäßige Störungen, etwa hervorgerufen durch die Bildung seitlicher Ansätze, so macht sich diese Veränderung momentan an der Gicht durch Verkleinerung des m-Verhältnisses bemerkbar, aber es kann nicht erwartet werden, daß bei einem im Querschnitt stark ungleichmäßig arbeitenden Ofen das m-Verhältnis, die Gichtgastemperatur, die Betriebsgeschwindigkeit und der C-Verbrauch mit den Ergebnissen der Diagramme übereinstimmen, die natürlich nur auf die Voraussetzung eines regelmäßigen Betriebsverlaufes aufgebaut werden konnten.

#### Abschnitt 10.

#### Reduzierbarkeit von Eisenerzen, Briketts und Agglomerationsprodukten.

Es ist aus der praktischen Erfahrung heraus bekannt, daß die in der Natur vorhandenen Eisenerze sich gegenüber der reduzierenden Einwirkung von Hochofengasen keineswegs gleichmäßig verhalten, sondern daß es Erze gibt, die wir mit gutem Grunde leichtreduzierbar nennen, während wiederum andere als schwerreduzierbare Erze bezeichnet werden. In der Literatur ist meines Wissens bisher über übersichtliche, messend vergleichende Versuche über die Reduzierbarkeit verschiedener Eisenerze nicht berichtet worden. Es dürfte deshalb hier von Interesse sein, auf die Resultate einer Doktorarbeit<sup>1</sup> hinzuweisen, die in dem Eisenhüttenmännischen Institute der Königlich Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt worden ist. Der Arbeit lag der oben gekennzeichnete Gedanke zugrunde. Die Versuche sollten aber auch gleichzeitig ausgedehnt werden auf Erzbriketts und Agglomerationsprodukte, um über den Reduzierbarkeitsgrad dieser für den modernen Hochofenbetrieb wichtigen Materialien eine möglichst weitgehende Aufklärung zu gewinnen. Die Vorversuche zeigten, daß in einem Strom von reinem Kohlenoxyd oder Wasserstoffgas brauchbare und regelmäßige Resultate sowie solche, die sich wahrscheinlich dem Verhalten der Materialien im Hochofen parallel bewegten, nicht zu gewinnen waren. Eine direkte Reduktion mit Hochofengasen war aus Mangel an solchen nicht durchführbar. Es wurde deshalb als Reduktionsmittel Leuchtgas verwendet, in der Erwägung, daß die reduzierend wirkenden Bestandteile des Leuchtgases auch im Hochofengase dessen Wirksamkeit bedingen. Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß jeweils einige 100 g der auf etwa Nußgröße zerkleinerten Erze oder Briketts und Agglomerierprodukte in einem mit Hilfe des elektrischen Stromes auf wechselnde Temperaturen erhitzten Ofen einer mehrstündigen Einwirkung eines Stromes von Leuchtgas ausgesetzt wurden. Durch diese Behandlung wurden je nach der Natur des Materials wechselnde Mengen der Eisenerze zu Metall oder zu Oxydul reduziert. Eine zuverlässige Bestimmung des Reduktionsgrades wurde aber Analytische erst moglich, nachdem es gelungen war, ein Untersuchungsverfahren auszuar- methode für Fe, beiten und zu erproben, mit dessen Hilfe man imstande ist, nebeneinander FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die nebeneinan metallisches Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd quantitativ nachzuweisen, der in einer selbst wenn Carbide oder beträchtliche Mengen von Ätzkalk in der Unter- Substanz vorhanden sind suchungssubstanz vorhanden sind. Bezüglich der Einzelheiten muß ich auf die vorerwähnte Doktorarbeit verweisen.

Die Ergebnisse der Arbeiten sind in den Diagrammen 75 bis 89 wiedergegeben, in denen als Abszissen diejenigen Temperaturen verzeichnet wurden, bei denen die reduzierende Röstung vorgenommen wurde, während in den Ordinaten der jeweilige Gehalt an metallischem Eisen, Eisenoxydul oder Eisenoxyd angegeben ist.

Die Versuche wurden durchweg bei den Temperaturen 600, 750 und 900° durchgeführt. Die durch die Untersuchung der bei diesen Temperaturen redu-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr.-Ing.-Diss. L. Mathesius, Berlin, Techn. Hochschule, 1913, St. u. E. 1914 S. 866.

zierend behandelten Proben gewonnenen analytischen Ergebnisse wurden in die Diagrammfelder eingetragen und die hierdurch erhaltenen Punkte miteinander und mit der auf der Ordinate 0° verzeichneten Zusammensetzung des ursprünglichen Ausgangsproduktes durch gerade Linien verbunden.

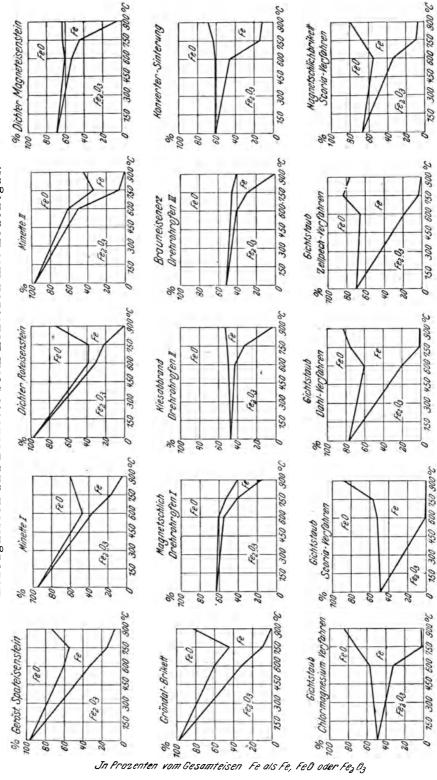
Es ist selbstverständlich, daß der Verlauf dieser geraden Linien insbesondere auf den Strecken 0 bis 600° jedes Diagrammes durchaus nicht dem wirklichen Verhalten der betreffenden Proben entspricht, sondern es wird vielmehr in allen Fällen in den niedrigeren Temperaturen voraussichtlich nur ein minimaler Gehalt von metallischem Eisen gebildet werden, während im allgemeinen erst von der Temperaturgrenze von 600° ab eine beachtenswerte Reduktion zu metallischem Eisen eintreten wird. Dieser Hinweis dürfte aber genügen, um Mißverständnissen vorzubeugen. Aus den in dieser Art gewonnenen Schaubildern, deren erste Horizontalreihe die Resultate der Behandlung von Proben natürlich vorkommender Erze enthält, geht nun zunächst hervor, daß von diesen in der niedrigen Temperatur von 600° lediglich das bekanntlich leichtest reduzierbare Erz, gerösteter Spateisenstein, unter den obwaltenden Versuchsbedingungen schon in beträchtlichem Maße zu Metall reduziert wird. Bei den drei folgenden Proben, zwei verschiedenen Minetten und einem dichten Roteisenstein, findet hier fast noch gar keine Reduktion zu metallischem Eisen statt. Dagegen erfolgt ein recht beträchtlicher Abbau des Eisenoxydes zu Eisenoxydul, der immerhin auch bei geröstetem Spateisenstein neben der Reduktion zu metallischem Eisen einhergeht. Erst bei der Temperatur von 900° werden diese Erze in stärkerem Maße zu metallischem Eisen reduziert, und der Verlauf der Linien läßt erkennen, daß bei dieser Temperatur auch das durch Abbau des Eisenoxydes entstandene Eisenoxydul in beträchtlichem Maße reduziert wird.

Durchaus anders verhält sich dichter Magneteisenstein, Diagramm 79. Das Material wird bei den Temperaturen von 600 und 750° nur in geringem Maße verändert. Es findet auch nur ein recht unbedeutender Abbau von Eisenoxyd zu Eisenoxydul statt. Erst bei 900° tritt in stärkerem Maße die Umwandlung des Eisenoxydes in metallisches Eisen in Erscheinung, während auch bei dieser Temperatur das Eisenoxydul des Magneteisensteines noch ziemlich unverändert bleibt.

Bei der hier als höchste Grenze angewendeten Temperatur von 900° wird das leichtest reduzierbare Erz, der geröstete Spateisenstein, bereits in stärkerem Maße zu Metall umgewandelt, während bei den Minetten und dem dichten Roteisenstein die Reduzierbarkeit nur in beträchtlich geringerem Maße vorhanden ist. Ganz besonders widerstandsfähig erweist sich dichter Magneteisenstein, obgleich er in nur etwa nußgroßen oder noch etwas kleineren Stücken dem Strom der Gase ausgesetzt wurde.

Es würde zwecklos gewesen sein, für die Durchführung der Versuche höhere Temperaturen zu wählen, weil bei diesen bereits eine Reaktion zwischen festem aus dem Leuchtgase abgesetzten Kohlenstoff und den Eisenoxyden sich durch Vermittlung von CO unzweifelhaft würde ergeben haben.

Diagramm 75-89. Reduzierbarkeit des Eisengehaltes in Roherzen, durch Brennverfahren gewonnenen % Dichter Magneteisenstein 600 1001 Erzeugnissen und Briketts beim Erhitzen mit Leuchtgas. 600 Minette I 2001 Dichter Roteisenstein Mine#e I 000 % Geräst Spateisenstein 180 80



produkten, so-

In der zweiten Horizontalreihe der Schaubilder sind die Ergebnisse derjenigen Versuche zur Darstellung gebracht, die gewonnen wurden, indem man Agglomerationsprodukte, aus verschiedenen Rohmaterialien stammend, der Reduktion unterwarf, und das erste dieser Schaubilder betrifft ein Gröndalbrikett. Dieses Material ist hier zu den Agglomerationsprodukten gezählt Reduzierbar- worden, da beim Hartbrennen der Gröndalbriketts aller Wahrscheinlichkeit keit von Grön-dalbriketts, Ag- nach ein Aneinandersintern der einzelnen Erzkörnchen stattfindet. Trotzglomerations- dem bleibt das Brikett porös, also auch bis in seine feineren Teile von Gasen wie von Briketts durchdringbar und hat gegenüber anderen Sinterprodukten, die aus weniger anderer Briket hochprozentigem Material gewonnen worden sind, den außerordentlich großen ren im ver- Vorzug, aus fast reinem Eisenoxyd zu bestehen. Hierin ist die Ursache zu gleiche zur Reduzierbarkeit erblicken, daß das Gröndalbrikett sich hinsichtlich seiner Reduzierbarkeit natürlicher ebenso günstig verhält wie gerösteter Spateisenstein, während alle anderen Erze. Sinterungs- oder Agglomerationsprodukte ein Verhalten zeigen, welches demjenigen des dichten Magneteisensteines fast vollkommen entspricht. Hieraus geht hervor, daß diese Agglomerationsprodukte sich auch im Hochofen aller Wahrscheinlichkeit nach genau so verhalten müssen wie dichter Magneteisenstein, d. h. sie werden in überwiegender Menge gänzlich unreduziert in das Gestell des Hochofens hinuntergelangen und dort durch direkte Reduktion mit Hilfe von festem Kohlenstoff zu Metall reduziert werden.

Durchweg abweichend hiervon ist nun das Verhalten der durch verschiedene Verfahren in Briketts umgewandelten Produkte, deren Reduzierbarkeit, wie die Diagramme ohne weiteres erkennen lassen, in den meisten Fällen noch erheblich günstiger erscheint als diejenige des gerösteten Spateisensteins. Sogar das nach dem Scoriaverfahren hergestellte Brikett aus Magnetschlich zeigt eine Reduzierbarkeit, die selbst derjenigen des gerösteten Spateisensteines noch etwas überlegen ist. Die Erklärung für diesen letzteren Umstand ist wohl ausschließlich zu erblicken in der Wirkung der außerordentlichen Feinteilung des Materiales, durch welche im Verein mit der Gasdurchlässigkeit des Briketts die Angriffsflächen für die reduzierende Einwirkung der Gase sehr günstig gestaltet werden.

Da, wie in dem vorstehenden Kapitel gezeigt wurde, eine Erleichterung des Hochofenganges und eine erhebliche Ersparnis an Koks lediglich dadurch herbeigeführt werden kann, daß den Hochöfen leichter reduzierbare Erze zugeführt werden, deren Verarbeitung die Möglichkeit gewährt, die prozentischen Anteile der direkten Reduktion wesentlich herabzudrücken, so ergibt der Vergleich der eben behandelten 15 Schaubilder ganz klar, daß dieses Ziel durch irgendein Agglomerations- oder Sinterungsverfahren (mit Ausnahme des Gröndalverfahrens, vorausgesetzt, daß dasselbe auf reine Eisenoxyde frei von Schlackenbildnern — angewendet wird) nicht erreicht werden kann, daß dagegen alle Brikettierungsverfahren für die Hochöfen Material liefern, dessen Reduzierbarkeit sich wesentlich günstiger stellt als die durchschnittliche Reduzierbarkeit der natürlichen Erze. Die Zukunft kann also auf diesem Gebiete nur den Brikettierungsverfahren gehören, da insbesondere für Deutschland Materialien, welche sich zur Anwendung des Gröndalverfahrens eignen,

nicht vorhanden sind, im übrigen aber auch das Verfahren an und für sich für hiesige Verhältnisse zu hohe Unkosten gegenüber den Brikettierungsverfahren verursacht.

#### Abschnitt 11.

#### Hochofenbetrieb mit an Sauerstoff angereicherter Gebläseluft.

Es ist vielfach in der Literatur die Hoffnung ausgesprochen worden, daß durch Anreicherung des Gebläsewindes mit Sauerstoff eine erhebliche Koksersparnis im Hochofenbetriebe zu erzielen sei, und es ist dem Vernehmen nach auch an einer Hochofenanlage in dieser Beziehung ein größerer Versuch gemacht worden. Nähere Resultate über dessen Ergebnisse sind indessen meines Wissens bisher nicht an die Öffentlichkeit gelangt.

Betrachtet man die Ergebnisse der im zweitvorhergehenden Kapitel gegebenen Diagramme über den Verlauf des Hochofenprozesses, so zeigt sich, daß bei der überwiegenden Mehrzahl der modern geführten Hochofenbetriebe die Gichtgase oben den Schacht mit einer Temperatur verlassen, die nur ungefähr  $100\,$ ° beträgt.

Eine weitere Erniedrigung dieser Temperatur würde erhebliche Betriebsnachteile im Gefolge haben (nasse Gicht usw.), und es würde andererseits durch eine weitergehende Ausnutzung der Abgastemperatur ein irgendwie nennenswertes Quantum an Wärme nicht mehr erspart werden können.

In diesem Sinne allein kann sich aber die Wirkung einer Anreicherung des Gebläsewindes mit Sauerstoff geltend machen.

Es ist zwar sicher, daß der Koks, der im Hochofengestell verbrannt wird, theoretisch eine höhere Verbrennungstemperatur annehmen müßte, wenn er mit sauerstoffreicherem Winde verbrannt wird. Es ist indessen bereits in dem vorerwähnten Kapitel über den Hochofenbetrieb dargelegt worden, daß die im Gestell eines Hochofens herrschende Temperatur lediglich das Resultat eines Gleichgewichtszustandes ist, der sich zwischen den wärmeschaffenden und wärmeverbrauchenden Reaktionen herausstellt, und es ist ferner darauf hingewiesen worden, daß die im Gestell eines Hochofens herrschende Temperatur nur in sehr geringen Grenzen schwanken darf, wenn nicht eine unerwünschte Veränderung in der Qualität des erblasenen Roheisens eintreten soll. Hieraus resultiert die Folgerung, daß, da die Temperatur gleich erhalten werden muß, andererseits aber durch relative Verminderung des die Verbrennungstemperatur herabsetzenden Stickstoffgehaltes der Verbrennungsluft tatsächlich bei mit Sauerstoff angereicherter Luft pro Kilogramm Koks weniger Wärme in die mit wahrscheinlich gleicher Temperatur aus dem Gestell aufsteigenden Gichtgase übergeht, entsprechend mehr Wärme für die Durchführung der Gestelloperationen zur Verfügung steht. Da aber pro Kilogramm Eisen ein größerer Bedarf an Wärme nicht eingetreten ist, so müßte tatsächlich eine Verminderung des Koksverbrauches resultieren. Diese Verminderung des Koksverbrauches bringt aber dann unweigerlich eine Verminderung der Menge der Gichtgase gegenüber dem früheren Betriebe mit sich und dementsprechend müßte ein Sinken der Abgastemperatur der Gichtgase eintreten.

Da dies aber nicht möglich ist und eine anderweitige Wärmequelle für die etwaige Erhöhung der Temperatur der Gichtgase nicht zur Verfügung steht, bleibt nichts anderes übrig, als wieder zur Mehrverbrennung von Koks im Gestell des Hochofens zu schreiten. Hieraus ergibt sich, daß bei Hochofenbetrieben der vorerwähnten Art durch Anreicherung der Gebläseluft mit Sauerstoff irgendwelche Koksersparnis sich nicht erzielen lassen kann.

Durchaus gegenteilig liegen dagegen die Verhältnisse bei Betrieben, in denen die Gichtgastemperatur heute noch eine wesentlich höhere ist. Hier bietet sich allerdings die Möglichkeit, durch Anreicherung der Gebläseluft mit Sauerstoff den Koksverbrauch so weit zu vermindern, bis auch bei diesen Betrieben die Gichtgastemperatur bis auf ungefähr 100° herabgegangen ist. Es würde dies beispielsweise bei Betrieben auf Ferromangan-, Ferrosilicium-, Gießerei- oder Bessemereisen mit sehr hohem Ausbringen wahrscheinlich eine erheblich ins Gewicht fallende Koksersparnis bedeuten.

#### IV. Teil.

# Die Erzeugung von Flußeisen.

### Kapitel 16.

# Allgemeine Erörterungen.

Die Umwandlung von Roheisen in schmiedbares Eisen erfolgt in der Gegenwart überwiegend unter Anwendung des Bessemer-, Thomas- oder Martin-Prozesses.

Das durch alle drei Verfahren erzielte Produkt ist Flußeisen.

Die vorerwähnte Umwandlung erfolgt durch Oxydation oder Verschlakkung der im Roheisen enthaltenen Fremdkörper: Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel.

Im Verlauf dieser Reaktionen, die in der Mehrzahl einen exothermen Charakter haben, dienen die vier erstgenannten Fremdkörper gleichzeitig als Heizmittel.

Bei allen drei Umwandlungsprozessen ergibt sich ein Wärmebedarf

- 1. aus der Notwendigkeit, die Temperatur der Metallbäder wesentlich zu erhöhen, um sie trotz der Ausscheidung der Fremdkörper, welche eine beträchtliche Erhöhung der Schmelztemperatur zur Folge hat, genügend flüssig zu halten und
- 2. aus dem Erfordernis, die unvermeidlichen Wärmeverluste, die durch Strahlung und Leitung entstehen, auszugleichen.

Dieser Wärmebedarf kann bei dem Bessemer- und Thomasprozeß, den sog. Windfrischverfahren, nur durch die vorerwähnten Oxydationsreaktionen gedeckt werden; beim Martinprozeß steht hierfür außerdem die Heizwirkung der Regenerativfeuerung zur Verfügung.

Um über den Verlauf und den theoretischen Charakter der hier in Betracht kommenden Reaktionen einen Überblick zu geben, sind die wesentlichsten derselben und ihre Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle 42 zur Darstellung gebracht worden.

Es findet sich in der Literatur bereits eine nicht unbeträchtliche Zahl derartiger Zusammenstellungen und Berechnungen. Sie gelangen indessen sämtlich zu abweichenden Ergebnissen, zum Teil deswegen, weil die für die Ausführung der Rechnung grundlegenden Zahlen, die spezifischen Wärmen und die Verbrennungswärmen der in Betracht kommenden Körper, mit erheblichen Abweichungen in die Rechnungen eingeführt worden sind, zum anderen Teil deshalb, weil bei der Ausführung der Rechnungen von abweichenden Grundanschauungen ausgegangen wurde.

Die übersichtlichsten und am leichtesten verständlichen Angaben dieser Art rühren, soviel mir bekannt ist, von *Ledebur* her, der die Absicht durchgeführt hat, jeweils diejenige Temperaturerhöhung rechnerisch zu ermitteln, die eines der in Betracht kommenden Metallbäder erfahren würde, wenn im Verlaufe der Reaktion diejenige Menge eines Fremdkörpers aus einem Bade oxydiert werden würde, die einem Gewichtsprozente des Metallbades entspricht.

In der Tabelle 42 ist dieselbe Berechnungsart beibehalten worden. Wenn trotzdem die Ergebnisse nicht überall mit den Zahlen *Ledeburs* übereinstimmen, so liegt das in der Hauptsache wohl an abweichenden Annahmen bezüglich der spezifischen Wärmen und Verbrennungswärmen.

Hinsichtlich der im vorliegenden Werke zur Anwendung gelangten Verbrennungswärmen sei auf das frühere Kapitel "Wärmebewegung bei Durchführung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen" und die dort gegebenen tabellarischen Zusammenstellungen verwiesen. Bezüglich der spezifischen Wärmen herrscht eine ganz besondere Unsicherheit vor, die naturgemäß auch auf das Resultat der ausgeführten Rechnungen einen nicht unbeträchtlichen Einfluß ausübt.

Die spezifischen Wärmen der hier in Betracht kommenden Körper finden sich in der Literatur an weit verstreuten Stellen in einzelnen Angaben. Sie leiden zum großen Teile unter dem Übelstande, daß der Temperaturgeltungsbereich, für welchen sie ermittelt worden sind, nur in wenigen Fällen bis zu denjenigen Temperaturen hinaufreicht, innerhalb deren sich die hier in Rede stehenden Reaktionen vollziehen. In sehr vielen Fällen beziehen sie sich sogar nur auf relativ sehr niedrige Temperaturen. Da aber Werte, die für den vorliegenden Zweck besser geeignet wären, nicht zur Verfügung stehen, mußten die Rechnungen mit den vorhandenen Werten durchgeführt werden.

Es ist durch sorgfältige Sichtung der vorhandenen Literatur unter jeweiligem Zurückgehen bis auf die in Betracht kommenden Originalarbeiten, von den Werten überall derjenige ausgewählt worden, bei dem die größte Wahrscheinlichkeit für eine relative Richtigkeit desselben vorhanden zu sein schien.

Die ausgewählten Werte sind nebst Angabe derjenigen Temperaturgrenzen, für welche sie ermittelt wurden, und unter Angabe derjenigen Literaturstelle, der sie entnommen worden sind, in der nachstehenden Tabelle 41 zusammengestellt.

Unter Zugrundelegung dieser Werte sind dann diejenigen Rechnungen durchgeführt worden, die zur Ermittlung der Zahlenwerte der Tabelle 42 geführt haben. Die Rechnungen selbst sind, um eine weitestgehende Nachprüfung derselben möglich zu machen, vollständig in dem zu diesem Kapitel gehörigen Anhange S. 463 in das vorliegende Werk aufgenommen worden.

In der Tabelle sind die Windfrischverfahren, das Bessemer- und Thomasverfahren, in einer senkrechten Rubrik zusammengefaßt, während den beiden Abarten des Martinverfahrens, dem Roheisenschrottprozeß und dem Roheisenerzprozeß, mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit der hier obwaltenden Reaktionen zwei gesonderte senkrechte Spalten gewidmet werden mußten.

Tabelle 41.

Lfd. Nr.	Substanz	Temperatur- grenze	Mittlere spezifische Wärme	Quellenangabe
1	Si	232,4°	0,2029	H. F. Weber: Pogg. Ann. <b>154</b> , 367, 553. 1875. Phil. Mag. [4] <b>49</b> , 161, 276. 1875.
2	$SiO_2$	400 bis 1200 $^{\circ}$	0,305	Pionchon: Compt. rend, 106, 1344. 1888.
3	CaO	1050°	0,1486	Laschtschenko: Journ. Russ. Phys. Ges. 42, 1604—1614. 1910. Vgl. Chem. Centralbl. 1911, I, S. 1188—1189.
4	Schlacke	100 bis 1100°	0,25	Mittelwert von Silicatgläsern nach Withe: Amer. Journ. Science [4] 28, 334 ff. 1909.
5	Mn	<b>2</b> 0 bis <b>5</b> 50°	0,16729	N. Stücker: Wiener Ber. 114 [2a], 657. 1905.
6	MnO	$13  ext{ bis } 98^{\circ}$	$0,\!1570$	Regnault: Pogg. Ann. 53, 60, 243. 1841.
7	Fe	1500°	0,1667	Oberhoffer: Metallurgie 4, 495. 1907.
8	$\mathrm{Fe_2O_3}$	<b>24</b> °	0,1600	Russel: Phys. Zeitschr. 1912, S. 59.
9	P	0 bis 199°	$0,\!2162$	Wiegand: Ann. d. Phys. [4] 22, 64. 1907.
10a	Graphit	$0  ext{ bis } 2000^{\circ}$	$0,\!475^{1}$	Violle: Compt. rend. 120, 868. 1895.
10b	C Gaskohle .	20 bis 1040°	$0,3145^{1}$	<ul><li>Dewar: Phil. Mag. [4] 44, 461. 1872.</li><li>Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 814. 1872.</li></ul>
11	CO	26 bis 198°	0,243	Wiedemann: Pogg. Ann. <b>157</b> , I. 1876. Phil. Mag. [5] <b>2</b> , 81, 1876.
12	CO <sub>2</sub>	0 bis 1400°	0,270	Holborn und Henning: Ann. d. Phys. [4] 23, 809. 1907.
13	Luft		0,243	Holborn und Austin: Wiss. Abh. PhysTechn. Reichsanst. 4, 131. 1905.
14	$N_2$	<b>20</b> °	0,249	Holborn und Henning: Zeitschr. f. Instrumentenkunde 32, 125. 1912.

Bei den Windfrischverfahren und bei dem Roheisenschrottverfahren ist auch der thermische Effekt des Verbrennens von Eisen gleichfalls in Betracht gezogen worden.

Bei der Ausführung der Berechnungen wurde angenommen, daß bei den Windfrischverfahren der Wind den betreffenden Metallbädern mit einer Temperatur von 20° zugeführt wird, während bei dem Roheisenschrottprozeß die Temperatur der mit den Metallbädern reagierenden Luft zu 1500° gewählt wurde.

Es ist bei diesen letzteren Rechnungen ferner vorausgesetzt worden, daß die nach der Zusammensetzung der Luft zu dem reagierenden Sauerstoff gehörige Stickstoffmenge ebenfalls an der Temperaturerhöhung teilnimmt, obgleich vielleicht eine größere Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß diese Stickstoffmenge nicht in gleichem Maße wie die Metallbäder durch die hier in

 $<sup>^{1}</sup>$  Für sämtliche in diesem Werke durchgeführte Rechnungen wurde für C der Wert  $0{,}35$  angewendet.

bzw. Zubrandergebnisse bei der Herstellung von Flußeisen nach den Windfrisch- bzw. Martinverfahren. Tabelle 42: Vergleichende Zusammenstellung über die Wärmetönungen und die Abbrand-

ĺ	۱										-
mer	°/₀Ţ uo.	Windfrischverfahren Bessemer- und Thomasprozeß Lufttemperatur 20°	a		Mar Roh Luft	Martinverfahren Roheisenschrottprozeß Lufttemperatur 1500°	E 91		Martin verfahren Roheisenprozeβ		
wn <b>N</b>	Verbr. v	Verbrennung nach der Gleichung <sup>1</sup>	Temp	basıduZ 🐾	Verbre der	Verbrennung nach der Gleichung¹	Temp.	basiduZ %	Verbrennung nach geder Gleichung	- Temp gandödrifi 🗘	basıduZ 🧟
-	<u>2</u> 2					-			$3\mathrm{Si} + 2\mathrm{Fe_2O_3} = 3\mathrm{SiO_2} + 4\mathrm{Fe}$	74	74 + 1,63
21 (		5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5		,	-	; ; ;	- 0		$\operatorname{Si} + \operatorname{Fe_2O_3} = \operatorname{FeO} \cdot \operatorname{SiO_2} + \operatorname{Fe}$	08	80 + 0.98
ຕີ		$Si + O_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2$	$232^{-}$	Ī	$Si + O_2 + C$	$a_0 = c_0 \cdot s_i$	$0_{2}   328$	, ,	$  3{ m Si} + 2{ m Fe_2O_3} + 3{ m CaO} = 3({ m CaO}\cdot{ m SiO_2}) + 4{ m Fe}  $	65	65 + 1,63
4		$Si + O_2 + 2CaO = 2CaO \cdot SiO_2$	210 -	<del>7</del>	$\mathrm{Si} + \mathrm{O_2} + 2\mathrm{C}$	$a_0 = 2 c_0 \cdot s$	$^{10}_{2}304$		$\mathrm{Si} + O_2 + 2 \mathrm{CaO} = 2 \mathrm{CaO} \cdot \mathrm{SiO}_2  210  - 1                                   $	45	45 + 1,63
JO.	$5  \mathrm{Mn}$								$3\mathrm{Mn} + \mathrm{Fe_2O_3} = 3\mathrm{MnO} + 2\mathrm{Fe}$		26 - 0.32
9		$ Mn + O + SiO_2  = MnO \cdot SiO_2 $	65	<del>[</del>	Mn + O + Si	$iO_2 = MnO \cdot Si$	iO <sub>2</sub> 95	-	$ 3{ m Mn} + { m Fe}_2{ m O}_3 + 3{ m SiO}_2 = 3({ m MnO}\cdot{ m SiO}_2) + 2{ m Fe} _{ m SiO}$		20 - 0.32
7		$2Mn + O_2 + SiO_2 = 2MnO \cdot SiO$	- 49	$-1\frac{1}{2}$	$2Mn + O_2 + S$	$8iO_2 = 2MnO \cdot S$	iO <sub>2</sub> 90		$ 6{ m Mn} + 2{ m Fe_2O_3} + 3{ m SiO_2} = 3(2{ m MnO\cdot SiO_2}) + 4{ m Fe}$	•	18 - 0.32
00	$\mathbf{F}_{\mathbf{e}}$	Fe + O + $SiO_2$ = $FeO \cdot SiO_2$	49	7	Fe + O + S	$SiO_2 = FeO \cdot Siv$	$O_2 \mid 74$	1			
6		$2\mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} + \mathrm{SiO_2} = 2\mathrm{FeO} \cdot \mathrm{SiO_2}$	47	$-\frac{1}{2}$	$2 \mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} + \mathrm{S}$	$8iO_2 = 2 \text{FeO} \cdot S_1$	iO <sub>2</sub> 72		9 $2\text{Fe} + O_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 / 47 - 1 / 2\text{Fe} + O_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 / 72 - 1 / 2$		
10	10 P										15 + 0.8
Π		$2P = 50 = 4CaO = Ca_4P_2O_9$	175 -	$-\frac{1}{2}$	3P + 50 + 4C	$175 - 12P + 5O + 4CaO = Ca_4P_2O_9$			$281 - 1   6P + 5Fe_2O_2 + 12CaO = 3Ca_4P_2O_9 + 10Fe$	-11 + 2,0	+2,0
12	12 C	00 = 0 + 0.	25 - 1	1	C+	C + 0 = C0	136	139 - 1	$3 \mathrm{C} + \mathrm{Fe_2O_3} = 3 \mathrm{CO} + 2 \mathrm{Fe}$	-182 + 2,1	+2,1

<sup>1</sup> Der in Reaktion getretene Sauerstoff ist durchweg als Luftsauerstoff unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes in Rechnung gesetzt.

Betracht kommenden Reaktionen zur Erwärmung gelangt, da die Übertragung des Sauerstoffes aus der Verbrennungsluft an die Metallbäder wahrscheinlich zum größeren Teil durch Vermittlung des Eisenoxydgehaltes der Schlacke erfolgt. Aus dieser Annahme resultiert deswegen eine gewisse Benachteiligung der Reaktionen des Roheisenschrottprozesses, so daß deren Wärmewirkung jedenfalls etwas günstiger zu beurteilen sein würde, als aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht.

Es ist ferner durchweg bei der Ausführung der Rechnungen bei allen Reaktionen diejenige Wärmemenge außer Ansatz geblieben, die sich als Reaktionswärme wahrscheinlich ergibt, wenn beispielsweise aus Metalloxyden und Kieselsäure Silicate gebildet werden, da die Bildungswärmen dieser Verbindungen nicht ausreichend bekannt sind.

Die Ergebnisse der Tabelle sind nun nach mancherlei Hinsicht beachtenswert.

Die Zahlen, welche die Windfrischverfahren betreffen, sind in annähernd gleicher Größe durch die Veröffentlichungen *Ledeburs* bekannt. Es geht aus ihnen übersichtlich hervor, daß bei den Windfrischverfahren als wesentlichste Heizstoffe Silicium und Phosphor anzusehen sind, daß durch Verbrennen von Mangan oder Eisen nur eine geringe Temperaturerhöhung der Bäder erreicht werden kann, und daß die Oxydation von Kohlenstoff unter den hier in Betracht kommenden Heizstoffen die geringste Wärmetönung ergibt. Den hier in letzterer Beziehung in Betracht kommenden Verhältnissen wird weiter unten noch eine besondere Betrachtung zu widmen sein.

Vergleicht man die Zahlen der Windfrischverfahren mit denjenigen des Roheisenschrottprozesses im Martinofen, so zeigt sich hier überall eine nicht unbeträchtlich höhere Wärmewirkung der Oxydationsprozesse, die daher rührt, daß die mit den zu oxydierenden Körpern in Reaktion tretende Luft mit einer Temperatur von 1500° in Rechnung gestellt wurde.

Am interessantesten dürfte die Tatsache sein, daß hier die Wärmetönung der Oxydation des Kohlenstoffes diejenigen der Oxydation von Mangan und Eisen sehr wesentlich übertrifft, so daß im Roheisenschrottprozeß auch der Kohlenstoff des Eisenbades als wichtiger Heizstoff in Betracht zu ziehen ist.

Da sowohl bei den Windfrischverfahren als bei dem Roheisenschrottprozeß durch die in Rede stehenden Reaktionen ein Zuwachs an Eisen zu dem Metallbade nicht entsteht, muß überall ein Abbrand von 1 Proz. in Erscheinung treten.

Fast überraschend anders stellen sich nun die Wärmetönungen beim Roheisenerzprozeß. Sie müssen naturgemäß erheblich geringer sein, da der in Reaktion tretende Sauerstoff nicht als Luftsauerstoff zur Verfügung steht, sondern dem zur Oxydation der Fremdkörper eingeführten Eisenoxyde entnommen werden muß. Dafür ergibt sich aber nunmehr für das Metallbad jeweils ein gewisser Zuwachs an Eisen, der einen entsprechenden Gegenwert für den erforderlichen Mehraufwand an Wärme repräsentiert.

Besonders hervorzuheben ist, daß hier die Oxydation von Silicium nur eine verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung des Bades ergibt, die nur kleine

Abweichungen zeigt, gleichgültig, welche der vier in Vergleich gestellten Reaktionen als maßgebend angesehen wird. Am überraschendsten dürfte aber sein, daß die Oxydation des Phosphors, insbesondere wenn angenommen wird, daß unmittelbar 4 basisch phosphorsaurer Kalk entsteht, nicht mehr exotherm, sondern mit einem Wärmeverbrauch verläuft. Allerdings beträgt hier auch der Zubrand 2 Proz. Ebenso überraschend dürfte das Ergebnis sein, nach welchem die Oxydation des Kohlenstoffes beim Roheisenprozeß eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung des Bades zur Folge hat.

Die den Roheisenprozeß betreffenden Zahlen der Tabelle liefern unmittelbar den Beweis für die bekannte Beobachtung der Praxis, daß die Durchführung des Roheisenprozesses im Martinofen einen sehr beträchtlich viel größeren Brennmaterialaufwand erfordert als diejenige des Roheisenschrottprozesses.

# Kapitel 17. Mischerbetrieb.

Während der ersten beiden Jahrzehnte nach der Erfindung und Ausgestaltung des Bessemerprozesses wurde das mit Hilfe dieses Verfahrens in Flußeisen umzuwandelnde Roheisen durch Einschmelzen in Kupolöfen verflüssigt.

Durch diese Arbeitsweise gewann man die Möglichkeit, aus Roheisen wechselnder Zusammensetzung durch entsprechende Gattierung der Kupolöfen den Bessemerkonvertoren ein gleichmäßig zusammengesetztes Eisen zuzuführen, so daß die Durchführung der einzelnen nacheinander folgenden Chargen mit nur geringen Abweichungen erfolgen konnte.

Die Vereinigung von Eisen verschiedener Herkunft in der Gattierung eines Kupolofens gewährte ebenfalls die Möglichkeit, trotz der unvermeidlichen Betriebsschwankungen einzelner Hochöfen den Bessemerbetrieb mit gleichmäßig zusammengesetztem Material zu versehen. Dagegen erschien das abermalige Umschmelzen von Roheisen in Kupolöfen, wenn die Bessemeranlage nicht allzu weit von der Hochofenanlage entfernt war, als unökonomisch gegenüber der Möglichkeit, das Roheisen mit derjenigen Wärme, die ihm aus dem Hochofenbetriebe zu eigen war, direkt zur Verarbeitung in der Bessemerbirne zu bringen. Der letztere Umstand war die Veranlassung, daß insbesondere in Nordamerika frühzeitig der Versuch gemacht wurde mit direkter "Konvertierung", wie der betreffende technische Ausdruck lautet, also unter Umgehung der Umschmelzung direkt aus dem Hochofen zu arbeiten. Es stellte sich indessen heraus, daß die hierbei zu überwindenden Betriebsschwierigkeiten sowohl in Amerika beim Bessemerprozeß als ganz besonders in Deutschland beim Thomasverfahren hinsichtlich der glatten Durchführbarkeit der Prozesse und der Qualität der Erzeugnisse außerordentlich groß waren. Es kam auch in Betracht, daß die Hochöfen in quantitativer Beziehung nicht Eisen mit der Regelmäßigkeit lieferten, wie sie der Betrieb des Stahlwerkes erforderte, so daß entweder das Stahlwerk auf Eisen warten mußte oder Roheisen in größerer Menge von den Hochöfen angeliefert wurde, als das Stahlwerk zu konsumieren imstande war.

Es lag deshalb nahe, zwischen Hochofen und Stahlwerk einen Vorratsbehälter einzuschalten, in welchem ein Ausgleich geschaffen werden konnte sowohl hinsichtlich der Menge des in der Zeiteinheit von den Hochöfen angelieferten und von dem Stahlwerk verbrauchten Eisens als auch in bezug auf die chemische Zusammensetzung desselben. In diesem Sinne wurde ungefähr im Jahre 1880 in Amerika der Betrieb von Roheisenmischern auf Bessemerstahlwerken erfolgreich eingeführt.

Unter Benutzung dieser amerikanischen Erfahrungen wurde im Jahre 1882 die erste Mischeranlage für Thomasroheisen in Deutschland auf dem Hochofenwerk des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins in Hörde-Westfalen errichtet.

Die Ergebnisse der Neuanlage waren in den vorerwähnten Beziehungen die erwarteten. Es trat aber gleichzeitig eine bisher nicht beobachtete Erscheinung, nämlich die Abscheidung einer Schlacke auf, die zu einem sehr großen Teile aus Schwefelmangan bestand. Da die Menge dieser Schlacke nicht ganz unbedeutend war, mußte infolge der Abscheidung derselben eine Entschwefelung des im Mischer befindlichen Thomasroheisens eintreten.

Durch diese Beobachtung erhielt der Mischerbetrieb eine ganz besondere Bedeutung für die Anwendung des Thomasverfahrens.

Es ist die Aufgabe der Thomasroheisenerzeugung, im Hochofen ein Eisen zu erblasen mit einem Gehalt von 1,7 bis etwa 2,5 Proz. Phosphor, 1 bis 2 Proz. Mangan, ca. 0,4 bis 0,8 Proz. Silicium. Derartiges Eisen fällt im Hochofen unvermeidlich mit einem Schwefelgehalt von 0,08 bis 0,12 Proz., und es würde ohne Zuhilfenahme der entschwefelnden Wirkung des Mischers kaum möglich sein, aus einem solchen Roheisen ein rotbruchfreies Flußeisen herzustellen, da erfahrungsgemäß im Thomasbetrieb nur etwa die Hälfte des im Roheisen vorhandenen Schwefels aus dem Eisen entfernt wird.

Die entschwefelnde Wirkung des Mischers beruht auf der physikalischen Tatsache, daß Schwefelmangan im Roheisenbade nur in viel geringerem Grade löslich ist als Schwefeleisen und deshalb ausgeschieden wird. Besonders günstig wirkt hier der Umstand auf den Verlauf der Reaktion befördernd ein, daß der Schmelzpunkt einer sich ausscheidenden Mischung von Schwefelmangan und Schwefeleisen etwa bei 1430° liegt, so daß tatsächlich, wie auch mikroskopische Untersuchungen der Mischerschlacken ergeben haben, zum großen Teile eine Auskrystallisation von Schwefelmangan aus dem Roheisenbade stattfindet.

Schwefelkupfer wird durch Mn zersetzt unter Bildung von MnS.

Liefert ein Hochofen bereits ein verhältnismäßig warm erblasenes Roheisen, und waren im Möller genügende Mengen von Mangan vorhanden, so sinkt der Schwefelgehalt des Roheisens infolge der sich schon im Gestell des Hochofens oder in der Transportpfanne abspielenden Mischerreaktion bis auf etwa 0,06 Proz. herab. Sowie der Hochofen aber etwas kälter geht, sinkt sofort der Mangangehalt des Roheisens, und dementsprechend steigt der Gehalt an Schwefel gleichzeitig bis auf 0,12 Proz. oder höher. Durch Vereinigung des Roheisens mehrerer Hochöfen im Mischer findet nun auch in dieser Be-

ziehung ein Ausgleich zwischen der Beschaffenheit des Eisens der kälter und wärmer gehenden Öfen statt, und deren Folge ist die Bildung und Ausscheidung von Schwefelmangan.

Über die Erfahrungen im Betriebe von Mischern hat Oberingenieur Dr.-Ing. Springorum in einer Sitzung der Stahlwerkskommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 22. Mai 1914 einen eingehenden und interessanten Bericht erstattet<sup>1</sup>, aus welchem insbesondere hervorgeht, daß in der Gegenwart bereits Mischer mit einem Inhalte von 1400, ja sogar in einem Falle von 2000 t gebaut werden. Die an diese Mitteilung anknüpfende Erörterung der zweckmäßigsten Größe eines Mischers ergab als zurzeit herrschende Anschauung, daß ein Mischer am besten wohl in derjenigen Größe gewählt wird, die im Mittel eine zehnstündige Durchsatzzeit ergibt. Bei kleineren Dimensionen der Mischer vermindern sich die ausgleichenden und entschwefelnden Wirkungen beträchtlich. Bei größeren Dimensionen sinkt die Temperatur des Eisens im Mischer bedeutend, so daß hierdurch einerseits die entschwefelnde Wirkung ebenfalls zurückgeht, weil die Massen zu trägflüssig geworden sind, und andererseits das Verblasen des Eisens im Konverter erheblich ungünstiger verläuft.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine wirksame Heizung von Mischern nur, bei sog. Flachmischern, die ähnlich wie Martinöfen gebaut sind, also nur bei mäßiger Tiefe des Roheisenbades, ausgeführt werden kann. Der bisherige größte Fassungsinhalt eines derartigen Mischers beträgt 350 t. Bei Mischern größeren Inhaltes wird heute ausschließlich eine zylindrische Form des Apparates gewählt, und hierdurch wird dann die Badtiefe so groß, daß die Wirkung einer an der Badoberfläche erfolgenden Heizung nicht bis zum Boden des Apparates hinunterdringt, und daß sich deshalb dort Ansätze bilden, die ein allmähliches Zuwachsen des Mischers zur Folge haben, wenn nicht die Menge des durch den Apparat hindurchgesetzten Eisens so groß ist, daß der Inhalt in etwa 10 Stunden durchschnittlich einmal erneuert wird.

In der Diskussion zu dem vorerwähnten Vortrage von Springorum wurden von dem Stahlwerkschef A. Kipgen, Esch, noch einige wertvolle Beobachtungen des Chefchemikers L. Blum, Esch, über Vorgänge chemischer Natur im Mischer vorgetragen.

Eine während dreier Monate durchgeführte sorgfältige chemische Kontrolle eines 800-t-Mischers hat ergeben, daß die durchschnittliche Zusammensetzung des in den Mischer geführten Roheisens von 0,633 Proz. Silicium, 1,22 Proz. Mangan, 0,085 Proz. Schwefel sich bei dem dem Mischer entnommenen Eisen stellte auf 0,493 Proz. Silicium, 1,11 Proz. Mangan, 0,057 Proz. Schwefel. Es waren also im Mischer aus dem Roheisen ausgeschieden worden 0,140 Proz. Silicium, 0,11 Proz. Mangan, 0,028 Proz. Schwefel.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Mischerschlacke stellte sich in derselben Zeit auf  ${\rm SiO_2}$  34,77 Proz., Fe 13,02 Proz., Mn 29,61 Proz., CaO 2,58 Proz., MgO 0,87 Proz., S 2,05 Proz.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1915, Bd. I., S. 852.

Der verhältnismäßig sehr geringe Gehalt dieser Schlacke an Schwefel erklärt sich daraus, daß infolge des Hindurchströmens von Luft über die Mischeroberfläche eine starke Abröstung des Schwefelmangans stattgefunden hat unter Bildung von schwefliger Säure und Manganoxydul. Die oxydierende Einwirkung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft beschränkte sich aber naturgemäß nicht nur auf das Schwefelmangan, sondern an der Oberfläche des Bades wurde auch Eisenoxydul gebildet, und die natürliche Wirkung der beiden entstehenden kräftigen Basen Manganoxydul und Eisenoxydul mußte die sein, daß auch nicht unbeträchtliche Mengen von Silicium zur Verbrennung gelangten, so daß sich also eine Schlacke von Eisen- und Manganoxydulsilicat bildete.

Chefchemiker L. Blum, Esch, hat ferner in einer wertvollen Studie in "Stahl und Eisen" 1916, S. 1125, seine Erfahrungen über die Entschwefelungsvorgänge im Roheisenmischer mitgeteilt.

Nach seinen sich über lange Zeiträume erstreckenden sorgfältigen Beobachtungen ist die entschwefelnde Wirkung des Roheisenmischers abhängig von dem Verhältnis  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Mn}}$  in der Mischerschlacke. Wurde diese Verhältniszahl kleiner als 0,8 bis 1, so konnte Blum eine gute Entschwefelung feststellen. Sie ging stark zurück, wenn die Zahl auf 1,2 bis 1,3 stieg, und hörte ganz auf, wenn sie die Größe 2 erreichte. Er konnte dann sogar zuweilen den umgekehrten Vorgang, ein Rückwandern des Schwefels aus der Schlacke zum Roheisen, feststellen.

Blum gibt hierfür die Erklärung, daß neben MnO in der Schlacke auch stets FeO vorhanden ist, und daß sich bei hohem Kieselsäure- und niedrigem Mangangehalt eine Reaktion nach der Gleichung  $\operatorname{MnS} + \operatorname{FeOSiO}_2 = \operatorname{MnOSiO}_2 + \operatorname{FeS}$  vollzieht, in deren Folge das gebildete FeS in das Roheisenbad zurückwandert.

Ein hohes  $\frac{\mathrm{SiO_2}}{\mathrm{Mn}}$ -Verhältnis stellt sich nach ihm stets ein, wenn ein Eisen verarbeitet wird, welches wenig Mn und viel Si enthält, und ganz besonders dann, wenn die Schlacken mit saurer Auskleidungsmasse von Pfannen oder Mischern in Berührung kommen, oder wenn Hochofenschlacke aus den Roheisenpfannen mit in den Mischer gegeben wird. In letzterem Falle kann auch nach der Reaktion  $\mathrm{CaS} + \mathrm{FeOSiO_2} = \mathrm{CaOSiO_2} + \mathrm{FeS}$  Schwefeleisen gebildet und in das Roheisen zurückgeführt werden.

Die Beobachtungen *Blums* sind zweifellos richtig und geeignet, unsere bisherigen Kenntnisse über die Vorgänge im Roheisenmischer wesentlich zu bereichern.

Seinen Folgerungen vermag ich mich nicht in allen Punkten anzuschließen. Es müßte nach *Blum* z. B. unmöglich sein, ein manganarmes, etwas siliciumreicheres Roheisen im Mischer zu entschwefeln.

Nach meiner Ansicht hat nicht das Verhältnis  $\frac{\mathrm{SiO_2}}{\mathrm{Mn}}$  in der Mischerschlacke, sondern deren Gehalt an FeO eine ausschlaggebende Bedeutung für die Bildung von FeS und die Rückwanderung von Schwefel in das Roheisenbad.

Sowie eine dünnflüssige FeOhaltige Mischerschlacke vorhanden ist, wird die Bildung von FeS und deren Folgen unvermeidlich sein, unabhängig von der Höhe des Verhältnisses  $\frac{\mathrm{SiO_2}}{\mathrm{Mn}}$  in der Mischerschlacke. Dessen, nach den Feststellungen von Blum anscheinend nicht in Abrede zu stellende, Bedeutung liegt m. E. nur darin, daß mit seinem Anwachsen die Dünnflüssigkeit und deshalb die Reaktionsfähigkeit der Schlacke — Bildung von FeS — zunimmt. Demnach ist zunächst jede Zuführung von Hochofenschlacke zum Mischer zu vermeiden, also auf allersorgfältigste Entschlackung der Pfannen zu achten, ehe das Roheisen in den Mischer eingeführt wird.

Ausschlaggebend ist aber, daß eine Bildung von FeO im Mischer ganz allein durch den Sauerstoff der Luft erfolgen kann. Es ist also der Zutritt von Luft zur Badoberfläche nach Möglichkeit zu verhüten. Da die Anordnung dichter Abschlüsse ausgeschlossen ist, bleibt nur der Weg offen, eine sauerstoffarme Atmosphäre über dem Bade zu schaffen. Diese Aufgabe läßt sich bequem mit derjenigen einer Beheizung der Badoberfläche verbinden, wenn man von einem Kopfende des Mischers aus, unter Anwendung einer relativ kleinen Zerstäuberdüse, eine Teerflamme ständig über dem Bade brennen läßt. Diese Maßnahme befindet sich schon an zahlreichen Mischern in Anwendung. Man kann an diesen leicht beobachten, daß dann im Mischerhause der bei ungeheizten Mischern stets auffallend starke Geruch nach schwefliger Säure fast ganz verschwunden ist. Das ist ein überzeugender Beweis dafür, daß dann eine Oxydation der Mischerschlacken nicht stattfindet, also auch eine erhebliche Bildung von FeO nicht eintreten kann.

Findet bei einem Mischer ein geringeres Durchströmen von atmosphärischer Luft statt, so ist auch die Abröstung des Schwefelmangans eine geringere, und es entstehen Mischerschlacken mit einem beträchtlich höheren Gehalt an Schwefel. Da Schwefelmangan aber im Mischer nicht schmelzbar ist, so neigen diese Schlacken zum Erstarren. Es bilden sich Schlackenansätze, die von Zeit zu Zeit losbrechen und auch gelegentlich mit in die zum Stahlwerk gehende Pfanne und von dieser in den Konverter gelangen, was jedesmal das Erblasen rotbrüchiger Chargen zur Folge hat.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Mischerreaktion naturgemäß auch zum Teil in den Roheisenpfannen eintritt, die den Materialtransport zwischen Hochofen und Mischer vermitteln. Während die Wirkung des Aufenthaltes des Roheisens in diesen Pfannen im Ruhezustande der letzteren nicht eine andere sein kann als diejenige des Aufenthaltes des Eisens in den Mischern, tritt beim Transport der Pfannen noch ein neues der Entschwefelung günstiges Moment hinzu, das sind diejenigen Erschütterungen, denen die Pfannen und ihr Inhalt ausgesetzt sind, wenn die Pfannenwagen die Gleisstöße in den Gleisanlagen der Verschiebegleise passieren. Ist der im Verlaufe dieses Transportes zurückzulegende Weg lang, so kann hierdurch bereits eine so starke Entschwefelung des Roheisens stattfinden, daß ihr gegenüber die entsprechende Wirkung des Mischer selbst zurücktritt.

Beträgt der Schwefelgehalt des aus einzelnen Hochöfen in den Mischer gelangenden Roheisens ungefähr 0,1 Proz. oder mehr, und ist im Mischereisen aus der Lieferung anderer Hochöfen genügend Mangan vorhanden sowie die Durchsatzzeit ausreichend, so enthält das aus dem Mischer zum Stahlwerk gelangende Eisen im Normalfalle nicht mehr als 0,05 bis 0,06 Proz. Schwefel, so daß aus ihm ein Thomasstahl mit nur 0,02 bis 0,03 Proz. Schwefel erblasen werden kann. Erst die Einführung des Mischerbetriebes ermöglichte den deutschen Eisenwerken, aus einem mit geringem Koksaufwand, also billig erblasenen Roheisen einen rotbruchfreien Thomasstahl herzustellen.

### Kapitel 18.

# Die Windfrischprozesse (Thomas- und Bessemerprozeß).

#### Abschnitt 1.

#### Allgemeine Einleitung.

Wird ein Windstrom mit der erforderlichen Energie auf oder durch ein Bad von flüssigem Roheisen geblasen, so spielen sich unter günstigen Umständen die im Kap. 16 erwähnten Oxydationsprozesse ab.

Findet durch sie eine genügende Wärmeentwicklung statt, um das Bad ausreichend flüssig zu halten, so ist der Prozeß durchführbar.

Die Erzielung eines brauchbaren technischen Erfolges hängt indessen von einer sehr erheblichen Zahl besonderer, während des Betriebes einzuhaltender Bedingungen ab. Soweit sie physikalischer oder chemischer Natur sind, sollen die wesentlichsten derselben hier erörtert werden.

Sir Henry Bessemer hat seine grundlegenden Experimente für die Entwicklung des nach ihm benannten Bessemerverfahrens unter Aufwendung sehr bedeutender Mittel während vieler Jahre durchgeführt, ohne daß es ihm gelungen wäre, regelmäßige Chargen mit brauchbaren Ergebnissen zu erzielen. Die wirkliche Ausbildung des Verfahrens ist erst durch von ihm zugezogene praktische Hüttenleute erfolgt.

Die einfache Zuführung von Wind zu den Bädern genügt nicht, um Roheisen in brauchbaren Stahl oder Flußeisen umzuwandeln, sondern der Prozeß muß in der Art geleitet werden, daß diejenigen Bedingungen vorherrschen, unter denen eine möglichst vollkommene Reaktion zwischen dem Windsauerstoff und dem Bade eintritt, es muß ferner in der Zeiteinheit eine ausreichende Menge von Wind dem Bade zugeführt, und es müssen die erforderlichen Mengen an Wärme im Bade entwickelt werden.

In der im Kapitel 16 gegebenen Tabelle 42 sind diejenigen Temperaturerhöhungen des Bades aufgeführt worden, die durch Verbrennung von je 1 Proz. der genannten Substanzen bewirkt werden. Die Rechnung ist aber unter der Voraussetzung aufgestellt worden, daß ein vollständiger Verbrauch des in das Bad eingeführten Windsauerstoffes stattfindet.

Mit jedem kleinsten Anteil von Sauerstoff, der das Bad unverbrannt durcheilt, sowie mit dem zugehörigen Stickstoffgehalt wird dem Bade eine erhebliche Menge von Wärme entführt, und es kann dann leicht eine sehr viel geringere Wärmeentwicklung, als in der Rechnung angegeben ist, ja sogar ein Steifwerden und Einfrieren des Bades die Folge sein.

Unter den Betriebsverhältnissen der Gegenwart, bei Verwendung von Roheisen einer durch langjährige Erfahrung erprobten Zusammensetzung, bei Durchführung des Prozesses in großen Konvertern (zurzeit bis 30 t Inhalt) von bewährter Konstruktion und bei Zuführung entsprechend großer Windmengen in der Zeiteinheit gehört ein derartiger Mißerfolg zu den größten Seltenheiten. In früherer Zeit trat er, insbesondere auch im Verlaufe der Entwicklung des Thomasprozesses, indessen häufig genug ein.

Um zu erkennen, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, um den Erfolg zu garantieren, erscheint es notwendig, die hier obwaltenden Umstände besonders zu diskutieren.

Der Wind wird kalt in den Konverter eingeführt. Die Anwendung heißen Windes ist verschiedentlich versucht worden, hat aber zu Mißerfolgen geführt, da dann infolge des Zurückgehens der abkühlenden Wirkung des Windes auf die Konverterböden deren Haltbarkeit zu gering wurde.

Ehe der Sauerstoff des Windes indessen befähigt ist, mit dem Bade in Reaktion zu treten, muß er auf mehrere 100° erwärmt werden. Diese Wärme kann nur aus dem Bade selbst entnommen werden, und für den Übergang der Wärme an den Wind steht nur eine minimale Zeit zur Verfügung, da der Wind mit einer bis zu 2,5 Atm. gesteigerten Pressung und deshalb mit außerordentlich großer Geschwindigkeit den Düsen entströmt.

Eine ausreichende Erwärmung des Windes wird erfahrungsgemäß erzielt, wenn die Temperatur des Roheisenbades möglichst hoch, und die Weglänge, welche der Wind innerhalb des Bades zurückzulegen hat, nicht zu klein ist.

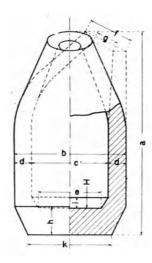
Der erstere Umstand bedarf nicht einer besonderen theoretischen Erörterung. Es ist jedem Stahlwerksbetriebsleiter bekannt, daß die Chargendauer sich erheblich verlängert und der ganze Chargenverlauf ungünstig beeinflußt wird, wenn die Temperatur des in den Konverter eingeführten Roheisenbades zu niedrig ist.

Eine geringere Beachtung findet in der Allgemeinheit die zweite Bedingung, eine ausreichende Weglänge des Windes im Bade.

In der Praxis findet man verhältnismäßig sehr weite, aber auch relativ enge Konverter in Gebrauch. Es ist selbstverständlich, daß bei Anwendung verhältnismäßig weiter Konvertoren die Badhöhe auch im neu ausgemauerten Konverter niedrig wird, während bei der Anwendung engerer Konverter sich eine größere Badhöhe ergibt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der Chargenverlauf bei extrem weiten Konvertern keineswegs ein regelmäßiger und günstiger ist, während andererseits engere Konverter, selbst wenn sie relativ hoch gebaut waren, einen prozentual wesentlich größeren Auswurf zeigen als weitere Konverter.

Die physikalischen Bedingungen, unter denen hier die Erwärmung des Windes erfolgt, müssen indessen unabhängig sein von dem Gesamtfassungsvermögen des jeweiligen Konverters. Deshalb ist in der nachstehenden Tabelle 43 eine Reihe von Dimensionen angegeben, die bei in Wirklichkeit gut arbeitenden Konvertoren verschiedener Größe in Anwendung gestanden haben.

Tabelle 43. Konverterdimensionen und Badtiefen bei Birnen von stark verschiedener Größe.



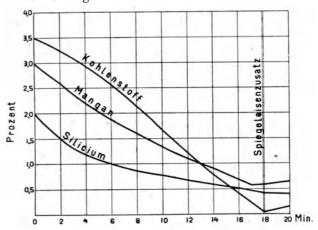
	Chargengröße in Tonnen						
	24	18	15	9			
н	720	675	510	700			
$\mathbf{a}$	6100	5630	5500	4310			
b	3500	3300	3260	2400			
$\mathbf{c}$	2660	2460	2460	1600			
$\mathbf{d}$	420	400	400	350			
$\mathbf{e}$	2260	1700	2010	1350.			
$\mathbf{f}$	1800	1350	1700	920			
g	1200	855	1200	500			
$\widetilde{\mathbf{h}}$	900	900	800	650			
i	300	475	360	200			
k	2800	2460	2300	1600			

H = Ungefähre Höhe des Bades

Vergleicht man das Volumen derjenigen Chargen, die tatsächlich in diesen Konvertern erblasen worden sind, mit dem Birneninhalt, so ergibt sich eine

gewisse Badhöhe in frisch ausgemauerten, noch nicht ausgebrannten Konvertern, die in der Tabelle mit dem Buchstaben H verzeichnet worden ist. Aus dem Vergleich der verschiedenen Zahlen geht hervor, daß bei allen Konvertoren dieser verschiedenen Größen eine mittlere durchschnittliche Badhöhe von 700 mm vorhanden gewesen ist. Diese Zahl dürfte von einiger Bedeutung für den Verlauf des Frischvorganges sein.

Diagramm 90 nach Müller, Z.d. Ver.d. Ing. 1878, S. 390. Charge des Stahlwerks Osnabrück.



Abschnitt 2.

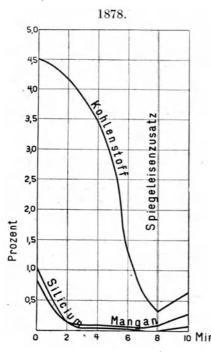
#### Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Windfrischen.

Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts haben sich sehr viele Forscher mit der chemisch-wissenschaftlichen Aufklärung der Windfrischverfahren beschäftigt.

Es finden sich in der Literatur der damaligen Zeit verstreut eine erhebliche Zahl von Berichten über die Untersuchung des Chargenverlaufes bei für diesen Zweck besonders geblasenen Chargen.

Die nachstehenden 5 Diagramme 90—94 sind dem bekannten Werke von *Ledebur*, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 5. Aufl., Abt. III, S. 323 u. ff., ent-

Diagramm 91 nach Untersuchungen von Göransson und Magnuson auf dem schwedischen Eisenwerke Sandviken, Jernkontorets Annaler



nommen und entstammen nach *Ledebur* den bei jedem Diagramm besonders angegebenen Literaturstellen.

Die den Diagrammen zugrunde gelegten Zahlen wurden durch analytische Untersuchung zahlreicher Proben erhalten, die den Metallbädern im Verlaufe kurzer Zeiträume entnommen wurden. An interessanten Umwandlungspunkten der Bäder mußten zum Zwecke genügender Aufklärung nicht selten innerhalb einer Minute mehrere Proben genommen werden; da eine solche Probenahme aber nur ausführbar ist nach Umlegung des Konverters und Unterbrechung der Windzuführung, konnten diese Probechargen nur in vielfältigen einzelnen Absätzen geblasen werden.

Im Ruhezustande sondert sich bei ausreichender Flüssigkeit des Bades die Schlacke rasch vom Metallbade ab. Während des Blasens besteht aber diese Trennung von Schlacke und Metall nicht, sondern die gewaltige Kraft des das Bad durchdringenden Windstromes, zu dessen Erzeugung Gebläsemaschinen von mehreren 1000 Pferdekräften zur Verfügung stehen, durchwühlt die Bäder in stür-

mischer Weise, so daß während des normalen Verlaufes einer Charge Schlacke und Metallbad dauernd ein innigstes Gemisch — eine Emulsion — bilden.

Da nun bei den Probechargen bei jeder Unterbrechung zum Zwecke der Probenahme diese innige Mischung wieder aufgehoben wurde, kann der Reaktionsverlauf dieser Chargen nicht ein getreues Abbild eines normalen Chargenverlaufes bieten. Immerhin wird eine annähernde Übereinstimmung im Verlaufe der Chargen angenommen werden können, obgleich der Wärmeverlust einer Probecharge durch Strahlung und Leitung sicherlich ein viel größerer ist als derjenige einer normalen Charge.

Am geringsten wird die hierdurch bedingte unvermeidliche Abweichung beim Bessemerprozeß, erheblich größer beim Thomasprozeß sein. Bei ersterem bildet sich die Schlacke direkt aus den Badbestandteilen und beeinflußt daher den Verlauf des Prozesses nicht in nachweisbarem Grade. Die Reaktionen des Thomasprozesses werden dagegen durch die Einwirkung erheblicher Mengen von Ätzkalk, die vor Beginn des Blasens in die Birne gegeben worden sind, ausschlaggebend gegenüber denjenigen des Bessemerprozesses verändert. Des-

halb muß die Einwirkung der Unterbrechungen einer Probecharge hier auch stärker sein.

Immerhin geben derartige Diagramme die bisher beste Aufklärung über den Verlauf der Chargen, aber es darf bei ihrer Wertung nicht außer acht gelassen werden, daß sie nichts aussagen über die Intensität der Windzuführung, über die Verteilung des Windes im Bade, über die herrschende Temperatur, den Flüssigkeitsgrad des Metallbades und der Schlacke usw.

Aus den zwei, den Verlauf des Bessemerprozesses betreffenden Diagrammen 90 und 91 geht hervor, daß

unter den hier obwaltenden Umständen Kohlenstoff und Silicium annähernd gleichmäßig verbrennen. Beide Bestandteile sind überdies in allen über den Verlauf des Prozesses veröffentlichten Diagrammen bis zum Schluß des Blasens noch nebeneinander im Bade nachgewiesen worden.

Als Kennzeichen für die Beendigung des Prozesses dient allgemein ein spektralanalytisches Merkmal, das Verschwinden einiger heller sog. Kohlen stofflinien aus dem Spektrum der Flamme. Die Erfahrung hat gelehrt, daß tatsächlich das Verschwinden dieser Linien

Diagramm 92 nach Finkener, Mitteil. d. Kgl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1883, S. 31, nach einer Charge des Thomasstahlwerkes in Hoerde 1879 kurz nach Einführung des Thomasverfahrens.

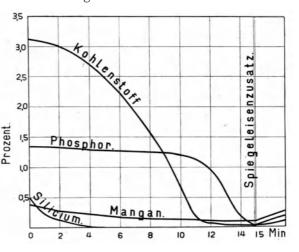
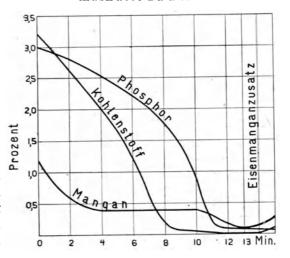


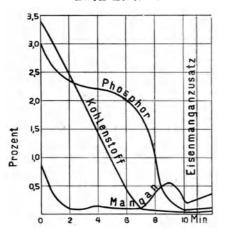
Diagramm 93 nach Niedt. Zeitschr. d. oberschles. berg- u. hüttenmännischen Vereins 1885, S. 340. Charge der Thomashütte zu Peine.



mit dem Verschwinden des Kohlenstoffes aus dem Bade in unmittelbarem Zusammenhange steht.

Wird das Blasen weiter fortgesetzt, so wird bei einer Bessemercharge durch den Sauerstoff des Windes lediglich Eisen in Eisenoxydul und damit in die Schlacke übergeführt, und dem Birnenhalse entweicht einzig ein glühender Strom von Stickstoff, während, solange Kohlenstoff im Bade anwesend ist. aus diesem überwiegend Kohlenoxyd gebildet wird, welches mit dem Sauerstoff der äußeren atmosphärischen Luft in Berührung kommend eine deutlich

Diagramm 94. Charge der Thomashütte zu Peine 1888 nach Ledebur.



sichtbare brennende Flamme ergibt. Das Erlöschen dieser Flamme bildet deshalb ebenfalls für ein geübtes Auge ein Kennzeichen für die Beendigung des Prozesses. wenn dasselbe auch nicht so sicher ist wie die spektralanalytische Beobachtung der aus dem Birnenhalse entweichenden glühenden Gase.

Beim Thomasprozeß darf das Blasen in diesem Momente noch nicht unterbrochen werden, da dann die Entphosphorung noch nicht beendet ist, sondern der Oxydationsprozeß muß noch eine ausschließlich durch die Erfahrung und die Probenahme zu bestimmende Zeitdauer hindurch fortgesetzt werden.

Es wird auf Grund dieser Tatsache vielfältig in der Literatur die Ansicht ausgesprochen, daß eine Entphosphorung nicht

stattfindet, solange das Bad noch Kohlenstoff in nennenswerter Menge enthält, da der vierbasisch phosphorsaure Kalk der Schlacke in der hier obwaltenden Temperatur nicht beständig sei gegen die gleichzeitige reduzierende Einwirkung von Kohlenstoff und Eisen. Diese Ansicht ist indessen nicht richtig, wie das Diagramm 94 beweist, da bei dieser Charge gleichzeitig die Entphosphorung mit der Entkohlung in Gang gekommen ist. Es befinden sich in der Literatur noch zahlreiche Diagramme mit einem ganz ähnlichen Verlaufe der Linien.

Beständigkeit über der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Ei-

Die tatsächliche Beständigkeit des vierbasisch phosphorsauren Kalkes vierbasisch gegenüber der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlenstoff und Eisen ist auch Kalkes gegen- durch eine Reihe sorgfältiger Versuche nachgewiesen worden in der Doktordissertation Eugen Steinweg (Berlin 1911, Technische Hochschule)<sup>1</sup>.

Andererseits zeigt der Verlauf ebenfalls zahlreicher in der Literatur besen inder hohen schriebener Versuchschargen, daß die Entphosphorung häufig nur unbedeu-Temperatur des tend fortschreitet, solange noch erhebliche Mengen von Kohlenstoff im Bade prozesses, anwesend sind. Ein derartig wechselnder Verlauf der Chargen wird indessen wahrscheinlich verursacht durch die obwaltende Temperatur und die hier-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> St. u. E. 1912, Bd. I, S. 709.

durch bedingte mehr oder minder große Verflüssigung des dem Metallbade hinzugefügten Ätzkalkes.

Nur bei Gegenwart hoch kalkhaltiger, flüssiger Schlacke kann eine sichere Bindung der gebildeten Phosphorsäure stattfinden.

Durch den Einfluß der vorhandenen großen Mengen freien Ätzkalkes verlaufen bei den Thomaschargen aber auch die übrigen Reaktionen anders als bei den Bessemerchargen.

Die Verbrennung von Silicium geht erheblich rascher vor sich. Obgleich der Siliciumgehalt des Roheisens wesentlich niedriger und daher die Verdünnung desselben in der Eisenlösung viel größer ist, verbrennt bei den Thomaschargen das Silicium schon in den ersten Minuten des Blasens restlos; auch die Verbrennung des Kohlenstoffes verläuft rascher, da, solange die Entphosphorung noch nicht in der Hauptsache beendet ist, große Mengen von Ätzkalk überschüssig vorhanden sind und daher hier der Anreiz zur Bildung von Eisenoxydul fehlt, den beim Bessemerprozeß die Anwesenheit und stete Neubildung von Kieselsäure ausübt.

Beim Bessemerprozeß werden deshalb bedeutende Mengen des Windsauerstoffes zur Bildung von Eisenoxydul verbraucht, die beim Thomasprozeß zur Verbrennung von Kohlenstoff zur Verfügung stehen.

Es wird zwar auch beim Thomasprozeß zunächst primär Eisenoxydul gebildet — die ersten Schlackenanteile sind durch Eisenoxydul tief dunkel gefärbt —, aber dasselbe ist hier als freie Basis gegenüber den im Eisenbade gelösten Anteilen von Kohlenstoff und Phosphor nicht beständig und dient lediglich als Sauerstoffüberträger.

Erst gegen Ende des Prozesses, wenn Kohlenstoff und Phosphor aus dem Bade verschwunden sind, tritt hier eine intensive Verbrennung von Eisen unter Bildung von Eisenoxyden in Erscheinung.

Das Verbindungsbestreben des Phosphors zu Sauerstoff macht sich unter dem Einfluß der hochbasischen Schlacke bei gutem Chargenverlauf so stark geltend, daß ungeachtet der andauernd stattfindenden intensiven Oxydation des Bades durch Luftsauerstoff bei Chargen mit einem etwas reichlichen Mangangehalt, bei denen das Mangan etwa im ersten Drittel der Blasezeit ziemlich vollständig verbrennt und in die Schlacke übergeht, aus dieser während der Entphosphorungsperiode wieder bedeutende Mengen von Mangan in das Bad zurückgeführt werden (s. Diagramm 94).

Gleichzeitig mit und neben der Oxydation des Phosphors verläuft also hier eine kräftige Reduktion der bekanntlich sehr schwer reduzierbaren Base Manganoxydul. Erst, wenn die Entphosphorung beendet ist, verbrennt auch das Mangan wieder zu Manganoxydul und geht in die Schlacke.

#### Abschnitt 3.

#### Die Zusammensetzung des Roheisens für Windfrischprozesse.

Tabelle 44. Zusammensetzung des Bessemer- und Thomasroheisens.

	Bessemerroh	eisen	Thomasroheisen
$\operatorname{Si}$	0,6 bis	2 Proz.	0,2 bis 0,8 Proz.
$\mathbf{P}$	höchstens	0,1 ,,	1,7 ,, $2,5$ ,,
$\mathbf{M}\mathbf{n}$	0,5 bis	2 ,,	1 ,, 2 ,,
$\mathbf{s}$	0,01 ,,	0,05 ,,	0,06 ,, 0,12 ,,
$\mathbf{C}$	3,5 ,,	4 ,,	3 ,, 3,5 ,,

In der vorstehenden Tabelle 44 sind diejenigen Gehalte an Fremdkörpern angegeben, welche das für den Bessemer- oder Thomasprozeß verwendbare Roheisen enthalten darf oder muß, um für die Ausführung des betreffenden Prozesses geeignet zu sein.

Bei der Verarbeitung des Bessemerroheisens bildet Silicium den hauptsächlichsten Brennstoff. Es muß deshalb in einer ausreichenden Menge im Ausgangsmateriale vorhanden sein, um den Wärmebedarf des Prozesses decken zu können. Das Eisen besitzt deshalb in der erstarrten Masse grauen Bruch.

Beim Thomasprozeß tritt als zweiter für den Verlauf des Prozesses sogar wichtigerer Brennstoff der Phosphor neben das Silicium. Es wird deshalb der Siliciumgehalt des betreffenden Roheisens, wenn der Phosphorgehalt hoch ist, niedrig gehalten und umgekehrt. Erfahrungsgemäß liegt die untere Grenze, bei welcher der Prozeß noch ökonomisch durchführbar ist, bei einem Gehalte des Roheisens von ca. 1,7 Proz. Phosphor, während die obere zulässige Grenze mit einem Gehalte von 2,5 Proz. noch nicht erreicht ist. Da indessen in Deutschland die im Anfange der Entwicklung des Thomasprozesses überall reichlich zur Verfügung stehenden hochphosphorhaltigen Erze oder Schlacken bereits verbraucht sind, wird von der weitaus größten Mehrzahl aller zurzeit in Betrieb befindlichen Thomashütten der Prozeß mit einem Eisen durchgeführt, dessen Phosphorgehalt sich in der Nähe der unteren Grenze befindet. Es wird deshalb erforderlich, den Siliciumgehalt in der Nähe der oberen Grenze zu halten, um den Wärmebedarf des Prozesses decken zu können. Das Thomasroheisen fällt deswegen im Hochofen im allgemeinen noch mit weißem Bruch, befindet sich aber auf der Grenze zum Übergange nach dem grauen Eisen hin.

Bei Bessemerroheisen darf der Phosphorgehalt höchstens 0,1 Proz. betragen, da während der Durchführung des Frischens eine Verschlackung von Phosphornicht eintritt.

Ein mäßiger Mangangehalt ist für die Durchführung beider Windfrischverfahren vorteilhaft, sowohl wegen der etwas günstigeren Wärmewirkung des Mangans gegenüber Eisen als wegen der insbesondere beim Thomasprozeß hervorragend in Erscheinung tretenden Wirkung von Manganoxydul auf die Verflüssigung der Schlacken.

Heißes und mit einer hochbasischen Schlacke erblasenes Bessemerroheisen besitzt bei normalem Gange des Hochofens naturgemäß nur einen sehr geringen

Gehalt an Schwefel. Er darf auch nur gering sein, da während der Durchführung des Prozesses eine Entschwefelung nicht stattfindet.

Thomasroheisen wird bei verhältnismäßig kaltem Hochofengange erblasen und besitzt deshalb einen höheren Schwefelgehalt, der während des Aufenthaltes des Eisens im Mischer bis auf etwa 0,06 Proz. erniedrigt werden muß, um Thomasflußeisen mit einem die Grenze von 0,03 Proz. nicht übersteigenden Gehalte an Schwefel erzeugen zu können.

Der Kohlenstoffgehalt ist im Durchschnitt bei Bessemerroheisen etwas höher als beim Thomasroheisen, infolge der höheren Temperatur, die beim Erblasen des ersteren im Gestell des Hochofens herrscht.

#### Abschnitt 4.

# Zeitdauer der Chargen und allgemeiner Verlauf derselben.

Die Zeitdauer der Chargen richtet sich einerseits nach der Menge der im Roheisen enthaltenen Fremdkörper, andererseits nach der dem Bade in der Zeiteinheit zugeführten Windmenge und der mehr oder minder günstigen Verteilung des Windes im Bade.

Im Verlauf der Entwicklung der Windfrischverfahren ist man von der Anwendung ursprünglich kleiner Konverter mit einem Fassungsraum von etwa  $2^{1}/_{2}$  bis 3 t allmählich gestiegen auf einen solchen von etwa 30 t. Naturgemäß hat mit dieser Entwicklung Schritt halten müssen die Ausgestaltung der Gebläsemaschinen, deren Leistungen von ursprünglich einigen 100 PS bis zur Größe von ca. 3000 PS in der Gegenwart gestiegen sind. Die Folge hiervon war, daß aus der Vergrößerung der Chargen nicht auch gleichzeitig eine Verlängerung der Blasezeit hervorwuchs. Es ist sogar im Gegenteil im Laufe der Entwicklung eine gar nicht unbeträchtliche Verkürzung der Blasedauer eingetreten, die aber zum großen Teile wohl auch als Folge einer konstruktiven Änderung in der Ausgestaltung der Konverter zu betrachten ist.

In den Bessemerkonverter wurde und wird auch heute noch Wind eingeleitet durch eine Reihe von Winddüsen, die aus Schamotte gefertigt einzeln für sich in die Böden eingesetzt werden. Jede Düse enthält eine größere Zahl von Kanälen mit einem lichten Durchmesser von etwa 15 bis 20 mm, durch welche der Wind hindurchgepreßt wird. Diese Windstrahlen liegen naturgemäß aber ziemlich nahe beieinander, so daß als wahrscheinliche Folge dieser Anordnung ein Hindurchpressen des Windes in größeren, kompakteren Strömen durch das Bad hindurch erfolgt. Die Anordnung muß bewirken, daß insbesondere im Beginn des Blasens relativ leicht beträchtliche Anteile des Windsauerstoffes nicht zur Reaktion mit dem Badinhalt gelangen.

In der ersten Zeit des Thomasprozesses wurde diese konstruktive Anord-Nadelböden nung auch bei der Auskleidung der Thomaskonverter beibehalten, bis all- wirkung auf mählich diese Ausgestaltung der Böden verdrängt wurde durch die Anfer- den Verlauf des Thomastigung sog. Nadelböden, d. h. von Böden, die aus einer einheitlichen, aus prozesses. Teerdolomit bestehenden Stampfmasse hergestellt werden, innerhalb welcher

durch Einstampfen einer großen Zahl eiserner Nadeln einzelne Kanäle von etwa 11 bis 15 oder 16 mm Durchmesser für den Wind frei gehalten werden.

Durch diese Anordnung ergab sich eine sehr viel gleichmäßigere Verteilung der Windströme durch das ganze Bad, dementsprechend eine vollkommenere Ausnutzung des Luftsauerstoffes und ein rascherer Verlauf der Charge.

Da einer Thomascharge noch nach Beendigung der Entkohlung einige Minuten hindurch Wind zugeführt werden muß, um die Entphosphorung zu beenden, so hatte ursprünglich die Einführung des Thomasprozesses eine beträchtliche Verlängerung der Chargendauer zur Folge. In der Gegenwart ist indessen durch die vorerwähnten Umstände die Chargendauer durchschnittlich wohl auf eine Blasezeit von ca. 15 bis 18 Minuten zurückgegangen.

Wie das Diagramm 91 einer Bessemercharge mit relativ sehr niedrigem Siliciumgehalte erkennen läßt, die freilich einer Chargergröße von nur ca. 3 t entsprach, war es hier möglich, jedenfalls infolge entsprechend energischer Windzuführung, mit einer Blasedauer von ca. 8 Minuten bis zur Beendigung der Entkohlung auszukommen. Es kann indessen keinem Zweifel unterliegen, daß die in dieser Art erfolgende Durchführung des Prozesses die Anwendung eines außergewöhnlich heißen Roheisens verlangt, um die Charge mit Sicherheit zu Ende führen zu können. In der Gegenwart wird aus diesem Grunde durchweg ein Roheisen mit einem erheblich größeren Siliciumgehalte als Ausgangsmaterial verwendet.

Die absolute Dauer der Nachblaseperiode beim Thomasprozeß betrug von der Entwicklung des Verfahrens an bis vor etwa 10 Jahren durchschnittlich  $2^1/_2$  bis 3 Minuten nach dem Verschwinden der Kohlenstofflinien. In neuerer Zeit ist indessen, ohne daß der Phosphorgehalt des Thomasroheisens erheblich vermindert worden wäre, die Nachblasedauer auf  $1^1/_2$  bis 1 Minute zurückgegangen, und um das entsprechende Maß hat sich die Gesamtchargendauer verkürzt. Da indessen die Blasezeit bis zum Verschwinden der Kohlenstofflinien sich nicht wesentlich verändert hat, kann die eben berichtete Tatsache nur dadurch erklärt werden, daß infolge der außerordentlichen Intensität der Windzuführung, welche in der Gegenwart stattfindet, bereits ein erheblicher Teil des Phosphors gleichzeitig mit dem Kohlenstoff oxydiert wird. Das Diagramm 94 einer neueren Thomascharge zeigt auch bereits einen dementsprechenden Verlauf der Linien.

Diese neueste Veränderung im äußeren Verlauf einer Thomascharge gibt einen weiteren Beleg für die in dem Kapitel "Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Windfrischen" bereits hervorgehobene Tatsache, daß vierbasisch phosphorsaurer Kalk unter den im normalen Verlauf einer Charge obwaltenden Umständen beständig ist gegenüber der gleichzeitigen reduzierenden Einwirkung von Kohle und Eisen.

Über den Verlauf des Thomasprozesses in der neueren Zeit befindet sich in der Literatur eine sehr eingehende und interessante Untersuchung von Wüst und Laval<sup>1</sup>. Die Resultate der Untersuchungen, die an einem 10-t-Konverter ausgeführt wurden, können im allgemeinen wohl auch heute noch als

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Metallurgie 1908, S. 431 ff.

maßgebend für die Beurteilung des Verlaufes von Thomaschargen auch bei größeren Konvertern angesehen werden.

Es ist in dieser Arbeit zum ersten Male der Versuch gemacht worden, eine Wärmebilanz des Thomasprozesses aufzustellen, deren Resultate in einer Reihe von Schaubildern zur Veranschaulichung gebracht worden sind.

Von diesen sind nachstehend in einer etwas veränderten Form zwei Diagramme<sup>1</sup> wiedergegeben, die den Verlauf der Wärmetönungen zweier Chargen zur Anschauung bringen.

Es sind auf der Abszissenlinie die Minuten der Blasezeit und dann von der Abszissenlinie nach unten die Wärmemengen der Chargen aufgetragen worden, die den Bädern durch die dem Konverter entströmenden Abgase und die gleichzeitig stattfindende Wasserzersetzung entführt worden sind, während die durch Oxydation der Badbestandteile in der Zeiteinheit erzeugten Wärmemengen von der unteren Grenzlinie der Wärmeausgaben an nach oben aufgetragen worden sind. Die Ordinaten oberhalb der Abszissenlinie entsprechen deshalb den jeweiligen Wärmeüberschüssen, die zur Erhöhung der Badtemperatur und zur Deckung der Ausstrahlungsverluste zur Verfügung standen.

Der Verlauf der die oberen Endpunkte dieser Ordinaten verbindenden Kurve läßt erkennen, daß bei beiden Chargen zunächst während der Verbrennung des Siliciums beträchtliche Wärmeüberschüsse vorhanden waren, daß dann aber eine Zeitdauer von einigen Minuten eintrat, während deren der Wärmeüberschuß nur sehr gering war, daß ein Wärmeüberschuß sich ergab während der rapidesten Verbrennung des Kohlenstoffes und in stärkstem Maße während derjenigen Blasezeiten, die dem Verlauf der Entphosphorung entsprechen.

Der Wärmeüberschuß während des ersten Teiles der Entkohlungsperiode läßt sich nur erklären durch eine nicht unbeträchtliche Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure. Er ist indessen sicherlich nicht groß genug, um eine der Erhöhung des Schmelzpunktes der Bäder entsprechende Temperatursteigerung derselben herbeizuführen, so daß auch aus diesen Kurven, wie aus den später zu besprechenden Diagrammen der Gaszusammensetzung erkennbar wird, daß die Thomascharge gegen das Ende der Entkohlung hin einen kritischen Punkt zu überwinden hat, bei welchem die Möglichkeit der Fortführung des Prozesses von dem im Bade angesammelten Wärmevorrat abhängig ist.

### Abschnitt 5.

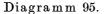
### Temperatur der Bäder und Gase.

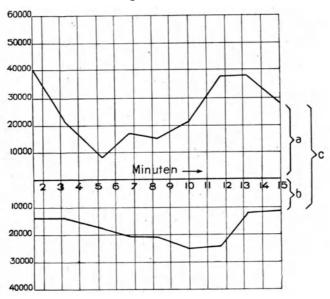
Eine direkte Beobachtung der Badtemperatur ist bisher nicht ausgeführt worden und dürfte infolge experimenteller Schwierigkeiten unausführbar erscheinen. Die Herren Wüst und Laval<sup>2</sup> haben dagegen durch Temperaturmessungen, die bei einer Reihe von Chargen an den die Konverter verlassenden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Metallurgie 1908, S. 478.

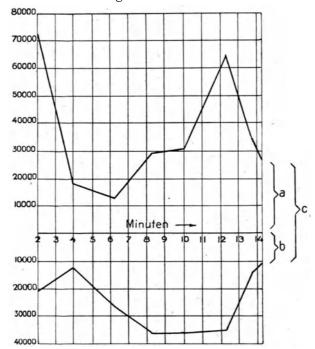
<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Metallurgie 1908, S. 476.

Wärmetönungen zweier Thomaschargen nach Wüst und Laval.





# Diagramm 96.



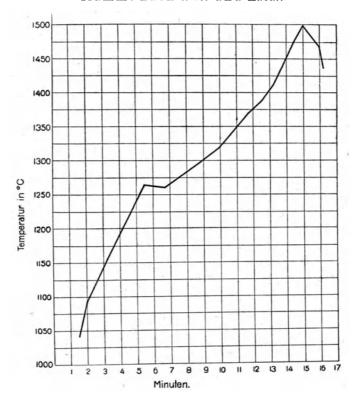
a = Wärmeüberschüsse.

 $b = \mbox{\tt W\"{a}rmeausgaben},$ von den Gasen fortgeführt und zur Zersetzung des Wassers gebraucht.

c= Wärmeeinnahmen durch die Oxydation der Bestandteile des Metallbades.

Abgasen vorgenommen wurden, interessante Feststellungen gemacht über die sich hier vollziehenden Temperatursteigerungen. Das von ihnen gegebene und nachstehend unter 97 reproduzierte Diagramm gibt ein anschauliches Bild von der hier obwaltenden Temperaturänderung.

Diagramm 97. Durchschnittliche Temperaturen der Thomasflamme nach Wüst und Laval.



Es muß allerdings angenommen werden, daß etwa in der ersten Hälfte der Blasezeit die Temperatur der Gase diejenige der Bäder übersteigt infolge der Verbrennung eines Teiles des aus dem Bade entweichenden Kohlenoxydes zu Kohlensäure, während im Verlaufe des zweiten Teiles der Blasezeit die Temperatur der Gase niedriger sein wird als diejenige des Bades, da die Entphosphorung zunächst eine Temperaturerhöhung innerhalb des Bades bewirkt und erst vom Bade die Gase wieder erwärmt werden können.

Hiermit stimmt überein, daß durch Wüst und Laval die Höchsttemperatur der aus dem Konverter strömenden Abgase bei einer Reihe von Chargen gegen Ende derselben zu  $1500\,^\circ$  gemessen wurde, während nach einer Angabe von Le Chatelier¹ die Temperatur des Flußeisens bei Beendigung des Verfahrens  $1580-1640\,^\circ$  C beträgt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Comptes rendus 114, 471. Jahrg. 1892.

Die praktische Erfahrung hat gelehrt, daß sowohl eine zu niedrige als eine zu hohe Temperatur in der Birne einen weniger günstigen Chargenverlauf zur Folge hat. Die Wirkungen einer zu niedrigen Temperatur sind bereits erörtert worden. Bei Obwalten einer zu hohen Temperatur ergibt sich sowohl, daß die Entphosphorung weniger glatt vonstatten geht, als auch, daß der Verschleiß der Konverterausmauerung ein außergewöhnlich großer wird. Die erstere Tatsache kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß beim Überschreiten einer gewissen Temperaturgrenze die Beständigkeit der Verbindung 4 CaO  $P_2O_5$  gegenüber der gleichzeitig stattfindenden reduzierenden Einwirkung von Kohlenstoff und Eisen nicht mehr vollständig gewahrt bleibt. Dann kann auch die Entphosphorung nicht in der gewöhnlichen Weise verlaufen.

Die Temperaturhöhe, welche im Laufe einer Charge erreicht wird, ist naturgemäß abhängig von der Menge der im Roheisen enthaltenen Fremdkörper, in erster Linie des Siliciums und Phosphors, in zweiter Hinsicht indessen von derjenigen Temperatur, mit welcher das Roheisen in den Konverter eingeführt wird, ferner davon, ob die Charge in einem von der vorhergehenden Operation sehr heißen Konverter oder in einem neu ausgekleideten Konverter geblasen wird. Da alle diese Umstände auf die schließlich erreichte Temperaturhöhe Einfluß haben und sie sich niemals im vorhinein gegeneinander genau abwägen lassen, ist es unvermeidlich, daß auch bei bestgeordnetem Betriebe von Zeit zu Zeit zu kalte oder zu heiße Chargen geblasen werden.

Im ersteren Falle könnte daran gedacht werden, durch Einwerfen mäßiger Mengen von Ferrosilicium in den Konverter die Wärmeentwicklung innerhalb der Charge günstig zu beeinflussen. Es ist indessen nicht bekanntgeworden, ob von diesem Mittel in der Praxis tatsächlich Gebrauch gemacht wird. Als Gegenmittel gegen eine allzu hohe Steigerung der Temperatur im Konverter wird dagegen im zweiten Falle häufig Gebrauch gemacht von dem Einwerfen von Schmiedeeisenschrott in die Charge während des Blasens. Die Operation muß mit Vorsicht ausgeführt werden, um die Ausmauerung des Konverters etwa durch das Hineinwerfen langer und schwerer Stücke nicht zu verletzen.

Es ist eine Zeitlang von verschiedenen Seiten empfohlen worden, an Stelle von Schrott Erzbriketts in den Konverter einzuführen. Der Vorschlag ist sogar patentiert worden. Dem Vernehmen nach ist man aber ziemlich allgemein wieder von der Anwendung derartiger Briketts für diesen Zweck abgekommen, weil sich eine nachteilige Einwirkung derselben auf den Gang der Entphosphorung bemerkbar machte. Die Grunde für diese Erscheinung sind des näheren dargelegt worden in dem Abschnitte "Entphosphorung" im Kapitel über Martinverfahren.

### Abschnitt 6.

# Erreichbarer Grad der Entphosphorung.

Erfahrungsgemäß gelingt es bei einer sorgfältigen Führung des Thomasprozesses ziemlich regelmäßig, den Phosphorgehalt des Flußeisens bis auf 0,04 Proz. herunterzudrücken. Um mit Sicherheit einen Gehalt von nur 0,03 Proz. Phosphor zu erreichen, ist es im allgemeinen notwendig, die Charge unter Hinzufügung eines nicht unwesentlich erhöhten Gehaltes von Ätzkalk zu blasen. Es muß aber dann in Kauf genommen werden, daß der Abbrand sich merkbar erhöht und daß die fallende Thomasschlacke einen niedrigeren Gehalt an Phosphorsäure aufweist.

Die Erklärung hierfür dürfte in folgendem zu erblicken sein.

Die Untersuchung von Thomasschlacken im Verlaufe der Ausführung von Probechargen hat gezeigt, daß der Gehalt der Schlacken an Eisenoxyden erst gegen Schluß des Blasens in rapidem Maße anwächst. Die Tatsache ist verständlich, wenn man sich der starken reduzierenden Wirkung des im Bade vorhandenen Phosphors erinnert, von der bereits hervorgehoben wurde, daß in ihrer Folge beträchtliche Mengen von Manganoxydul aus der Schlacke reduziert und als Mangan in das Bad zurückgeführt werden. Eine stark anwachsende Verschlackung von Eisen kann deshalb naturgemäß erst stattfinden, wenn auch der Phosphor ziemlich vollständig aus dem Bade entfernt ist. Die Untersuchung der Thomasschlacke hat aber ferner gezeigt, daß in den Endschlacken nicht nur Eisenoxydul, sondern auch Eisenoxyd in gar nicht unbeträchtlichem Maße vorhanden ist. Es kann nicht angenommen werden, daß die Oxydation von Eisen während des Blasens unmittelbar bis zum Eisenoxyd fortschreitet, sondern es wird wahrscheinlich zunächst Eisenoxydul entstehen und erst, wenn in der Schlacke befindliches Eisenoxydul mit freiem Sauerstoff in Berührung tritt, kann eine höhere Oxydation zu Eisenoxyd stattfinden. Da aber Eisenoxyd für sich allein bekanntlich bereits bei 1300° dissoziiert wird und die Temperatur der Thomascharge diese Grenze beträchtlich überschreitet, so kann wohl freies Eisenoxyd in der Schlacke nicht beständig sein, daher sich auch nicht bilden. Die Tatsache seines Vorhandenseins ist daher nur erklärlich, wenn man sich erinnert, daß Eisenoxyd unter den hier obwaltenden Umständen den Charakter einer Säure besitzt und als solche nun entweder mit Eisenoxydul Eisenoxyduloxyd bildet oder mit Calciumoxyd zu Calciumferriten zusammentritt. Durch letzteren Vorgang werden nun aber beträchtliche Mengen von Ätzkalk in Anspruch genommen, und diese werden, wenn die zur Durchführung der Charge verwendete Menge von Ätzkalk ziemlich genau den vorhandenen Mengen an Kieselsäure und Phosphorsäure zur Bildung der Verbindung 5 CaO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O SiO<sub>2</sub><sup>1</sup> entspricht, dieser Verbindung entzogen. Hiermit ist dann die Beständigkeit der Phosphorsäure in der Schlacke in Frage gestellt und es müssen Rückphosphorungserscheinungen hervortreten.

Die Erfahrung lehrt auch, daß im Verlauf einer normalen Thomascharge derjenige Zeitpunkt mit minutiöser Genauigkeit erfaßt werden muß, in welchem der Höchstgrad der Entphosphorung erreicht ist, da bei einem auch nur um einen Bruchteil einer Minute fortgesetzten längeren Blasen der Phosphorgehalt im Bade wieder anwächst.

Hierin dürfte einer der Gründe zu erblicken sein, der zur Folge hat, daß bei einer normalen Thomascharge der Phosphorgehalt im allgemeinen nur schwierig unter die Grenze von 0,04 Proz. herabgedrückt werden kann.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Abschnitt 7.

Ist der Charge dagegen erheblich mehr Kalk zugefügt worden als für die Deckung des Bedarfs der Kieselsäure und Phosporsäure erforderlich ist, so verlängert sich derjenige Zeitabschnitt, innerhalb dessen bei Beendigung des Blasens ein Minimalgehalt an Phosphor im Bade erreichbar ist, und es wird deshalb leichter, das Blasen im geeignetsten Zeitpunkt zu unterbrechen. Deshalb gelingt es in solchem Falle, auf einen Phosphorgehalt von 0,03 Proz. oder sogar noch etwas tiefer hinunterzukommen.

Es ist indessen heute noch kein vollgültiger Beweis dafür erbracht, daß diese restlichen Mengen von Phosphor tatsächlich in der Form von Eisenphosphiten im Bade enthalten sind. Es besteht vielmehr eine sehr große Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Phosphoranteile in der Form von allerfeinsten im Eisenbade emulgierten Schlackenanteilen vorhanden sind. Es ist aber bisher ein analytisches Untersuchungsverfahren nicht bekannt, mit dessen Hilfe es möglich wäre, zu entscheiden, in welcher Form diese geringen Phosphormengen tatsächlich noch im Eisenbade zurückgeblieben sind.

Einen Hinweis dafür, daß hier emulgierte Schlackenbestandteile wahrscheinlich in Frage kommen, kann man der Tatsache entnehmen, daß es im Verlaufe der Durchführung des basischen Martinofenbetriebes gelingt, Flußeisen mit einem Gehalte von nur 0,02 Proz. Phosphor zu erzeugen, insbesondere wenn das Ausgangsmaterial relativ arm an Phosphor war und daher dann die Endschlacken nur einen geringen Prozentsatz an Phosphorsäure enthalten.

#### Abschnitt 7.

# Zusammensetzung der Schlacken.

Ein Vergleich zahlreicher in der Literatur befindlicher Analysen von Endschlacken des Bessemer- und Thomasprozesses ergibt etwa die nachstehend angegebenen Prozentgehalte der verschiedenen Beständteile:

Tabelle 45. Bessemerschlacke: Tabelle 46. Thomasschlacke:

$SiO_2$ 47	bis 56 Proz.	$\mathrm{SiO}_2$	6 bis 12 Proz.
FeO 6	3 ,, 18 ,,	$P_2O_4$	12 ,, 22 ,,
MnO 22	g ,, <b>4</b> 0 ,,	$Al_2O_3$	1 " 4 "
$Al_2O_3$ 2	,, 4 ,,	$\mathrm{Fe_2O_3.}$	3 " 5 "
CaO, MgO (	),4 ,, 2,5 ,,	${ m FeO}$	7 " 18 "
		MnO ca.	4 "
		$\operatorname{CaO}$	44 " 48 "
		MgO	3 " 6 "
		$S \ldots ca.$	0,1 ,,

Die Bessemerschlacke besteht fast nur aus Eisen- und Manganoxydulsilicaten und Aluminaten, deren Basen sich ausschließlich durch Oxydation von Badbestandteilen gebildet haben, während die Kieselsäure zum Teil dem Bade zum Teil der Konverterausmauerung und die Tonerde ausschließlich der letzteren entstammt.

Die Zusammensetzung der Thomasschlacke ist wesentlich komplizierter, da sich zu den vorigen Bestandteilen aus dem Bade noch Phosphorsäure gesellt, während das Eisenoxydul zum Teil zu Eisenoxyd oxydiert wird und an Basen noch Kalk, entweder aus der Beigabe von Ätzkalk in den Konverter oder aus der Ausmauerung desselben stammend, und Magnesia treten, die nur von der dolomitischen Auskleidung herrührt.

Der an der Einführung und Ausgestaltung des Thomasprozesses in Deutschland mit an erster Stelle beteiligte damalige Oberingenieur G. Hilgenstock aus Hörde hat bereits durch seine Veröffentlichung in Stahl und Eisen, Jahrgang 1883, Seite 498, darauf hingewiesen, daß das Molekül Phosphorsäure in der Thomasschlacke zu seiner Absättigung 4 Moleküle Calciumoxyd erfordert, so daß hieraus die Existenz einer bis dahin unbekannten vierbasischen Phosphorsäure gefolgert werden mußte.

Es ist lange Zeit hindurch nicht gelungen, eine Aufklärung darüber zu erhalten, in welcher Bindungsform die Kieselsäure in der Thomasschlacke vorhanden ist.

Es finden sich hierüber einige interessante Veröffentlichungen in Stahl und Eisen im Jahrgang 1887, Seite 497, von den Herren Professor Dr. Bücking und Dr. Linck von der Universität in Straßburg über eingehende krystallographische und chemische Untersuchungen von in der Thomasschlacke gefundenen Krystallen.

Am eingehendsten hat indessen wiederum G. Hilgenstock diese Frage, ebenfalls in Stahl und Eisen, Jahrgang 1887, Seite 557 u. ff. behandelt. Er stellt durch Ausführung sorgfältiger analytischer Untersuchungen und durch Schmelzversuche usw. fest, daß, wenn die Phosphorsäure in der Form des vierbasisch phosphorsauren Kalkes in der Thomasschlacke vorhanden ist, zum Zwecke der Absättigung der Kieselsäure pro Molekül  $SiO_2$  in den untersuchten Krystallen lediglich 1 Molekül CaO zur Verfügung steht und folgert daraus, daß die Kieselsäure in der Thomasschlacke in der Form der Verbindung CaOSiO<sub>2</sub>, also als Bisilicat, gebunden sei.

Diese Folgerung erschien von vornherein in chemischem Sinne nicht recht glaubhaft, da nicht zu verstehen war, wie nebeneinander ein Calcium-Bioder Metasilicat neben der außerordentlich hochbasischen Verbindung vierbasisch phosphorsaurer Kalk gleichzeitig in der Schlacke soll in Lösung bestehen können, ohne daß durch die nicht vollständig abgesättigte Kieselsäure Entziehungen von Kalk aus dem Phosphat bewirkt werden müßten. Mit jeder Ablösung auch nur eines einzigen Calciumoxydmoleküls von der Verbindung 4 CaO P<sub>2</sub>O mußte die Phosphorsäure unter den hier gebenen Verhältnissen ihre Existenzmöglichkeit verlieren und eine Rückphosphorung des Bades eintreten.

Es ist erst in neuester Zeit durch die Dr.-Ing.-Arbeit Blome<sup>1</sup> nachgewiesen Bindungsform worden, daß die Bindung der Kieselsäure in der Thomasschlacke zwar nach der Phosphor-säure in der den Mengenverhältnissen erfolgt, die G. Hilgenstock schon durchaus richtig Schlacke des Thomaserkannt hatte, daß aber die Form, in welcher die Kieselsäure wenigstens in prozesses. der fertigen Thomasschlacke gebunden ist, diejenige einer komplexen Säure von der Formel SiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist, die zu ihrer Absättigung das Vorhandensein von 5 Molekülen Calciumoxyd fordert.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr.-Ing.-Diss. Blome, Techn. Hochschule Berlin, 1910. St. und E. 1910, Bd. II, S. 2161.

Hierdurch ist nun auch die Frage vollständig geklärt, welche Mengen von Kalk zur Absättigung der im Laufe des Verfahrens in die Schlacke übergehenden Kieselsäure und Phosphorsäure der Charge zuzuführen sind. Sie müssen so groß gewählt werden, daß unter Berücksichtigung eines etwaigen Kieselsäuregehaltes des Kalkes äquivalente Mengen von Kieselsäure und Phosphorsäure in der Verbindung 5 CaO SiO $_2$  P $_2$ O $_5$  und die überschießenden Mengen von Phosphorsäure in der Verbindung 4 CaO P $_2$ O $_5$  ihre Absättigung finden können. Naturgemäß ist es unvermeidlich, für die glatte Durchführung dieser Reaktionen einen gewissen Überschuß an Kalk in den Konverter hineinzugeben. Je geringer dieser gewählt wird, um so höher wird sich der Prozentgehalt der Thomasschlacke an Phosphorsäure gestalten, um so schwieriger wird es aber auch, Stahl mit einem Minimalgehalt an Phosphor zu erblasen.

In einer der oben erwähnten Veröffentlichungen¹ hat G. Hilgenstock ferner festgestellt, daß in großen Blöcken von Thomasschlacken, in denen die Schlacke selbst also relativ langsam aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, eine stark hervortretende Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung nachweisbar ist, dahingehend, daß die Phosphate in sehr bedeutendem Maße nach oben, die Eisenoxyde und Magnesia in ebenso großem Maße nach unten im Blocke angereichert wurden.

Die nachstehend wiedergegebenen analytischen Daten entstammen Proben, die von G. Hilgenstock aus verschiedenen Teilen eines größeren Blockes entnommen worden sind, und zwar Probe I aus dem unteren Drittel, Probe II aus dem mittleren Drittel eines Blockes. Die analytischen Daten sind die nachstehenden:

I. 28,81 Proz. Fe, 6,85 Proz.  $P_2O_5$ , 28,82 Proz. CaO, 19,02 Proz. MgO, 4,87 Proz. MnO . II. 19,81 Proz. Fe, 16,42 Proz.  $P_2O_5$ , 47,33 Proz. CaO, 1,00 Proz. MgO, 3,59 Proz. MnO .

Aus dem Befunde geht hervor, daß wahrscheinlich schon aus dem flüssigen Blocke spezifisch schwerere, spinelähnliche Verbindungen, aus den Körpern MgO, FeO, Fe $_2$ O $_3$  gebildet, auskrystallisieren und zu Boden sinken, und daß hierdurch in natürlicher Rückwirkung die Phosphate nach oben hin im Block angereichert werden müssen.

Die außerordentlich stark hervortretende ungleichmäßige Verteilung der Magnesia, die *Hilgenstock* an einer ganzen Reihe von Blöcken nachgewiesen hat, zwingt dazu, anzunehmen, daß unter den hier obwaltenden Bedingungen, Überschuß von Ätzkalk usw., die Magnesia nicht imstande ist, Phosphate oder Silicate zu bilden und daß deshalb ihre Ausscheidung aus der Schlackenlösung in der vorerwähnten Art naturgemäß erfolgen muß.

Die Tatsache dürfte beachtenswert erscheinen für diejenigen Thomaswerke, denen lediglich ein teilweise dolomitischer Kalkstein zur Verfügung steht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1886, S. 526.

#### Abschnitt 8.

# Die Zusammensetzung der Konverterabgase.

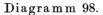
Die Probenahme und Untersuchung der Konverterabgase ist wegen der ihnen eigenen hohen Temperatur nur unter Überwindung beträchtlicher Schwierigkeiten ausführbar. Es finden sich deshalb in der Literatur nur verhältnismäßig wenige Angaben.

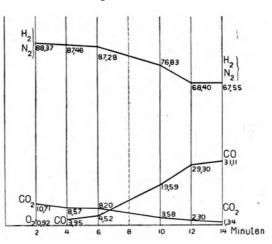
Bereits im Jahre 1871¹ hat Bessemerprozesses veröffentlicht. derungen in der Zusammensetzung der Gase sind in dem nebenstehenden Diagramm 98 zur Darstellung gebracht.

In der bereits früher erwähnten neueren Untersuchung über den Verlauf des Thomasprozesses geben Wüst und Laval<sup>2</sup> das nachstehende Diagramm 99 über die Veränderung der Gaszusammensetzung bei diesem Prozeß.

Einige Jahre früher erhielt ich von einem mir befreundeten deutschen Thomaswerke ferner das unter 100 zur Darstellung gelangte Diagramm über die Resultate der dort ausgeführten Gasuntersuchungen zur Verfügung gestellt.

Bereits im Jahre 1871 $^{\rm 1}$ hat Snelus Analysen von Konvertergasen des Bessemerprozesses veröffentlicht. Die hierdurch bekanntgewordenen Verän-





Aus den drei Untersuchungen geht übereinstimmend die bemerkenswerte Tatsache hervor, daß in den Gasen neben Kohlenoxyd erhebliche Mengen von Kohlensäure enthalten waren.

Sie können entstanden sein durch Verbrennen primär gebildeten Kohlenoxydes oberhalb des Bades mit Sauerstoff, der unverbrannt das Bad durcheilt hat, oder direkt durch Verbrennen von Kohlenstoff aus dem Bade zu Kohlensäure mit örtlich überschüssig vorhandenem Sauerstoff.

Beide Vorgänge sind möglich und wahrscheinlich, ihre Wirkung auf das Bad muß aber die entgegengesetzte sein.

Im ersteren Falle muß die nach der Tabelle 42 geringe erwärmende Wirkung des Verbrennens von Kohlenstoff in das Gegenteil, eine Abkühlung, umschlagen; im zweiten Falle wird die Wärmeleistung des Kohlenstoffes wesentlich erhöht.

Der erstere Fall tritt wahrscheinlich ein im Beginn des Blasens, während das Bad noch verhältnismäßig kalt ist. Der Vorgang erschwert häufig sichtlich das Ingangkommen einer Bessemercharge. Der zweite Fall waltet wahr-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> The Journal of the Iron and Steel Institute 2, 247ff. 1871.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Metallurgie 1908, S. 459.

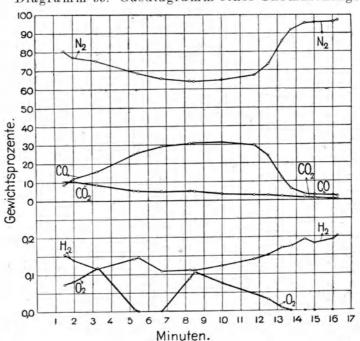
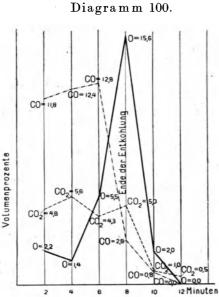


Diagramm 99. Gasdiagramm einer Thomascharge.

scheinlich im späteren Verlauf der Chargen vor, wenn das zähflüssiger gewordene, infolge der Verbrennung von Kohlenstoff lebhaft aufschäumende Bad



hoch aufquillt, was durch den stärker werdenden Auswurf des Konverters äußerlich erkennbar wird. Hierdurch wird erklärlich, auf welche Weise manche langsamer geblasene Charge über die Gefahr des Einfrierens während der Entkohlung hinwegkommt, wenn die Entphosphorung erst beginnt, nachdem die Entkohlung im wesentlichen beendet ist.

Wie nahe eine solche Gefahr häufig liegt, läßt insbesondere das an dritter Stelle veröffentlichte Gasdiagramm 100 erkennen, bei welchem während einer kurzen Zeitdauer zwischen Entkohlung und Entphosphorung recht große Anteile des Windes, jedenfalls infolge zu niedriger Badtemperatur und daherrührender zu großer Zähflüssigkeit des Metalles, unverbrannt das Bad passiert haben und in starkem Maße abkühlend auf dasselbe einwirken mußten. Würde hier nicht unmittelbar die Entphosphorung eingesetzt haben, wie das Gasdiagramm erkennen läßt, so mußte ein Einfrieren des Bades die unvermeidliche Folge sein.

Bei dem heutigen normalen Verlaufe einer Thomascharge mit Roheisen von etwas höherem Siliciumgehalte, zu dessen Verwendung infolge des in Deutschland fast allgemein herrschenden Phosphormangels geschritten werden mußte, und mit von Anbeginn an wesentlich gesteigerter Windzufuhr, die wieder der höhere Siliciumgehalt ermöglicht, kommt man verhältnismäßig leicht über diesen in früheren Zeiten des Thomasprozesses kritischen Punkt hinweg.

#### Abschnitt 9.

#### Citronensäurelöslichkeit der Thomasschlacke.

Bereits von Anbeginn der Einführung des Thomasprozesses an war die Aufmerksamkeit der Hüttenleute auf den hohen Phosphorsäuregehalt der Thomasschlacke gerichtet, und es machten sich zahlreiche Bestrebungen geltend, dieses Material der Landwirtschaft als Düngemittel zuzuführen. Es gelangten seinerzeit außerordentlich zahlreiche Verfahren zur Ausbildung und teilweise vorübergehenden Anwendung, deren Grundgedanken dahin gingen, die Thomasschlacke irgendwie auf chemischem Wege aufzuschließen und die Phosphate als Fällungen mit Hilfe von Kalk aus diesen Lösungen relativ rein und hochprozentig abzuscheiden.

Alle diese Verfahren wurden verdrängt durch die weitaus billigere Methode, die Thomasschlacke lediglich äußerst fein zu mahlen und das Mehl als Düngemittel zu verwenden.

Eingehende Untersuchungen, die über die Wirksamkeit dieses Thomasmehles insbesondere im Vergleich zu derjenigen der Superphosphate und dergleichen Düngemitteln von den landwirtschaftlichen Versuchsstationen ausgeführt wurden, ergaben zunächst, daß zwar in sauren, moorigen Böden die Wirkung der Thomasschlacke unter Berücksichtigung ihres Prozentgehaltes an Phosphorsäure gleich oder sogar erheblich günstiger war als diejenige anderer phosphorsäurehaltiger Düngemittel. Dagegen blieb die Wirksamkeit der Thomasschlacke bei Anwendung derselben auf normale Bodenarten hinter den übrigen Phosphorsäuredüngemitteln zurück.

Dahingehende Untersuchungen, die besonders von Geheimrat Professor Wagner in Darmstadt durchgeführt wurden, ergaben das Resultat, daß auf derartigen Böden nur ein Teil der in der Thomasschlacke vorhandenen Phosphorsäure als wirksame Phosphorsäure angesehen werden konnte, und es wurden von Wagner chemische Bestimmungsmethoden ausgebildet, um mit deren Hilfe festzustellen, wie groß der Prozentsatz an wirksamer Phosphorsäure in der Thomasschlacke war.

Wagner wendete zu diesem Zwecke Lösungen von citronensaurem Ammon, später von Citronensäure in bestimmter Konzentration und in einer genau festgelegten Art und Weise der Einwirkung an, und Käufer und Verkäufer der Thomasschlacke kamen dahin überein, den Handelswert der Thomasschlacke kamen dahin dah

schlacke zu bemessen nach denjenigen Prozenten an löslicher Phosphorsäure, die mit Hilfe dieser Methoden in der Thomasschlacke nachgewiesen werden konnten.

Der Gehalt an eitronensäurelöslicher Phosphorsäure in der Thomasschlacke war im Anfang der Einführung des Thomasprozesses verhältnismäßig gering. Es war deshalb von erheblicher Bedeutung, als es dem Apotheker Hoyermann in Hoheneggelsen bei Peine gelang, nachzuweisen, daß die Citronensäurelöslichkeit bei Phosphorsäure sich dadurch bedeutend steigern ließ, daß der flüssigen Thomasschlacke, während sie aus dem Konverter abgegossen wurde, Kieselsäure in der Form von mäßig feinem Sande zugefügt wurde. Die Kieselsäure löst sich in der hoch basischen Schlacke sehr rasch auf, und es ergaben sich nun regelmäßig Citronensäurelöslichkeiten von 85 bis über 90 Proz. der vorhandenen Phosphorsäure.

Auch in der Gegenwart wird die Thomasschlacke noch nach ihrem Prozentgehalte an eitronensäurelöslicher Phosphorsäure gehandelt. Die Bestimmung derselben findet nach einer konventionellen Methode, die dem Wagnerschen Untersuchungsverfahren ähnlich ist, statt. Man findet Beschreibungen dieser Methode in den unten angegebenen Literaturstellen<sup>1</sup>.

Erst im Jahre 1910 ist es in der Doktorarbeit A.  $Blome^2$  gelungen, eine vollständige Aufklärung über diese Wirkung der Kieselsäure zu geben und nachzuweisen, daß der Träger der Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke die Verbindung  $5~{\rm CaO~SiO_2~P_2O_5}$  ist.

Künstliche Schmelzen, die lediglich aus dieser Verbindung bestehen, sind unter Anwendung der vorgenannten Untersuchungsmethoden zu 100 Proz. in Citronensäure löslich, d. h. es lösen sich hierbei nicht nur die Phosphorsäure, sondern auch die Kieselsäure und der Kalk vollständig auf.

Für die Wirkung der Thomasschlacke als Düngemittel dürfte es nicht ganz bedeutungslos sein, daß in dieser Verbindung den Pflanzen tatsächlich neben Phosphorsäure auch für sie löslicher Kalk und lösliche Kieselsäure dargeboten werden.

In neuerer Zeit ist bei vielen Hüttenwerken der nachträgliche Zusatz von Sand zur Thomasschlacke indessen wieder außer Anwendung gekommen, weil die Erfahrung gelehrt hat, daß die in den betreffenden Werken fallende Thomasschlacke auch ohne diesen Zusatz bereits eine Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure besaß, die ca. 90 Proz. oder mehr betrug. Unter Berücksichtigung der durch die vorstehendzitierte Doktorarbeit Blome gewonnenen Aufklärungen über die hier obwaltenden Verhältnisse, bietet es keine Schwierigkeit, die Erklärung hierfür in dem Umstande zu erblickeen, daß im Laufe der Zeit der Phosphorgehalt des Thomasroheisens in Deutschland bei der überwiegenden Mehrzahl der Hüttenwerke auf das Minimum von ca. 1,7 Proz. zurückgegangen ist, und daß deshalb das Roheisen, um den Wärmebedarf des Prozesses zu decken, einen etwas größeren Gehalt an Silicium besitzen muß.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ledebur-Heike: Leitfaden f. Eisenh.-Labor. 9. Aufl. 1911. S. 163. — Classen: Ausgew. Meth. d. analyt. Chemie 1, 819.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dr.-Ing.-Diss. Blome, Techn. Hochschule, Berlin, 1910. St. u. E. 1910, Bd. II, S. 2161.

In gleichem Sinne, wie die aus dieser Quelle stammende, in die Thomasschlacke übergehende Kieselsäure, muß naturgemäß auch diejenige Menge von Kieselsäure wirken, die als Verunreinigung des in den Konverter einzuführenden gebrannten Ätzkalkes mit in den Prozeß hineingelangt. Aus beiden Quellen resultieren dann bei der Thomasschlacke der letzterwähnten Art Gehalte an Kieselsäure, die groß genug sind, um eine ausreichende Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure auch ohne Anwendung eines nachträglichen Sandzusatzes zu bewirken.

Für diejenigen Werke indessen, bei denen der Sandzusatz noch beibehalten worden ist, dürfte eine neueste Verbesserung in der Art der Ausführung dieses Zusatzes von Wichtigkeit sein, die in einem Aufsatz von A. Jung in Peine<sup>1</sup> näher beschrieben worden ist.

Die Verbesserung besteht darin, daß mit Hilfe eines mechanischen Rührwerkes die flüssige Schlacke im Schlackentopf nach oder während des Sandzusatzes kräftig gerührt wird. Es ist ohne weiteres verständlich, daß durch diese Maßnahme die gegenseitige Einwirkung zwischen Schlacke und Sand noch erheblich verbessert werden muß, und daß auf diese Weise dann Citronensäurelöslichkeiten von Phosphorsäure erreicht werden, die nicht mehr weit von 100 Proz. abliegen.

#### Abschnitt 10.

#### Herstellung der Ausmauerung der Thomasbirnen.

Die Rentabilität des Thomasprozesses ist lange Jahre hindurch ungünstig dadurch beeinflußt worden, daß es nicht gelingen wollte, Konverterauskleidungen herzustellen, deren Haltbarkeit derjenigen der Auskleidungen der Bessemerkonverter entsprach.

Die Konverterauskleidungen sind bereits wenige Jahre nach Einführung des Thomasprozesses ziemlich von allen Hüttenwerken in der Art ausgeführt worden, daß ein scharf gebrannter dolomitischer Kalkstein mit Teer vermengt wurde und daß aus diesem erwärmten Gemisch die Konverterwandungen unter Anwendung von Schablonen aufgestampft wurden.

Die Anwendung dieses Materials hat den auch heute noch unvermeidbaren Nachteil im Gefolge, daß ein Konverter nicht längere Zeit hindurch widerstandsfähig ist gegen die Einwirkung feuchter und kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Der Kalk wird abgelöscht und die Ausmauerung zerbröckelt. Die Konverter müssen deshalb ständig in Betrieb gehalten werden. Aber trotz dieser Maßnahme war lange Jahre hindurch die Haltbarkeit der Konverterauskleidung, bemessen durch die Chargenzahl, während welcher eine Auskleidung brauchbar erschien, nur eine verhältnismäßig geringe; bis es sorgfältigen Beobachtungen, die — soviel bekanntgeworden ist — in Hörde (Westfalen) durchgeführt worden sind, gelang, nachzuweisen, daß eine befriedigende Haltbarkeit nur dann erzielt werden konnte, wenn der zur Herstellung der Teerdolomitmischung verwendete Teer absolut wasserfrei war. Ein auch nur geringer Gehalt dieses Teeres an Wasser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1914, S. 1593f.

bedingt eine entsprechende Einwirkung auf den gebrannten Kalk des Dolomits und deshalb ein relativ leichtes Zerfallen des aus der betreffenden Masse hergestellten Mauerwerkes.

Seit dieser Zeit wird regelmäßig überall für die Zwecke der Herstellung von Teerdolomitmischung ein durch ein besonders ausgebildetes Destillationsverfahren möglichst vollkommen von Wasser befreiter Teer verwendet. Außerdem ist man von dem Aufstampfen der Konverterauskleidung aus einer ziemlich feinkörnigen Teerdolomitmischung übergegangen zur Herstellung von Formsteinen aus diesem Material, die unter starkem Drucke auf hydraulischen Pressen erzeugt werden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Haltbarkeit eines mit derartigen Steinen sorgfältig ausgekleideten Konverters noch erheblich günstiger ist als diejenige einer aus Masse gestampften Auskleidung.

In der Gegenwart darf als Regel angesehen werden, daß eine Konverterausmauerung etwa den Verbrauch dreier Böden überdauert und daß jeder Konverterboden gestattet, etwa 40 bis 60, ausnahmsweise 80 Chargen zu blasen.

# Kapitel 19.

# Das Martinverfahren.

#### Abschnitt 1.

# Anwendungsbereich des Martinverfahrens.

Solange das schmiedbare Eisen auf dem Wege der älteren Frischfeuerbetriebe oder des Puddelbetriebes aus dem Roheisen dargestellt wurde, bereitete die Weiterverarbeitung von Eisenabfällen, die beim Walzwerksbetriebe entstanden, keinerlei Schwierigkeit, da alle diese Abfälle gut schweißbar waren und es deshalb ohne weiteres angängig erschien, sie allein oder mit frischem Material zusammen zu Schweißpaketen zu vereinigen und in diesem Zustande in Schweißöfen einzusetzen.

Mit der Einführung des Bessemerverfahrens änderte sich aber das Bild, da das auf diesem Wege hergestellte Flußeisen nicht schweißbar war. Es gelang deshalb nicht, für dieses Abfallmaterial die bisherigen Wege der Weiterverarbeitung in Anwendung zu bringen, und die Folge war, daß auf den Hüttenwerken sich gewaltige Mengen eines derartigen unverkäuflichen, weil unverarbeitbaren Schrotts ansammelten.

Es war deshalb eine Notwendigkeit für die Weiterentwicklung der Flußeisenerzeugung, daß ein Verfahren geschaffen wurde, welches gestattete, diese Mengen an Abfallmaterial aufzuarbeiten.

Es gelang den Hüttenleuten Gebr. Martin in Sireuil endlich nach langen Versuche im Jahre 1865, unter Beheizung eines Herdofens mit Generatorgas, durch die Anwendung der Siemenssschen Regenerativfeuerung zur Temperaturen zu gelangen, die es ihnen ermöglichten, das oben erwähnte Flußeisenabfallmaterial (Schmiedeeisenschrott) einzuschmelzen. Nach den Erfindern des Verfahrens wurde dasselbe "Martinverfahren" genannt.

Das Martinverfahren wurde entwickelt auf Grund der bei der Ausbildung des Bessemerverfahrens gewonnenen Erfahrungen. Die Arbeit wurde deshalb auf einem Herde durchgeführt, der mit kieselsäurehaltigen (sauren) Materialien ausgekleidet war. Infolgedessen konnte naturgemäß eine Entphosphorung der Einsatzmaterialien nicht herbeigeführt werden. Man war also beschränkt auf die Anwendung phorphorfreier Roheisensorten und Erze.

Einige Jahre nach Ausbildung des Thomasverfahrens, also im Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts, ging man auch dazu über, die Herde der Martinöfen aus basischem Material herzustellen und dem im Ofen zu verarbeitenden Eisen Kalksteinzuschläge zu geben. Erst durch diese Ausgestaltung konnte das Martinverfahren seine heutige Bedeutung erlangen, die so groß ist, daß zurzeit fast die Hälfte der Flußeisenerzeugung aus dem Martinofen erfolgt.

Das Martinverfahren ist hinsichtlich seines Anwendungsbereiches den beiden Windfrischverfahren erheblich überlegen. Während der Bessemerprozeß nur mit Verwendung phosphorfreien Rohmaterials durchgeführt werden kann und der Thomasprozeß einen Mindestgehalt von etwa 1,7 Proz. Phosphor im Roheisen verlangt, umwirtschaftlich erfolgreich angewendet werden zu können, ist das Martinverfahren nicht an diese Grenzen gebunden, sondern man vermag im Prinzip im Martinofen Roheisen jeglichen Phosphorgehaltes zu verarbeiten. Wird indessen beabsichtigt, im Martinofen gleichzeitig eine Schlacke zu erzeugen, die hinsichtlich der Höhe ihres Phosphorsäuregehaltes der Thomasschlacke gleichwertig ist, so sind auch hier gewisse Einschränkungen hinsichtlich des Phosphorgehaltes der Ausgangsmateralien vorhanden. Nähere Angaben hierüber sollen bei der Erörterung neuerer Ausgestaltungen des ursprünglichen Martinverfahrens gegeben werden.

Das Martinverfahren unterscheidet sich in wärmetechnischer Beziehung dadurch von den Windfrischverfahren, daß, während bei letzteren die zur Durchführung des Prozesses erforderliche Wärmeentwicklung ausschließlich innerhalb des Bades durch die chemische Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die zur Verbrennung gelangenden Badbestandteile erfolgt, beim Martinverfahren außer diesen meist exothermen Reaktionen die im Ofen zur Verbrennung gelangenden Heizgase als wesentliche Wärmequelle dienen.

Wenn man Schmiedeeisenschrott auf den Herd eines derartigen Ofens gibt, so gelingt es allerdings, denselben einzuschmelzen, aber es ist nicht möglich, mit dieser Arbeitsweise ein vergießbares Flußeisen in ökonomischem Betriebe zu erzeugen.

Die Flamme einer Regenerativgasfeuerung muß, wenn die erforderlichen Temperaturen erreicht werden sollen, mit einem wenn auch geringen Luftüberschuß geführt werden. Infolgedessen besitzt sie einen oxydierenden Charakter. Während des Einschmelzens würde also ein Teil des Flußeisens oxydiert werden. Man würde ein mit Eisenoxydul gesättigtes Bad und eine stark eisenhaltige Schlacke erhalten. Das Material würde unvergießbar sein, und es würde sich ein Abbrand von außerordentlicher Höhe ergeben. Der Prozeß wurde erst durchführbar, nachdem man dazu überging, in den Herd des Ofens

zunächst so viel Roheisen einzusetzen, daß die in demselben enthaltenen Mengen von Kohlenstoff, Silicium und Mangan groß genug waren, damit sie den aus der Flamme auf das Bad übergehenden Sauerstoff binden und mit ihm aus dem Eisenbade austreten konnten.

Der ursprünglich lediglich als Schrotteinschmelzprozeß gedachte Arbeitsvorgang wandelte sich hierdurch in ein neues Verfahren um, aus Roheisen schmiedbares Eisen darzustellen. Die Mengenverhältnisse zwischen Roheisen und Schrott sind je nach der Beschaffenheit des letzteren in weiten Grenzen variierbar

Dieses ursprüngliche Martinverfahren wird heute zum Unterschiede von weiteren Ausgestaltungen desselben als "Roheisenschrottverfahren" bezeichnet.

#### Abschnitt 2.

# Durchschnittliche Zusammensetzung des Einsatzes.

Der Roheisenschrottprozeß ist charakterisiert durch die Aufgabe, mit Hilfe von Roheisen ein günstiges Einschmelzen von Schrott im Martinofen zu ermöglichen.

Mit dem Roheisen werden unvermeidlich gewisse Mengen an Fremdkörpern in das Bad eingeführt, durch deren Vorhandensein das Roheisen sich vom schmiedbaren Eisen unterscheidet. Aufgabe des Prozesses ist es nun, diese Mergen von Fremdkörpern unter möglichst geringem Aufwand an Zeit und Brennmaterial aus dem Bade zu entfernen und ein gut vergießbares Flußeisen zu erzielen. Die günstigste Durchführbarkeit des Prozesses wird dann gegeben sein, wenn die Menge der vorhandenen Fremdkörper gerade so groß ist, daß sie der während der Chargendauer auf das Bad einwirkenden Oxydationskraft der Flamme entspricht. Da die effektive Größe der Oxydation indessen von der Natur des Schrottes abhängt, muß das Verhältnis zwischen Roheisen und Schrott im Einsatze einerseits der Beschaffenheit des Schrottes angepaßt werden, andererseits ist erfahrungsgemäß ein gewisser Mindestgehalt an Kohlenstoff im ganzen eingeschmolzenen Bade erforderlich, um durch die Entwicklung von Kohlenoxyd während der Oxydation desselben ein ausreichendes Kochen des Bades herbeizuführen. Je nach der Zusammensetzung des zur Verarbeitung gelangenden Roheisens können nun die Mengen der im Durchschnitt in der ganzen Charge vorhandenen Fremdkörper verschieden sein. Es kann im Mittel angenommen werden, daß der Kohlenstoffgehalt etwas schwankt zwischen 0,5 bis 1,6 Proz., der Siliciumgehalt zwischen 0,4 bis 0,8 Proz., der Mangangehalt zwischen 0,8 bis 1,4 Proz. Da eine weitgehende Entschwefelung des Materiales im Verlaufe des Martinverfahrens nicht herbeigeführt werden kann, muß der Schwefelgehalt sowohl beim sauren wie beim basischen Verfahren möglichst niedrig gehalten werden. Für die Durchführung des Prozesses im sauren Martinofen darf ferner naturgemäß nur ein minimaler Phosphorgehalt im Einsatzmaterial vorhanden sein, während bei der Durchführung des Martinverfahrens im basischen Ofen etwa ein Phosphorgehalt von 0,5 Proz. ziemlich

mühelos verschlackt werden kann. Sind größere Phosphormengen vorhanden, so muß im allgemeinen schon der Prozeß mit besonderer Berücksichtigung dieses Umstandes geführt werden.

#### Abschnitt 3.

# Entschwefelung.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß selbst im basischen Martinofen eine erhebliche Verminderung des Schwefelgehaltes des Eisenbades nicht zu erreichen ist. Die Ursache für dieses ungünstige Ergebnis ist in zweierlei Umständen zu erblicken.

Im Hochofenbetriebe sind wir imstande, durch Führung einer basischen Einwirkung Schlacke selbst aus einer ziemlich schwefelreichen Beschickung ein fast schlacke auf das schwefelfreies Eisen zu erzeugen. Die Hochofenschlacke behält aber diese Verbleiben und entschwefelnde Eigenschaft nur so lange, als sie ziemlich frei ist von Eisen des Schwefels So wie die Hochofenschlacke einen nennenswerten Gehalt an Eisenoxydul im Hochofen. enthält, liefert der Hochofen erfahrungsgemäß ein Eisen mit höherem Schwefelgehalt, selbst wenn die Temperatur des Gestelles hoch genug ist, so daß nicht die Erscheinung des Rohganges vorliegt, sondern der Eisengehalt der Schlacke nur auf einen stark forcierten Betrieb des Hochofens zurückzuführen ist. Die Entschwefelung verläuft nach der Gleichung: FeS + CaO + C = CaS + CO + Fe. Die zwischen flüssigem Eisen und Schlacke hinsichtlich der Bindung des Schwefels bestehenden Verhältnisse können aber vielleicht zutreffender dargestellt werden, wenn man annimmt, daß sich in der Schlacke ein Gleichgewicht der folgenden Form herausbildet: FeS + CaO CaS + FeO. Wird durch Einwirkung von C das FeO reduziert, so wird das Gleichgewicht gestört, und es muß dann FeS fortdauernd in CaS umgewandelt werden, welches nur in der Schlacke, nicht im Eisenbade löslich ist. Der in der Schmelze vorhandene Schwefel geht dann quantitativ in die Schlacke. Enthält diese aber FeO, so ist mindestens ein Teil des S in Form von FeS gebunden und wird bei der ständigen Berührung zwischen Schlacke und Eisenbad auch von diesem gelöst.

Im Martinofenbetriebe befindet sich nun stets eisenreiche Schlacke in Berührung mit dem Bade, und daher ist es erklärlich, daß selbst bei der Anwendung sehr hochbasischer Schlacken eine stark entschwefelnde Wirkung derselben sich nicht herausbilden kann. Immerhin enthalten normale Martinofenschlacken meist einige Zehntel Prozent Schwefel, und es müßte deshalb je nach der Menge der mit dem Eisenbade in Berührung stehenden Schlacke im Martinofen wenigstens eine mäßige Entschwefelung erreichbar sein, wenn nicht ein dem Martinofenbetriebe speziell anhaftender Hinderungsgrund vorhanden wäre, der in dem unvermeidlichen Schwefelgehalt der Heizgase zu erblicken ist.

Der Schwefelgehalt der in den Generatoren zur Vergasung gelangenden Kohle geht wahrscheinlich restlos in die Gase über, und es ist häufig beobachtet worden, daß Martinofenchargen aus besonders schwefelreichen Gasen so viel Schwefel aufgenommen haben, daß der ursprüngliche Schwefelgehalt des Bades während des Verlaufes des Schmelzens noch eine mäßige Erhöhung erfahren hat.

Aus diesen Gründen ist es wichtig, dem Martinofen ein Roheisen zuzuführen, welches möglichst schwefelarm ist. Da nun ein für den Martinofen bestimmtes Roheisen im allgemeinen mit einem nicht unbeträchtlichen Mangangehalte erschmolzen wird, ist man insbesondere bei der Verarbeitung flüssigen Roheisens imstande, eine Entschwefelung herbeizuführen, wenn dieses Eisen einen Mischer passiert Auch bei einer direkten Überführung des Roheisens vom Hochofen zum Martinofen kann eine mäßige Entschwefelung, die auf denselben Reaktionen beruht, bewirkt werden, wenn diese Überführung derart erfolgt, daß dem Eisen eine nicht allzu geringe Abstehzeit in der Pfanne gewährt wird.

Es scheidet sich dann in der Pfanne eine Schlacke ab, deren Zusammensetzung der Mischerschlacke ähnelt.

Freilich ist es dann erforderlich, die Pfannenschlacke beim Eingießen des Roheisens in den Martinofen sorfältigst zurückzuhalten.

#### Abschnitt 4.

#### Kohlenverbrauch.

Bei der Ausführung des gewöhnlichen Roheisenschrottverfahrens gelingt es durchweg, selbst in Öfen von einem Fassungsvermögen von 50 t, innerhalb 24 Stunden etwa 4 Chargen zu erschmelzen. Bei kleineren Öfen kann die Chargendauer auch noch etwas gekürzt werden. Da der Kohlenverbrauch eines in Betrieb befindlichen Ofens während der ganzen Betriebszeit pro Zeiteinheit ungefähr der gleiche ist, ist es ohne weiteres verständlich, daß eine möglichste Abkürzung der Chargendauer zu einer entsprechenden Kohlenersparnis führen muß.

Als Minimum des Kohlenverbrauches ist bei einer Gruppe von 50-t-Öfen, die nach dem Roheisenschrottverfahren arbeiten, ein tatsächlicher Kohlenverbrauch von 150 kg pro Tonne erschmolzenen Flußeisens bekanntgegeben worden. Bei derselben Anlage stellt sich unter Einrechnung des sonntäglichen Kohlenverbrauchs für das Warmhalten der Öfen und unter Einrechnung jeglicher sonstigen Aufenthalte im Betriebe der durchschnittliche Kohlenverbrauch pro Tonne Stahl auf 185 kg. Dieses sind indessen weitaus die günstigsten Zahlen, die bisher bekanntgeworden sind. Man darf als mittleren durchschnittlichen Kohlenverbrauch einschließlich der Sonntagsschichten wohl einen solchen von 200 bis 250 kg pro Tonne Flußeisen als normal ansehen. Selbstverständlich arbeiten die größeren Öfen im allgemeinen günstiger als kleinere.

Jede Verlängerung der Chargendauer hat naturgemäß eine entsprechende Erhöhung des Kohlenverbrauchs zur Folge. Dies gilt sowohl für unregelmäßig verlaufende Chargen des Roheisenschrottprozesses, als durchweg für die Durchführung des Prozesses unter Anwendung eines höheren Roheisensatzes und Einführung von Eisenerz zur Beförderung der Frischwirkung

in den Ofen (Roheisenerzprozeß). Wie die tabellarischen Angaben über die Wärmetönung bei Frischprozessen (s. Tabelle 42) zeigen, ergibt sich hier an sich ein wesentlich höherer Wärmebedarf der Chargen, dessen Deckung meist nur unter einer entsprechenden Verlängerung der Chargendauer bewirkt werden kann. Eine Einführung von Erz in den Martinofen hat deshalb im allgemeinen eine Erhöhung des Kohlenbedarfs zur Folge.

#### Abschnitt 5.

# Heizgase für Martinöfen.

Aus den eben erörterten Tatsachen folgt, daß für die Erzeugung von Martinstahl trotz aller Vervollkommnungen der Öfen und der Verfahren immer recht beträchtliche Mengen an Heizmaterial, und zwar pro Tonne Stahl 150 bis 250 kg Steinhohlen aufgewendet werden müssen. Um so begreiflicher ist es, daß in den letzten Jahren zahlreiche Hüttenwerke bereits in beachtenswertem Maße dazu übergegangen sind, Martinöfen unter Verwendung von Koksofengas oder einer Mischung von Koksofengas und Generatorgas, oder einer solchen von Koksofengas und Hochofengas zu heizen. Je nach den anderweitigen Ausnutzungsmöglichkeiten dieser Gase ist deren Wert zu bemessen. Nach der Höhe desselben richten sich die Ersparnisse an Brennmaterialkosten, die durch Verwendung dieser Gase im Martinbetriebe erzielt werden können. Jedenfalls haben die bisher vorliegenden Berichte den Beweis geliefert, daß der Betrieb der Martinöfen sogar mit einem gewissen heiztechnischen Vorteile unter Verwendung von Mischungen von Hochofengas und Koksofengas geführt werden kann. Dagegen ist es, soviel bisher bekanntgeworden ist, nicht gelungen, unter Verwendung von Hochofengas allein diejenigen Temperaturen zu erzielen, die gegen Beendigung einer Charge im Martinofen erwünscht sind. Eine einzige Ausnahme in dieser Beziehung scheint vorzuliegen in dem Martinofenbetrieb der Hütte in Nadjeschdinsky-Zawos (Rußland), über welchen Betrieb der Stahlwerkschef W. Worobiew in "Stahl und Eisen" 1913, S. 2009ff., berichtet hat.

Auch die Verwendung von Koksofengas allein hat zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt, da sich in den Gaskammern aus den Kohlenwasserstoffen des Gases sehr starke Kohlenabscheidungen bilden, die während der Einströmungsperiode die Querschnitte stark verengen und nach der Umsteuerung in den Kammern mit dem überschüssigen Sauerstoff der Abgase verbrennend zu einer Überhitzung der Kammer und zum Auftreten extrem hoher Abgasetemperaturen führen.

Zur Zeit findet man bereits auf zahlreichen Hüttenwerken Einrichtungen zur Mischung von Generatorgas, Hochofengas und Koksofengas für den Betrieb der Martinanlage. Immerhin haben in dieser Beziehung erst einige Explosionen nicht unbeträchtliche Betriebserfahrungen gesammelt werden müssen, ehe beim Mischen ein glatter und gefahrloser Betrieb erreicht werden konnte. Es sind tatsäch- von Hochofen-gas mit den Galich an den vorerwähnten Mischungsstellen an verschiedenen Orten nicht sen von Koksunbeträchtliche Explosionen aufgetreten, deren Entstehung wohl dadurch ratoren.

zu erklären ist, daß Hochofengas gelegentlich, insbesondere wenn dasselbe von den Hochöfen abgesaugt wird, nicht unbeträchtliche Mengen von atmosphärischer Luft enthalten kann. Die Explosionsfähigkeit des Hochofengases ist aber verhältnismäßig so gering, daß hierdurch Schäden nicht ohne weiteres eintreten. Wird nun aber mit derartigen Hochofengasen ein Gas von der Zusammensetzung des Koksofengases gemischt, so können unter gewissen Umständen auf diese Weise höchst explosible Gase entstehen, deren Entzündung wohl schon durch die Temperatur des Generatorgases, dem die beiden vorgenannten Gase zugemischt werden sollen, stattfinden kann.

#### Abschnitt 6.

# Temperatur der Martinchargen.

Bei Ausführung des Roheisenschrottverfahrens wird entweder Roheisen und Schrott in kaltem Zustande in den Ofen eingetragen, oder es wird das Roheisen flüssig chargiert. Bei der Durchführung des Roheisenerzprozesses geht man fast ausschließlich von flüssigem Roheisen aus, aber Erz und Kalkstein werden im kalten Zustande in den Ofen eingeführt, und der Verlauf der chemischen Reaktionen erfordert, wie weiter oben dargelegt ist, hier die Zuführung beträchtlicher Wärmemengen. Diese Wärme ist in allen Fällen von den Heizgasen zu liefern.

Während des Chargierens ist naturgemäß die Temperatur des Herdes selbst beträchtlich gesunken, und es ist nun erforderlich, im Verlaufe der Charge durch die Heizflamme dem Ofen die notwendige Wärmemenge wieder zu liefern.

Gas und Luft werden dem Herde aus den Regenerativkammern in stark vorgewärmtem Zustande mit einer Temperatur von 1000 bis 1200° zugeführt, und die durch die Verbrennungsreaktion frei werdende Wärme würde es nun gestatten, im Verlaufe von einigen Stunden den Ofen und das Bad auf Temperaturen von 1900 bis 2000° zu erwärmen, wenn das feuerfeste Material, aus welchem die Gewölbe und die Wände des Ofens hergestellt werden müssen, imstände wäre, diesen Anstrengungen zu widerstehen. Das ist jedoch nicht der Fall, und hierin besteht eine der Hauptschwierigkeiten bei der erfolgreichen Durchführung des Martinverfahrens.

Die Flammentemperatur darf mit Rücksicht auf die Lebensdauer der empfindlichen Konstruktionsteile des Ofens nicht wesentlich über die Grenze von 1700° gesteigert werden. Das im Herde des Ofens befindliche Stahlbad muß aber, damit die erforderliche Dünnflüssigkeit desselben vorhanden ist, im Verlaufe des Prozesses auf einer Temperatur von etwa 1500° gehalten, und gegen Ende der Charge muß diese Temperatur so weit gesteigert werden, wie der Ofen dies gestattet, um ein möglichstes Ausgaren des Bades herbeizuführen, unter Umständen auch, um dem Bade die Eigenschaft einer guten Vergießbarkeit zu geben.

Während des größten Teiles der Chargendauer besteht also zwischen Flamme und Bad etwa ein Temperaturgefälle von 200°, und von der Höhe

dieses Gefälles hängt ausschließlich die Möglichkeit ab, entsprechende Wärmemengen pro Zeiteinheit und pro Quadratmeter Badoberfläche von der Flamme in das Bad hinüberströmen zu lassen. Im eisenhüttenmännischen Sprachgebrauch wird ein Ofen, der eine heiße Flamme liefert, als scharfgehender Ofen bezeichnet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Chargendauer im allgemeinen um so mehr abgekürzt werden kann, je schärfer die Öfen gehen. Unvermeidlich wird in solchem Falle indessen das Gewölbe des Ofens in gleichem Maße wie das Bad der Heizwirkung ausgesetzt. Gegen Ende der Charge pflegt deshalb mit der Badtemperatur auch die Temperatur des Gewölbes so hoch geworden zu sein, daß die Gewölbesteine anfangen, abzuschmelzen. Das darf aber nicht eintreten, wenn nicht die Haltbarkeit des Ofens in empfindlicher Weise vermindert werden soll.

Von den Ofenteilen werden nun noch intensiver als das Gewölbe die Köpfe geheizt, insbesondere wenn die Flamme so lang gehalten wird, daß sie noch in die Züge der Abzugseite hineinschlägt.

Während ihres Aufenthaltes im Herdraum werden die Heizgase, die, Die erwähnt, mit einer Temperatur von 1000 bis 1200° in den Herd eintreten, wurch die Verbrennungsreaktionen im Durchschnitt auf etwa 1700° erwärmt. dementsprechend tritt eine Volumenvermehrung ein nach der bekannten Gleichung:

$$V_1 = V_0 (1 + t \alpha)$$
  $\alpha = 0.003665 = \frac{1}{273}$ .

Eine einfache Weiterentwicklung dieser Formel ergibt, daß das Volumen eines gemessenen Gasquantums sich bei verschiedenen Temperaturgraden genau direkt proportional den absoluten Temperaturen einstellt. Die Gase haben auf der Abströmseite dieselben Kanalquerschnitte zu passieren, durch die sie auf der Einströmseite in den Herd eingetreten sind. Die natürliche Folge muß also die sein, daß die Geschwindigkeit der Gase in den Kanälen der Abströmseite eine sehr viel größere wird als in den Kanälen der Einströmseite, und deshalb muß, nicht nur durch Strahlung aus einer zu langen Flamme, sondern auch infolge einer Wärmeabgabe durch Leitung aus den in stärkster Strömung hier vorbeistreichenden Heizgasen, eine außerordentlich intensive Beheizung des feuerfesten Mauerwerkes, aus welchem die Kanäle hergestellt sind, auf der Abströmseite eintreten.

Die praktische Beobachtung hat gelehrt, daß eine für die Haltbarkeit des Ofens gefährliche Erhöhung der Temperatur des feuerfesten Mauerwerkes Abfließen der an den Wandungen dieser Kanäle am frühzeitigsten erkannt werden kann, da kinofen als Zeihier ein Abfließen des Mauerwerkes zuerst eintritt. Der den Ofen bedienende chen der Über-Schmelzer pflegt dann zunächst eine Umsteuerung des Ofens vorzunehmen, um zulässigen die Abströmseite zur Einströmseite zu machen und um auf diese Weise den Höchstüberhitzten Mauerwerksteilen Zeit zur Abkühlung zu gewähren. Wenn die Temperatur des Herdes indessen gegen Ende der Charge schon recht hoch gestiegen ist, hilft dieses Mittel nur kurze Zeit, denn dann sind die entsprechenden Teile auf der ehemaligen Einström-, jetzigen Abströmseite ebenfalls bald bis auf Abfließtemperatur erwärmt, und ein abermaliges Reversieren des Ofens ruft den gleichen Übelstand nun wieder auf der ersten Seite hervor.

Jedes Reversieren ist mit erheblichen Gas- und Zeitverlusten verknüpft, denn während der Ausführung der Umsteuerung hört die Beheizung des Herdes naturgemäß auf. Trotzdem ist es an vielen Stellen üblich, gegen Ende der Chargen aus den vorerwähnten Gründen den Ofen relativ recht häufig umzusteuern. Dieses Mittel, die Köpfe des Ofens vor dem Abschmelzen zu bewahren, ist aber ein höchst unökonomisches Verfahren. Man läßt dabei außer acht, daß es gegen Schluß der Charge, wenn die Temperatur im Herde die erforderliche Höhe erreicht hat, nicht mehr notwendig ist, beträchtliche Wärmemengen neuerdings im Herde zu entwickeln, da die chemischen Reaktionen im Bade beendet sind und ein gleichzeitiger Wärmeverbrauch nicht mehr eintritt, sondern die Aufgabe besteht nur darin, die Temperatur des Bades auf die größtmögliche Höhe zu bringen und auf ihr zu halten. Hierzu ist nicht die Zufuhr beträchtlicher Wärme mengen erforderlich, sondern die Zufuhr von Wärme in hoher Temperatur. Es ist deswegen keineswegs richtig, die Heizvorgänge im Ofen gegen Ende der Charge in genau derselben Weise aufrechtzuerhalten, wie zu Zeiten des größten Wärmebedarfs des Bades, sondern es ist allein rationell, die Gas- und Luftzufuhr zum Ofen dann so weit herabzusetzen, daß eine kürzere Flamme entsteht, die im Herde zu Ende brennt, so daß die Beheizung der Köpfe durch die strahlende Wärme der Flamme in Fortfall kommt. Um allerdings in dieser Arbeitsweise den Herd befriedigend heizen zu können, ist es notwendig, daß die konstruktive Ausbildung, insbesondere der Gaskanäle, unter Berücksichtigung dieses Umstandes derart erfolgt ist, daß auch bei verminderter Gaszufuhr das Gas noch mit genügender Geschwindigkeit und in guter Richtung der Oberfläche des Bades im Ofen zuströmt, denn nur, wenn die Bedingungen erfüllt sind, gelingt es bei verminderter Gaszufuhr, eine heiße Flamme im Ofen zu erzeugen. Ganz besonders aus diesen Gründen haben sich Ofenkonstruktionen bestens bewährt, bei denen den in den Herd einströmenden Gasen durch die Anordnung langer Gaszüge in den Köpfen eine möglichst sorgfältige Führung gegeben worden ist.

#### Abschnitt 7.

### Beachtenswerte Vorgänge während des Verlaufs einer Charge.

Das Roheisen wird entweder fest oder flüssig in den Herd des Ofens chargiert. Im ersteren Falle muß es durch die Wirkung der Flamme eingeschmolzen werden. Das Roheisenbad dient als Lösungsmittel für den Schrott. Während der Einführung der Materalien in den Herd müssen die Türen geöffnet werden, sperriger und und zwar um so öfter, je voluminöser, sperriger der Schrott ist. Die hierdurch grobstückiger eintretende Abkühlung ist um so größer, in je kleineren Einzelpartien die schrott in ihrer Eintragung erfolgt. Deshalb pflegt man sperrigen Schrott mit Hilfe von Wirkung auf den Verlauf der Pressen zu paketieren. Trotzdem verläuft das Einschmelzen derartigen Chargen. Materials ungünstiger als dasjenige grobstückigen Schrotts, da dünne Teile infolge der oxydierenden Wirkung der Flamme in stärkerem Maße verschlacken, auch an der Oberfläche schmelzen, ehe die tiefer liegenden Teile genügend erwärmt worden sind. Die zuerst geschmolzenen Teile rinnen auf

diese herunter, erstarren an ihnen wieder und bilden auf diese Weise kompakte Massen, die durch den zwischenliegenden sperrigen Schrott von einer direkten Berührung mit dem Roheisenbade ferngehalten werden und die Übertragung von Wärme auf die tieferen Partien des im Herde liegenden Materiales verhindern. Die Einschmelzperiode verlängert sich hierdurch ungebührlich. Sperriger Schrott verursacht daher ein Ansteigen des Kohlenverbrauchs und eine Verlängerung der Chargendauer, die meist nicht in einem ökonomischen Verhältnis zum Minderpreis des sperrigen Schrotts gegenüber grobstückigem stehen.

Derjenige Schrott verhält sich am günstigsten, d. h. er besitzt die kürzeste Einschmelzdauer und wird infolgedessen in geringstem Maße oxydiert, der aus Stücken mittlerer Dimensionen besteht. Auch ganz dicke Schrottstücke verhalten sich beim Einschmelzen ungünstiger. Sie verbleiben außerordentlich lange als feste Stücke in der Flamme, ehe sie diejenige Wärmemenge aufgenommen haben, die zum Einschmelzen erforderlich ist, und werden deshalb stärker oxydiert, ergeben also höheren Abbrand.

Das relative Mengenverhältnis zwischen Roheisen und zu verarbeitendem Schmiedeeisenschrott wird nun aber nicht nur durch die Beschaffenheit des letzteren bedingt, sondern auch durch die Marktlage, d. h. durch das Preisverhältnis von Roheisen und Schrott. Je teurer der letztere ist, um so stärkerwird der Anreiz für die Betriebsleitung, den Roheisensatz zu erhöhen und die Frischwirkung der Ofenflamme durch Beigabe von Eisenerz zur Charge zu ergänzen.

Diese Verhältnisse haben in logischer Fortentwicklung zur Ausbildung einer besonderen Form des Martinverfahrens, dem Roheisenerzprozeß, geführt, dessen Verlauf später eingehend geschildert werden soll.

Die Flamme streicht im Herde des Ofens über das Bad hin. Ihre Heiz- Vorgang der Wärmeübertrawirkung erfolgt sowohl durch Strahlung als auch durch Leitung. Würde gung von der das Bad aber in vollkommener Ruhe verharren, so würden die tieferen Teile Flamme auf das Bad im Martifides Bades Wärme nur von den höheren Partien desselben durch Leitung ofen. empfangen können. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Schmelzdauer dann eine außergewöhnlich große und der Prozeß deshalb unökonomisch wird. Es ist daher als notwendige Bedingung für die Durchführbarkeit des Verfahrens anzusehen, daß das Bad in Bewegung gelangt. Da mechanische Rührmittel für diesen Zweck mit Rücksicht auf die obwaltenden hohen Temperaturen nicht anwendbar sind, bleibt nur übrig, eine Bewegung in das Bad hineinzubringen durch chemische Reaktionen, die innerhalb des Bades sich abspielen und die Entwicklung von Gasen zur Folge haben. Für diesen Zweck steht dem Hüttenmann hier allein der Kohlenstoffgehalt des Bades zur Verfügung, dessen Oxydation unter Entwicklung von Kohlenoxyd erfolgt. Würde die Oxydation des Kohlenstoffs lediglich durch die über das Bad hinwegstreichende oxydierende Flamme von der Oberfläche desselben stattfinden, so wäre nicht abzusehen, wie durch diese Reaktion das Bad in Bewegung gelangen sollte. Eine Entwicklung von Kohlenoxyd im Innern des Bades kann nur dadurch stattfinden, daß sauerstoffabgebende Körper in das Bad hineindringen, als deren Träger allein die Schlacke dienen kann.

Der Verlauf saurer und basischer Chargen zeigt zunächst eine große Ähnlichkeit darin, daß im Beginn des Verfahrens, falls mit kaltem Roheiseneinsatz gearbeitet wird auch bereits während des Einschmelzens desselben, eine ziemlich rasche Abscheidung derjenigen Fremdkörper erfolgt, deren Affinität zum Sauerstoff unter den obwaltenden Verhältnissen am stärksten in Erscheinung tritt (Si, Mn. im basischen Ofen auch P). Während dieser Periode verhält sich das Bad vollständog ruhig. Erst wenn die Temperatur höher gestiegen ist und sich entweder durch Oxydation seitens der Heizgase oder durch Zugabe von Erz eine Schlacke gebildet hat, die verhältnismäßig reich an Eisen ist, beginnt der Kohlenstoff in stärkerem Maße zu verbrennen. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd wirft zunächst an der Oberfläche Blasen. Die anfänglich nur wenig, später stärker in die Höhe geschleuderten Schlackenteilchen gelangen bei ihrem Rückfall tiefer in das Bad hinein und erhalten so Gelegenheit, wieder mit neuen Kohlenstoffteilchen in Berührung zu kommen und von neuem Kohlenoxyd zu entwickeln. Für den günstigen Verlauf der Charge ist es erforderlich, daß auf diese Weise das ganze Bad in ein regelrechtes "Kochen" gerät. Erst diese Reaktion bewirkt, daß alle Teile des Bades mit der Schlacke in innige Berührung gelangen und gleichzeitig abwechselnd an die Oberfläche der Schmelze, die sich im Herde befindet, treten, wo sie einer starken Erhitzung durch die Beziehungen Flamme der Heizgase ausgesetzt sind. Die Entkohlung des Bades schreitet Schlacke und nun entweder, wenn sauerstoffhaltige Schlacke vorhanden ist, fort, bis sämt-Eisenbad im licher Kohlenstoff aus dem Bade entfernt worden ist, oder sie hört auf, wenn der Sauerstoffgehalt der Schlacke erschöpft ist. Erfahrungsgemäß reagiert eine Schlacke mit einem einigermaßen entkohlten Bade nicht mehr nennenswert, wenn ihr Gehalt an Eisenoxydul auf etwa 8 bis 10 Proz. herabgemindert worden ist. Ist in diesem Falle die Entkohlung des Bades noch nicht beendet, so vermag, falls nicht ein weiterer Zusatz von Eisenerz erfolgt, die Schlacke Sauerstoff nur aus den Heizgasen des Ofens zu entnehmen, und diese Zufuhr von Sauerstoff ist im allgemeinen nicht genügend, um die vorerwähnte Kochreaktion des Bades befriedigend in Gang zu erhalten. Durch Einschlafen der Kohlenoxydentwicklung hört nun andererseits die Bewegung des Bades auf, und es gelingt dann nicht mehr, die erforderlichen Wärmemengen von der Heizflamme mit genügender Schnelligkeit in das Bad eintreten zu lassen. Die Chargendauer verlängert sich ganz ungebührlich, und der Prozeß wird unökonomisch.

Befindet sich dagegen eine noch stark sauerstoffhaltige Schlacke in Berührung mit einem bereits fast entkohlten Bade, so löst das Bad beträchtliche Mengen von Eisenoxydul, und die Charge bleibt unruhig, ja, sie ist auch durch reichliche Zuführung von Desoxydationsmitteln nicht wieder zu einem guten Verlaufe zu bringen. In einem derartigen Falle ist die einzige Hilfe ein erneuter, nicht unbeträchtlicher Zusatz von Roheisen, der naturgemäß wiederum eine erhebliche Verlängerung der Chargendauer im Gefolge hat. Ein eisenoxydulhaltiges Bad liefert rotbrüchiges Flußeisen, selbst wenn erhebliche Mengen von Desoxydationsmitteln verwendet werden.

Soll indessen im Martinofen weiches Material erzeugt werden, so ist insbesondere, wenn der Prozeß in einem basischen Martinofen durchgeführt wird und gleichzeitig eine Entphosphorung stattfinden soll, die Notwendigkeit gegeben, das Bad bis zum Schlusse der Operation in Berührung mit einer sauerstoffhaltigen Schlacke zu bringen, und es würde unmöglich sein, auf Erzeugung weidiesem Wege rotbruchfreies Material zu erzeugen, wenn es nicht gelänge, der cher, rotbruchfreier Chargen obwaltenden Schwierigkeiten mit Hilfe eines besonderen Hilfsmittels Herr zu im Martinofen. werden. Die Durchführung des Prozesses in der vorgedachten Art wird ermöglicht durch die Anwesenheit entsprechender Mengen von Mangan in der Charge.

Aus den in Tabelle 2 gegebenen Daten ist ersichtlich, daß Mangan eine höhere Wärmetönung ergibt, wenn es zu Manganoxydul verbrennt, als Eisen, wenn dieses Eisenoxydul bildet. Mangan ist deshalb auch im Martinofen leichter oxydierbar als Eisen, aber es gelingt gleichzeitig, aus Schlacken, welche nicht allzu geringe Mengen von Manganoxydul enthalten, Mangan durch Einwirkung der im Bade vorhandenen reduzierenden Stoffe, Silicium, Phosphor und Kohlenstoff in das Bad überzuführen.

Infolge seiner höheren Affinität zum Sauerstoff besitzt nun das im Eisenbade gelöste Mangan die Fähigkeit, in das Bad gelangtes Eisenoxydul zu zerstören und an seiner Stelle Manganoxydul zu bilden. Es muß als Tatsache hingenommen werden, daß ein Auftreten von Manganoxydul im Bade einer Erzeugung von rotbruchfreiem Flußeisen nicht hinderlich ist.

Die oben dargelegten Erscheinungen geben die Erklärung dafür, weshalb die Erzeugung von weichem Flußeisen im Martinofen mit befriedigendem Erfolge nur durchführbar ist, wenn in den Chargen gewisse Minimalmengen von Mangan vorhanden sind. Diese Mengen können entweder durch einen entsprechenden Mangangehalt des Roheisens (etwa 3 Proz.) in den Prozeß eingeführt werden, oder dadurch, daß beim Beginn der Charge entsprechende Mengen von Manganerzen dem Bade zugeführt werden. Es muß ebenfalls als Tatsache registriert werden, daß Endschlacke einem entkohlten Bade gegenüber sich als neutral verhält, wenn in derselben etwa 8 bis 10 Proz. Eisenoxydul neben annähernd gleichen Mengen Manganoxydul vorhanden sind. Hiernach sind die dem Bade zuzuführenden Manganmengen zu bemessen. Sie sind abhängig sowohl von der Größe der Flußeisencharge als von der Menge der mit der Charge in Berührung stehenden Schlacke.

Näheres hierüber ist der unten angegebenen Literatur zu entnehmen<sup>1</sup>.

# Abschnitt 8.

# Entphosphorung im Martinofen.

Die chemischen Vorgänge der sich im Verlaufe der Anwendung des basischen Martinverfahrens ergebenden Entphosphorung sind prinzipiell dieselben wie beim Thomasprozeß.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dichmann: Der basische Herdofenprozeß. Berlin 1910. Jul. Springer. — Th. Naske: Beitrag zur Metallurgie des Martinprozesses. Stahl u. Eisen 1907, S. 157. — Dr.-Ing.-Diss. Paul Kahnert, Techn. Hochschule Berlin, 1909.

Die Wärmetönungen dieser Reaktionen sind übersichtlich zusammengestellt in der Tabelle 42. Es geht aus derselben hervor, daß beim Roheisenschrott prozeß die Entphosphorungsreaktion in wesentlich stärkerem Maße exotherm ist als bei dem Thomasprozeß. Hierdurch wird der Reaktionsverlauf begünstigt und die Entfernung auch der letzten Anteile von Phosphor aus dem Bade im Martinofen erleichtert.

Beim Roheisenerzprozeß ist dagegen — wie aus derselben Tabelle 42 hervorgeht — der exotherme Charakter der Reaktion wesentlich geringer. Reaktionsbefördernd wirkt hier im allgemeinen überwiegend das Sättigungsbestreben des vorhandenen freien Ätzkalkes.

Die zur Bindung der vorhandenen Menge von Kieselsäure und Phosphorsäure erforderlichen Quantitäten von Ätzkalk sind in gleichem Maße wie beim Thomasprozeß, bei dessen Erörterung diese Verhältnisse eingehender geschildert wurden, bedingt durch die Bildung der chemischen Verbindung

$$5 \text{ CaO P}_2\text{O}_5 \text{ SiO}_2$$
.

Über den Gang zahlreicher Chargen des Roheisenerzprozesses finden sich in dem in Stahl und Eisen 1910, Band 1, veröffentlichten Vortrage von Dr.-Ing. Petersen "Zum heutigen Stande des Herdfrischverfahrens" Diagramme, in denen der Verlauf des Prozesses auf den verschiedenen Hüttenwerken zur Darstellung gelangt ist.

Als Beispiel sei hier das Diagramm einer Charge der Hubertushütte aus Stahl und Eisen 1910, S. 15, wiedergegeben, aus dem am deutlichsten erkennbar ist, in wie reichlichem Maße im Verlaufe des Roheisenerzprozesses unter Umständen Rückwanderungen von Phosphor aus der gebildeten Schlacke in das Metallbad eintreten.

Verfolgt man die näheren Zeitangaben über den Verlauf dieser Charge aus der Zahlentafel 14, Stahl und Eisen 1910, S. 14<sup>1</sup>, so ergibt sich, daß diese Rückwanderungen des Phosphors zeitlich zusammentreffen mit der Zuführung von Erzen (südrussische Roteisensteine) zum Bade.

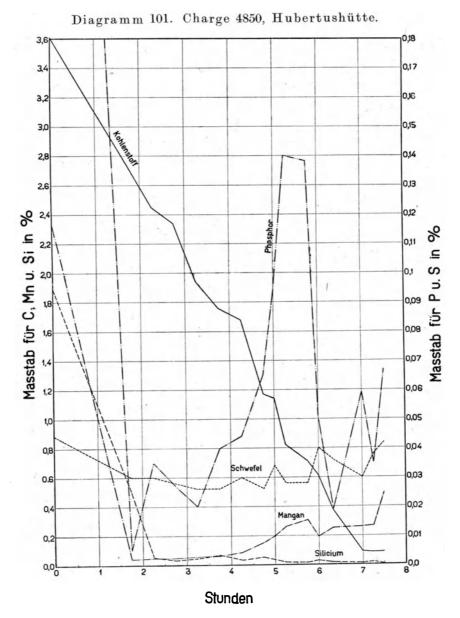
Die Erze enthielten neben Eisenoxyden Kieselsäure und Tonerde. Alle drei Substanzen haben unter den hier obwaltenden Verhältnissen den Charakter von Säuren. Es genügte hier also eine durch die Zuführung des Erzes stattfindende Verminderung der Basizität der vorhandenen Schlacke, um sofort beträchtliche Mengen von Phosphorsäure zur Reduktion gelangen zu lassen.

Um die augenscheinliche Leichtigkeit zu verstehen, mit welcher hier Rückphosphorungsreaktionen eintreten, sei auf die geringe Wärmetönung der in Frage kommenden Reaktion hingewiesen. Der Reaktionsverlauf wird dargestellt durch die nachstehende Gleichung:

$$2 \text{ Fe}_3 P + 5 \text{ FeO} + 4 \text{ CaO} = 4 \text{ CaO } P_2 O_5 + 11 \text{ Fe}$$
.

Die Wärmetönung der Reaktion wird hervorgerufen durch den Übergang des an Eisenoxydul gebundenen Sauerstoffes zum Phosphor unter Bildung von

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Oder hieraus Tab. 48, S. 372 dieses Kapitels.



Phosphorsäure. Nach der Tabelle 2 über die bei derartigen Reaktionen sich ergebenden Wärmemengen liefert 1 kg Sauerstoff bei der Oxydation von Eisen zu Eisenoxydul 4725 Cal., 1 kg Sauerstoff beim Verbrennen von Phosphor zu Phosphorsäure 4624 Cal. Pro Kilogramm reagierenden Sauerstoffes besteht also hier lediglich eine Differenz von ca. 100 Cal. Dementsprechend würde die vorstehende Reaktion bei ihrem Verlauf von links nach rechts in geringem Grade endotherm, beim Verlauf von rechts nach links exotherm sein.

Es ist deshalb ohne weiteres ersichtlich, daß diese Reaktion leicht umkehrbar ist und der Reaktionsverlauf überwiegend vom Massenwirkungsgesetz abhängig sein muß. So wie deshalb also irgendwelche als Säure wirkende Bestandteile dem Bade zugefügt werden, wird dem vierbasisch phosphorsauren Kalk etwas Calciumoxyd entzogen. Die Folge hiervon ist ein Verlauf der Reaktion im Sinne von rechts nach links, also eine Rückwanderung von Phosphor aus der Schlacke in das Metall.

Wenn im Gegensatz hierzu in der Tabelle 42 die Entphosphorungsreaktion im Roheisenerzprozeß noch mit einer geringen positiven Wärmetönung in Erscheinung tritt, so erklärt sich das aus dem Umstande, daß als Sauerstoff abgebende Substanz hier Eisenoxyd in Rechnung gestellt worden ist, während bei der Diskussion der Rückphosphorungserscheinungen lediglich die Bildung von Eisenoxydul in Frage kommen kann.

Die gleichen Reaktionsbedingungen walten ob bezüglich des Eintretens von Rückphosphorungen während der Ausführung des "Desoxydation und Rückkohlung" der Bäder. Hier aber ist Näheres gesagt in dem diese Vorgänge behandelnden gesonderten Abschnitt.

#### Abschnitt 9.

### Desoxydation und Rückkohlung.

Martinofenchargen, die zum Zwecke der Durchführung einer vollständigen Entphosphorung oder Entkohlung stark heruntergefrischt worden sind, müssen genau wie Bessemer- oder Thomaschargen durch Ausführung einer Desoxydation vergießbar gemacht werden. Die Prinzipien der Desoxydation sollen später zusammenfassend für alle Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen besprochen werden. Es kann deshalb hier auf diese Erörterungen verwiesen werden. Im normalen Martinofenbetrieb besteht die Möglichkeit, die Desoxydation innerhalb des Ofens vorzunehmen. Sie wird heute noch überwiegend in der Art durchgeführt, daß Ferromangan in Stücken, welche außerhalb des Ofens auf Rotglut vorgewärmt worden sind, in das Bad hineingeworfen wird. Es ist hier allerdings darauf zu achten, daß die Ferromanganstücke nicht allzu klein sind, damit sie auch tatsächlich die Schlackendecke durchdringen und bis in das Eisenbad hineingelangen. Um die Ferromanganmengen zur Wirkung gelangen zu lassen, ist es natürlich notwendig, das Bad noch so lange Zeit im Ofen verweilen zu lassen, bis eine Schmelzung und eine genügende Verteilung des Ferromangans im Eisenbade eingetreten ist. Ein allzulanges Verweilen des Bades im Ofen ist indessen wiederum nicht zulässig, weil gleichzeitig mit dem Ferromanganzusatze gewisse Kohlenstoffmengen in das Bad hineingelangen, die nun aufs neue mit dem Eisenoxydulgehalt der Schlacke in Reaktion treten können, wodurch eine neuerliche Entwicklung von Gasen, eine erneute Kochreaktion des Bades, bewirkt werden würde. Es ist also erforderlich, den Abstich der Chargen in einer nicht allzulangen Zeit nach Zuführung der Desoxydationsmittel zu vollziehen. Falls die Eröffnung des Abstiches Schwierigkeiten bereitet, ist es unvermeidlich, daß die oben als unerwünscht bezeichneten Reaktionen wieder in Gang treten.

Auch beim Martinofenbetriebe wird aus diesen Gründen die Verwendung flüssigen Ferromangans dieselben günstigen Ergebnisse liefern wie beim Thomasverfahren.

Die Einführung größerer Kohlenstoffmengen in Martinbäder kann entweder durch Spiegeleisenzusatz erreicht werden oder durch direkte Kohlung des Bades, indem man den Kohlenstoff in gemahlenem Zustande dem fließenden Strahl während des Abstiches zufügt oder auf den Boden der Pfanne, wie dies schon beim Thomasverfahren erwähnt wurde, Briketts aus gemahlenem Koks oder Anthracitkohle und Kalk einbringt.

Im gleichen Sinne wie bei diesem Verfahren erfolgt die Zuführung von Ferrosilicium, wenn die Entwicklung von Gasen innerhalb der Kokille nach Möglichkeit unterdrückt werden soll.

Zum Zwecke der Desoxydation wird allen Roheisenschrottchargen ein Verbrauch an Ferromanganzusatz gegeben, der im Minimum etwa 0,7, meist aber 1 bis Ferromangan zum Zwecke der 1,2 Proz. vom Chargengewichte beträgt.

De oxydation beim Martinofenprozeß.

#### Abschnitt 10.

#### Abbrand.

Berücksichtigt man den durchschnittlichen Gehalt des fertigen Materials an Fremdkörpern im Vergleich zum Einsatze und den Umstand, daß unvermeidlich während der Durchführung des Prozesses auch eine gewisse Oxydation von Eisen stattfinden muß, so ergibt sich, daß der Roheisenschrottprozeß stets mit einem Abbrand zu rechnen hat, der mindestens etwa 5 bis 7 Proz. zu betragen pflegt.

Sind indessen bei der chemischen Zusammensetzung des Einsatzes die Gattierungsverhältnisse nicht ganz glücklich getroffen worden, oder ist besonders ungeeigneter Schrott zu verschmelzen, oder haften dem zu verschmelzenden Roheisen oder Schrott erhebliche Mengen von Kieselsäure an, so erhöht sich unvermeidlich der Abbrand beträchtlich, so daß er in solchen Fällen wohl auf 10 bis 12 Proz. oder noch höher anwachsen kann. Unter diesen Umständen stellt sich das Ausbringen an fertigem Flußeisen gegenüber dem Einsatzgewichte also nicht höher als bei den Windfrischverfahren.

#### Abschnitt 11.

#### Relative Mengenverhältnisse von Roheisen und Schrott.

Verwendet man einen höheren Roheisensatz als der oxydierenden Einwirkung der Flamme entspricht, so ist die Möglichkeit gegeben, durch nachträgliches Hinzufügen von hochprozentigen reinen Eisenerzen die Frischarbeit im Herde des Ofens zu Ende zu führen. Ja, es gelingt bekanntlich bei entsprechender Ausgestaltung des Verfahrens, mit wirtschaftlich günstigem Erfolge im Martinofen Chargen zu erschmelzen, deren Materialien lediglich aus Roheisen und Erz bestehen. Als untere Grenze des Roheisensatzes, der beim Roheisenschrottprozeß tatsächlich zur Anwendung gelangen kann, ist etwa

 $^{1}/_{20}$  des Chargengewichtes anzusehen. In der Mehrzahl aller Fälle schwankt indessen der Gehalt des Einsatzes zwischen 20 bis 40 Teilen Roheisen und 80 bis 60 Teilen schmiedbaren Eisens. Man nennt das Verfahren, falls nur Roheisen und Schrott verwendet werden, den Roheisenschrottprozeß, falls lediglich aus Roheisen und Erz schmiedbares Eisen erschmolzen wird, den Roheisenerzprozeß. Zwischen diesen beiden Extremen befinden sich zahlreiche Zwischenstufen in Anwendung.

#### Abschnitt 12.

# Der Verlauf des Roheisenschrottprozesses im sauren und basischen Ofen.

Über den Verlauf des Roheisenschrottprozesses im sauren Ofen enthält eine Veröffentlichung von Dr. Jul. Kollmann in der Zeitschrift des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen 1880, S. 211, interessante und übersichtliche Angaben. Aus ihr sind die Zahlenangaben der nachstehenden Tabelle 47 entnommen. Die Durchschnittszusammensetzung des Einsatzes

Tabelle 47.

	C	Si	P	S	Mn
1	0,497	0,48	0,089	0,016	0,86
2	0,06	0,15	0,09	0,02	Spur
3	0,05	Spur	0,09	0,02	Spur
4	0,113	0,002	0,091	0,02	0,83
5	0,10	Spur	0,09	0,02	0,37

ergab einen Gehalt an Fremdkörpern entsprechend der Horizontalreihe 1 der Tabelle. Nach Beendigung der Kochperiode stellt sich der Gehalt an Fremdkörpern entsprechend der Reihe 2 der obenstehenden Tabelle. Es waren also oxydiert:

von	Silicium					69	Proz.
,,	Kohlenstoff					88	,,
	Mangan					100	

während die übrigen Bestandteile des Bades eine Veränderung nicht zeigten. Die Tatsache, daß die Oxydation des Kohlenstoffes in stärkerem Maße erfolgt war als diejenige von Silicium, läßt darauf schließen, daß die Charge in hoher Temperatur geführt worden war.

Um aus dem Bade das Silicium größtenteils zu beseitigen, wurden ihm nunmehr 6 Proz. an Roteisenerz hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion ergab sich dann die Zusammensetzung nach 3 der Tabelle 47. Es erfolgte hierauf ein Zusatz von Ferromangan, durch welchen, wenn innerhalb des Bades chemische Umsetzungen nicht erfolgt wären, der Gehalt an Fremdkörpern hätte auf die Höhe der Zahlen der Reihe 4 gesteigert werden müssen. In Wirklichkeit besaß das Bad aber nach Beendigung der Einwirkung des Ferromangans nur einen Gehalt an Fremdkörpern, der den Zahlen der Reihe 5 entsprach.

Das Mangan war also zum allergrößten Teile als Desoxydationsmittel verbraucht worden.

Aus dem Bericht über diese Charge ergibt sich, wie bereits in einem der früheren Abschnitte angedeutet wurde, daß der Schmelzvorgang im Roheisenschrottprozeß nicht einfach als ein Legierungsschmelzen wie im Tiegelofen aufzufassen ist, sondern daß unvermeidlich während der Schmelzdauer durch die Einwirkung der oxydierenden Flammengase eine beträchtliche Oxydation der Fremdkörper des Bades statthat.

Wird nun, wie bei der Charge, über deren Verlauf oben berichtet worden ist, in einem sauren Herde geschmolzen, so erstreckt sich erfahrungsgemäß diese Oxydation annähernd gleichmäßig auf den Dilicium- und Kohlenstoffgehalt des Bades, während das im Einsatze vorhandene Mangan rasch vollständig oxydiert wird. Der Phosphorgehalt bleibt fast unverändert, während der Schwefelgehalt im allgemeinen eine mäßige Erhöhung erfährt.

Der Roheisenschrottprozeß kann deshalb nur dann in einem sauren Herde zur Anwendung gelangen, wenn Rohmaterialien zur Verfügung stehen, die einen ausreichend geringen Gehalt an Phosphor und Schwefel besitzen.

In allen Fällen, in denen stärker verunreinigte Materialien verarbeitet werden müssen, ist es deshalb erforderlich, das Schmelzen in einem basischen Herde durchzuführen, in dem infolge der Einwirkung der basischen Schlacke die Reihenfolge der Oxydation der Fremdkörper sich wesentlich anders stellt und sich derjenigen, die beim Thomasprozeß stattfindet, ungefähr anschließt.

Während im sauren Herde durch die Einwirkung der sauren Schlacke die Oxydation des Mangans am raschesten erfolgt, bleibt im basischen Herde dieser Bestandteil in gewisser Höhe bis zum Schluß des Schmelzens im Metallbade zurück. Dagegen erfolgt eine rasche und vollständige Oxydation des Siliciums und des Phosphors. Über das Verhalten des Schwefels im basischen Ofen ist bereits im Abschnitt 3 dieses Kapitels eingehend berichtet worden.

Die Durchführung des Roheisenschrottprozesses im sauren Herde findet Anwendung zur Herstellung härterer Qualitätsstähle, die aus von Phosphor und Schwefel freien Rohmaterialien erschmolzen werden. Die zur Verarbeitung gelangenden Einsatzmaterialien haben deshalb einen höheren Preis, der im allgemeinen durch die gegenüber dem basischen Ofen geringeren Zustellungskosten des sauren Ofens nicht vollständig ausgeglichen wird. Zur Erzeugung billigsten Materiales im Martinofen befindet sich deshalb zur Zeit ganz überwiegend der im basischen Herde durchgeführte Roheisenschrottprozeß in Anwendung.

#### Abschnitt 13.

#### Der Roheisenerzprozeß.

Wie schon aus der Tabelle 42 bezüglich des theoretischen Wärmebedarfs des Roheisenerzprozesses und aus den in vorhergehenden Abschnitten gegebenen Erörterungen hervorgeht, erfordert der Roheisenerzprozeß zu seiner Durchführung im Prinzip die Zufuhr erheblich größerer Wärmemengen als der Roheisenschrottprozeß, weil bei ihm der überwiegende Teil des zur Oxy-

dation der Fremdkörper des Eisens dienenden Sauerstoffes dem für den Zweck der Durchführung des Prozesses in den Herd des Ofens eingeführten Eisenerze entzogen werden muß.

Da der gesamte Metalleinsatz der ganzen Charge aus Roheisen besteht, ist naturgemäß auch die absolute Menge der Fremdkörper, welche im Verlaufe des Prozesses zu oxydieren sind, um ein entsprechendes Maß größer als beim Roheisenschrottprozeß. Ferner enthalten die zur Verwendung gelangenden Erze ziemlich unvermeidlich gewisse Mengen Kieselsäure, die ihrerseits wieder zur Verschlackung Kalkzuschlag erfordern. Aus allen diesen Gründen wird die beim Roheisenerzprozeß entstehende Schlackenmenge wesentlich größer als bei dem Schrottprozeß. Da die Beheizung des Eisenbades durch die Schlackenmenge hindurch erfolgen muß und die Wärmezufuhr pro Tonne Einsatzmaterial aus den vorerörterten Gründen erheblich größer sein muß als beim Schrottprozeß, ist es erklärlich, daß die Chargendauer des Roheisenerzverfahrens eine wesentlich größere ist als diejenige des Schrottverfahrens, da die Heizkraft des Martinofens in der Zeiteinheit in beiden Fällen die gleiche bleibt.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Durchführung eines Roheisenerzprozesses im allgemeinen unwirtschaftlich wird, wenn der Martinofen, wie vielfach bei dem Schrottverfahren, mit der Aufgabe, das Roheisen einzuschmelzen, belastet wird.

Der Roheisenerzprozeß ist deshalb erst in stärkerem Maße in Aufnahme gelangt, nachdem man auf den Hüttenwerken die erforderlichen Einrichtungen getroffen hatte, um das zu verarbeitende Eisen vom Hochofen in flüssigem Zustande dem Martinofen zuzuführen.

Am günstigsten stellen sich naturgemäß die Arbeitsverhältnisse, insbesondere mit Rücksicht auf die Entschwefelungsfrage, wenn zwischen Hochofen und Martinwerk eine Mischeranlage eingeschaltet werden kann.

Trotzdem bereitet die Durchführung eines reinen Roheisenerzprozesses in einem feststehenden Martinofen nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten, da stets die Frage zu lösen ist, wie dem Bade in möglichst kurzer Zeit die erforderlichen großen Wärmemengen zugeführt werden können.

Würde man zunächst das Roheisen in den Ofen eintragen und dem Bade die erforderlichen Mengen an Erz und Kalkstein hinzufügen, um Schlacken zu bilden, die einerseits genügende Mengen von Sauerstoff abgeben, andererseits die gebildete Phosphorsäure mit Sicherheit in sich aufnehmen können, so wird durch die letzterwähnten Bestandteile das Roheisenbad ziemlich stark überdeckt. Die Heizwirkung der Flamme erstreckt sich deshalb lediglich auf Erz und Schlacke, die auf dem Bade eingeschmolzen werden und dann zur Entwicklung einer höchst intensiven Kochreaktion führen. Es bildet sich, da infolge des starken Wärmebedarfs der Reaktionen die Heizwirkung der Flamme zeitweise nicht mehr genügt und die Temperatur des Bades sinkt, eine schaumige Schlacke, die im Ofen steigt und einerseits für die Durchführung des Arbeitsprozesses an sich durch Übersteigen in die Gaskanäle oder Austreten aus den Einsatztüren hinderlich und lästig werden kann

andererseits gerade infolge ihrer schaumigen Beschaffenheit als Isoliermittel gegen die Übertragung von Wärme auf das Bad dient. Unter solchen Umständen verlängert sich die Chargendauer ganz ungebührlich, und es dürfte ebenfalls nicht möglich sein, einen solchen Prozeß ökonomisch durchzuführen.

Ein gangbarer Weg ist in dieser Beziehung, wie es scheint ziemlich gleichzeitig von einer Reihe von Martinwerken in Amerika, Südrußland und Oberschlesien gefunden wurden. Er besteht darin, daß die erfahrungsgemäß für die Charge erforderlichen Mengen an Erz und Kalkstein zunächst auf den Boden des Herdes im Martinofen gegeben und dort vorgewärmt werden. An einzelnen Stellen hat man die Wärmezufuhr bis zum Einschmelzen dieser Materialien gesteigert. Hierdurch wurde die Möglichkeit gewonnen, einen immerhin nicht ganz unerheblichen Teil der notwendigen Wärmezufuhr an diese Einsatzmaterialien vor sich gehen zu lassen, ehe die Möglichkeit einer Reaktion gegen das Eisenbad und der Bildung einer schaumigen Schlacke vorhanden war.

Wird jetzt das Roheisen in vorsichtiger Weise auf die vorgewärmten Zuschläge gegeben, so entsteht sofort eine außerordentlich intensive Reaktion, so daß die Kohlenoxydentwicklung so stark wird, daß häufig, selbst wenn die Gas- und Luftzufuhr zum Ofen während dieser Zeit vollständig unterbrochen wird, starke Flammen aus dem Ofen herausschlagen. Das Bad kocht außerordentlich lebhaft, aber die Bildung einer schaumigen Schlacke tritt im allgemeinen nicht ein, und es wird deshalb möglich, die Charge in einer verhältnismäßig günstigen Zeit zu Ende zu führen.

Die Mengen der Zuschlagmaterialien sind allerdings hierbei derart zu wählen, daß mit Sicherheit ein Überschuß von Erz vermieden wird, weil andernfalls sauerstoffhaltige und infolgedessen rotbrüchige Chargen fallen, die nur durch einen nachträglichen, die Chargendauer sehr verlängernden Roheisenzusatz wieder einigermaßen in Ordnung gebracht werden könnten. Es ist deshalb allgemeiner Gebrauch, den ersten Erzsatz etwas knapp zu halten und lieber im Verlaufe der Durchführung der Reaktion noch in mehreren Abstufungen die für eine vollständige Entkohlung des Bades erforderlichen Erzmengen nachzusetzen.

Ein typisches Bild über den Verlauf einer derartigen Charge gibt Dr.-Ing. *Petersen* in der Veröffentlichung seines Vortrages "Zum heutigen Stande des Herdfrischverfahrens", Stahl und Eisen, Jahrgang 1910, S. 1 u. ff., durch Mitteilung der einschlägigen Daten über eine Charge der Hubertushütte Oberschlesien. Aus der nachfolgenden Tabelle 48 und dem schon in Abschnitt 8 dieses Kapitels gegebenen Diagramm 101 sind die einzelnen Daten über den Verlauf der Charge zu entnehmen.

In den Angaben ist augenscheinlich vermieden, genauer darzulegen, wie groß der verwendete Kalkzuschlag bemessen wurde. Die in der Zahlentafel gegebenen Bemerkungen lassen dagegen erkennen, daß das Bad, welches zunächst warm war und kochte, doch infolge der dem stattfindenden Wärmeverbrauch nicht vollständig entsprechenden Heizwirkung der Gase kälter wurde, bis die Schlacke anfing zu schäumen, und daß erst wieder ein befrie-

Tabelle 48. Chemischer Verlauf der Charge Nr. 4850 (Hubertushütte).

Bemerkungen		Einsatz beendet	Bad ist warm und kocht	beginnt zu schäumen	Bad sehäumt u. ist warm	bad scnaumt und wird kälter	Bad schäumt u. ist kalt	Desgleichen	Bad ist kalt, Schäumen läßt nach	Bad wird wärmer und kocht.	Bad wird wärmer und	$\mathbf{kocht}$	Bad ist warm und kocht	Desgleichen	Desgleichen	Probe ist weich genug		Abstich
Einsatz und Zusätze		22400 kg Roheisen (3,61 Proz. C, 2,32 Proz. Mn, 1,89 Proz. Si, 0,044 Proz. S, 0,67 Proz. P) 4700 kg schwedischer Magneteisenstein	900 kg südrussische Erze	3	C 7	Nalkzuschlag 3—4 rroz.							400 kg südrussische Erze		400 kg südrussische Erze		160 kg Ferromangan	
ysen der Schlacken %/0	$P_2O_5$	,	7,33	7,30	6,96	60',	7,81	7,95	7,40	7,21			6,41	5,43	68,9	6,30	6,21	5,73
	MnO	·	10,86	11,00	11,29	11,08	11,91	12,24	12,19	11,80	ımen į		10,43	9,67	9,58	8,38	7,95	9,24
	FeO		33,25	55,70	30,14	74,47	19,02	15,57	11,12	9,57	nicht genommen		7,44	11,46	9,90	10,57	10,34	9,45
	CaO		•							•	nic							
	$\mathrm{SiO}_2$		20,99	20,98	21,15	06,22	23,66	23,83	24,55	25,76	_		22,67	21,32	22,56	21,87	21,17	20,29
	sa		0,030	0,030	0,028	0,020	0,026	0,030	0,026	0,034	0,028		0,028	0,040	0,036	0,030	0,038	0,042
etalle	Si		0,500	nèo, o	0,031	0,042	0.065	0,033	0,053	0,035	0,017		0,015	0,031	0,015	0,010	0,020	0,004
Analysen der Metalle	Ъ		0,005	0,039	0,027	0,020	0,040	0,044	0,065	0,094	0,140		0,138	0,051	0,019	0,059	0,035	0,067
	Mn		0,038	0,040	0,046	0,00	0,061	0,084	0,154	0,199	0,261		0,307	0,192	0,253	0,261	0,269	0,499
	၁		2,72	6,40	2,34	1,34	1,76	1,68	1,17	1,14	0,82		0,71	0,61	0,375	0,000	0,084	0,087
eit der benahme		1245	145	3	2,45	9	345	415	445	500	515		545	900 9	029	200	715	100

digender Gang der Charge beobachtet werden konnte, nachdem der Ofen imstande gewesen war, dem Wärmebedarf des Bades zu genügen.

In dem Diagramm 101 sind die Ordinaten der Linien, welche den Phosphor- und Schwefelgehalt des Bades zur Darstellung bringen sollen, zwanzigfach vergrößert. Eine Entschwefelung ist, wie die Angaben zeigen, nicht eingetreten und die Kurve der Entphosphorung zeigt einen höchst merkwürdigen sprungartigen Verlauf. Es ist zunächst schon bei der allerersten Probenahme der Phosphorgehalt des Bades heruntergegangen bis auf 0,005 Proz., und es finden im weiteren Verlauf der Charge Rückphosphorungen statt bis zu 0,14 Proz. Die wesentlichsten derselben fallen zeitlich zusammen einerseits mit einer Temperatursteigerung des Bades, während dasselbe noch beträchtliche Mengen von Kohlenstoff enthielt, ferner mit dem mehrmaligen Zuschlage von Erz. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese letzteren Rückphosphorungen in Zusammenhang stehen mit dem Kieselsäuregehalt der verwendeten Erze oder einer durch das Eisenoxyd des Erzes vorübergehend bewirkten Bildung von Calciumferrit, für welche die erforderlichen Kalkmengen der Schlacke resp. den Phosphaten derselben entnommen wurden.

Die Chargendauer betrug 6 Stunden 45 Minuten. Sie wird in diesem Falle auf den abnorm hohen Gehalt an Silicium mit 1,89 Proz. im Roheisen zurückgeführt, während bei einem Gehalte von 1 bis 1,25 Proz. Silicium die Chargendauer (allerdings ohne Reparaturzeit) etwa 5 Stunden 30 Minuten betragen soll.

Jedenfalls erfordert die Durchführung derartiger Chargen, die dem reinen Roheisenerzverfahren entsprechen, falls sie ohne Unterbrechung in einem Ofen stattfinden soll, recht beträchtliche Aufmerksamkeit und das Zusammenwirken einer Reihe günstiger Umstände, wie die Verwendung eines Roheisens von best geeigneter Zusammensetzung, nach Angabe der Hubertushütte etwa enthaltend:

3,3 Proz. Kohlenstoff,
2 bis 2,5 Proz. Mangan,
1 bis 1,25 Proz. Silicium,
Phosphor bis 0,5 Proz. und
Schwefel bis 0,05 Proz.,

ferner die Verwendung höchst reiner kieselsäurefreier Erze, endlich heißgehende Öfen

Zu einer allgemeinen Einführung ist dieses Roheisenerzverfahren indessen nicht gelangt. Es steht vielmehr vielfältig eine Kombination zwischen Roheisenschrottverfahren und dem Roheisenerzverfahren in Anwendung.

Außerdem ist eine Ausbildung des Roheisenerzverfahrens nach dreierlei Richtungen erfolgt, die in nachstehendem näher erörtert wreden sollen.

#### Abschnitt 14.

#### Talbotverfahren.

Seit dem Jahre 1899 befindet sich auf den Pencoyd Iron Works in Nordamerika ein Verfahren in Anwendung und ist von dort auf zahlreiche andere Werke übergegangen, welches als eine kontinuierliche Durchführung des Roheisenerzprozesses bezeichnet werden kann und nach dem Erfinder "Talbot"-Verfahren genannt wird. Die Durchführung desselben ist an das Vorhandensein eines kippbaren Martinofens von außergewöhnlich großem Fassungsvermögen gebunden. Die Ausbildung des Verfahrens erfolgte an einem Ofen von 75 t Inhalt. Es wird zur Zeit überwiegend ausgeübt in Öfen von 170 bis 200 t Inhalt, und es stehen sogar an zwei Stellen, bei den Cargo Fleet Steel and Iron Works, Middlesborough und bei der Skinningrove Iron Co. Ltd., Skinninggrove, Öfen von 250 t Inhalt in Anwendung.

Der leitende Gedanke des Verfahrens beruht darin, daß in diesen großen Öfen Stahlbäder der erwähnten Tonnenzahl fertig gefrischt werden, daß aber bei Beendigung der Charge niemals der ganze Inhalt aus dem Ofen entleert, sondern nur etwa  $^{1}/_{4}$  des Bades aus ihm entnommen wird, während  $^{3}/_{4}$  desselben in ihm zurückbleiben.

Diese gewaltigen Mengen eines in hoher Temperatur befindlichen Eisenbades dienen nun als Wärmespeicher für die durchzuführenden wärmeverbrauchenden Reaktionen.

Auf die Oberfläche des Bades werden zunächst die erforderlichen Zuschläge an Kalk und Erz gegeben, und es erfolgt dann meist in mehreren Partien das Eingießen von Roheisen.

Infolge des im Ofen vorhandenen Wärmevorrats können sich die endothermen Reaktionen zwischen Schlacke und Roheisen abspielen, ohne daß die Ofentemperatur so weit heruntersinkt, daß eine schaumige Schlacke gebildet würde. Da das Roheisen sich im ganzen Bade ziemlich gleichmäßig verteilt, ist die Konzentration des Kohlenstoffes in demselben niemals so groß, daß eine so stürmische Entwicklung von Gasen erfolgt, wie sie bei der vorbehandelten Ausbildung des Roheisenerzverfahrens häufig in recht störender Weise in Erscheinung tritt. Infolge der gewaltigen Abmessungen der Öfen ist es ferner möglich, in der Zeiteinheit Gasmengen zu okonomischer Verbrennung gelangen zu lassen, die im Verhältnis zu den zur Reaktion gebrachten Roheisen- und Erzmengen sehr viel größer als bei normalen Martinöfen sind. Diese Umstände haben zur Folge, daß der Verlauf des Schmelzens ein bemerkenswert rascher und glatter ist. Die Öfen haben deshalb eine hohe Produktion. Nähere Angaben hierüber finden sich in dem bereits erwähnten Vortrage von Dr.-Ing. Petersen, Zeitschrift "Stahl und Eisen" 1910, S. 62.

Das Verfahren würde indessen unökonomisch sein, wenn man jedesmal nach Vollendung der Frischperiode das Bad im Ofen fertigmachen, d. h. desoxydieren und rückkohlen würde. Es ist daher unvermeidlich mit dem Nachteile behaftet, daß diese Operationen außerhalb des Ofens in der Gießpfanne vorgenommen werden müssen. Die Folge ist, daß die Verteilung der Desoxydationsmittel und des Kohlenstoffes im Bade nicht in der gleichmäßigen Weise bewirkt werden kann wie bei denjenigen Abarten des Martinverfahrens, die gestatten, die Chargen im Ofen fertigzumachen.

In diesem Umstande dürfte eine der Hauptursachen dafür zu erblicken sein, daß das Verfahren in Deutschland bisher¹ noch keine Anwendung gefunden hat.

Am 10. Mai 1913 fand dagegen die Betriebseröffnung eines neuen Stahlund Walzwerkes statt, welches von der Witkowitzer Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft in Witkowitz (Mähren) unter Anwendung des Talbotverfahrens errichtet worden war.

Der damalige Generaldirektor der Gesellschaft, Herr Dr. techn. h. c. Friedrich Schuster, berichtete am 3. Mai 1914 in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einem ausgezeichneten Vortrage mit einer bis dahin im Eisenhüttenfach kaum zu findenden großzügigen Offenheit über den Werdegang der von ihm errichteten großen Neuanlage und deren erste Betriebsergebnisse ("Stahl und Eisen" 1914, S. 945, 994 und 1031). Der Inhalt des Vortrages wurde in der Sitzung der Stahlwerkskommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf am 22. Mai 1914 nochmals eingehend besprochen ("Stahl und Eisen" 1914, S. 1037). Die Folgerungen, welche Dr. Schuster aus den bis dahin erzielten Betriebsergebnissen, insbesondere eines Talbotofens im Vergleich zu denjenigen eines kippbaren (Wellmann) und eines feststehenden Martinofens, abgeleitet hatte, fanden hierbei nicht den ungeteilten Beifall der Fachgenossen, die unter anderem auf die noch verhältnismäßig kurze Betriebszeit des neuen Werkes hinwiesen.

Zwischen Herrn Dr. Schuster und Herrn Otto Frick wurde in "Stahl und Eisen" 1915, S. 971, eine weitere Diskussion über den Inhalt des Vortrages geführt und in der Gemeinschaftssitzung der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute vom 29. Mai 1921 berichtete auf Ersuchen der Geschäfsführung des Vereins der gegenwärtige technische Leiter der Witkowitzer Gewerkschaft, Herr Dr.-Ing. Dr. techn. h. c. J. Puppe, in ebenso rückhaltloser Offenheit über die in den inzwischen verflossenen 8 Jahren in dem neuen Martinwerke gesammelten Betriebserfahrungen ("Stahl und Eisen" 1922, S. 1 und 40).

Er bestätigte in allen wesentlichen Punkten vollauf die seinerzeit von Herrn Dr. Schuster mitgeteilten Ergebnisse.

Die Witkowitzer Gewerkschaft hatte in der Zwischenzeit das Martinwerk noch um 2 Talbotöfen gleicher Größe (200 t) erweitert.

Der von mir weiter oben geäußerte Zweifel, ob es möglich sei, bei dem vom Talbotverfahren nicht zu trennenden Fertigmachen des Bades in der Pfanne die Desoxydationsmittel und den Kohlenstoff ebenso gleichmäßig im Bade zu verteilen wie beim Fertigmachen der Charge im Ofen, wurde in der Diskussion von namhaften Fachleuten geteilt.

Er ist in Witkowitz nicht behoben worden, da dort von Anfang des Betriebes an auch bei den drei feststehenden Martinöfen von 50 bis 60 t Chargengröße der Stahl in der Pfanne fertig gemacht wurde. Es konnte deshalb im dortigen Betrieb ein Unterschied in dieser Hinsicht nicht beobachtet werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anmerk. Oktober 1915, zur Zeit der ersten Auflage dieses Buches.

Beide Berichterstatter sagen aber übereinstimmend aus, daß die Qualität des erzeugten Stahles durchaus den an sie zu stellenden Anforderungen entspricht. Dieses Ergebnis, welches in einigem Widerspruch steht zu den Beobachtungen, die anerkannte deutsche Fachleute beim Besuch von ausländischen Werken, welche nach dem Talbotverfahren arbeiten, gemacht und in "Stahl und Eisen" veröffentlicht haben, beruht wahrscheinlich auf dem Umstande, daß in Witkowitz von Betriebsanfang an das Ferromangan in flüssigem Zustande in die Pfanne gegeben worden ist.

Als bemerkenswertestes Resultat der Veröffentlichungen ist wohl die Tatsache anzusehen, daß der Brennmaterialverbrauch des Talbotofens je Tonne Stahl um 10 bis 20 Proz. geringer ist als der der beiden anderen Ofen, und daß bei ihm die Reparaturkosten und der Verbrauch an feuerfestem Material ebenfalls erheblich geringer sind. Herr Dr. Schuster führt in seiner Polemik mit Frick (a. a. O.) diese Vorteile des Talbotofens auf eine Reihe metallurgischer Vorzüge zurück, die das Verfahren vor anderen auszeichnen. Er hebt hervor, daß beim Roheisenerzverfahren der Energieverbrauch während der Chargendauer sehr ungleichmäßig ist (siehe Tabelle 42, stark endothermer Charakter der Entkohlungsreaktion), dem eine ziemlich gleichmäßige Energiezufuhr gegenübersteht. Der starke Wärmeverbrauch der Entkohlungsreaktion kann von den Heizgasen nicht in der gleichen Zeit gedeckt werden, deshalb sinkt die Temperatur des Bades im normal gebauten Martinofen meistens so weit, daß eine Bildung von schaumiger Schlacke mit allen ihren Nachteilen eintritt. Der Talbotofen hat in der großen, nach dem Abgießen der Charge im Ofen zurückgebliebenen, in höchster Temperatur befindlichen Stahlmenge einen Wärmevorrat, der ausreicht, um die Entkohlung des nächsten Roheiseneinsatzes in hoher Temperatur und deshalb rasch und bei starker Kochreaktion des Bades zu Ende zu führen. Dabei verdünnt die im Ofen zurückgehaltene, fast kohlenstofffreie Stahlmenge den C-Gehalt des neueingesetzten flüssigen Roheisens auf etwa 1/2, was zur Folge hat, daß die Entkohlung — wenn sie auch rasch verläuft – unter viel weniger stürmischen Erscheinungen eintritt als beim Roheisenerzverfahren im festen Martinofen. Eine viel geringere Inanspruchnahme des Ofenmaterials ist die Folge. Diese findet auch noch dadurch statt, daß die neu einzusetzenden kalten Materialien (Erze und Kalk) auf das Stahlbad und nicht auf den heißen Herd zu liegen kommen, dessen Haltbarkeit durch diese regelmäßigen schroffen Temperaturwechsel (beim festen Martinofen) sehr ungünstig beeinflußt wird. Beim Talbotofen braucht der Herd nur in längeren Zeiträumen nachgesehen zu werden. Die Anlagekosten stellen sich, auf die Tonne Tageserzeugnis berechnet, beim Talbotofen am günstigsten.

Wenn man die Höhe der Erzeugungskosten von Stahl im Talbotofen gleich der Zahl 100 setzt, so stellen sich in Witkowitz diese Kosten im Wellmannofen auf 105 und im festen Martinofen auf 107.

Trotz dieser Vorzüge hat in Deutschland das reine Talbotverfahren, soviel mir bekannt geworden ist, eine Einführung nicht gefunden. Es sind dagegen in den Jahren 1910 bis 1914 zwei Martinwerksanlagen errichtet worden, und zwar von der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hütten-Verein A. G. in Osna-

brück und vom Bochumer Verein für Bergbau und Gußstahlfabrikation in Bochum, bei denen in gewisser Hinsicht von den Prinzipien des Talbotverfahrens Gebrauch gemacht worden ist.

In diesen Anlagen sind in Kombination mit normalen feststehenden Martinöfen von ca. 50 t Fassungsvermögen je zwei große kippbare Martinöfen von ca. 150 bis 250 t Fassungsvermögen angeordnet. Die letzteren dienen einerseits als Mischer zwecks Aufnahme der von verschiedenen Hochöfen angelieferten Mengen flüssigen Roheisens, in ihnen wird aber gleichzeitig auch ein Teil der Frischarbeit geleistet, indem gewisse Mengen von Kalk und Erz auf die Oberfläche des Bades aufgegeben werden.

In diesen kippbaren Öfen wird zunächst eine fast vollständige Verschlakkung des Siliciums des Roheisens, eine Verschlackung von mehr als der Hälfte des Phosphors und eine mäßige Entkohlung bewirkt, so daß in den feststehenden Martinöfen die Durchführung des Roheisenerzprozesses unter Anwendung einer wesentlich geringeren Schlackenmenge und gleichzeitig in verhältnismäßig kurzer Chargendauer erfolgen kann. Nähere Angaben über den auf der Georgs-Marienhütte in Osnabrück in der dortigen Martinanlage durchgeführten Betrieb gibt Herr Dir. Genzmer in seinem vor dem Internationalen Kongreß in Düsseldorf im Jahre 1910 gehaltenen Vortrage ("Stahl und Eisen" 1910, S. 2145). Aus diesem Bericht ist besonders bemerkenswert, daß der Phosphorgehalt im Mischer von 0,4 auf 0,15 Proz. herabgedrückt und daß ein Ausbringen von guten Blöcken von 103 bis 104 Proz. erreicht wurde, daß der Kohlenverbrauch für die Martinöfen sich nur auf 16,3 Proz. belief und daß es möglich war, die als Vorfrischapparate dienenden kippbaren Martinöfen mit Hochofengas zu beheizen.

Während der Kriegsjahre und in der Nachkriegszeit sind von einer Reihe größerer Werke wesentliche Ausgestaltungen ihrer Martinanlagen vorgenommen worden, bei denen in großen Öfen (bis 100 t) teils mit, teils ohne Mischer mit geringem oder größerem Schrottsatz, je nach der Preislage, Roheisen gegen Schrott gearbeitet wird. Neue Erkenntnisse in der Führung der Prozesse sind aber meines Wissens hierbei nicht mehr gefunden worden.

#### Abschnitt 15.

#### Bertrand-Thiel-Verfahren.

Bereits zwei Jahre früher als durch *Talbot*, nämlich im Jahre 1897, hat eine besondere Ausbildung des Roheisenerzverfahrens auf dem bömischen Eisenwerke Kladno durch die Herren *Bertrand* und *Thiel* stattgefunden.

Der leitende Gedanke bestand hier darin, daß die oben erwähnten Nachteile in der Ausführung des Roheisenerzverfahrens in einem Martinofen behoben werden sollten durch die Zerlegung des Arbeitsvorganges in zwei vollständig voneinander getrennte Teile, die in zwei feststehenden Öfen zur Durchführung gelangten.

In dem ersten derselben wurde ein Teil der zur Frischarbeit erforderlichen Erze mit den notwendigen Mengen von Kalkstein auf den Herd gegeben und nach einiger Vorwärmung dieser Materialien flüssiges Roheisen eingesetzt. Der Erzzuschlag wurde hier so gewählt, daß in diesem Ofen der Siliciumgehalt des Roheisens annähernd vollständig, der Phosphorgehalt bis auf etwa 0,2 Proz. und der Kohlenstoffgehalt bis auf etwa 2 bis 3 Proz. durch Oxydation entfernt wurde.

Da die zur Verwendung gelangenden Erzmengen nur etwas mehr als die Hälfte derjenigen betrugen, die bei der Durchführung des Roheisenerzverfahrens in einem Ofen anzuwenden sind, gelang es, dem Bade ausreichende Wärmemengen zuzuführen, so daß die Reaktion rasch und ohne besondere Störungen verlief. Allerdings zeigte sich fortdauernd ein Anwachsen des Herdes, so daß im Verlaufe der Arbeit der Fassungsraum dieses Ofens ständig zurückging.

Nachdem der Gehalt dieser Schlacke an Oxyden ziemlich verbraucht war, wurde das Bad abgestochen, die Schlacke vollstänig vom Eisenbade getrennt und das letztere in einen zweiten Ofen eingeführt, in dem nun unter neuerlichem Zuschlage von Erz und Kalkstein die Chargen fertiggefrischt und desoxydiert sowie rückgekohlt wurden.

Der zweite Ofen befand sich deshalb im Gegensatz zu dem ersten ständig auf hoher Temperatur, und es fand ein Ausfressen des Herdes statt.

Da ferner die Chargendauer in beiden Öfen niemals gleichgehalten werden konnte und deshalb sehr häufig ein Ofen auf den anderen warten mußte, ergaben sich Zeitverluste, die die ökonomische Durchführung des Verfahrens ungünstig beeinflußten.

Das Verfahren ist deshalb in Kladno wieder außer Anwendung gekommen, aber es hat eine Weiterbildung gefunden in dem Martinwerke des Eisenund Stahlwerkes Hoesch, welches die Berechtigung zur Anwendung des Bertrand-Thiel-Verfahrens im Jahre 1903 erworben hatte.

#### Abschnitt 16.

#### Hoeschverfahren.

Das Eisen- und Stahlwerk Hoesch nahm im Jahre 1905 Patente auf eine besondere Form der Ausbildung dieses Verfahrens, dem der Name "Hoeschverfahren" erteilt wurde. Das Verfahren charakterisiert sich im wesentlichen dadurch, daß die Operationen, die beim Bertrand-Thiel-Verfahren in zwei Öfen ausgeführt wurden, in einem Ofen zur Durchführung gelangen, indem nach dem Ablauf des bisher im ersten Bertrand-Thiel-Ofen durchgeführten Teilverfahrens Eisen und Schlacke aus diesem Ofen abgestochen werden. Nach Einführung von weiteren Mengen von Erz und Kalkstein, im allgemeinen auch unter Zugabe von Flußeisenschrott, wird dann das vorgefrischte Roheisen wieder in denselben Ofen zurückgegossen, und in ihm erfolgt auch das Fertigmachen der Charge. Über den Verlauf dieses Verfahrens ist ein eingehender Bericht von Herrn Dr.-Ing. Fr. Springorum erstattet worden ("Stahl und Eisen" 1910, S. 396 bis 411).

Dr.-Ing. Springorum hat im Verlaufe einer Reihe von Chargen, die nach diesem Verfahren ausgeführt wurden, durch vielfältige Probenahmen und

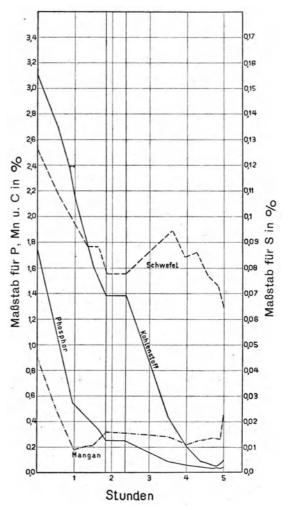
Untersuchungen die erhaltenen Produkte kontrolliert. Die betreffenden Daten finden sich in einem von Herrn Dr.-Ing. *Petersen* erstatteten Vorberichte ("Stahl und Eisen" 1910, S. 8). An derselben Stelle ist auch das nachstehende

Diagramm 102 über den Verlauf der Frischarbeit des Metallbades gegeben, aus welchem zu ersehen ist, daß die Entphosphorung zu einem erheblichen Teile vor der Entkohlung verläuft. Gleichzeitig mit der Hauptmenge des Phosphors verschwindet auch das Mangan zum größten Teile aus dem Bade, während im weiteren Verlaufe der Charge durch Reduktion von Mangan aus den Schlacken der Mangangehalt des Bades wieder erhöht wird.

Die Entphosphorung erfolgt hier größtenteils früher als die Entkohlung, da das Bad in verhältnismäßig niedriger Temperatur in Berührung mit einer hochbasischen sauerstoffhaltigen Schlacke'steht. Der Eisengehalt der Schlacken der Vorperiode wird ausgenützt bis auf einen Gehalt von 4 bis 6 Proz. Eisenoxydul, dem ein ungefähr gleicher Gehalt an Manganoxydul gegenübersteht.

Die Endschlacken der Fertigperiode zeigen am Schlusse Gehalte an Eisenoxydul, die zwischen 17 und 20 Proz. liegen, während der Manganoxydulgehalt 8 bis 10 Proz. beträgt. Dieser relativ hohe Gehalt der Endschlacken an Manganoxydul wird dadurch herbeigeführt, daß zu den schlackenbildenden Sub-

Diagramm 102. Verbrennungskurven der Metalle, Charge 1465 (Hoeschverfahren).

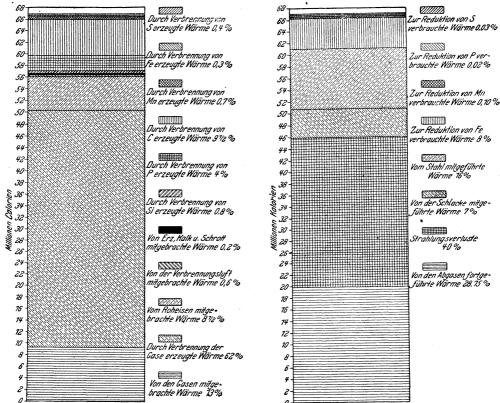


stanzen des zweiten Einsatzes jeweils beträchtliche Mengen Spateisenstein hinzugegeben werden. Es wird hierdurch bewirkt, daß bei fast allen Chargen während der Fertigperiode sogar noch eine mäßige Erhöhung des Mangangehaltes der Eisenbäder eintritt. Hierin ist wohl die Erklärung dafür zu erblicken, daß trotz des hohen Eisenoxydulgehaltes der Endschlacken ein Eisen

erschmolzen werden kann, welches rotbruchfrei ist oder wenigstens durch den üblichen Zusatz von ca. 0,75 Proz. Ferromangan rotbruchfrei erhalten werden kann.

Nach der angeführten Quelle wird ein Ausbringen an guten Rohblöcken von 104,42 Proz. vom Einsatze tatsächlich erreicht, während gleichzeitig an Schlacken der ersten Periode mit ca. 20 bis 25 Proz. Phosphorsäure ca. 126 kg für die Tonne Rohblöcke, an Schlacken der zweiten Periode ca. 147 kg für die

Diagramm 103. Wärmebilanz.



Tonne Rohblöcke fallen. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Schlakken der ersten Periode soll genügend sein, um diese Schlacken ebenso wie Thomasschlacken als Düngemittel auf den Markt bringen zu können, während die Schlacken der zweiten Periode im allgemeinen dem Hochofenbetriebe zugeführt werden. Die Möglichkeit, im Verlaufe der Ausübung des Hoeschverfahrens Schlacken mit einem so hohenPhosphorsäuregehalte zu erschmelzen, beruht darin, daß beim Eisen- und Stahlwerk Hoesch in die Martinöfen tatsächlich ein normales Thomaseisen eingesetzt wird mit einem Phosphorgehalt von ca. 1,85 Proz.

Es darf angenommen werden, daß bei sorgfältigster Schlackenführung eine verkäufliche Schlacke, d. h. eine Schlacke mit einem Phosphorsäuregehalt von ca. 17 Proz., noch erreicht werden kann, solange der Phosphorgehalt des Roheisens wenigstens etwa 1,5 Proz. beträgt. Bei einem niedrigeren Phosphorgehalte bietet die Anwendung des Hoeschverfahrens gegenüber den üblichen Roheisenerzverfahren zwar noch die Möglichkeit, ein Flußeisen mit einer ausreichenden Niedrigkeit des Phosphorgehaltes zu erzeugen, aber der besondere, dem Verfahren aus der Verwertung der hochphosphorsäurehaltigen Schlacke entstehende geldliche Vorteil, der sich vor dem Kriege auf etwa 3 bis 5 Mark pro Tonne erzeugten Flußeisens stellte, ist dann nicht mehr vorhanden. Immerhin sind die übrigen Roheisenerzverfahren im allgemeinen nur imstande, ein Flußeisen mit genügend niedrigem Phosphorgehalte aus einem Roheisen von maximal 1 Proz. Phosphorgehalt herzustellen.

### Abschnitt 17.

#### Wärmebilanz des Martinofens.

Herr Dr.-Ing. Springorum hat seinen Untersuchungen über das Hoeschverfahren dadurch einen ganz besonderen Wert verliehen, daß er es in seiner Veröffentlichung auch unternommen hat, eine Wärmebilanz des Martinofens, der nach dem Hoeschverfahren arbeitet, aufzustellen. Die hierfür maßgebenden Zahlen sind in den umstehenden Tabellen 49 und 50 und in dem Diagramm 103 zur Wiedergabe gelangt.

Aus dieser Bilanz ist vor allem beachtenswert, daß über 40 Proz. der überhaupt vorhandenen oder erzeugten Wärmemenge beim Martinofen durch Strahlungsverluste verlorengehen, während von den Abgasen noch fast 30 Proz. der vorhandenen Wärme fortgeführt werden. Der Martinofen arbeitet also in wärmetechnischer Beziehung noch als höchst unvollkommener Apparat.

Dr. Springorum gibt am Schlusse seines Aufsatzes noch eine Gegenüberstellung des Wärmeaufwandes für die Erzeugung von 1 kg Flußeisen beim Thomasverfahren und beim Hoeschverfahren, indem er die Daten einer für den Thomasprozeß von Wüst und Laval aufgestellten Wärmebilanz (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, Bd. 4, S. 43) den von ihm gewonnenen Zahlen gegenüberstellt. Es ergibt sich, daß für die Erzeugung von 1 kg Thomasstahl bei den von Wüst und Laval untersuchten Chargen aufgewendet worden sind 700 resp. 846 Cal., während bei der von Dr. Springorum untersuchten Charge nach dem Hoeschverfahren für die Erzeugung von 1 kg Stahl ein Wärmeaufwand von 2199 Cal. erforderlich war.

#### Abschnitt 18.

#### Besondere Arten der Chargenführung.

a) Silicierte Chargen.

Als Besonderheit wird im Martinverfahren die Erzeugung hochsilicierter Chargen durchgeführt, um sog. Dynamo- oder Transformatorenbleche aus denselben herstellen zu können. Der Siliciumgehalt dieser Materialien steigt bis

Tabelle 49. Wärmeeinnahme in Cal.

	Summa		23070793	3315035	4553960	17 277 257	4472160	3892505	3374408	4406542	1242631	1288382	66893673
Durch Ver-	von S	Wärme	15400	-	8800	1	8800	1	0099	1	2200	0099	48400
Durch Ver-	von Fe	Wärme				1	1	25650	1	00666	108000	33750	267 300
Durch Ver- Durch Ver- Durch Ver- Durch Ver- Durch Ver- Durch Ver-	von Mn	Wärme	294100	1	1	24220	32870	1	l		10380	167810	529380
Durch Ver-	von C	Wärme	2375520	500 960	379760	1987680	484400	290880	323200	40400	32320		2625300  6415120
Durch Ver-	von P	Wärme	1871200	147 500	165200	224200	176700	5100	17 700	1	17700	1	2625300
Durch Ver-	von Si	Wärme	583 335	1		.	!	1		1	1	I	583335
Von Erz, Kalk und	Schrott mit-	gebrachte Wärme	12180	1	1	17764	-	1			١	1	29 944
Von der Verbren-	nungsluft mit-	gebrachte Wärme	38769	8475	10776	43230	11190	11505	7896	10650	2715	2676	147882
Vom Roh- eisen mit-	gebrachte Wärme (Wärme-	einheit 246 Cal.)	5750407	1		1		1	-	1	1	١	5750407
Durch Ver-	der Gase erzenote	Wärme	9862960	2161320	3243840	12180520	3055360	2894160	2472560	3499280	860560	881640	41112200
Von den	Gasen mit- gebrachte	Wärme	2266922	496780	745 584	2799643	702840	665210	546452	756312	188756	195 906	Sa. 9364405 41
	Zeit		$12^{15}$ — $1^{30}$	$1^{30}$ — $1^{45}$	$1^{45} - 2^{05}$	$2^{05}$ $-3^{50}$	$3^{50}$ $-4^{10}$	$4^{10}$ $-4^{30}$	$4^{30}$ — $4^{45}$	445-505	$5^{05}$ — $5^{10}$	$5^{10}$ — $5^{15}$	Sa

Tabelle 50. Wärmeausgabe in Cal.

	Summa	15287202	2370094	5531598	17462877	2218281	3061118	2351569	2943268	732975	13934691	66893673
	Zur Reduktion von S verbrauchte Wärme	1		1		17600	1	l	1	1	],	17 600
	Zur Reduktion         Zur Reduktion         Zur Reduktion         Zur Reduktion         Zur Reduktion           von Fe         von Mn         von P         von S           verbrauchte         verbrauchte         verbrauchte         verbrauchte           Wärme         Wärme         Wärme		1	1	١	1	I	1	1	l	11800	11800
	Zur Reduktion von Mn verbrauchte Wärme	ļ !	1	48440	1	١	15570		5190	1	-	69 200
0	Zur Reduktion von Fe verbrauchte Wärme	3712800	103950	97 500	1332000	18000	1	156600	1	1	1	5420850
	Von der Schlacke mitgeführte Wärme		1	2332314	1		1	1		1	2494688	4827002
	Vom Stahl mitgeführte Wärme		1	1	!	1		l	1	1	10693632	10693632
	Von den Abgasen fortgeführte Wärme	5084724	968 208	1322763	7 045 327	1452100	1314967	897032	1207497	300330	301926	19894874
	Strahlungs- verluste	6489678	1297936	1730581	9085550	1730581	1730581	1297937	1730581	432645	432645	25958715
	Zeit	$12^{15} - 1^{30}$	$1^{30}$ — $1^{45}$	$1^{45}$ — $2^{05}$	$2^{05}$ — $3^{50}$	$3^{50}$ $-4^{10}$	$4^{10}$ $-4^{30}$	430-445	$4^{45}$ — $5^{05}$	$5^{05}$ $-5^{10}$	$5^{10}$ — $5^{15}$	Sa.

zu 4 bis 5 Proz. Es ist also dann eine Zuführung sehr beträchtlicher Mengen von Ferrosilicium erforderlich, und diese kann beim basischen Martinofen nicht innerhalb des Herdes ausgeführt werden, weil durch die dann eintretende Reaktion zwischen dem siliciumhaltigen Stahlbade und der Schlacke beträchtliche Mengen von Kieselsäure gebildet werden, die unvermeidlich eine Rückphosphorung des Bades herbeiführen würden. Es ist also allein möglich, dieses Material in der Pfanne zuzusetzen.

Selbst wenn eine recht reichliche Vorwärmung des Ferrosiliciums vorgenommen wird, bewirken derartige Mengen von Zusatzmaterial naturgemäß eine empfindliche Abkühlung des Bades, und das ist der Grund, weshalb man bei der Herstellung hoch silicierter Chargen zur Verwendung von sehr hochprozentigem Ferrosilicium (50 bis 75 Proz.) schreiten und die Chargen möglichst heiß machen muß.

#### b) Fangchargen.

Die im Martinofen während des Verlaufes mehrerer Stunden stattfindende Frischung des Bades gewährt ferner eine wichtige Möglichkeit, höher gekohlte Stahlsorten zu erzeugen, die im Verlaufe der vorgeschilderten Windfrischverfahren im allgemeinen nicht gegeben ist. Sie besteht darin, die Charge dann zu unterbrechen, wenn im Laufe der Oxydation das Bad gerade eine wünschenswerte Zusammensetzung erreicht hat.

Bei den Windfrischverfahren würde es infolge der großen Geschwindigkeit, mit welcher die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Bades sich vollziehen, in den meisten Fällen nicht gelingen, gerade die gewünschte Zusammensetzung abzupassen, während bei dem sehr viel langsameren Verlauf der Martincharge die Veränderungen fortlaufend durch Probenahme, evtl. sogar durch chemische Analyse (neuerdings gasvolumetrische Kohlenstoff- Gasvolumetribestimmung in wenigen Minuten<sup>1</sup>) verfolgt werden können.

sche Kohlenstoffbestimund Stahl.

Da indessen im sauren Martinofen die Oxydation des Kohlenstoff- und mung in Eisen Siliciumgehaltes des Roheisens ziemlich gleichzeitig erfolgt, so kann hochgekohlter Stahl im sauren Martinofen auf diese Weise nur erzeugt werden, wenn gleichzeitig die Belassung eines entsprechenden Quantums von Silicium im Bade zulässig erscheint. Die Darstellung normalen Kohlenstoffstahles erfolgt daher auf diesem Wege im basisch ausgekleideten Martinofen. Es ist dann allerdings notwendig, auf die gleichzeitige Ausführung einer Entphosphorung ziemlich zu verzichten und phosphorfreie Materialien im Ofen einzuschmelzen. Es gelingt dann aber bei einer zweckentsprechenden Zusammensetzung der Schlacke, d. h. also, wenn der Eisenoxydulgehalt derselben erschöpft ist, ehe eine Entkohlung des Bades über die beabsichtigte Grenze hinaus stattgefunden hat, die Reaktion zwischen Schlacke und Bad ziemlich zum Stillstand zu bringen, so daß ein genügend gasfreies Stahlbad erschmolzen und dem Bade im Ofen eine genügende Zeit zum Abstehen gewährt werden kann.

Kurz vor dem Abstich konnen nun derartigen Stahlbädern entweder noch gewisse Zusätze an Ferrosilicium behufs günstiger Beeinflussung der Ver-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr. Szaz, Diösgyör. Z. f. ang. Chem. 1913, 16. Mai, S. 281/6.

gießbarkeit, oder Zusätze von Materialien gegeben werden, welche wünschenswert erscheinende Mengen von anderen Legierungsbestandteilen, beispielsweise Chrom, Mangan, Vanadin usw., in das Bad hineinführen.

Man gibt derartigen Chargen den Namen "Fangchargen", weil die Arbeitsweise dadurch charakterisiert wird, daß der Frischprozeß im Martinofen in demjenigen Moment unterbrochen wird, in welchem das Bad den gewünschten Kohlenstoffgehalt besitzt. Es ist also notwendig, den Verlauf dieser Chargen sehr sorgfältig zu beobachten und den Frischprozeß dann zu unterbrechen, um die Charge abzufangen, wenn der gewünschte Grad der Entkohlung erreicht ist.

Es erscheint recht bemerkenswert, daß die mechanischen Eigenschaften von Stählen, die auf diesem Wege hergestellt worden sind, sich in beträchtlichem Maße unterscheiden von Chargen, die genau gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, aber auf dem Wege der Rückkohlung einer vollständig heruntergefrischten Charge gewonnen worden sind. Diese Unterschiede gehen so weit, daß erfahrene Schmiede durch das Verhalten des Stahles im Schmiedefeuer (insbesondere durch die größere Widerstandsfähigkeit des Fangchargenstahles gegen Verbrennen) vollkommen imstande sind, zu unterscheiden, auf welchem der beiden oben angedeuteten Wege der betreffende Stahl hergestellt worden ist. Fangchargen gleicher chemischer Zusammensetzung zeigen stets günstigere Festigkeitszahlen als Chargen, denen der Kohlenstoffgehalt auf dem Wege der Rückkohlung einverleibt worden ist.

Diese Tatsachen sind kaum anders zu erklären, als durch die Annahme, daß in Fangchargen der Kohlenstoffgehalt im Bade wesentlich gleichmäßiger verteilt sein muß als in Chargen, die auf dem Wege der Rückkohlung gekohlt worden sind.

Sorgfältige Materialprüfungen haben mancherlei Anhalt dafür geliefert, daß dieser Unterschied in der Verteilung des Kohlenstoffes tatsächlich besteht. Er ist ganz besonders deutlich nachweisbar, wenn der Zusatz der Rückkohlungsmittel nicht in geschmolzenem, sondern in festem Zustande ausgeführt worden ist.

#### Abschnitt 19.

# Abhitzeverwertung bei Siemens-Martin-Öfen.

Über die Ausnützung der Abhitze bei Siemens-Martin-Öfen hat Dipl.-Ing. Schreiber, Duisburg-Ruhrort, in der Zeitschrift Stahl und Eisen 1913, S. 45 u. ff. einen eingehenden Bericht erstattet.

In demselben werden die Resultate mitgeteilt, die bei einer Anlage zur Verwertung der Abhitze auf den Hüttenanlagen der Aktiengesellschaft Phoenix in Ruhrort erreicht worden sind.

An wesentlichen Daten ist diesem Bericht zu entnehmen, daß die Temperatur der Abgase bei Martinöfen, die nach dem Roheisenschrottverfahren arbeiten, durchschnittlich etwa 600 bis 700° beträgt, während in einer Ergänzung zu den vorstehend erwähnten Mitteilungen Herr Dr.-Ing. Wendt, Georgs-Marienhütte, mitteilt, daß bei den dortigen Öfen, die nach dem Roh-

eisenerzverfahren arbeiten, die Temperatur der Abgase zwischen 710 und 820° liegt.

Wie aus der von Dr.-Ing. Springorum mitgeteilten Wärmebilanz der Martinöfen des Eisen- und Stahlwerkes Hoesch hervorgeht, betragen die Wärmeverluste in den Abgasen ca. 30 Proz. der im Martinofen überhaupt aufgewendeten Wärmemenge.

Bei der auf dem Phoenix errichteten Anlage ist es gelungen, von diesen Essenverlusten ca. 40 Proz. wieder zurückzugewinnen, d. h. also, den gesamten Wärmeverlust, der in den Abgasen entsteht, auf ca. 18 Proz. zu reduzieren.

Bei dieser Anlage sind Wasserröhrenkessel in den Strom der Abgase eingeschaltet worden. Hierdurch erhöhen sich einerseits die Widerstände, die die strömenden Gase auf ihrem Wege zu überwinden haben, und andererseits vermindert sich die Essentemperatur um ein so beträchtliches Maß, daß die Saugwirkung von Schornsteinen, denen vielleicht diese Abgase zugeleitet werden könnten, für den Betrieb eines Martinofens nur dann ausreichen würde, wenn man diese Schornsteine bis zu einer Höhe von ca. 100 m aufführen wollte. Es ist aus diesem Grunde au Stelle eines Schornsteines zur Anordnung von Saugzuganlagen geschritten worden, durch welche der erforderliche Unterdruck in der Abgasleitung hervorgerufen wird.

Die durchschnittliche Temperatur der Abgase ist durch Einschaltung der Dampfkessel auf 310 bis 350° herabgemindert worden. Aus dem Berichte ist ferner zu entnehmen, daß die auf dem Phoenix-Ruhrort errichtete Anlage bereits mit einer befriedigenden Rentabilität arbeitet. Es verdient aber besonders hervorgehoben zu werden, daß hierin nicht der Hauptvorteil einer derartigen Einrichtung zu erblicken ist, sondern daß als noch wertvoller die Einwirkung anzusehen ist, welche die geschaffene Einrichtung auf den Gang der Martinöfen selbst ergeben hat. Sie besteht darin, daß der Betrieb der Martinöfen durch dieselbe vollständig unabhängig gemacht wird von etwaigen Veränderungen der Wetterlage, und daß man imstande ist, die Öfen schärfer zu betreiben als früher unter Anwendung des Schornsteinzuges.

Die Aktiengesellschaft Phoenix errichtete ferner im Sommer 1913 auf dem Stahlwerk ihrer Abteilung in Hörde vervollkommnete Einrichtungen zur Ausnützung der Abhitze, bei denen nicht nur Dampfkessel, sondern auch Economiseranlagen in die Abgasleitung eingeschaltet sind. Ferner erfolgt hier das Absaugen der Essengase nicht durch eine Saugzuganlage, sondern direkt durch Einschaltung eines entsprechend dimensionierten Ventilators in die Abgasleitung, und dies ist zulässig, weil durch die Economiseranlage die Temperatur der Abgase voraussichtlich auf weniger als 200° herabgedrückt wird. Es ist also zu erwarten, daß sich der Nutzeffekt dieser neueren Anlagen noch beträchtlich günstiger gestalten wird als derjenige der in Ruhrort errichteten.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß an den Siederohren der Dampfkessel sich nicht unbeträchtliche Mengen von Flugstaub ablagern. Es dürfte sich deshalb empfehlen, auch diese genau so wie dies bei Economiseranlagen üblich ist, mit einer kontinuierlich arbeitenden Entstaubungseinrichtung zu versehen.

Wissenschaftlich interessant ist ferner die aus dem Berichte zu entnehmende Tatsache, daß infolge des hohen in Martinofenabgasleitungen zu erzeugenden Unterdruckes von 40 bis 55 mm WS nicht nur, wie bereits bekannt war, durch die unvermeidlichen Undichtigkeiten der Luftwechselklappen sehr beträchtliche Mengen kalter Luft in die Abgasleitungen eintreten, sondern daß auch die natürliche Porosität des Kesselmauerwerkes eine Zumischung von kalter Luft in dem außerordentlich hohen Betrage von rund 20 Proz. der Abgasmenge zur Folge hatte. Es wird deshalb sich empfehlen, für die Einmauerung derartiger Kessel Mauersteine zu verwenden, deren Porosität wesentlich geringer ist (z. B. Kalksandsteine, die aus feinkörnigem Sande hergestellt sind), oder die Poren dieses Mauerwerkes durch irgendwelche Tränkungsmittel möglichst zu schließen.

## Kapitel 20.

# Einige zusammenfassende Betrachtungen über die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Vergießen von Flußeisen.

Allen im vorstehenden näher behandelten neueren Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen und Stahl ist gemeinsam, daß das erzeugte schmiedbare Eisen in flüssigem Zustande gewonnen wird.

Es ist deshalb notwendig, bei allen diesen Arbeitsweisen gewisse Grundbedingungen einzuhalten, deren Beachtung unerläßlich erforderlich ist, um zu hüttenmännisch brauchbaren Produkten und zu ökonomisch günstigen Resultaten zu gelangen.

#### Abschnitt 1.

#### Desoxydation.

Es ist bei der Behandlung der einzelnen Verfahren bereits mit kurzen Worten an den jeweils gegebenen Stellen darauf hingewiesen worden, daß unter gewissen Umständen eine Desoxydation und Rückkohlung der am Schlusse der Frischperioden erhaltenen Stahlbäder erforderlich ist. Es ist auch im allgemeinen angegeben worden, welcher Mittel man sich zur Ausführung dieser Operationen bedient, aber es ist noch nicht im Zusammenhange eine Erörterung des Verlaufes der Erscheinungen, die sich hierbei einstellen, gegeben worden.

Am Schlusse einer Frischperiode enthalten die Eisenbäder neben den in relativ großer Verdünnung in ihnen noch anwesenden oxydierbaren Fremdkörpern (Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor) regelmäßig gewisse Mengen von Eisenoxydul.

Nach den bisher hierüber vorhandenen Untersuchungen darf angenommen werden, daß die Lösungsfähigkeit eines Eisenbades erschöpft ist, wenn der Gehalt desselben an Eisenoxydul etwa 1,1 Proz. beträgt. Dies würde einem Sauer-

stoffgehalte des Eisenbades von ca. 0,25 Proz. entsprechen. Sauerstoff kann natürlich nicht als solcher in einem Eisenbade gelöst sein, sondern muß sich immer in chemischer Bindung befinden, und diese Bindung des Sauerstoffes muß ganz überwiegend in der Form des Eisenoxyduls erfolgt sein, da die übrigen Fremdkörper nur noch in sehr starker Verdünnung im Bade anwesend sind.

Diese starke Verdünnung ist auch die Urdache, weshalb überhaupt in Eisenbädern gewisse Mengen von Eisenoxydul neben den Resten der vorgenannten Fremdkörper gleichzeitig in Lösung vorhanden sein können.

Wird infolge energischer Oxydation eine Eisenoxydulbildung über das angegebene Maß hinaus hervorgerufen, so muß eine Ausscheidung desselben aus dem Bade erfolgen, die nur in der Weise vor sich gehen kann, daß innerhalb des Bades kleine Schlackenpartikelchen gebildet werden, die überwiegend aus flüssigem Eisenoxydul bestehen und nun infolge ihres wesentlich geringeren spezifischen Gewichtes das Bestreben haben, an die Oberfläche des Flußeisenbades aufzusteigen.

Je dünnflüssiger das Bad ist, um so rascher und vollständiger geht diese Absonderung vor sich; je dickflüssiger das Bad ist, in um so stärkerem Maße werden bereits ausgeschiedene Eisenoxydultröpfehen in der Form einer feinen Schlackenemulsion im Bade zurückbleiben. Kann dem Bade die Möglichkeit eines längeren ruhigen Abstehens gewährt werden, so wird die Abscheidung erheblich begünstigt. Stets aber bleiben mindestens diejenigen Mengen an Eisenoxydul im Bade zurück, die dem Löslichkeitskoeffizienten bei der betreffenden Temperatur entsprechen. Die im Verlaufe des Betriebes zu beobachtenden Erscheinungen zwingen zu der Annahme, daß, etwa wie beim Lösen sehr vieler Substanzen in Wasser, der Lösungskoeffizient mit der Temperatur erheblich ansteigt.

Eisen, welches aus dem eisenoxydulhaltigen, also überfrischten und nicht genügend desoxydierten Bade hergestellt worden ist, ist rotbrüchig und deshalb für weitere Verarbeitung ungeeignet. Es ist daher unerläßlich, stark heruntergefrischte Bäder vor ihrem Vergießen zu desoxydieren, während bei der Erzeugung von Tiegelstahlguß oder von Fangehargen im Martinverfahren von dieser Operation Abstand genommen werden kann, wenn der Verlauf der Operation derart geleitet worden ist, daß ein von Eisenoxydul freies Bad erhalten wurde.

Die Desoxydation eines Bades kann im Prinzip ausgeführt werden durch Hinzufügung aller derjenigen Substanzen, die eine höhere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Eisen. Ihre Eignung für diesen Zweck ist aber eine ganz verschiedene.

Tatsächlich befinden sich als hervorragendste Desoxydationsmittel fast ausschließlich Ferromangan und Spiegeleisen in Anwendung. Es können für diesen Zweck unter Umständen ferner angewendet werden Ferrosilicium, Kohlenstoff und Aluminium.

Alle Desoxydationsmittel wirken um so günstiger, in je höherer Temperatur sie dem Bade zugeführt werden, da ihre Verteilung im Bade dann am raschesten und vollkommensten erfolgt. Am empfehlenswertesten ist deshalb

die Zuführung im flüssigen Zustande, wenigstens bei all denjenigen Desoxydationsmitteln, die in derartigen Mengen angewendet werden müssen, daß ihre Einführung in festem Zustande eine nennenswerte Temperaturerniedrigung des Bades herbeiführen würde.

Ferromangan und Spiegeleisen enthalten nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlenstoff. Es wird also bei deren Anwendung regelmäßig und unvermeidlich wenigstens ein Teil der Desoxydation durch Reaktion des Kohlenstoffes gegen Eisenoxydul bewirkt werden. Hierbei muß dann unvermeidlich Kohlenoxyd gebildet werden. Es wird also eine entsprechende Entwicklung von Gas im Bade, ein Aufschäumen, stattfinden.

Da Mangan eine wesentlich höhere Affinität zum Sauerstoff besitzt als Eisen, so erfolgt durch die Einführung gewisser Mengen von Mangan eine rasche Umwandlung von Eisenoxydul in Manganoxydul. Die Reaktion ist in mäßigem Grade exotherm. Es findet also durch sie wenigstens nicht ein Wärmeverbrauch statt. Das gebildete Manganoxydul ist in Eisenbädern so gut wie unlöslich, und es findet deshalb eine weitgehende Ausscheidung desselben aus dem Bade statt. Dieselbe erfolgt indessen in allerfeinsten Tröpfchen, und es ist deshalb auch hier eine gewisse Zeitdauer erforderlich, um das Bad einigermaßen vollkommen von Manganoxydul zu befreien.

Die Reaktion verläuft um so rascher, in je größerem Überschuß Mangan verwendet wird. Eine solche Anwendung findet tatsächlich statt, da ein mäßiger Gehalt an Mangan im allgemeinen die mechanischen Eigenschaften des erzeugten Flußeisens günstig beeinflußt.

Auch durch Ferrosilicium kann eine Desoxydation von Flußeisenbädern bewirkt werden. Die Reaktion verläuft aber hier wesentlich träger und unvollkommener als bei der Anwendung von Ferromangan. Es soll weiter unten bei der Erörterung des Gasgehaltes von Flußeisenchargen näher dargelegt werden, unter welchen Umständen und aus welchen Gründen trotzdem gelegentlich die Desoxydation durch Ferrosilicium vorgenommen wird.

Die Ursache, weshalb Ferrosilicium weniger günstig wirkt als Ferromangan, ist darin zu erblicken, daß bei der Anwendung von Ferrosilicium der desoxydierende Stoff, das Silicium, in der Form eines Eisensilicides in das Bad eingeführt wird oder, daß wenn sehr hochprozentiges Ferrosilicium zur Verwendung gelangt, im Flußeisenbade sofort Silicide gebildet werden.

Alle Beobachtungen über die Verteilung von Siliciden, Carbiden und Phosphiden in Metallbädern weisen darauf hin, daß die Diffusionsfähigkeit dieser Verbindungen in Flußeisenbädern verhältnismäßig sehr gering ist, während in das Bad eingeführte Metalle, wie Mangan und Aluminium, mit ziemlich großer Geschwindigkeit sich gleichmäßig durch das ganze Bad verteilen. Trotzdem wirkt Aluminium nicht so günstig als Desoxydationsmittel wie Mangan, da als Oxydationsprodukt desselben naturgemäß Tonerde entsteht, diese aber in den Temperaturen der Eisenbäder nicht schmelzbar ist und ihre Abscheidung aus dem Bade nur außerordentlich langsam erfolgt.

Wenn Aluminium für die Zwecke der Desoxydation verwendet worden ist, ist es stets möglich, im Flußeisen skelettartige Reste von Tonerde nach-

zuweisen. In ähnlichem Sinne wirkt Silicium, da die aus der Reaktion desselben mit Eisenoxydul gebildete Kieselsäure ebenfalls in fester Form im Bade zurückbleibt, soweit ihr nicht Gelegenheit geboten ist, mit überschüssig vorhandenem Eisenoxydul Silicatschlacken zu bilden.

#### Abschnitt 2.

#### Rückkohlung.

Flußeisenbäder, die vollständig heruntergefrischt worden sind, bedürfen einer erneuten Zuführung von Kohlenstoff, um dem Material diejenigen Härtegrade zu geben, die für den vorligenden Verwendungszweck erforderlich sind.

Die Einführung dieser Kohlenstoffmengen wird entweder durch den Kohlenstoffgehalt der Desoxydationsmittel bewirkt, oder es kann eine gesonderte Zuführung von Kohlenstoff in fester Form erfolgen.

Auf einzelnen Werken wird Kohlenstoff bei Anwendung eines der Windfrischverfahren in der Art zugeführt, daß beim Schlusse des Blasens Kohlepulver durch besondere Apparate in die Windleitung gebracht und dem Bade gleichzeitig mit den letzten Anteilen des Windes zugeführt wird. Es wird auf diese Weise naturgemäß auch ein erheblicher Teil der Desoxydation durch diesen. Kohlenstoff bewirkt, so daß tatsächlich der Verbrauch an Ferromangan in diesen Fällen beträchtlich herabgesetzt werden kann. In der Mehrzahl aller Fälle, in denen die Rückkohlung durch Einführung von Kohlenstoff bewirkt wird, wird dieser jedoch entweder dem aus der Birne oder aus dem Herde des Martinofens in die Gießpfanne fließenden Eisen hinzugefügt, oder es werden Briketts, aus Kalk und Kohle hergestellt, auf den Boden der Gießpfanne gegeben. In allen Fällen findet sich aber nur etwa die Hälfte des in dieser Art zugeführten Kohlenstoffes nachher im Bade wieder, die andere Hälfte geht durch Verstaubung oder durch Verbrennen verloren.

#### Abschnitt 3.

#### Rückphosphorung.

Sowohl Flußeisen, welches im Verlaufe des Thomasverfahrens erzeugt worden ist, als auch solches, welches im basischen Martinofen gewonnen wurde, dessen Endschlacken nennenswerte Mengen von Phosphorsäure aufweisen, enthält gewisse Mengen von Phosphorsäure in Form von Resten im Eisenbade emulgierter Schlacke. Erhebliche Mengen dieser Schlackenanteile werden noch in der Gießpflanne, ja sogar in den Kokillen an der Oberfläche des Bades ausgeschieden.

Die Phosphorsäure ist in den Schlacken gegen die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Eisen in den hier vorliegenden Temperaturen sicher gebunden, solange die Basizität der Schlacken so groß ist, daß für je 1 Mol. Phosphorsäure 4 Mol. Kalk zur Absättigung zur Verfügung stehen. Wird indessen durch Anwendung von Ferrosilicium als Desoxydationsmittel, oder durch Verwendung von aschenhaltiger Kohle zur Rückkohlung dem Bade Kieselsäure zu-

geführt, so ist die natürliche Folge, daß der in der emulgierten Schlacke enthaltenen Phosphorsäure Kalk entzogen wird, und dann tritt unweigerlich eine gewisse Rückphosphorung in Erscheinung. Auch der an und für sich geringe Siliciumgehalt von Spiegeleisen wirkt in gleichem Sinne. Die Anwendung von Ferrosilicium oder kieselsäurehaltigem Material zur Desoxydation und Rückkohlung ist deshalb gefährlich bei Bädern, deren Endschlacken größere Mengen von Phosphorsäure enthalten.

Hinweis auf Verschlackung wertvoller

Sollen den Bädern wertvolle Legierungsbestandteile, wie Chrom, Wolfram, Vanadium usw. zugefügt werden, so erfolgt deren Einführung am vorteil-Legierungsbe- haftesten nach beendeter Desoxydation, da anderenfalls unvermeidlich mehr der Erzeugung oder minder große Mengen dieser Bestandteile durch den Eisenoxydulgehalt legierter Stähle. des Bades verschlackt werden.

#### Abschnitt 4.

#### Lunkerbildung.

Eisen besitzt, wie die meisten Körper, die Eigenschaft, sich infolge einer Erwärmung auszudehnen, infolge einer Abkühlung zusammenzuziehen, d. h. also, daß ein und dasselbe Stück in höherer Temperatur einen größeren Raum einnimmt als in niedrigerer.

Die Volumenänderungen, die Eisen beim Übergange vom festen in den flüssigen Aggregatzustand und umgekehrt erleidet, sind gegenüber den vorerwähnten unerheblich. Hieraus folgt, daß ein aus Eisen hergestelltes Gußstück, welches zunächst infolge der abkühlenden Wirkung seiner Umgebung an der Außenseite erstarrt, im Verlaufe der weiteren Abkühlung sein Volumen noch beträchtlich vermindert. Diese Erscheinung tritt aber in stärkerem Maße im Innern des betreffenden Gußstückes auf, als an den Außenseiten, da in dem Momente, wo die letzteren feste Form annehmen, die Temperatur der innen liegenden noch flüssigen Eisenmengen noch eine beträchtlich höhere ist als diejenige der schon fest gewordenen Außenteile. Diese innen liegenden Partien vermindern ihr Volumen im Verlaufe der Abkühlung im Verhältnis genau so wie die äußeren, nur findet die Zusammenziehung, das Schwinden, zu einer Zeit statt, in welcher die Außenteile bereits eine mehr oder minder starre Beschaffenheit angenommen haben. Es ist deshalb eine im normalen Verlaufe der fortschreitenden Abkühlung unvermeidlich auftretende Erscheinung, daß sich im Innern des Gußstückes, meist dort, wo die Erstarrung des flüssigen Eisens zuletzt erfolgt ist, ein Hohlraum befindet, der in seiner Größe der Differenz zwischen der Schwindung der äußeren und inneren Teile des Gußstückes entspricht, von dem Momente an gemessen, wo die äußeren Teile starr geworden sind.

Man nennt diese Erscheinung die "Lunkerbildung".

Über die Ursachen und den Verlauf der Lunkerbildung sind eingehende Studien veröffentlicht worden von den Herren H. M. Hove und Bradley Stoughton<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bi-Monthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers 1907, Nr. 16, S. 561—573.

Ein Referat über diese Arbeit wurde gegeben in Stahl und Eisen 1908, S. 116 u. ff. Die nachstehenden Figuren 20 bis 22 zeigen schematisch verschiedene Formen der Lunkerbildung, wie sie beim Gießen von Stahlblöcken in Kokillen unter Umständen in Erscheinung treten. Fig. 20 entspricht der Lunkerbildung bei größeren Stahlblöcken, die von oben gegossen worden sind, wenn das Gießen in normaler Temperatur stattgefunden hat. Ist der Block zu heiß gegossen, so kann eine Lunkerbildung entstehen etwa wie Fig. 21 zeigt, während Fig. 22 einer nicht selten auftretenden Lunkerbildung entspricht bei Blöcken mittlerer Größe, die in normaler Temperatur von unten gegossen worden sind.

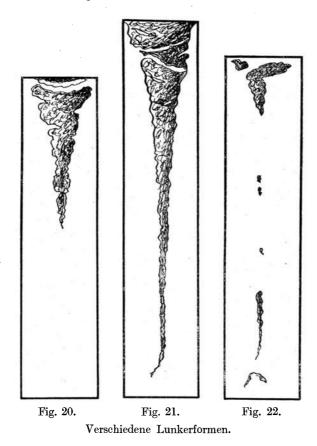
Die Erklärung für dieses verschiedene Auftreten der Lunkerbildung ist in nachstehendem zu erblicken.

Wenn Flußeisen von oben in Kokillen gegossen wird, so bildet sich zunächst infolge der stark abkühlenden Wirkung der kalten Kokille ine eErstarrungskruste überall dort, wo das flüssige Eisen die Kokillenwand berührt, während das Innere des Blockes je nach der Größe desselben noch längere Zeit in flüssigem Zustande verharrt. Die Erstarrung schreitet von außen nach innen fort, je nach der Wärmeableitung, die durch die Kokillenwand sich aus dem Innern des Blockes vollzieht. Die Abkühlung geht naturgemäß dort am raschesten vor sich, wo die innigste Berührung zwischen Block und Kokille statthat und wo gleichzeitig die Berührungsdauer zwischen dem Block und der Kokille am längsten gewährt hat, d. h. also, am Boden des Blockes, da er an die die Kokille nach unten hin abschließende Bodenplatte dauernd durch sein Eigengewicht innig angedrückt wird. Die Wärmeableitung erfolgt nach den Seitenwandungen in erheblich geringerem Maße, da infolge der Kontraktion des Blockes sehr bald ein Ablösen desselben von der Kokillenwand eintritt und zwischen Block und Kokille deshalb ein isolierend wirkender, wenn auch geringer mit Gas gefüllter Spielraum entsteht.

Da das zuletzt in die Kokille fließende Eisen noch die volle Temperatur des in der Gießpfanne befindlichen Materials besitzt, während die tieferen Partien des Blockes schon mehr oder minder beträchtliche Wärmemengen an die Kokille abgegeben haben, muß beim Gießen von oben der Kopf des Blockes noch flüssig sein, während je nach der Größe des Blockes die unteren Partien schon den Übergang von dem flüssigen zum festen Zustande vollzogen haben. Aus dem flüssigen Kopf des Blockes kann deshalb nach den unteren Teilen desselben solange flüssiges Material nachströmen, als der innerste Kern des Blockes noch flüssig geblieben ist.

Inzwischen hat aber der Kopf des Blockes infolge ungehinderter Wärmeausstrahlung nach der Atmosphäre sehr beträchtliche Wärmemengen verloren, so daß sich im normalen Falle auch hier bereits eine erstarrte Kruste gebildet hat, während dicht unter derselben noch flüssige Partien im Blocke vorhanden sind. Durch diese Vorgänge muß sich dann im Kopf des Blockes ein Hohlraum ausbilden, wie er etwa in Fig. 20 zur Darstellung gelangt ist.

Ist das Vergießen des Materials dagegen in zu hoher Temperatur erfolgt, so ist zunächst die Volumenverminderung der inneren flüssigen Blockteile von dem Momente an, wo der Kopf sich geschlossen hat, wesentlich größer, als bei den in richtiger Temperatur gegossenen Blöcken. Es muß also ein an und für sich größerer Lunker entstehen. Er zieht sich aber auch bis tief in den unteren Teil des Blockes hinein, da infolge der zu hohen Temperatur des flüssigen Eisens die Erstarrung der unteren Partien noch nicht so weit vorgeschritten ist wie bei Fig. 20, während der Kopf sich bereits schließt.



Erfolgt das Gießen durch Kanäle, welche in der Bodenplatte ausgespart sind, hindurch, wie der technische Ausdruck lautet "im Gespann", so stellt sich die Verteilung der Temperatur im Innern des Blockes im allgemeinen ungünstiger wie bei dem vorerwähnten Gießen von oben. Das in die Kokille einströmende flüssige Eisen bildet auch hier zunächst in unmittelbarer Berührung mit der kalten Kokillenwandung eine Erstarrungskruste. Im Innern des Blockes steigt aber das aus der Gießpfanne kommende heiße Eisen langsam in die Höhe, während die Kokille sich mit Material füllt, und es wird im allgemeinen bei Beendigung des Gießens der Kopf des Blockes wesentlich kälteres Eisen enthalten als die inneren Teile des Fußes, und daher treten hier Lunkerbildungen in Erscheinung, wie sie durch Fig. 22 zur Anschauung gebracht sind.

Saigerung. 393

Würden die Erscheinungen der Lunkerbildung sich stets in dem hier geschilderten Sinne vollziehen, so müßte in allen Fällen dem Gießen von oben der Vorzug gegeben werden vor dem in zweiter Linie erwähnten Gießen von unten. Erscheinungen, die indessen unvermeidlich mit dem Gasgehalt und der Ausscheidung der Gase aus flüssigem Eisen zusammenhängen, bewirken aber, daß die Lunkerbildung nicht regelmäßig in der hier geschilderten Form auftritt, und sie haben zur Folge, daß das Gießen im Gespann sich in vielen Fällen als vorteilhafter erweist als das Gießen der einzelnen Blöcke von oben. Hierauf soll in einem der nächsten Abschnitte näher eingegangen werden.

#### Abschnitt 5.

#### Saigerung.

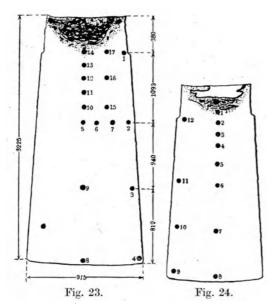
Würde Flußeisen aus einem einzigen einheitlichen Stoff bestehen, so würde das Erstarren desselben sich vollziehen, ohne daß in den verschiedenen Teilen der erstarrten Blöcke selbst bei langsamster Abkühlung derselben ein Abweichen in der chemischen Zusammensetzung des Materials nachgewiesen werden könnte. Die Erfahrung hat gelehrt, daß dies jedoch nicht der Fall ist, sondern daß, und zwar um so mehr, je unreiner die Legierung ist und je langsamer die Erstarrung erfolgt, beträchtliche Entmischungen des Materials stattfinden, die wir mit dem Worte "Saigerung" bezeichnen.

Flußeisen enthält neben der überwiegenden Substanz Eisen, je nach seinem Gehalte an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel, Carbide, Silicide, Phosphide und Sulfide in Lösung. Alle diese Fremdkörper besitzen einen zum Teil wesentlich niedrigeren Erstarrungspunkt als reines Eisen. Da überdies ihre Konzentration wesentlich geringer zu sein pflegt als wenn eutektische Legierungen zwischen Eisen und den verschiedenen Fremdkörpern vorhanden wären, so krystallisiert aus der Legierung zunächst reines Eisen aus, dem je nach der Zusammensetzung der Legierung evtl. Mischkrystalle zwischen Eisen und Carbiden oder Siliciden beigemischt sind. Die zurückbleibende Mutterlauge muß deshalb an den erwähnten Fremdkörpern angereichert werden, evtl. bis zu dem Gehalte der eutektischen Schmelze, die, als den niedrigsten Schmelzpunkt besitzend, zuletzt erstarrt. Diese an Fremdkörpern in erheblichem Maße angereicherten Teile der Legierung müssen sich im erstarrten Block deshalb dort finden, wo die letzten flüssigen Anteile vorhanden gewesen sind, d. h. also in den tiefsten Stellen der in Erscheinung getretenen Lunker.

Die Lunkerbildung bringt deshalb zweierlei Nachteile hervor: 1. entstehen unganze Stellen im Blocke, und 2. bestehen die zuletzt erstarrten Teile der Wandungen dieser Hohlräume aus Legierungsbestandteilen, die derart mit Fremdkörpern angereichert sind, daß in der Mehrzahl der Fälle wahrscheinlich die Grenze des Gehaltes, bis zu welcher das Material noch schweißbar ist, überschritten sein wird.

Es ist deshalb im allgemeinen als wahrscheinlich anzunehmen, daß im Blocke ausgebildete Lunker auch bei späterem Walzen oder Schmieden der Blöcke in höheren Temperaturen nicht mehr zum Verschweißen gebracht werden können, selbst wenn das Material des Blockes an und für sich schweißbar sein sollte.

Die vorgeschilderte unvermeidliche Dekomposition der Legierung wird zu einem großen Teile, nämlich hinsichtlich der Carbide, in den späteren Perioden der Verarbeitung von Flußeisen wieder ausgeglichen durch die in dem früheren Kapitel "Eisen und Kohlenstoff" näher behandelte Wanderungsfähigkeit der Carbide in festem Eisen. Sie hat zur Folge, daß der Kohlenstoffgehalt in einem Blocke trotz ursprünglich ungleichmäßiger Abscheidung aus dem flüssigen Zustande im erstarrten und verarbeiteten Material ziemlich gleichmäßig ver-



Blöcke nach dem Riemerschen Verfahren.

teilt ist. Eine solche Wanderungsfähigkeit besitzen dagegen die Phosphide und Sulfide nicht. Sie finden sich deshalb regelmäßig in stärkerem Maße angehäuft in denjenigen Teilen des Blockes, die zuletzt erstarrt sind.

An den Saigerungserscheinungen nehmen, soviel bis jetzt bekanntgeworden ist, die Metallverbindungen des Eisens mit anderen Metallen nicht teil. Deshalb finden sich die metallischen Legierungsbestandteile Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram, Vanadin verhältnismäßig gleichmäßig im Block verteilt. Relativ gerirg scheint auch die Saigerungsfähigkeit der Silicide zu sein. Da indessen Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung des Siliciums nicht

gerade selten zu beobachten sind, so ist anzunehmen, daß dieselben wahrscheinlich in stärkerem Maße herrühren von einer nicht genügend gleichmäßigen Auflösung und Verteilung von Ferrosilicium, welches zum Zwecke der Desoxydation dem flüssigen Eisenbade zugefügt worden ist.

Übersichtliche Angaben über die Größe der tatsächlich auftretenden Saigerung finden sich in der Literatur verhältnismäßig selten. Die nachstehenden Angaben sind einem Berichte entnommen, der über die Entwicklung des Riemerschen Verfahrens zur Verringerung der Lunkerbildung bei großen Stahlblöcken in "Stahl und Eisen" 1914, S. 392 u. ff., erstattet ist. Die Angaben beziehen sich auf zwei größere Stahlblöcke, deren Dimensionen aus den obenstehenden Figuren zu entnehmen sind. In denselben ist angegeben, an welchen Stellen die betreffenden Proben, die zur Ausführung der analytischen Untersuchungen gedient haben, dem Blockquerschnitte entnommen worden sind. Die in der Zeitschr. St. u. E. a. a. O. veröffentlichten tabellarischen Angaben über die Untersuchungsresultate zeigen, daß bei dem Block Fig. 23

eine Saigerung tatsächlich nur nachgewiesen worden ist bei der Probe 14, bei dem Block Fig. 24 bei den Proben 1 und 2, während die Zusammensetzung des gesamten übrigen Materials eine hervorragende Gleichmäßigkeit aufweist.

Die gesaigerte Probe 14 zeigt bezüglich des Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphorgehaltes die durch die Gegenüberstellung der Resultate (Tabelle 51) deutlich sichtbaren erheblichen Abweichungen. Das gleiche Bild ergibt sich bei dem Blocke Fig. 24 durch Gegenüberstellung der durchschnittlichen Zusammensetzung der nicht gesaigerten Proben mit der Probe 1 und 2, die die stärkste Saigerung zeigen. Hierdurch dürfte der Beweis erbracht sein, daß die Saigerung sich tatsächlich nur auf die Carbide, Sulfide und Phosphide erstreckt, Mangan und Silicium aber an ihr nicht teilnehmen. Es ist als sicher anzunehmen, daß auch die Arsenide einer Saigerung unterliegen.

Tabelle 51. Chemische Zusammensetzung der Blöcke Fig. 23 u. 24 an einzelnen wichtigen Stellen.

Durchschnittliche Zusammensetzung von	C	Si	$\mathbf{s}$	P	Mn
Block Fig. 23 Probe 14	0,238 0,41	0,0 <b>523</b> 0,0 <b>4</b> 0	0,0378 0,160	0,0433 0,150	0,971 0,91
Block Fig. 24	$0,356 \\ 0,73 \\ 0,50$		0,028 0,13 0,057	0,0279 0,117 0,066	0,825 0,77 0,73

#### Abschnitt 6.

#### Gasblasen und Poren in Flußeisenblöcken.

Über das Lösungsvermögen flüssigen Eisens für Gase ist in den Abschnitten Eisen und Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd eingehender berichtet worden. Obgleich ziemlich häufig sorgfältige Untersuchungen ausgeführt worden sind über die chemische Zusammensetzung der von Flußeisenblöcken entweichenden Gase, ist es bisher nicht gelungen, irgendwelche Gesetzmäßigkeiten in dieser Beziehung nachzuweisen. Es kann deshalb nur generaliter angenommen werden, daß diese Gase aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd in durchaus wechselnden Verhältnissen bestehen.

Das Vorhandensein derselben in flüssigem Eisen hat aber beim Vergießen desselben die genau gleichen betriebsmäßigen Folgen, gleichgültig, ob in der Gasmenge das eine oder andere der vorgenannten Gase überwiegt.

Die Gase werden aus dem flüssigen Eisen entbunden während des Über- Verzögernde ganges desselben aus dem flüssigen in den festen Zustand, und zwar bei nor- Ferrosilicium maler Chargenzusammensetzung, d. h. also bei nicht in stärkerem Maße mit auf die Aus-Ferrosilicium desoxydierten Chargen, unmittelbar vor dem Erstarren, während gasen aus erein höherer Siliciumgehalt, wie weiter oben bereits angedeutet wurde, zur starrendem Folge hat, daß die Hauptmenge der Gase erst nach dem Festwerden der Blöcke zur Ausscheidung gelangt. Der letztere Umstand ist die Ursache, daß beispielsweise Chargen für Schmiedeblöcke unter Anwendung von Ferrosilicium

desoxydiert werden, um die störenden Erscheinungen, die durch das Austreten der Gase hervorgerufen werden, hier zu unterdrücken.

Bei allen anderen Chargen spielen sich nun die Erstarrungsvorgänge in den Kokillen etwa folgendermaßen ab. So wie das flüssige Metall in die relativ kalten Kokillen gelangt, wird je nach der Temperatur desselben eine dickere oder dünnere Schicht durch die natürliche Abschreckungswirkung der kalten Kokillenwandungen sofort zum Erstarren gebracht. Diese erste Erstarrungskruste ist nun auffallenderweise regelmäßig frei von Gasblasen und daher im allgemeinen vollständig dicht. Während der nun folgenden Abkühlungsperiode scheiden sich indessen an der Innenseite dieser zunächst erstarrten Kruste aus dem flüssigen Metall des Blockinnern zahlreiche Gasblasen ab. etwa in der Art, wie dies vielfältig beobachtet werden kann, wenn lufthaltiges Wasser in eine Gasflasche eingefüllt wird. Dann setzen sich Luftbläschen in einem verhältnismäßig dichten Überzuge an den Innenwänden der Glasflasche ab. Diese Blasen wachsen durch weitere Abscheidung von Luft, die aus dem Wasser erfolgt, solange an, bis ihr Auftrieb groß genug geworden ist, um die Adhäsion derselben an den Wänden der Gasflasche zu überwinden. Dann erfolgt ein Aufsteigen der Blasen nach der Oberfläche.

Der genau gleiche Vorgang spielt sich innerhalb der erstarrenden Flußeisenblöcke ab, nur mit dem Unterschiede, daß der Erstarrungsvorgang sich unvermeidlich gleichzeitig nach innen fortschreitend fortsetzt. Es kann indessen metallisches Eisen sich naturgemäß nur dort ansetzen, wo eine Gasblase sich nicht befindet, und dieser Umstand hat zur Folge, daß rund an der dichten Außenhaut des Blockes entlang sich nun im Innern desselben eine Zone ausbildet, innerhalb welcher Gasblase dicht an Gasblase liegt, während zwischen den Gasblasen relativ dünne Metallhäutchen zur Erstarrung gelangt sind, die bei Ausführung eines Längsschnittes durch den Block dem ganzen etwa das Aussehen einer Honigwabe geben, bei welcher das Gas an Stelle des Honigs und das Flußeisen an Stelle der Wachswände der einzelnen Zellen der Bienenwabe getreten ist. Im Verlaufe des Fortschreitens des Erstarrungsvorganges bildet sich eine derartige Schicht rund um den Block herum von einer Dicke von etwa 30 bis 40 mm. Während der ganzen Zeit der Entstehung dieser Schicht steigen im Innern des flüssigen Eisens Gase von dieser äußeren Schicht in Blasenform nach oben. Es bleiben aber unvermeidlich, soweit die Erstarrung vorgeschritten ist, diejenigen Hohlräume im Blocke zurück, die von den ursprünglichen Gasabscheidungen eingenommen sind. Im Verlaufe dieser Periode ist nun das Innere des Blockes allmählich so weit abgekühlt worden, daß die Temperatur nahe am Erstarrungspunkte des gesamten Materials angelangt ist. Gleichzeitig ist die ganze überwiegende Menge der im Eisen gelösten Gase ausgeschieden worden, und es erfolgt jetzt ein wahrscheinlich ziemlich gleichzeitiges Eintreten des Erstarrungsvorganges durch das ganze Blockinnere hindurch, während dessen nur noch vereinzelte Gasblasen gebildet werden, die nun, weil die ganze Masse des Eisens zähflüssig geworden ist, nicht mehr nach oben aufsteigen können, sondern mehr oder minder unregelmäßig im Blocke verteilt bleiben.

Man kann deshalb in jedem normalen nach der Erstarrung durchgebrochenen Blocke zweierlei Zonen von Gasblasen unterscheiden, deren eine die oben erwähnte Randzone ist, in welcher dicht Blase an Blase gelagert ist, während im Innern des Blockes dann unregelmäßiger verteilt einzelne Gasblasen sich vorfinden.

Alle diese Blasen zeigen, wenn man sie öffnet, im Innern eine vollständig blanke metallische Oberfläche, sie sind deshalb, wenn der Block aus schweißbarem Metall besteht, für die Qualität des erzielten Produktes vollkommen unschädlich, da sie im Verlaufe der Weiterverarbeitung desselben beim Walzen usw. wieder vollständig verschweißen und im gewalzten Material nachher keinerlei Reste dieser Blasen oder Fehler des Materials, die auf sie zurückzuführen wären, mehr nachzuweisen sind.

Ist der Gasgehalt des Flußeisens sehr groß, so hat die Abscheidung der Gase hinsichtlich der Ausbildung des Blockkopfes indessen Nachteile im Gefolge, da der Kopf des Blockes, wie früher erläutert wurde, infolge der unvermeidlichen Ausstrahlungsverluste eher erstarrt als das Blockinnere. Die aus dem Blocke entweichenden Gase sind deshalb gezwungen, die ersten sich oben ausbildenden Erstarrungskrusten zu durchbrechen und bewirken unter Umständen ein Steigen des Materials in der Kokille und die Ausbildung schaumiger Blockköpfe.

Man hilft sich in der Praxis in solchem Falle dadurch, daß man, noch ehe diese Ausbildung von Erstarrungskrusten, die den Gasaustritt behindern, erfolgt, die Blöcke durch aufgelegte eiserne Deckel oben schließt und diese evtl. durch Verkeilung mit den Kokillen fest verbindet, um so die Ausbildung schaumiger Köpfe gewaltsam zu verhindern. Der Austritt der Gase erfolgt dann durch feine Poren des Blockäußern hindurch.

Das Vorhandensein und das Austreten dieser Gase hat aber andererseits auch eine nützliche Folge, da in denjenigen Momenten der Erstarrung, in denen eine kräftige Volumenverminderung des Flußeisens durch Temperaturerniedrigung erfolgt, ihr Austreten einen Ausgleich hiergegen schafft, so daß bei solchen Blöcken die oben geschilderte Lunkerbildung evtl. vollständig unterbleibt. Ein mäßiger Gasgehalt gewährt also die Möglichkeit, insbesondere Blöcke mittlerer Dimension frei von Lunkern zur Erstarrung gelangen zu lassen.

#### Abschnitt 7.

# Unterdrückung der Gasblasenbildung durch Vornahme der Desoxydation mittels Ferrosilicium.

Die vorstehend geschilderte Bildung von Gasblasen ist — wie erwähnt wurde — unschädlich bei schweißbarem Material, welches im weiteren Verlauf der Walzvorgänge in so hohen Temperaturen gewalzt wird, daß während der Walzarbeit ein Zusammenschweißen der durch die Gasblasen hervorgerufenen Hohlräume erfolgt.

Nicht alle Flußeisenblöcke werden dagegen in so hohen Temperaturen weiter verarbeitet. Insbesondere findet bei Schmiedeblöcken im allgemeinen nur eine Verarbeitung bei Gelbglut statt. Es würde hierdurch also ein Zusammenschweißen dieser Hohlräume nicht eintreten, und es würde nicht möglich sein, aus derartigem Material gesunde Schmiedestücke herzustellen.

Es wird deshalb allgemein beim Abgießen von Chargen für Schmiedeblöcke die Desoxydation des Flußeisenbades mit Ferrosilicium vorgenommen, da sich herausgestellt hat, daß hierdurch die Entstehung von Gasblasen überhaupt vermieden werden kann. Es ist trotzdem aber nicht möglich, Ferrosilicium als allgemeines Desoxydationsmittel zu verwenden, weil einerseits die Desoxydationsreaktionen bei Verwendung von Ferrosilicium wesentlich träger verlaufen als bei der Verwendung von Ferromangan und auch ferner Flußeisen, welches durch Ferrosilicium desoxydiert ist, nicht mehr schweißbar zu sein pflegt.

Die eigentliche Wirkung des Ferrosiliciums, die Blöcke, ohne daß Gasblasen entstehen, zur Erstarrung gelangen zu lassen, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß durch Anwesenheit gewisser mäßiger Prozentsätze von Silicium im Bade die Ausscheidung der vom Bade absorbierten Gase erst nach der Erstarrung erfolgt. Es muß angenommen werden, daß die Gase dann durch mikroskopisch kleine Poren aus dem Stahlblock entweichen.

Andererseits ist natürlich die unvermeidliche Folge der Anwendung von Ferrosilicium bei der Desoxydation, daß nunmehr die Lunkerbildung in vollem Maße in Erscheinung tritt.

Es werden deshalb besonders bei der Erzeugung von Schmiedeblöcken gewisse Verfahren zum Verdichten von Stahlblöcken in flüssigem Zustande angewendet, deren Ausgestaltung in einem der nächstfolgenden Kapitel eingehend beschrieben ist.

#### Abschnitt 8.

#### Blasenbildung in Flußeisenblechen.

Der obigen Behauptung, daß die Gasporen im weiteren Verarbeiten des Materials wieder zur Verschweißung gelangen, scheint indessen die Tatsache zu widersprechen, daß vielfältig, insbesondere in Flußeisenblechen, zahlreiche Blasenbildungen beobachtet werden. Die Erscheinung tritt besonders bei Feinblechen auf und zeigt sich dann, wenn diese im Verlauf der weiteren Verarbeitung einer Beizoperation in Säurebädern unterzogen werden. Diese Blasen entstehen indessen nicht erst in den Säurebädern, sondern sie gelangen durch die Einwirkung der Säuren nur zu stärkerer Hervorhebung, da die Säuren durch feinste Poren ein wenig in das Innere des Bleches hineindringen, während die durch die Wirkung der Säuren entwickelten Wasserstoffmengen nicht rasch genug durch dieselben Poren entweichen können. Es werden dann durch den Gasdruck des entwickelten Wasserstoffes diejenigen Blasen aufgetrieben, die nur durch eine relativ sehr dünne Haut von der Außenfläche getrennt sind.

Öffnet man derartige Blasen vorsichtig, so ist es in den meisten Fällen möglich, im Innern des Blasenraumes kleine Schlackeneinschlüsse nachzuweisen. Diese sind als die Ursache der Blasenbildung anzusprechen. Die Erscheinung kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden:

Einleitung. 399

Alle derartigen Schlacken enthalten Eisenoxyde. Ihr Zurückbleiben im Flußeisen ist dadurch veranlaßt, daß im Verlaufe der chemischen Reaktionen, die sich beim Frischen des Materials abspielen, sich feinste Emulsionen von Schlackenteilchen im Innern des Bades bilden, die nach Beendigung der Frischoperation durch die dem Bad hinzugefügten Desoxydationsmittel nicht mehr von Eisenoxyden befreit werden können, weil die Desoxydationsmittel im Stahlbade sich in Lösung befinden, während die Schlackentröpfehen als abgeschiedene Sonderteilchen im Bade suspendiert sind.

Solche Schlackentröpfehen können in direkter Berührung mit dem kohlenstoffhaltigen Eisenbade nur dann verharren, obgleich sie einen beträchtlichen Gehalt an Eisenoxydul besitzen, wenn jedes der Schlackenteilchen von einer dünnen Haut kohlefreien Eisens umschlossen wird. Diese Haut genügt, um während des Vergießens des Flußeisens und während des Verwalzens desselben zu nicht allzu dünnen Querschnitten eine Berührung zwischen den Eisencarbiden und den Schlackenteilchen zu verhüten. Wird das Material dagegen zu feinen Blechen, also sehr stark ausgewalzt, verarbeitet, so muß naturgemäß auch mit der Streckung des gesamten Materials eine Streckung der feinen isolierenden kohlefreien Eisenhäutchen stattfinden, die dann bei einer gewissen Verminderung ihrer Dicke nicht mehr fähig sind, eine Berührung zwischen den Eisenoxyden der Schlacke und den Carbiden des Eisens auszuschließen. Es kommt in dieser Beziehung auch die Wanderungsfähigkeit des Kohlenstoffes im festen Eisen in Betracht. So wie nun unter der Wirkung der Walzvorgänge die Eisenoxyde der Schlackenteilchen und die Carbide des Eisens sich innig miteinander berühren, muß neuerdings eine Entwicklung von Kohlenoxyd einsetzen, und diese ist als die Entstehungsursache dieser Blasen anzusehen.

Eine Verminderung dieses Übelstandes kann, wenn die obigen theoretischen Vorstellungen richtig sind, nur dadurch herbeigeführt werden, daß man dem für die vorgenannten Zwecke bestimmten Flußeisenmaterial nach der Beendigung der Frischoperation möglichst lange Zeit zu einem ruhigen Abstehen gewährt, so daß Gelegenheit zu einer möglichst vollkommenen Ausscheidung der Schlackenemulsion aus dem Bade gegeben ist.

## Kapitel 21.

# Verfahren zum Verdichten von Stahlblöcken in flüssigem Zustande.

Abschnitt 1.

#### Einleitung.

Die in den letztvorhergehenden Abschnitten behandelten Erscheinungen, welche sich beim Erstarren von Flußeisen und Stahl in Kokillen abspielen, zwingen die Hüttenwerke dazu, insbesondere bei größeren Blöcken die oberen Partien derselben abzuschneiden und in den Schrott gehen zu

lassen, um nur wirklich gesundes Material der weiteren Verarbeitung zuzuführen. Aus den Erörterungen über Seigerungserscheinungen geht aber hervor, daß es nicht genügt, die Köpfe der Blöcke so weit zu entfernen, bis die Lunker verschwunden sind, sondern daß auch unterhalb der Lunker in der Mitte der Blöcke sich noch Material befindet, welches durch die Seigerung der Carbide, Sulfide und Phosphide derart an Fremdkörpern angereichert ist, daß die Festigkeitseigenschaften desselben in erheblichem Maße ungünstiger sind als die des übrigen Materials. Es ist deshalb notwendig, die Köpfe noch tiefer hinunter wegzuschneiden, als wie der Lunker im Blocke reicht. Gleichzeitig ist es aber fast unmöglich, während der Arbeit festzustellen, ob man nun mit dem Fortnehmen der Abfallenden auch wirklich alle geseigerten Partien vom Blocke entfernt hat, oder ob noch Material dieser Art zurückgeblieben ist.

Der auf diese Weise entstehende Abfall beträgt ca.  $^{1}/_{3}$  des Blockes oder noch mehr.

Es ist deshalb begreiflich, daß das Streben der Hüttenwerke schon seit sehr langer Zeit dahin gegangen ist, Verfahren zu entwickeln, die gestatten, in dieser Beziehung ökonomischer und vielleicht auch sicherer zu arbeiten. Es befinden sich in dieser Hinsicht zur Zeit zwei prinzipiell voneinander verschiedene Verfahrungsweisen in Anwendung. Die ältere derselben beruht darin, daß man die Blöcke unter der Einwirkung eines hydraulischen Druckes erstarren läßt, der so gestaltet sein muß, daß die Außenhaut des Blockes durch denselben gezwungen wird, den Schrumpferscheinungen der Innenteile sich anzupassen. Die zweite derselben beruht darin, daß die Köpfe der betreffenden Blöcke durch entsprechend energisch gestaltete Wärmezufuhr so lange flüssig erhalten werden, bis die Erstarrung des ganzen Blockes beendet ist. Die ersteren Verfahren sollen in nachstehendem unter dem zusammenfassenden Titel der Preßverfahren, die letzteren unter demjenigen der Heizverfahren behandelt werden.

#### Abschnitt 2.

#### Preßverfahren.

#### a) Das Verfahren von Whitworth.

Bereits im Jahre 1885 wird in der Zeitschrift Stahl und Eisen, S. 332, berichtet über ein auf den Werken von Whitworth in Manchester entwickeltes Verfahren zur Herstellung von dichten Blöcken. Die Versuche sind, wie in diesem Berichte gesagt wird, bereits im Jahre 1863 vorgenommen worden und hatten damals zu dem Resultat geführt, daß beim Vergießen von Flußeisen in zylindrische Kokillen und Erstarrenlassen der Blöcke unter einem hydraulischen Drucke, der sowohl auf den Kopf wie auf den Fuß des Blockes ausgeübt wurde, regelmäßig dichte Blöcke hergestellt werden konnten (Fig. 25, Presse nach Whitworth). Die Höhe des zur Anwendung gelangenden hydraulischen Druckes ist angeblich im Versuchsstadium bis zu der enormen Größe von 3150 kg pro Quadratzentimeter gesteigert worden. Die Erfahrung soll indessen gelehrt haben, daß durch die Anwendung dieses sehr hohen Druckes

ein merklicher Vorteil gegenüber der Anwendung eines solchen von 950 kg pro Quadratzentimeter sich nicht mehr ergeben habe. Deshalb wurde das Verfahren späterhin unter Anwendung dieses letzteren Druckes ausgeübt.

Unter der Wirkung der Preßstempel vermindert sich im Laufe der ersten 5 Minuten das Volumen des Blockes entsprechend  $^1/_6$  bis  $^1/_8$  seiner Länge.

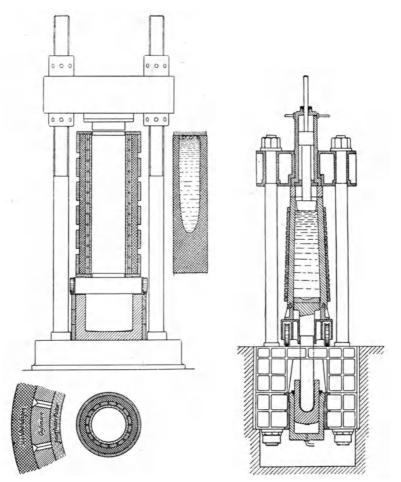


Fig. 25. Presse nach Whitworth.

Fig. 26. Presse nach Harmet.

Nach dieser Zeit soll angeblich eine weitere Zusammenpressung nicht mehr erreicht werden. Die Pressung soll während einer Zeitdauer von ca. 35 Minuten ausgeübt werden.

Vergegenwärtigt man sich die Erstarrungsvorgänge eines Blockes innerhalb einer Kokille, so läßt sich erkennen, daß die Einwirkung eines in der vorgeschilderten Art und Weise ausgeübten Preßverfahrens sich darin äußern muß, daß die Außenhaut des Blockes in der Längsrichtung zusammengedrückt werden muß, solange dieselbe durch die fortschreitende Abkühlung noch nicht

so dick geworden ist, daß sie nunmehr imstande ist, dem Drucke der Stempel Widerstand zu leisten. Da dieser letztere Zustand bereits nach ca. 5 Minuten der Ausübung des Preßdrucks erreicht wird, kann durch dieses Verfahren wohl die Ausbildung von Gasblasen im Innern des Blockes unmöglich gemacht werden, dagegen dürfte es nicht möglich sein, durch dasselbe die Entstehung von Lunkern vollständig zu vermeiden, da diejenige Volumenverminderung, die später als 5 Minuten nach Aufsetzen des Preßstempels erfolgt, durch ein Zusammendrücken des Blockes nach dieser Zeit ja nicht mehr ausgeglichen wird.

Hierin ist wohl die Ursache dafür zu erblicken, daß, wie in dem erwähnten Berichte gesagt wird, die Blöcke stets hohl gegossen werden und ihre Schwindung dann auf großen Dornen erfolgt. Das Verfahren ist hiernach wahrscheinlich in erster Linie entwickelt worden zur Herstellung großer Geschützrohre, worauf auch in dem betreffenden Berichte hingewiesen wird. Eine Anwendung dieses Verfahrens in Deutschland ist nicht erfolgt.

#### b) Harmetverfahren.

In der Zeitschrift Stahl und Eisen vom Jahre 1901, S. 857 ff., wird über ein Verfahren zum Komprimieren flüssigen Stahls berichtet, welches als Weiterausgestaltung des Whitworthverfahrens angesehen werden kann. Die Entwicklung desselben ist durch Ingenieur Harmet, St. Etienne, erfolgt (Fig. 26). Harmet preßt den Stahl im Prinzip in gleicher Weise wie Whitworth. Er gibt aber den Kokillen nur in einem kürzeren unteren Teile eine zylindrische, im übrigen aber eine kegelförmige Gestalt und nimmt nun das Pressen derart vor, daß unter dauernder Aufrechterhaltung des Druckes eines kleineren, den Kopf belastenden Stempels der ganze Block durch die Wirkung des größeren unteren Stempels innerhalb der Kokille langsam nach oben verschoben wird. Es findet hierdurch ein Zusammenpressen der zunächst erstarrten Außenteile des Blockes nicht nur in der Längsrichtung statt, sondern auch im

Tabelle 52. Analysen.

Tabelle 53. 1—8 Querproben, 9—14 Längsproben.

Nr.	C	Mn in Pro	P zenten	s	Nr.	Elast Grenze	Festig- keit	Kontrak- tion	Dehnun
1	0,17	1,25	0,058	0,078	1	33,1	47,8	42,2	25,1
2	0,18	1,23	0,059	0,076	2	35,1	47,6	51,3	23,6
3	0,18	1,24	0,060	0,078	3	29,1	46,8	49,6	24,0
4	0,18	1,21	0,060	0,077	. 4	31,2	46,9	43,8	24,5
5	0,20	1,23	0,059	0,076	5	31,5	46,8	50,3	24,5
6	0,18	1,25	0,061	0,075	6	30,6	46,9	36,0	22,3
7	0,18	1,23	0,059	0,070	7	30,2	47,4	36,8	24,8
8	0,18	1,21	0,058	0,070	8	30,6	47,8	51,0	26,5
9	0,19	1,25	0,059	0,074	9	32,2	47,8	53,8	25,0
10	0,19	1,25	0,058	0,073	10	29,5	47,3	49,4	24,6
11	0,19	1,25	0,057	0,070	11	32,2	47,1	<b>43,</b> 0	22,8
12	0,20	1,24	0,059	0,070	12	28,3	46,5	54,4	27,5
13	0,19	1,24	0,061	0,070	13	30,6	47,0	47,4	25,0
14	0,19	1,25	0,061	0,070	14	30,5	46,9	51,9	21,7

Querschnitt, so daß während der ganzen Zeit der Erstarrung und Schwindung die Volumenverminderung des unter Druck stehenden Blockes der Kontraktion des Materiales, welche durch die Schwindung erfolgt, vollständig angepaßt werden kann.

Die Ausübung des Verfahrens muß allerdings so gestaltet werden, daß das Verschieben des Blockes in der Kokille nach der Erfahrung geregelt wird,

was dadurch zu bewirken ist, daß die Bewegung des unteren Stempels nach einer für jede Blockgröße durch Untersuchung zu ermittelnden Zeitkurve erfolgt.

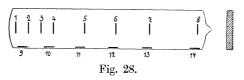
Das Verfahren gestattet, Blöcke zu erzeugen, die — wie die vorstehenden Tabellen 52 und 53 und Fig. 27 und 28 durchschnittener großer Blöcke zeigen<sup>1</sup> — vollkommen frei sind von Lunkern oder Gasblasen, und es gewährt ferner die Möglichkeit, Blöcke herzustellen, die, obgleich sie in runden Kokillen gegossen worden sind, in einem sonst nicht erreichbaren Maße frei sind von inneren Spannungen, die anderenfalls leicht zur Entstehung von Schwindungsrissen führen.

Da nun während dieses Preßvorganges die Kokillen nicht nur dem starken Flüssigkeitsdrucke, sondern auch infolge des innigen Anliegens des heißen Blockes an den Kokillenwänden einer sehr starken Erwärmung ausgesetzt sind, ist es notwendig, diese Kokillen von außen durch schmiedeeiserne Ringe zu panzern und sie außerdem während des ganzen Erstarrungsvorganges durch Wasserberieselung zu kühlen. Diese Berieselung bewirkt nun aber auch eine sehr viel raschere Abkühlung des flüssigen Blockinhaltes als beim Vergießen, welches in gewöhnlicher Weise erfolgt, und diese wiederum hat zur Folge, daß die vorerwähnten Saigerungserscheinungen nicht Zeit finden, sich geltend zu



machen. Die chemische Untersuchung von Blöcken, die nach dem Harmetverfahren gepreßt worden sind, hat tatsächlich ergeben, daß in diesem Material die Carbide, Sulfide und Phosphide gleichmäßig verteilt sind.

Das Verfahren ist in Deutschland zunächst eingeführt worden von den Oberbilker Stahlwerken in Düsseldorf und ist später von der Gewerkschaft Deutscher Kaiser und anderen Hüttenwerken übernommen



worden. Seine Anwendung verlangt allerdings die Aufstellung einer umfänglichen Apparatur und insbesondere die Anordnung von Pressen verschiedener Größe für Blöcke verschiedener Dimensionen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vortrag von Direktor A. Wiecke, Düsseldorf, gehalten am 18. November 1904 auf der VI. ordentlichen Hauptversammlung der Schiffbautechnischen Gesellschaft in Berlin.

#### Abschnitt 3.

#### Die Heizverfahren.

In praktischen Betrieben der Hüttenwerke war schon seit langer Zeit beobachtet worden, daß es möglich war, die Lunkerbildung bei Stahlblöcken in dem Sinne zu beeinflussen, daß die Lunker sich in stärkerem Maße, wie im Laufe der normalen Abkühlung in der Kokille, im Kopf des Blockes ansammelten, wenn die Abkühlung der Stahlmenge, die in dem Blockkopfe Aufnahme gefunden hatte, soviel als möglich verzögert wurde. Es befanden sich deshalb bei einer Reihe von Stahlwerken Maßnahmen in Anwendung, die im allgemeinen den Zweck verfolgten, die in den Blockköpfen aufgespeicherte Wärme möglichst zusammenzuhalten. Man versah deshalb beispielsweise die Kokillen für die Herstellung größerer Schmiedeblöcke mit Aufsatzstücken, die mit Chamottemauerwerk oder anderem, die Wärme in geringerem Maße leitenden Material innen ausgekleidet waren. Es ergab sich tatsächlich eine Abkürzung der Lunker nach unten hin, so daß es möglich war, den Abfall an den Blöcken in nicht unbeträchtlichem Maße zu verringern.

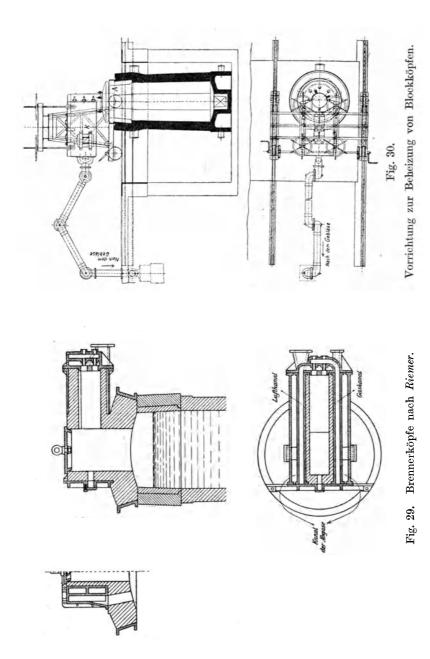
#### a) Riemersches Verfahren.

Diese Betriebserfahrungen hatten den Direktor der Firma Haniel & Lueg in Düsseldorf, Herrn Riemer, dazu geführt, ein besonderes Verfahren auszubilden zum Zwecke des Warmhaltens der Blockköpfe durch eine eigenartige Ausführung der Beheizung derselben mit Hilfe von Gas und Luft. Herr Riemer berichtet darüber in der Zeitschrift Stahl und Eisen im Jahre 1903, S. 1196 ff., ferner Stahl und Eisen 1904, S. 392 ff.

Das Verfahren wird dadurch ausgeübt, daß auf die evtl. mit Chamotteausmauerung versehenen Aufsatzstücke von Kokillen, wie bereits oben erwähnt
wurde, besondere Brennerköpfe aufgesetzt werden (Fig. 29), deren Konstruktion ermöglicht, Gas- und Windmengen nach dem Blockkopfe derart zu
leiten, daß die einströmenden Windmengen durch die abströmenden Verbrennungsgase in beträchtlichem Maße vorgewärmt werden können. Es ergab
sich hierdurch die Bildung einer Flamme von hoher Temperatur, die direkt
auf den Blockkopf gerichtet wurde. Die Folge hiervon war, daß das im Blockkopf befindliche Material mit Sicherheit so lange flüssig erhalten werden konnte,
bis der gesamte übrige Block vollkommen erstarrt war. In weiterer Folge
hiervon ergab sich nun eine sehr bedeutende Verminderung der Tiefe der
anderenfalls im Blocke sich ausbildenden Lunker, so daß diese durchweg ein
Aussehen zeigen, wie dies in den im Kapitel über Seigerung zur Wiedergabe
gelangten Abbildungen zweier durchschnittener Blöcke (Fig. 23 u. 24) zur
Darstellung gelangt ist.

Gleichzeitig ergab sich bemerkenswerterweise eine so erhebliche Steigerung der Saigerungserscheinungen, daß alle aus dem Blocke aussaigernden Unreinigkeiten sich unmittelbar dicht unterhalb des Lunkers im Blockkopfe ansammelten.

Nähere Angaben hierüber sind bereits in dem Kapitel über Saigerungserscheinungen gegeben worden. Das *Riemer*sche Verfahren bewirkt also eine



Konzentration der Lunker und der Saigerungen im Kopfe des Blockes, die derart scharf vom übrigen Blockmaterial getrennt zur Absonderung gelangen, daß mit einem Abfall von nur 5 bis 8 Proz. vom Blockgewicht vollkommen gesunde Blöcke erhalten werden können.

Das Verfahren besitzt also in gewisser Hinsicht sogar einen Vorteil gegenüber dem Harmetverfahren, der darin besteht, daß nicht unbeträchtliche Mengen von Sulfiden und Phosphiden aus der Masse des übrigen Blockes durch besondere Begünstigung der Saigerungsvorgänge ausgeschieden und im Kopfe angesammelt werden können. Andererseits freilich ist das Verfahren nur dann befähigt, Blöcke zu liefern, die auch von Gasblasen frei sind, wenn zum Zwecke der Desoxydation genügende Mengen an Ferrosilicium verwendet worden sind, um die anfänglichen, in der Randzone der Blöcke auftretenden Gasausscheidungen zu unterdrücken. Ferner läßt sich das Verfahren naturgemäß nur auf verhältnismäßig große Blöcke anwenden.

#### b) Das Verfahren von Beikirch.

In Stahl und Eisen 1905, S. 865 ff., veröffentlichte Herr F. O. Beikirch, Sterkrade, Mitteilungen über ein von ihm entwickeltes Verfahren zur Beheizung der Blockköpfe, welches von dem Riemerschen Verfahren sich lediglich dadurch unterscheidet, daß zur Beheizung des Blockkopfes nicht Gas und vorgewärmte Luft verwendet wird, sondern daß gewissermaßen in einem fahrbaren kleinen Generator, der unmittelbar auf den Blockkopf aufgesetzt wird, infolge Hindurchpressen von Wind ein Koks-Generatorgas erzeugt wird, welches schon mit einer Temperatur von ca. 1000° auf den Block geleitet wird, wo dann durch weitere Zuführung von Wind seine vollständige Verbrennung erfolgt. Auch hier findet also eine sehr intensive Beheizung der Blockköpfe (Fig. 30) statt, und es muß deshalb im Prinzip genau der gleiche Erfolg eintreten, wie bei dem Riemerschen Verfahren.

### V. Teil.

# Eisen- und Stahlgießerei.

# Kapitel 22. Die Schmelzarbeiten.

#### Abschnitt 1.

#### Einleitung.

Geschmolzene Metalle müssen, damit sie gießfähig sind, um so viel über ihren Erstarrungspunkt erhitzt werden, daß sie trotz der während des Gießvorganges unvermeidlich eintretenden Abkühlung um ca. 100 bis 300°, die überdies je nach der Größe der mit Metall auszufüllenden Querschnitte verschieden ist, noch flüssig genug bleiben, um die Form gut ausfüllen zu können. Wenn deshalb erfahrungsgemäß die Erstarrungstemperaturen von Gußeisen, härterem Stahl und weichem Flußeisen sich so verhalten wie in der nachstehenden Tabelle angegeben ist, so müssen die Gießtemperaturen für die betreffenden Metalle im allgemeinen etwa die in derselben Tabelle angeführten Beträge erreichen.

Tabelle 54. Erstarrungs- und Gießtemperaturen von Gußeisen und Stahl.

	Erstarrungstemperatur	Gießtemperatur		
Gußeisen	ca. 1150 bis $1200^{\circ}$	ca. $1400^{\circ}$		
Härterer Stahl	ca. 1300 ,, 1400°	ca. $1600^{\circ}$		
Flußeisen	ca. $1400$ ,, $1500^{\circ}$	ca. 1800°		

Es tritt deshalb an die Eisen- und Stahlgießereien die Anforderung heran, die zu vergießenden Metalle auf möglichst ökonomische Weise mindestens auf ihre Gießtemperaturen oder noch um so viel höher zu erwärmen, als den unvermeidlichen Wärmeverlusten vom Momente des Abstechens bis zum Beginne des Gießens entspricht.

Die ökonomische Durchführung der Schmelzarbeit ist deshalb für jegliche Eisen- und Stahlgießerei eine Aufgabe von wesentlicher Bedeutung.

Nur wenige Prozente der in der Gegenwart zur Herstellung von Gußwaren verwendeten Robeisenmengen werden unmittelbar nach ihrem Abstechen aus dem Hochofen für diese Zwecke vergossen. Man nennt die auf diese Weise hergestellten Gebrauchsgegenstände Gußwaren erster Schmelzung. Alle übrigen Gußwaren werden aus Eisen erzeugt, welches einer zweiten

Schmelzung unterzogen worden ist. Zum Einschmelzen von Gußeisen werden hauptsächlich drei verschiedene Ofenarten benutzt, nämlich:

- 1. Kupolöfen,
- 2. Flammöfen,
- 3. Tiegelöten.

Bei der Erzeugung von Stahlgußgegenständen wird im allgemeinen die Herstellung des Stahles gleichzeitig mit der Einschmelzarbeit bewirkt. Die hierfür verwendeten apparativen Einrichtungen sind:

- 1. Tiegelöfen,
- 2. Regenerativflammöfen,
- 3. Elektrostahlöfen,
- 4. Kleinbessemerbirnen.

#### Abschnitt 2.

#### Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Ofenarten.

Mehr als 90 Proz. aller Gußwaren zweiter Schmelzung werden aus Kupolöfen gegossen; daher soll das Schmelzen von Roheisen in Kupolöfen weiter unten noch besonders eingehend behandelt werden.

Die Gießereikupolöfen werden ausnahmslos intermittierend betrieben, d. h. der Ofen wird zum Zwecke des Schmelzens einer gewissen Anzahl von Tonnen Gußmaterials an einem Arbeitstage in Betrieb genommen und die Schmelzarbeit wird so lange fortgeführt, bis das in Aussicht genommene Quantum herniedergeschmolzen ist. Dann wird der Ofen wieder außer Betrieb gesetzt, um für die nächste Schmelzung neu hergerichtet zu werden.

Ein Kupolofen arbeitet nur dann ökonomisch, wenn seine Leistungsfähigkeit pro Zeiteinheit ziemlich ausgenutzt wird. Diese ist proportional dem Ofenquerschnitt. Da aber eine Gießerei nicht regelmäßig pro Tag ein und dieselbe Menge von Gußwaren zu erzeugen hat, und da auch je nach der Art der herzustellenden Gußstücke die vom Ofen zu fordernde Stundenschmelzleistung in erheblichem Umfange wechselt, ist für die rationelle Führung des Betriebes einer größeren Gießerei das Vorhandensein einer gewissen Anzahl von Kupolöfen verschiedener Größe bedingt.

Kleinere Gießereien behelfen sich in der Art mit nur einem Kupolofen, daß sie nicht täglich, sondern in der Woche vielleicht nur zweimal gießen, wenn eine genügende Anzahl für den Abguß fertiger Formen angesammelt ist, um eine wenigstens 3- bis 4stündige Schmelzarbeit im Kupolofen durchführen zu können.

Die lichte Weite der in normalen Gießereien vorhandenen Kupolöfen variiert im allgemeinen von etwa 600 bis 1500 mm, und die stündliche Schmelzleistung eines in gutem Betriebe befindlichen Ofens beträgt pro Quadratmeter Ofenquerschnitt etwa 12 bis 14 Tonnen.

Wenn ein Ofen genügend heiß geht, ist es möglich, das in ihm ersch molzene Eisen in großen Gießpfannen, unter guter Abdeckung der Oberfläche des geschmolzenen Eisens mit Wärmeschutzmitteln, Holzkohle oder dergleichen, etwa  $^{1}/_{2}$  bis 1 Stunde stehen zu lassen, ohne daß die Temperatur des Eisens

unter die Gießtemperatur herabsinkt, und es kann während dieser Zeit aus dem dauernd in Betrieb befindlichen Ofen immer wieder heißes Eisen in diese Pfanne nachgesetzt werden. Es ist also im äußersten Fall eventuell möglich, aus einem Kupolofen Gußstücke mit einem maximalen Stückgewichte zu gießen, welches der doppelten Stundenschmelzleistung des betreffenden Ofens entspricht. Sind größere Stücke herzustellen, so müssen mehrere Kupolöfen gleichzeitig in Betrieb genommen und das aus ihnen gewonnene Eisen in Sammelbehältern dann sehr sorgfältig gemischt werden.

In einer größeren Gießerei sind in der Gegenwart aber nicht ganz selten Stücke von dem Einzelgewichte von 30 Tonnen oder mehr zu gießen. Das Gewicht des zur Zeit vielleicht größten Graugußstückes dürfte etwa 100 Tonnen betragen. Hieraus ergibt sich, daß derartige Schmelzleistungen unter alleiniger Verwendung von Kupolöfen im allgemeinen nur recht schwierig zu erzielen sind.

Im Kupolofen ist man aber auch nur in beschränktem Maße imstande, Eisen von einer minutiös einzuhaltenden chemischen Zusammensetzung zu erschmelzen, wie es beispielsweise für die Zwecke der Walzengießerei erforderlich ist.

Hierfür sowie als Hilfsapparate zur Erzeugung außergewöhnlich großer Gußstücke befinden sich Flammöfen in Gebrauch.

Der Gießereiflammofen wird überwiegend ebenfalls wie der Kupolofen intermittierend betrieben, da nur in besonderen, weiter unten zu nennenden Fällen eine Gießerei genügende Arbeit für den fortdauernden Betrieb eines Flammofens zur Verfügung haben dürfte.

Auch in denjenigen Gießereien, in denen der Flammofenbetrieb die Regel bildet, den Walzengießereien, ist es notwendig, Flammöfen verschiedener Größe zur Verfügung zu haben, da die Chargengröße des einzelnen Ofens nicht in allzu weiten Grenzen wechseln darf, wenn der Betrieb ökonomisch sein soll.

Diese Öfen werden deshalb im allgemeinen mit Planrostfeuerungen unter Verwendung einer vorzüglichen gasreichen Flammkohle betrieben. Es ist erfahrungsgemäß möglich, mit Hilfe derartiger Feuerungen die Metallbäder auf ca. 1400 bis  $1450\,^\circ$  zu erwärmen. Hieraus erhellt, daß diese Öfen für das Schmelzen von Stahl nicht in Frage kommen können.

Es wird weiter unten dargelegt werden, daß und weshalb der Kupolofen im allgemeinen nur für das Schmelzen von Graueisen in Betracht kommen kann. Es besteht aber in Gießereien, die als Spezialität die Erzeugung von Temperguß betreiben, die Notwendigkeit, weißes Eisen zu schmelzen. Hierfür hat sich in den letzten Dezennien mehr und mehr die Anwendung von Regenerativflammöfen mäßiger Größe, die im Prinzip genau wie die Martinöfen konstruiert sind, eingebürgert, obgleich deren Betrieb nicht mit ökonomischem Erfolge intermittierend geführt werden kann. Die Regenerativflammofen kann deshalb nur in verhältnismäßig großen Tempergießereien erfolgreiche Anwendung finden.

Von Tiegelöfen wird zum Zwecke des Schmelzens von Grauguß in Eisengießereien nur da Gebrauch gemacht, wo es sich um die Deckung eines ganz plötzlich hervortretenden geringen Bedarfes oder um die Aufgabe handelt, Eisenlegierungen ganz besonderer Qualität zu erschmelzen. Dagegen steht der Tiegelofen heute noch in vielfältigem Gebrauch in Stahlgießereien, obgleich der Nutzeffekt des Tiegelofens von den hier zur Erörterung stehenden Konstruktionen der geringste sein dürfte.

Der Tiegelofen bietet, mit einziger Ausnahme der elektrisch geheizten Induktionsöfen, allein von allen hier in Betracht kommenden Konstruktionen die Möglichkeit, Metalle zu schmelzen, ohne daß dieselben mit Verbrennungsgasen in unmittelbare Berührung gelangen. Er bietet auch die Möglichkeit, ein Stahlbad bis auf die extrem hohe Temperatur von ca. 1900° zu erwärmen, wenn sein Betrieb ausgezeichnet geleitet wird. Andererseits ist es aber mit Rücksicht auf die Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der Tiegel selbst nicht gut angängig, den Fassungsinhalt derselben über das Maß von etwa 40 kg hinaus zu vergrößern. Sollen deshalb aus Tiegelöfen größere Stahlgußstücke hergestellt werden, so ist es erforderlich, eine ungemein große Anzahl von Tiegeln gleichzeitig im Feuer zu haben und den Betrieb so zu leiten, daß in ihnen der Prozeß gleichzeitig zu Ende geführt wird. Eine derartige Schmelzarbeit steht derzeit nur für die Erzeugung edelster Gußstücke, beispielsweise für die Herstellung von Kanonenmaterial in Anwendung. In kleineren Mengen wird in Tiegelöfen Werkzeugstahl oder Stahl, der mit kostbaren Fremdmetallen in erheblichem Maße legiert wird, hergestellt.

Für die Herstellung der größten Mengen von Stahlguß befinden sich in der Gegenwart überwiegend Regenerativflammöfen, die im Prinzip genau wie Martinöfen gebaut sind, in Anwendung. Es wird aber auch in langsam steigendem Maße für diese Zwecke von Elektrostahlöfen verschiedenster Konstruktionen Gebrauch gemacht. Beide Ofenarten sind nur für die Durchführung eines kontinuierlichen Betriebes verwendbar. In intermittierender Arbeitsweise wird dagegen für die Herstellung von Stahlguß der Kleinbessemerbetrieb verwendet. Man versteht unter Kleinbessemerei die Herstellung von Stahl in birnenförmigen Gefäßen, ähnlicher Bauart wie sie für die Durchführung des Bessemer- und Thomasbetriebes sich in Gebrauch befinden, deren Chargengröße etwa von 1 bis 3 Tonnen wechselt. Der Betrieb wird hier ausschließlich mit saurer Zustellung der Konverter geführt. Es ist also nicht möglich, während des Erschmelzens des Stahles eine Verminderung des Phosphorgehaltes desselben herbeizuführen. Kleinbessemerei ist deshalb auf die Verwendung von phosphorfreiem Material beschränkt.

#### Abschnitt 3.

## Bau und Betrieb von Kupolöfen.

Chemische und physikalische Vorgänge spielen beim Schmelzen von Roheisen in Kupolöfen eine ganz hervorragende Rolle. Deshalb soll diesem Betriebe hier eine besonders eingehende Erörterung gewidmet werden.

Es ist oben schon gesagt worden, daß die Stundenschmelzleistung eines in normalem Betriebe befindlichen Kupolofens dem Querschnitte desselben proportional ist. Es ist deshalb die Frage, wie groß für die Erschmelzung eines geforderten Eisenquantums in der Stunde der Durchmesser eines Kupolofens zu wählen ist, verhältnismäßig einfach zu beantworten. Sehr viel eingehendere Erörterungen erfordert dagegen die Beantwortung der Frage: "Wie betreibe ich einen vorhandenen Kupolofen, um mit ihm die günstigsten Schmelzleistungen zu erreichen?"

Um zu einer befriedigenden Beantwortung dieser Frage zu gelangen, erscheint es notwendig, zunächst klare Vorstellungen zu entwickeln über die sich im Kupolofen abspielenden Verbrennungsvorgänge.

Der Kupolofen ist ein Schachtofen, der in der prinzipiellen Anordnung des Ofens keinerlei Unterschied erkennen läßt gegenüber einem Tiegelofen oder einem Generator, insbesondere, wenn letzterer mit Koks gefüllt ist. In allen drei Fällen haben wir das gleiche Brennmaterial vorliegen, die gleiche überwiegend zylindrische Ofenform, und der Betrieb dieser Öfen wird in gleicher Weise aufrechterhalten dadurch, daß Wind am unteren Ende des Schachtes eingeführt wird, der die Verbrennung in Gang hält, während die Abgase am oberen Ende des Ofens entweichen. Trotzdem gestalten sich die Betriebsverhältnisse dieser Öfen vollkommen voneinander verschieden.

Tabelle 55. Hauptbetriebsdaten von Tiegelöfen, Koksgeneratoren und Kupolöfen.

	Tiegelofen	Koksgenerator	Kupolofen
Höchsttemperatur	bis 1800°	etwa 1200 bis 1400°	etwa 1400 bis 1500°
Abgastemperatur	bis 1600°	etwa 800 bis 900°	etwa $400^{\circ}$
Verbrennung von C erfolgt zu	$\mathrm{CO}_2$	CO	teils $CO_2$ , teils $CO$
Kubikmeter Wind pro Kilogramm Koks . Nutzbare Wärmeabgabe	etwa 10,3 gering	etwa <b>4,3</b>	etwa 8,4 groß

In der Tabelle 55 habe ich einige der wesentlichsten Betriebsdaten solcher Öfen zusammengestellt, aus denen hervorgeht, wie verschieden sich die in diesen Öfen herrschenden Höchsttemperaturen und diejenigen der Abgase stellen. Das Ergebnis wird dadurch begründet, daß im Tiegelofen die Verbrennung des Kohlenstoffs überwiegend zu Kohlensäure, im Generator überwiegend zu Kohlenoxyd, im Kupolofen teils zu Kohlensäure, teils zu Kohlenoxyd erfolgt. Dementsprechend stellen sich auch die Windmengen, welche pro Kilogramm Koks den Öfen zugeführt werden müssen, um den Betrieb erfolgreich durchzuführen, durchaus verschieden, und endlich ist die nutzbare Wärmeabgabe im Verhältnis zu den in den Öfen insgesamt produzierten Wärmemengen beim Tiegelofen gering, beim Generator gleich Null, beim Kupolofen dagegen verhältnismäßig sehr groß.

Die Aufklärung über diesen verschiedenen Verlauf der Arbeitsvorgänge können wir den Zahlen aus der Tabelle 56 entnehmen, in welcher angegeben ist, welche Wärmemengen entwickelt werden, wenn 1 kg Kohlenstoff zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure verbrannt wird.

Es entwicke	n bei Verbrennung zu	со	CO <sub>2</sub>
0		2470 1812	8080 Cal. 3030 Cal.
Es ve	erbrauchen nach Reaktio	on CO <sub>2</sub> + C	= 2 CO
1 kg C 1 kg O	welches vergast w		3140 Cal. 2355 Cal.

Tabelle 56. Wärmemengen beim Verbrennen von C zu CO und CO2.

Man kann diese Wärmemengen auch berechnen auf je 1 kg Sauerstoff, welches nit Kohlenstoff in Reaktion tritt. und erhält dann die Zahlen der zweiten Horizontalreihe der Tabelle 56. Durch eine relativ einfache Berechnung läßt sich aus den Zahlen ermitteln, daß die in einem derartigen Ofen unter Umständen stattfindende Reduktion von Kohlensäure zu Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2CO$$

eine stark wärmeverbrauchende Reaktion ist. Die entsprechenden Zahlen pro Kilogramm Kohlenstoff, welches vergast wird, oder pro Kilogramm Sauerstoff, welches in Reaktion tritt, sind wieder in Tabelle 56 enthalten.

Bei allen drei Schachtofenarten sind indessen die Verbrennungsvorgänge als solche im Prinzip gleich und spielen sich folgendermaßen ab. Es wird den Schachtöfen am unteren Ende kalter Wind zugeführt. Ehe der Sauerstoff der atmosphärischen Luft mit dem Kokskohlenstoff in Reaktion zu treten vermag, ist es erforderlich, ihn auf mehrere 100° zu erwärmen. Die hierfür notwendige Wärmemenge muß naturgemäß, da andere Wärmequellen nicht vorhanden sind, den Verbrennungsvorgängen, die sich in den Öfen abspielen, entnommen werden. Die Wirkung dieser Tatsache macht sich besonders beim Tiegelofen bemerkbar, da sie uns erfahrungsgemäß nötigt, den Tiegel je nach der Stärke des Windstromes, der zur Verwendung gelangt, durch einen aus feuerfester Masse bestehenden Untersatz von etwa 150 bis 250 mm Höhe aus der unteren, durch den Eintritt kalten Windes kälteren Ofenpartie herauszuheben in diejenige Region des Ofens, in der die höchste Temperatur herrscht. Der Tiegelofen ist nun imstande, die in der Tabelle 55 angegebenen hohen Temperaturen zu erzeugen, da in ihm der Betrieb so geführt wird, daß im ganzen Ofenraum trotz der Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Koksmengen noch Sauerstoff überschüssig vorhanden ist, d. h. der Tiegelofen wird mit einer außerordentlich intensiven Windzufuhr betrieben; deshalb haben die Abgase des Tiegelofens auch die in der Tabelle angegebene sehr hohe Temperatur und etwa die nachstehende chemische Zusammensetzung:

$$CO_2 = \text{etwa } 18 \text{ Proz.}, CO = \text{etwa } 2 \text{ Proz.},$$
  
 $O = \text{etwa } 1 \text{ bis } 2 \text{ Proz.}, N = \text{etwa } 78 \text{ Proz.}$ 

Würde man einen Generator ebenso betreiben, so würde das Ergebnis nicht der Betriebsabsicht entsprechen, sondern es würde an Stelle von Generatorgas ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff mit nur wenigen Prozenten Kohlenoxyd den Apparat verlassen. Das vollkommen andere Betriebsergebnis wird hier also lediglich dadurch erreicht, daß die Zuführung der Verbrennungsluft in wesentlich weniger intensivem Maße erfolgt als beim Tiegelofen. Diese Maßnahme hat zur Folge, daß der Sauerstoff der Verbrennungsluft schon in den untersten Schichten des Generators mit Kohlenstoff in Reaktion tritt und Kohlensäure bildet, und daß dann die wärmeverbrauchende Reaktion

$$CO_2 + C = 2CO$$

einsetzt, durch welche die Abgastemperatur bei Koksgeneratoren erfahrungsgemäß bis auf 800 bis 900° herabgesetzt wird. Die mit wesentlich geringerer Intensität stattfindende Zuführung der Verbrennungsluft bewirkt aber auch, daß bereits in den unteren Schichten des Generators schon eine teilweise Umwandlung der ursprünglich entstandenen Kohlensäure in Kohlenoxyd statthat, und deshalb kommen wir auch in den heißesten Teilen eines solchen Generators niemals über Temperaturen von 1200 bis 1400° hinaus.

Der Kupolofen steht hinsichtlich der Intensität der Windzuführung etwa in der Mitte zwischen den beiden vorgenannten Schachtöfen. Deshalb erreichen wir im eigentlichen Verbrennungsraum Temperaturen von 1400 bis 1500°, und die Abgase würden, wenn der Ofen nur Koks enthielte, ihn wiederum mit 800 bis 900° verlassen. Da aber der Ofen schichtenweise mit Koks und Eisen gefüllt ist, so werden erhebliche Anteile der entwickelten Wärme auf das Eisen übertragen, zum Erwärmen und Schmelzen desselben nutzbar gemacht, und hierdurch wird die Abgastemperatur auf etwa 400° heruntergedrückt.

Die wärmeverbrauchende Reaktion

$$CO_2 + C = 2CO$$

verläuft nun erfahrungsgemäß mit einer beträchtlichen Reaktionsgeschwindigkeit nur in Temperaturen, die oberhalb der Grenze von etwa 1000° liegen. Es gelingt uns deshalb, im Kupolofen beträchtliche Mengen von Kohlensäure der Wiederzerlegung durch den überschüssig vorhandenen Kohlenstoff zu entziehen, weil wir durch die dem Gasstrom entgegenrückenden wärmeaufnehmenden Eisenmengen verhältnismäßig rasch die Temperatur des Schachtes unter die Grenze von 1000° herunterdrücken. Je rascher dies geschieht, um so mehr bleibt Kohlensäure als solche unzerlegt, um so günstiger muß also dann der Kupolofen arbeiten.

Man wird ferner die Rückumwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd dann um so vollkommener verhüten können, wenn der Betrieb so geleitet wird, daß der Sauerstoff der Verbrennungsluft im wesentlichen erst dann Bedingungen verbraucht ist, wenn die Temperatur der Ofengase bereits unter die Grenze Ausnutzung von 1000° gesunken ist. Diese Möglichkeit ist vorhanden, wenn wir zum Be- von Koks im trieb des Ofens geeigneten Koks verwenden, der den ihn umspülenden Luft- trieb. mengen eine möglichst geringe Angriffsfläche zur Verfügung stellt. — Durch

diese Darlegungen sind nun die besten Betriebsbedingungen für Kupolöfen gegeben, die ich wie folgt präzisieren möchte:

- 1. es ist nur Koks allerbester Qualität zu verwenden,
- 2. die Windverteilung im Schmelzraum soll eine möglichst gleichmäßige sein.
- 3. es hat eine richtige Bemessung der Füll- und Satzkoksmengen stattzufinden,
- 4. im Ofen muß eine für die Größe des Ofens und die Koksqualität passend gewählte Schmelzgeschwindigkeit herrschen.

Es erscheint erforderlich, diese vier Bedingungen eingehender zu diskutieren.

Zu 1.

Ein für den Kupolofenbetrieb geeigneter Koks soll dicht, hart, klingend, grobstückig und nicht zu aschenreich sein.

Diese Anforderungen an seine Qualität sind zu stellen, da die Verbrennung der Koksstücke sich nur an der Oberfläche derselben vollziehen soll. Poröser, weicher Koks würde dem Winde gestatten, in die Koksstücke einzudringen. Es würde dann im Verbrennungsraume nicht mehr Sauerstoff im Überschuß vorhanden sein, und die Verbrennung würde sich unter Kohlenoxydbildung und Wärmeverbrauch, also in niedrigerer Temperatur vollziehen.

Koks mit mehr als etwa 8,5 Proz. Asche bildet erfahrungsgemäß in den hohen, hier in Betracht kommenden Temperaturen an der Oberfläche der Koksstücke Schlacke, insbesondere, wenn die Koksasche erhebliche Mengen von Eisenoxydul enthält, und diese schließt die Koksstücke von der Berührung mit dem Winde ab, hindert also die Verbrennung.

Zu 2.

Der Wind soll durch die Düsen möglichst gleichmäßig über den ganzen Umfang des Ofens verteilt werden.

Der Bedingung kann entsprochen werden entweder durch eine möglichst große Zahl von Winddüsen oder durch die Anwendung von Düsen, die nach innen in der Horizontalrichtung erweitert sind, während ihre Vertikaldimension in entsprechendem Maße verringert wird (besonders in Amerika häufig in Anwendung bei der sogenannten Whiting-Form) oder endlich durch Zuführung des Windes mittels eines um den ganzen Umfang des Ofens herumlaufenden Horizontalschlitzes.

Wird der Wind nur durch eine geringe Zahl von Düsen (etwa vier Stück) in den Schmelzraum des Ofens eingeführt, so müssen sich zwischen je zwei benachbarten, in den Ofen eintretenden Windströmen im Ofenquerschnitt Flächen bilden, die vom Wind nicht bestrichen werden, und in welche deshalb lediglich Wind oder Verbrennungsgase kommen können, die im Rückprall von Koksstücken, auf die sie in ihrem Wege gestoßen sind, in diese toten Stellen gelangen. Hier sind dann alle diejenigen Bedingungen gegeben, die eine Rückumwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd mit allen diesem Vorgange anhaftenden Nachteilen zur Folge haben. Der gleiche schädliche Vorgang ergibt sich naturgemäß, wenn der Drüsenquerschnitt im Verhältnis

zu der in den Ofen eintretenden Windmenge zu groß gewählt worden ist. Der Wind tritt dann mit einer zu niedrigen Geschwindigkeit in den Ofen und gelangt nicht bis in die Mitte des Ofenschachtes, so daß hier wiederum dieselben Vorgänge sich abspielen wie bei den vorerwähnten toten Ecken zwischen zwei am Umfange des Ofens weit voneinander abstehenden Windformen.

Hieraus geht auch hervor, daß Öfen von großem Durchmesser eine größere Einströmgeschwindigkeit des Windes verlangen als solche von kleinem Durchmesser, und es erklärt sich ohne weiteres der richtige Gebrauch der Praxis: Öfen von größerem Durchmesser mit höherer Pressung zu betreiben als kleine.

Zu 3.

Die Füllkoksmenge muß so bemessen sein, daß oberhalb der Düsen Füllkoks-und ausreichende Gelegenheit gegeben ist zur Verbrennung des Sauerstoffs der menge. atmosphärischen Luft, aber sie darf nicht so groß werden, daß in erheblichem Maße eine Rückumwandlung von Kohlensäure zu Kohlenoxyd stattfindet. Aus der praktischen Erfahrung heraus hat sich die Anwendung einer Füllkoksmenge bewährt, die so groß gewählt wird, daß beim Beginn des Schmelzens das obere Niveau der Füllkoksschicht sich etwa 400 bis 600 mm über der Düsenoberkante befindet.

Der Satzkoks muß dem jeweiligen Verbrauche an Koks, der zur Schmelzung der zugehörigen Eisengicht erforderlich ist, entsprechen.

Ist die Satzkoksmenge zu groß gewählt, so ist die natürliche Folge, daß im Verlauf des Schmelzens aus den einzelnen Schichten unverbrannt gebliebenen Satzkoks die Füllkoksmenge vergrößert wird, daß das obere Niveau der den Herd des Ofens ausfüllenden Koksmenge in die Höhe rückt und der Ofen mehr und mehr in seinem Betriebe einem Koksgenerator ähnlich wird mit den unvermeidlichen Folgen der Kohlenoxydbildung und Erniedrigung der Temperatur. Diesem Umstande wird im folgenden noch eine besondere Erörterung zu widmen sein.

Ist die Satzkoksmenge zu klein, so sinkt das Niveau des Füllkoks; das zu schmelzende Eisen sinkt in diejenigen Regionen des Ofens hinab, in denen ein beträchtlicher Sauerstoffüberschuß herrscht, und wird in starkem Maße gefrischt.

In ersterem Falle ist erfahrungsgemäß das Eisen matt, im zweiten Falle gelangt das Eisen mit Eisenoxydul beladen in den Herd bzw. die Gießpfanne, ist dort unruhig und zeigt eine mehr oder minder lebhafte Gasentwicklung, die von Reaktionen herrührt, die sich zwischen dem im Eisen gelösten Eisenoxydul und dem Kohlenstoffgehalt desselben naturgemäß unter Kohlenoxydentwicklung abspielen. Ist das zu schmelzende Eisen allzu tief in den Körper des Ofens hinabgesunken, so wird es überdies ebenfalls matt, da durch den Wärmeverbrauch des schmelzenden Eisens die Temperatur im Verbrennungsraum allzu stark herabgedrückt wird.

Der wissenschaftliche Beweis für die vorstehenden Darlegungen ist aus dem nachfolgenden Tabellenmaterial zu entnehmen.

triebe.

Vergleich der Tabelle 57. Gichtgasanalysen verschiedener Kupolöfen in VolumErgebnisse verschiedener Kupolofenbeprozenten.

	O <sub>2</sub>	$_{_{ m C}}{ m CO_2}$	co	$N_2$
1)		13,8	9,9	76,3
2 nach Bradley Stoughton in "The		9,5	16,9	73,6
3) Foundry": Ref. in Stahl u. Eisen,	0,4	9,2	16,6	73,8
4 1908, S. 731		6,7	21,7	71,6
5)	0,1	7,8	22,3	69,8
6) nach Osann: Lehrb. der Eisen- und	1,2	16,5	3,0	79,3
7 Stahlgießerei 1921, S. 55	_	8,5	18,8	72,9
8) nach Geiger: Handbuch der Eisen-		18,0	2,3	79,7
9) u. Stahlgießerei, Bd. I, S. 377		12,0	12,0	76,0
10 Koksgeneratorgas	$H_2$ 1,5	0,7	33,6	64,2

Aus diesen Werten wurde zunächst die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Gase berechnet und sodann ihr Gehalt an den einzelnen Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Zur Berechnung der für je 1 kg Koks sich ergebenden Gichtgasmenge x wurde angenommen, daß der Koks 85 Proz. Kohlenstoff enthält und daß im Ofen pro Kilogramm Koks 0.18 kg  ${\rm CaCO_3}$  entsprechend 0.02 kg C gebraucht wird. Für je 1 kg Koks gelangen also 0.87 kg C ins Gichtgas. Die in hundert Teilen Gas vorhandene Menge Kohlenstoff ist aus der Analyse bekannt (C).

Es verhält sich also  $\frac{100}{C}=\frac{x}{0.87}$ . Aus den errechneten Werten für die Gichtgasmengen ergibt sich, da der Stickstoffgehalt der Gase bekannt ist, die absolute Menge an Stickstoff pro 1 kg Koks. Da diese Stickstoffmengen nur aus der Verbrennungsluft stammen können, kann hiermit diese leicht errechnet werden. (Tabelle 58: a, b und c.)

Tabelle 58. Gichtgas- und Windmengen pro 1 kg Koks.

	a	b	c
	Gichtgasmengen	Stickstoff	Luftmenge
		pro 1 kg Koks	
	kg	kg	kg
1	9,26	$9,26 \cdot 0,708^{1}$	8,51
2	8,12	$8,12 \cdot 0,699$	7,37
3	8,28	$8,28 \cdot 0,701$	7,54
4	7,44	$7,44 \cdot 0,69$	6,66
5	7,07	$7,07\cdot 0,669$	6,14
6	. 11,45	$11,45 \cdot 0,724$	10,76
7	7,84	$7,84 \cdot 0,697$	7,09
8	11,0	$11,0 \cdot 0,723$	10,32
9	9,06	$9,06 \cdot 0,712$	8,38
10	5,7	$5,7 \cdot 0,649$	4,8

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> N-Gehalt des Gases nach Gewichtsteilen.

Tabelle 57 enthält unter Nr. 1 bis 9 eine Zusammenstellung von Kupolofen-Gichtgasanalysen, die den in der Tabelle angegebenen Literaturstellen entnommen sind, während unter Nr. 10 zum Vergleich die Analyse des Gases eines Koksgenerators in die Tabelle aufgenommen worden ist. Es ist am Fuße der Tabelle 57 genauer detailliert, in welcher Weise die Berechnung geführt wurde, um zu den Zahlen der Tabelle 58 zu gelangen. Aus diesen geht hervor, daß pro Kilogramm Koks, welches im Kupolofen verbrannt worden ist, je nach der Verschiedenheit der Betriebe durchaus verschiedene Gewichtsmengen von Gichtgasen gebildet worden sind. Das ist nur möglich, weil je nach der Besonderheit des betreffenden Betriebes pro Kilogramm Koks ebenfalls stark abweichende Luftmengen zur Verbrennung verbraucht worden sind. Die besonders extremen Zahlen sind in dieser Hinsicht in der Tabelle durch Fettdruck hervorgehoben.

Die Gichtgasanalysen Nr. 1 bis 5 sind einem und demselben Kupolofen im Verlauf derselben Schmelzperiode entnommen, und es geht schon aus der Tabelle 57 hervor, daß dieser Kupolofen mit zu großen Mengen von Satzkoks betrieben worden ist, weil im Verlaufe der Schmelzperiode sich fortdauernd der Kohlenoxydgehalt der Gichtgase von anfänglich 9,9 Proz. bis auf die enorme Höhe von 22,3 Proz. vergrößert hat. Wir haben also das typische Bild eines Kupolofens vor Augen, in welchem im Verlauf der Schmelzperiode durch Hinzuwachsen der pro Gicht nicht vollständig verbrannten Satzkoksreste zu den ursprünglichen Füllkoksmengen das Füllkoksniveau dauernd in die Höhe gerückt wurde, wodurch der Kupolofenbetrieb mehr und mehr einem Koksgeneratorbetrieb ähnlich gemacht wurde. Besonders interessant und instruktiv erscheint die aus der Spalte c der Tabelle 58 zu entnehmende Angabe, daß im Verlaufe dieser Betriebsveränderung die Luftmenge, die pro Kilogramm Koks in dem Kupolofen verbraucht wurde, von ursprünglich 8,51 kg bis auf 6,14 kg gesunken ist, also pro Kubikmeter Wind im Verlaufe des Schmelzens mehr und mehr Koks vergast worden ist. Es sei demgegenüber ferner darauf hingewiesen, daß der mit einer günstigen Gichtgasanalyse arbeitende Kupolofenbetrieb Nr. 6 pro Kilogramm zur Verbrennung gelangenden Koks 10,76 kg Luft verbraucht hat.

Aus den Zahlen der Tabelle 58 ist man nun in der Lage, die in Tabelle 59 zusammengestellten absoluten Wärmemengen zu berechnen, welche in diesen verschiedenen Kupolofenbetrieben durch Verbrennung von je 1 kg Koks zu Kohlensäure und Kohlenoxyd tatsächlich erzeugt worden sind. Die Tabelle 59 zeigt, daß in dem amerikanischen Kupolofenbetriebe die Wärmeleistung des einzelnen Kilogramm Koks von anfänglich 4800 Cal. zurückgegangen ist bis auf 3100 Cal. Im Vergleich hierzu erscheint äußerst interessant und wichtig, daß die günstiger arbeitenden Kupolöfen Nr. 6 und 8 durch Verbrennung von je 1 kg Koks die doppelte Wärmemenge der Schmelzarbeit im Ofen zugeführt haben. Hieraus erhellt mit ausgezeichneter Klarheit, welche enormen Verluste und Betriebsnachteile entstehen, wenn im Kupolofen die Verbrennung des Koks unsachgemäß durchgeführt wird. In solchem Falle arbeitet der Kupolofen, wie der Vergleich mit den Zahlen des Koksgenerators lehrt, nicht wesentlich

	Wärmemengen, die pro 1 kg Koks erzeugt werden durch Verbrennung		Die theoretische Verbrennungs- temperatur beträgt	Die pro 1 kg Sauerstoff oder pro 3,4 cbm Luft vergaste Kohlenstoff-	Die pro 1 kg Sauerstoff ent- wickelte Wärme- menge beträgt	
	zu CO <sub>2</sub> Cal.	zu CO Cal.	Sa. Cal.	• C	menge beträgt kg	Cal.
1	3920	880	4800	2250	0,434	2450
2	2370	1350	3720	1990	0,502	2190
3	2330	1350	3680	1930	0,490	2130
4	1490	1610	3100	1810	0,555	2030
5	1650	1560	3210	1970	0,602	2280
6	5770	330	6100	2310	0,344	2460
7	1960	1450	3410	1890	0,521	2090
8	6060	240	6300	2490	0,358	2650
9	3350	1050	4400	2110	0.441	2290

1640

1970

2000

150

2150

Tabelle 59. Wärmemengen, die pro 1 kg Koks in verschiedenen Betriebsfällen erzeugt wurden.

günstiger als ein Generator. Obgleich schon aus diesen absoluten Wärmemengen der Unterschied der betreffenden Betriebe deutlich entnommen werden kann, ist noch in einer weiteren Spalte der Tabelle 59 zur näheren Erläuterung der betreffenden Verhältnisse die theoreusche Verbrennungstemperatur errechnet worden, welche sich bei diesen Betrieben ergeben müßte, wenn die unvermeidlichen Ausstrahlungsverluste unberücksichtigt bleiben, und wenn vorausgesetzt würde, daß für die Durchführung der Schmelzarbeit im Kupolofen Wärme nicht verbraucht worden ist. Wir wissen, daß infolge des beabsichtigten nutzbaren Verbrauches von Wärme in den Öfen die Temperatur niemals auch nur annähernd diese Höhe erreichen kann, aber die Nebeneinanderstellung dieser Zahlen illustriert doch sehr übersichtlich die Tatsache, daß ungünstig arbeitende Kupolöfen selbst bei außergewöhnlich hohem Koksverbrauche niemals in der Lage sind, heißes Eisen zu liefern.

Es sind ferner in zwei weiteren Spalten dieser Tabelle noch nebeneinandergestellt worden die pro Kilogramm Sauerstoff oder pro 3,4 cbm Luft jeweils vergaste Kohlenstoffmenge und die nun pro 1 kg Sauerstoff entwickelte Wärmemenge. Diese beiden Spalten sind hinzugefügt worden, um klar in Erscheinung treten zu lassen, daß der bei ungünstigem Kupolofenbetrieb pro Kilogramm Luft tatsächlich stattfindende Mehrverbrauch an Koks doch nicht imstande ist, die Wärmeleistung eines Kilogramms Luft auf diejenige Höhe zu bringen, die es besitzt, wenn ein Kupolofen sich in günstigem Betriebe befindet.

Zu 4.

Die Bedingung 4, eine für die Größe des Ofens und die Koksqualität passend gewählte Schmelzgeschwindigkeit, erfordert ebenfalls eine besonders eingehende Erörterung.

Über diese Anforderung findet sich eine außerordentlich große Zahl von Veröffentlichungen in der Literatur. Alle Autoren sind darüber einig, daß die stündliche Schmelzleistung eines Ofens der Größe des Ofenquerschnitts proportional ist. Die Ansichten gehen indessen sehr weit auseinander über diejenige Größe der Schmelzgeschwindigkeit, die als die ökonomisch günstigste anzusehen ist.

Ledebur sagt in seinem "Handbuch für Eisen- und Stahlgießerei" 1901, 3. Aufl., S. 126, daß für 1000 kg stündlich zu schmelzenden Roheisens ein Schachtquerschnitt im Schmelzraume von 700 bis 800 qcm zu rechnen sei, wenn angenommen wird, daß das Gebläse mit einer Pressung von 400 bis 600 mm Wassersäule arbeitet.

Ein Kupolofen mit dieser Leistung würde stündlich pro Quadratmeter Ofenquerschnitt 12 bis 14 t Roheisen schmelzen, d. h. ein Kupolofen mit einem halben Quadratmeter Querschnitt = etwa 800 mm Schachtdurchmesser müßte pro Stunde eine Produktion von 6 bis 7 t flüssigen Eisens ergeben.

Neuere Autoren empfehlen, einen wesentlich größeren Schachtquerschnitt anzuwenden.

In einem viel zitierten Aufsatz in "Stahl und Eisen" 1908, S. 727 u. ff., berichtet Oscar Leyde über eine Veröffentlichung von Bradley Stoughton in "The Foundry" über den Betrieb von Kupolöfen in Amerika und gibt auf S. 772 eine detailliert ausgearbeitete Tabelle mit Konstruktions- und Betriebseinzelheiten von zehn amerikanischen Kupolöfen, deren Durchmesser von 686 bis 1524 mm ansteigt. Die stündliche Schmelzleistung der Öfen pro Quadratmeter Ofenquerschnitt variiert zwischen 5310 und 9000 kg. Keiner der Öfen erreicht also die Produktion, die Ledebur als normal angibt. Alle diese Öfen arbeiten aber auch mit einem außergewöhnlichen Verbrauch an Satzkoks, der bei neun Öfen zwischen 11,40 und 14,70 kg pro 100 kg Eisen schwankt, während für den zehnten Ofen sogar eine Satzkoksmenge von 25 kg pro 100 kg Eisen angegeben ist.

Diese Kupolofenbetriebe können also sicherlich nicht als vorbildlich angesehen werden, denn in deutschen Eisengießereien stehen meines Wissens zahlreiche Öfen in Betrieb, die mit einer Satzkoksmenge von 7 bis 9 kg pro 100 kg Eisen ausgezeichnet arbeiten. Ich selbst habe mit einem Ofen, der nach der durch *Ledebur* bekanntgewordenen Konstruktion von *A. Fauler* in Freiburg i. Br. mit einem um den ganzen Ofen herumlaufenden ringförmigen Schlitz zur Einführung des Gebläsewindes versehen war, lange Jahre hindurch ausgezeichnet geschmolzen bei einem Satzkoksverbrauch von lediglich 7 kg pro 100 kg Eisen. Der Ofen besaß durchaus die von *Ledebur* als normal bezeichnete Schmelzleistung.

Soviel mir bekannt geworden ist, bezeichnen indessen sämtliche neueren Autoren einen wesentlich größeren Ofenquerschnitt pro Tonne stündlicher Schmelzleistung als erforderlich, und zwar bewegen sich die Zahlen etwa zwischen 100 und 1300 qcm pro Tonne stündlich zu schmelzenden Eisens. Bei genauerer Durchsicht dieser Literatur ergibt sich aber, daß sich diese Dimensionsbestimmungen auf die Angaben von Maschinenfabriken stützen, welche den Bau von Kupolöfen zu ihrer besonderen Spezialität gemacht und nun natürlich das Interesse haben, in ihren Preiskuranten nur solche Schmelz-

leistungen der Öfen anzugeben, die sie sicher sind, auch bei nicht ganz hervorragendem Betrieb erreichen zu können.

Ich glaube deshalb, daß es für unsere Gießereibetriebe von Wichtigkeit ist, zu betonen, daß günstigste Schmelzleistungen von Kupolöfen sich sehr wohl mit den alten Ledeburschen Zahlen in Einklang befinden.

Aus den zu Fragen 2 und 3 gegebenen Erörterungen und insbesondere aus dem Inhalt der Tabellen 57 bis 59 geht hervor, daß je nach der Zusammensetzung der Gichtgase pro Kubikmeter Wind, der in den Ofen eingeblasen wird, stets eine bestimmte Menge Koks verbrannt wird. Die Pressung, mit welcher der Wind dem Ofen zuströmt, beeinflußt den Verbrennungsgang nur indirekt insoweit, als bei ungenügender oder allzu hoher Pressung ein weniger ökonomischer Betrieb resultiert. Die von neueren Autoren empfohlene Regel, Pressung und Windmenge in ein gewisses Abhängigkeitsverhältnis voneinander zu setzen, findet deshalb im tatsächlichen Verlauf der Verbrennungsvorgänge nicht eine entsprechende Begründung.

Die Höhe der stündlichen Schmelzleistung pro Quadratmeter Ofenquerschnitt ist, wenn die Bedingungen 1 bis 3 tatsächlich erfüllt sind, vielmehr lediglich abhängig von der Menge der in der Stunde und pro Quadratmeter Ofenquerschnitt eingeführten Verbrennungsluft, und es entsteht demgemäß die Frage: "Wie weit ist diese Menge steigerbar, und welche Folgen ergeben sich, wenn man in der Steigerung der Betriebsintensität sehr weit geht?"

Betriebserscheinungen an sehr

Hierüber geben die Betriebserscheinungen, die an besonders rasch beschaff betriebe- triebenen Öfen, beispielsweise einzelnen Stahlwerks-Kupolöfen, zu beachten nen Kupolöfen. sind, Aufschluß. Wenn man bei diesen Betrieben in die Formen hineinschaut, erscheinen sie schwarz, d.h. die Koksstücke, welche unmittelbar vor den Formen liegen, sind totgeblasen. Die Windzuführung ist so intensiv, daß die erforderliche Erwärmung des eingeführten Gebläsewindes auf einige 100°, die ihn befähigen würde, mit diesen Koksstücken in Reaktion zu treten, sich hier noch nicht vollzogen hat, so daß der Wind lediglich abkühlend auf die aus höheren Partien des Ofens allmählich vor die Formen herniedersinkenden Koksstücke wirkt und ein Verbrennen derselben nicht mehr stattfindet. Die natürliche Folge muß sein, daß die Verbrennungszone sehr in die Länge gezogen und daß das flüssige Eisen, welches aus dem höher liegenden Teil des Ofens herunterrieselt, bei diesen Öfen einer sehr stark oxydierenden Wirkung ausgesetzt wird. Tatsächlich steigt, wie zahlreiche Beobachtungen gelehrt haben, bei solchen Öfen der Koksverbrauch.

Andererseits wissen wir, daß er bei ganz langsamem Blasen ebenfalls wesentlich größer ist als bei einer normalen Betriebsgeschwindigkeit. Hieraus folgt, daß es eine günstigste Betriebsgeschwindigkeit geben muß. Freilich ist es nicht möglich, diese für alle Öfen gültig durch Versuche festlegen zu wollen, denn sie ändert sich naturgemäß in sehr beträchtlichem Maße mit der Qualität des zur Verbrennung gelangenden Koks. Als Anhalt darf aber die Beobachtung dienen, daß bei außergewöhnlich rasch betriebenen Öfen die Formen dunkel werden, während sie bei solchen, die sich in verhältnismäßig langsamem Gang befinden, in heller Weißglut leuchten. Als allgemeiner Anhalt

könnte deshalb vielleicht die Angabe gelten, daß eine durch die Düsen zu beobachtende Gelbglut etwa das Richtige treffen wird.

Wenn die Betriebsgeschwindigkeit eines Kupolofens lediglich von der Windmenge abhängt, die ihm in der Zeiteinheit zugeführt wird, so muß der Gießereileiter, um seinen Ofen jeweils in diesen günstigsten Betriebszustand bringen zu können, in der Lage sein, die Windmenge, die er dem Ofen zuführt, dem jeweils gewünschten Schmelzgange anzupassen. Hierfür sind im allgemeinen aber, soviel mir bekannt ist, in normalen Gießereianlagen Vorkehrungen nicht getroffen. Es stehen meistens Kapselgebläse mit unveränderlicher Tourenzahl in Anwendung, ja es ist sogar in der Mehrzahl der Gießereien üblich, mit einem und demselben Gebläse Öfen verschiedenen Durchmessers, die an wechselnden Tagen in Gebrauch genommen werden, zu betreiben. Eine Veränderung der Windmenge durch Abdrosseln des Gebläses widerspricht den Konstruktionseigentümlichkeiten dieser Gebläse, da der Erfolg lediglich der sein würde, daß die Pressung, mit welcher das Gebläse arbeitet, sich wesentlich erhöht, ohne daß die Windmenge in beträchtlichem Maße hierdurch variiert werden kann. Der in der Praxis vielfach anzutreffende Gebrauch, die Gebläse größer als notwendig zu wählen und einen Teil des überschüssigen Windes entweichen zu lassen, kann nicht als rationell angesehen werden. Es dürfte deshalb allgemein empfehlenswert erscheinen, diese Gebläse mit veränderlicher Tourenzahl zu betreiben, was dadurch geschehen kann, daß man entweder zum Antriebe Elektromotoren verwendet, die auf veränderliche Tourenzahl geschaltet werden können, oder daß man einen Antrieb mit veränderlichem Übersetzungsverhältnis, Riementriebwerk durch konische Trommeln oder Stufenscheiben, in Anwendung bringt. In diesem Falle stellt sich dann diejenige Pressung, mit der der Ofen arbeitet, automatisch ein, vorausgesetzt, daß die Antriebsmotoren stark genug sind. Die Beobachtung der ieweils obwaltenden Pressung ist trotzdem nützlich, denn sie gewährt fortlaufend einen gewissen Aufschluß über den Betriebszustand des Ofens, indem sie das Vorhandensein einer zu dichten oder zu losen Lagerung der Beschickung, ein Hängen des Ofens, ein Ausbilden von Gasen, eine Düsenverstopfung, ein etwaiges Rutschen von Antriebsriemen an Gebläsen, ein Nichtvollhalten des Ofens und dergleichen erkennen läßt.

Die tatsächliche Betriebsgeschwindigkeit kann indessen nicht durch Beobachtung der Pressung, sondern ausschließlich durch Feststellung der Stundenschmelzleistung bestimmt werden.

Nachdem so die Betriebsbedingungen der Öfen diskutiert worden sind, Wie bringt man kann zur Beantwortung der Frage geschritten werden: "Was hat nun ein ne Kupolofen-Betriebsingenieur zu tun, um eine vorhandene Kupolofenanlage zu bester anlage zu bester Wirkung? Wirkung zu bringen?" Ich würde vorschlagen, folgendermaßen vorzugehen:

Es sind erstens die Düsen einzurichten für eine gleichmäßige Windverteilung über den ganzen Querschnitt. Soviel mir bekannt ist, werden in dieser Beziehung bei den in Betrieb befindlichen Öfen heute die häufigsten Fehler gefunden werden können. Es ist zurzeit durchaus nicht selten, daß selbst größere Öfen mit lediglich drei oder vier Düsen betrieben werden,

die den Wind nur auf einem recht beschränkten Teil des Ofenumfanges in diesen eintreten lassen. Hierdurch müssen die vorher geschilderten toten Flächen in den Verbrennungsräumen mit ihren für die Verbrennung ungünstigen Folgen entstehen. Es ist also zu empfehlen, entweder die Düsenzahl sehr erheblich zu vergrößern, oder — was besser sein dürfte — die vorgenannten Whiting-Düsen einzubauen.

Zweitens muß der Querschnitt der Düsen so bemessen werden, daß der Wind den Ofen ganz durchdringt. Dieser Bedingung ist dadurch zu genügen, daß der Düsenquerschnitt im Anfang sehr reichlich gewählt wird, etwa zu ein Viertel des Ofenquerschnittes, und daß dann allmählich von Schmelzung zu Schmelzung eine Verkleinerung des Querschnitts bei sonst gleichbleibenden Betriebsverhältnissen etwa durch Einbringen von entsprechend ausgebildeten Blecheinlagen in die Düsen vorgenommen wird, so lange, bis bei vorläufig sonst unveränderten Betriebsbedingungen ein günstigstes Schmelzergebnis hinsichtlich des Koksverbrauches erreicht ist.

Drittens ist die Füllkoksmenge richtig zu bemessen (400 bis 600 mm über Düsenoberkante bei Beginn des Schmelzens).

Viertens ist die Satzkoksmenge so zu wählen, daß die fortlaufend während einer ganzen Schmelzdauer auszuführenden Gasanalysen anzeigen, daß das Verhältnis zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd in den Gichtgasen unverändert erhalten bleibt und sich in günstigen Zahlen bewegt. Für die Ausführung einer Dauerkontrolle würde sich die Anbringung eines Adosapparates, der fortlaufend den Kohlensäuregehalt der Gase anzeigt und aufschreibt, empfehlen und in hohem Maße rentieren. Erst wenn diese Vorbedingungen erfüllt sind, kann man

fünftens daran gehen, die Windmenge passend für den Ofenquerschnitt einzustellen, wobei zu beachten ist, daß eventuell bei starker Veränderung derselben eine nochmalige spätere Nachregelung des Düsenquerschnittes vorzunehmen ist.

Endlich ist sechstens durch sorgfältige Feststellung der jeweiligen wirklichen Stundenschmelzleistung die Schlußkontrolle über den Ofengang zu führen<sup>1</sup>.

Nur durch eine derartige systematische Dauerbeobachtung des Ofenbetriebes sind die günstigsten Schmelzergebnisse zu erreichen. Diese mühevolle Arbeit wird dann aber auch dadurch belohnt, daß meist sehr hohe Ersparnisse an Koks herauszuholen sind, und daß der Ofen stets heißes Eisen von günstigen Gießeigenschaften liefert.

Im Kreis der vorstehenden Darlegungen hat nun eine Reihe von wichtigen, auf physikalisch-chemischer Grundlage ruhenden Betriebsfragen noch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dieses Vorgehen ist bei vorläufig unveränderlicher Windmenge zu empfehlen. Gestatten die Betriebseinrichtungen dagegen diese in weiten Grenzen zu verändern, so kann statt der etwas umständlichen Veränderung der Düsenquerschnitte leichter die Windmenge von Schmelzung zu Schmelzung folgerichtig variiert werden, um auf diese Weise bei vorläufig unverändertem Düsenquerschnitt die bei der vorhandenen Einrichtung günstigste Stundenschmelzleistung bei gleichzeitig relativ ökonomischstem Koksverbrauch zu ermitteln.

nicht Erörterung gefunden, da sie nicht in unmittelbarem Zusammenhange mit der zur Diskussion gestellten Frage stehen, unter welchen Bedingungen eine vorhandene Kupolofenanlage zu günstigster Wirksamkeit gebracht werden kann. Da sie indessen für den Verlauf des Kupolofenbetriebes im ganzen von erheblicher Bedeutung ist, soll noch das Nachfolgende zur Erörterung gestellt werden.

#### Abschnitt 4.

# Höhe der Kupolöfen von Düsenoberkante bis zur Gicht.

Die Höhe der Kupolöfen wird bekanntlich außerordentlich verschieden zur Ausführung gebracht, ohne daß indessen bisher meines Wissens eine übereinstimmende Anschauung darüber besteht, welchen Einfluß diese Maßnahme auf den Betriebsverlauf zur Folge hat.

Erfahrungsgemäß reicht eine Höhe von 2,5 m von Düse bis Gicht bei kleinen und mittleren Öfen durchaus aus, um eine genügende Wärmeübertragung von den Gasen an das Eisen zu ermöglichen.

Nach den vorher gegebenen Erörterungen ist es notwendig, größere Öfen mit einer stärkeren Windpressung zu betreiben, um den Wind mit Sicherheit auch bis zur Mitte des Ofens in die Koksmasse eindringen zu lassen. Hieraus resultiert bei größeren Öfen insgesamt eine größere Gasgeschwindigkeit, und in deren Folge wird die Anwendung einer größeren Ofenhöhe notwendig, um die Gase nicht allzu heiß entweichen zu lassen. Dieser Bedingung wird indessen durch eine Erhöhung der Öfen auf etwa 4 bis 6 m auch bei den größten Dimensionen ausreichend Rechnung getragen werden.

Größere Ofenhöhen bringen erfahrungsgemäß keinen Vorteil, sondern zwingen nur zur Erhöhung der Windpressung, um die Widerstände im Ofen überwinden zu können.

Eine relativ große Ofenhöhe bei geringer spezifischer Schmelzleistung bringt eine wesentliche Erhöhung des Koksbedarfes mit sich, da das zu schmelzende Eisen dann bereits oben im Ofen so weit vorgewärmt wird, daß seine abkühlende Wirkung kurz oberhalb der Schmelzzone erheblich zurückgeht und daher die vorher behandelte Rückumwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd als unvermeidliche Folge in Erscheinung treten muß.

## Abschnitt 5.

## Größe der einzelnen Gichten.

Aus der Literatur, insbesondere aus dem bereits erwähnten Aufsatze von Bradley Stoughton u. a. geht hervor, daß die Größe der Gichten und damit die Höhe der jeweiligen zu einer Gicht gehörigen Koks- und Eisenlagen im Ofen ganz verschieden angewendet wird. In der bereits vorerwähnten Tabelle von Bradley Stoughton variieren die Höhen der Koksgichten in den Öfen zwischen 97 und 264 mm, während die Höhe der einzelnen Eisenlagen zwischen 84 und 224 mm schwankt.

In seinem Handbuch der Eisen- und Stahlgießerei gibt *Ledebur* an: Eine Koksgicht soll pro 1 qm Ofenquerschnitt das Gewicht von 80 kg besitzen.

Nehmen wir das Gewicht eines Kubikmeter geschütteten Koks zu 450 kg, also das durchschnittliche spezifische Schüttgewicht zu 0,45 an, so besitzt eine Kocksgicht der oben angeführten Größe das Volumen von  $\frac{80}{045} = 177,5$ l.

Die Schütthöhe der Koksgicht im Ofen wird also ungefähr 18 cm betragen. Wenn dieser Ofen mit einem Verbrauch an Satzkoks von 7 Proz. des Eisengewichtes arbeitet, so enthält eine Gicht pro 1 kg Koks ungefähr 14 kg Eisen. Nehmen wir das spezifische Gewicht des geschütteten Eisens = 4 an, so

würde das Volumen der Eisengicht  $=\frac{80\cdot 14}{4}=280\,1$  betragen, die Eisenlage im Ofen also 28 cm hoch sein. Hieraus resultiert als Höhe einer Koks-

Ein Ofen von 3 m Schachthöhe über den Formen würde demnach  $\frac{300}{46} = 6,5$  Satz Koks- und Eisengicht enthalten.

und Eisengicht das Maß von etwa 46 cm.

Eine wesentliche Verkleinerung dieser Gichten erschwert das Gattieren, ohne daß hieraus ein Schmelzvorteil erwachsen würde. Eine erhebliche Vergrößerung derselben würde indessen die Gleichmäßigkeit des Schmelzvorganges ungünstig beeinflussen und überdies einen Mehrverbrauch an Koksherbeiführen. Ledebur hat also auch hier nach meiner Kenntnis der Dinge das Richtige getroffen.

#### Abschnitt 6.

# Der Schwefel im Kupolofenbetriebe.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß auch bei allergünstigstem Kupolofenbetriebe eine Entschwefelung des Roheisens infolge des Umschmelzens im Kupolofen nicht eintritt. Bei einer Erörterung des Einflusses, welchen der Schwefel im Kupolofenbetriebe ausübt, kann es sich deshalb nur um den im Koks enthaltenen Schwefel handeln.

Ein Ofen mit niedrigem Koksverbrauch hat eine niedrige Koksschicht zwischen Düse und Schmelzzone und arbeitet in diesem Ofenbereich mit einer oxydierenden Atmosphäre. Die Folge hiervon ist, daß der Koksschwefel zum großen Teil zu schwefliger Säure verbrannt wird und im Gichtgas entweicht.

Das flüssige Eisen hat einen kurzen Weg über die Koksstücke in der Verbrennungszone zurückzulegen und deshalb nur wenig Gelegenheit zur Aufnahme von Schwefel.

Ein Ofen mit hohem Koksverbrauch hat stets zwischen Düsenebene und Schmelzzone eine hohe Koksschicht. In dieser wird der Sauerstoff der Gebläseluft bereits gebunden. Die Ofengase haben überdies viel Kohlenoxyd und wirken deshalb stark reduzierend. Ein Verbrennen des Koksschwefels zu schwefliger Säure findet deshalb hier nur in geringem Maße statt. Aus diesen Gründen geht ein sehr erheblicher Anteil des im Koks vorhandenen Schwefels in das Eisen über, welches in flüssigem Zustande einen langen Weg über die glühenden Koksstücke zurückzulegen hat, ehe es in den Herd gelangt.

Im Gegensatz zu den hochbasischen Schlacken des Kokshochofenbetriebes haben Kupolofenschlacken, die aus sauren Silicaten mit meist etwa 50 Proz. oder mehr Kieselsäure bestehen, nur eine äußerst geringe Aufnahmefähigkeit für Schwefel.

Die Führung basischer Schlacken würde einen sehr hohen Kalkzuschlag erfordern und einen starken Verschleiß des feuerfesten Ofenmaterials sowie erhöhten Koksverbrauch zur Folge haben. Man würde durch dir Führung basischer Schlacken deshalb nicht eine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Schwefelaufnahme bewirken.

#### Abschnitt 7.

## Kupolofen mit und ohne Vorherd.

In Kupolöfen, die mit einem Vorherd ausgerüstet sind, können die Winddüsen nahe über der Herdsohle liegen; das flüssige Eisen kommt deshalb mit Koks nur relativ wenig in Berührung und tritt unmittelbar aus der Verbrennungszone in den Vorherd über.

Es ist deshalb möglich, in solchen Öfen aus einer geeigneten Gattierung Eisen mit nur etwa 2,7 Proz. Kohlenstoff bei geringer Schwefelaufnahme zu erschmelzen.

In Öfen ohne Vorherd steht das flüssige heiße Eisen längere Zeit im Herde in unmittelbarer Berührung mit Koks und muß deshalb Kohlenstoff lösen, wenn es noch nicht mit Kohlenstoff gesättigt ist. Selbst durch das Einschmelzen kohlenstoffarmer Gattierungen kommt man in solchen Öfen kaum unter einen Gehalt von 3 Proz. Kohlenstoff.

Öfen mit Vorherd eignen sich daher zum Erschmelzen von Eisensorten von hoher Festigkeit, während anderseits unvermeidlich im Vorherd eine mäßige Abkühlung des Eisens in den Kauf genommen werden muß.

Für die Erzeugung von Gußstücken, die ein sehr heißes Eisen verlangen, ist deshalb der Ofen ohne Vorherd der geeignetere.

Die neuerdings empfohlenen kippbaren Vorherde haben sich dem Vernehmen nach bestens bewährt.

## Abschnitt 8.

### Düsenverschlackung.

Eine Verschlackung von Düsen tritt ein bei allzu scharfem Blasen und mangelhafter Verteilung der Düsen im Gestell, wodurch einerseits örtliche Abkühlung in der Nähe der Düsen hervorgerufen wird, anderseits leicht Gelegenheit zur Ausbildung von Stichflammen gegeben ist, die gegen die Ofenwände gerichtet sind und das Entstehen zäher, schwer schmelzbarer Schlacken zur Folge haben.

Normal betriebene Öfen leiden nicht unter starker Verschlackung der Düsen.

Eine automatische Umschaltung der Düsen, die zu dem Zwecke empfohlen wird, verschlackte Düsen während der regelmäßigen Abschaltung derselben vom Windstrom von selbst frei schmelzen zu lassen, erscheint als eine Komplikation, die vermieden werden kann, überdies aber unvermeidlich eine verhältnismäßig ungünstige Windverteilung und erhöhten Koksverbrauch zur Folge haben muß.

### Abschnitt 9.

#### Abbrand.

Man ist imstande, durch entsprechende rechnerische Bearbeitung von Gichtgasanalysen sich einen Überblick darüber zu verschaffen, welche Mengen von Sauerstoff der Verbrennungsluft nicht an Kohlenstoff gebunden worden sind, sondern durch Oxydation des Eisens Eisenoxydul, Kieselsäure, Manganoxydul usw. gebildet haben.

Eine entsprechende Zusammenstellung der aus den Gichtanalysen der Tabelle 57 errechneten Werte findet sich in Tabelle 60. Es wurde ermittelt diejenige Menge von Luftsauerstoff, die dem Stickstoffgehalte der Gase entsprechen würde, und diese gegenübergestellt der tatsächlich in den Gichtgasen vorhandenen, an Kohlensäure und Kohlenoxyd gebundenen Menge

Tabelle 60. Verbrauch an Luftsauerstoff durch Oxydation von Metall in zehn in Vergleich gestellten Betriebsfällen.

	Der Stickstoff- gehalt in den Gasen entspricht einer Luftsauer- stoffmenge von	Tatsächlich vorhandene Sauerstoff- menge	Unterschied
	Proz.	Proz.	Proz.
1	21,1	19,8	-1,3
2	20,6	19,4	-1,2
3	20,9	19,4	-1,5
4	20,6	19,3	-1,3
5	20,0	20,8	+0,8
6	21,6	20,0	-l,6
7	20,8	19,2	-1,6
8	21,6	19,8	-1,8
9	21,3	19,2	-2,1
10	19,4	20,2	+0,8

von Sauerstoff. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Zahlenwerten sind in der dritten Spalte der Tabelle 60 eingetragen. Es ist indessen zu bemerken, daß diese Unterschiede nicht den vollen Fehlbetrag an Sauerstoff ergeben, da den Gichtgasen aus der Kohlensäure des dem Kupolofen zugeführten Kalksteines Sauerstoffmengen zugeflossen sind, die sich hier der direkten rechnerischen Ermittlung entziehen, da bei den in Vergleich gestellten Kupolofenbetrieben eine Angabe über die Höhe des Kalksteinzuschlages fehlt. In normal geführten Ofenbetrieben beträgt indessen diese Sauerstoffmenge etwa 0,8 bis vielleicht 1,2 Proz. Um diesen Betrag wäre also der Unterschied in der Spalte 3 zu vergrößern.

Hieraus folgt die interessante Tatsache, daß die Höhe des Abbrandes bei Kupolöfen, die mit übermäßig großem Koksaufwand betrieben werden, nicht wesentlich geringer ist als bei normal betriebenen Öfen. Lediglich bei Versuch 5 ergibt sich annähernd, daß infolge des allmählich außerordentlich groß gewordenen Koksüberschusses im Ofen ein Abbrand gar nicht mehr rechnerisch in Erscheinung treten würde.

In allzu scharf getriebenen Öfen wird indessen das Eisen in starkem Maße oxydiert. Es wächst deshalb der Abbrand, und es verbrennt in erster Linie Silicium.

Ist der Ofengang noch heiß, so löst das an Silicium ärmer gewordene Eisen im Herde viel Kohlenstoff auf, neigt dann zur Garschaumbildung und gibt undichte schwammige Güsse.

Ist der Ofengang überdies kalt geworden, was bei allzu tiefer Lage der Schmelzzone eintritt, so neigt das Eisen, wenn nicht ein sehr siliciumreicher Einsatz gewählt wird, zum Weißwerden und gibt harten Guß, auch leicht Gußstücke mit einzelnen harten Stellen.

#### Abschnitt 10.

## Anreicherung der Gebläseluft mit Sauerstoff

wird in neuerer Zeit lebhaft für Hochofenbetriebe empfohlen. Während dieses Mittel bei der ganz überwiegenden Mehrzahl aller deutschen Roheisenbetriebe wesentliche Vorteile nicht verspricht, können dagegen für Kupolofenbetriebe Vorteile in erheblichem Maße erwartet werden. Zwar wird bei Betrieben, die mit nur etwa 7 Proz. Satzkoks arbeiten, eine Koksersparnis nicht mehr in starkem Maße eintreten und daher ein Ausgleich der Kosten hieraus nicht zu erwarten sein, aber für alle Gießereien, die gezwungen sind, minderwertigen Koks zu verarbeiten, dürfte die Sauerstoffzufuhr zum Gebläsewind das einzige bisher existierende Hilfsmittel sein, um die Nachteile auszugleichen, und sowohl hohe Koksersparnis versprechen, als auch die Möglichkeit, heißes Eisen zu erschmelzen.

Allerdings werden wohl nur große Gießereien daran denken können, derartige Anlagen zu machen, obgleich die Unkosten nicht übermäßig große zu sein brauchen, da eine Sauerstoffanlage während des ganzen Tages betrieben und Sauerstoff in Vorratsbehältern aufgesammelt werden kann, aus denen er dann während der verhältnismäßig kurzen Kupolofenschmelzzeiten dem Gebläsewind zuzuführen sein würde.

## Abschnitt 11.

## Erörterung des eigentlichen Schmelzvorganges im Kupolofen.

In den bisherigen Betrachtungen sind die im Kupolofen sich abspielenden Schmelzvorgänge nur in der Hinsicht in Erörterung gestellt worden, wie hoch die Temperaturen sich stellten, die durch Verbrennen von Koks im Kupolofen erzeugt werden und unter welchen Bedingungen sich die Warmeerzeugung durch Verbrennen von Koks am ökonomischsten gestalten läßt.

Ferner ist hervorgehoben worden, daß es notwendig ist, ein Metall, welches zum Gießen geeignet sein soll, um gewisse nicht unbeträchtliche Temperaturgrade über seinen Schmelzpunkt zu erwärmen. Ein Erhitzen von geschmolzenem Metall über seinen Schmelzpunkt hinaus ist in Tiegelöfen oder Herdöfen irgendwelcher Art ohne Schwierigkeit durchführbar. Es ist aber nicht ohne weiteres zu erkennen, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, eine solche Überhitzung grauen Eisens im Kupolofen zu vollziehen, während wir uns von der Tatsache dieser Überhitzung jeden Tag in jeder beliebigen Gießerei überzeugen können.

Das im Kupolofen herniedersinkende Eisen wird durch die ihm entgegenströmenden Verbrennungsgase vorgewärmt und gelangt allmählich in die Schmelzzone, die nach den vorausgeschickten Erörterungen etwa in einer Höhe von 500 bis 600 mm oberhalb der Düsenoberkante anzunehmen ist. Wenn an dieser Stelle, an welcher die höchste Temperatur, die im Kupolofen vorhanden ist, herrscht, ein Tropfen Eisen von einer weißglühenden Masse abschmilzt, so fließt er mit relativ großer Geschwindigkeit, wie jederzeit durch Beobachtung dieses Vorganges durch das Schauloch einer Düse im Kupolofen festgestellt werden kann, von der Schmelzzone in den Herd des Ofens. Die Zeitdauer dieses Weges beträgt schätzungsweise 1 bis 2 Sekunden; aber höchstens auf dem 4. bis 5. Teil dieses Weges befindet sich der Tropfen geschmolzenen Eisens in einer Umgebung, deren Temperatur höher ist als seine eigene, nämlich nur auf einem Teil der Wegstrecke, die zwischen der Schmelzzone und der Düsenebene zurückzulegen ist.

Die Düsenebene selbst ist zweifellos erheblich kälter als der Schmelztemperatur des Eisentropfens entspricht. Man sieht auch jederzeit diese kleinen Rinnsale flüssigen Eisens als helleuchtende Streifen durch das Gesichtsfeld in der Düsenebene hindurchziehen. Das ist ein vollgültiger Beweis dafür, daß die herunterfließenden Eisentropfen eine höhere Temperatur besitzen als diejenige ist, die in der Düsenebene herrscht.

Im Herde des Kupolofens findet keine nennenswerte Verbrennung von Koks statt, da ein Hindurchströmen von Wind nicht erfolgt. Es kann also auch hier dem flüssigen Eisen ein Wärmezuwachs nicht zuteil werden. Es sind vielmehr von der Wärme des flüssigen Eisens die unvermeidlichen Wärmeausstrahlungsverluste zu decken.

Zu jeder Wärmeübertragung gehört Zeit und das Vorhandensein eines Temperaturgefälles. Die Wärmeübertragung erfolgt um so rascher, je größer das letztere ist. In der Schmelzzone beträgt das Temperaturgefälle, wie oben erörtert worden ist, höchstens villeicht 200 bis 300°. Es ist deshalb ganz ausgeschlossen, daß innerhalb derjenigen Zeit, während welcher der herabfließende Tropfen sich in dieser Schmelzzone befindet, also innerhalb des Bruchteiles einer Sekunde, erhebliche Wärmemengen auf den bereits verflüssigten Eisentropfen sollten übertragen werden können. Es ist vielmehr mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der Wärmezuwachs, der dem Eisentropfen hier widerfährt, geringer ist, als der Wärmeverlust, den er erleiden muß, während er durch die kältere Düsenebene in den Herd hinunterläuft.

Trotzdem lehrt die Beobachtung, daß der Kupolofen imstande ist, überhitztes Eisen zu liefern.

Die Erklärung für diese auffallende Tatsache bietet die Betrachtung des Warum vermag Verhaltens eines größeren Stückes grauen Eisens, etwa eines Walzenkopfes überhitztes oder dergleichen, welches auf der Feuerbrücke eines Flammofens der Ein-Eisen zu wirkung der Flamme ausgesetzt ist. Das Stück behält stundenlang unverändert seine Gestalt bei, und man ist geneigt, Zweifel darüber zu hegen, ob es überhaupt gelingen wird, das Stück in dem Ofen zu schmelzen, bis ganz plötzlich innerhalb eines auffallend geringen Zeitraumes das Stück in sich zusammensinkt und schmilzt. Dieses Verhalten ist nur durch den eigentümlichen inneren Aufbau eines größeren Gußeisenstückes zu erklären. Wie die metallographische Untersuchung von Gußeisen lehrt, besteht das Material aus einem Eisen perlitischen Gefüges, welches in skelettartiger Durchdringung von Graphitblättehen durchwachsen ist. Die metallographische Untersuchung hat ferner gelehrt, daß perlitisches Eisen ein lamellarisches Gefüge aus Ferrit und Cementit besitzt. Der Gesamtkohlenstoffgehalt eines derartigen perlitischen Stückes beträgt ca. 0,9 Proz. Wird ein derartiges Material erwärmt, so verschwindet bei dem Überschreiten des oberen Haltepunktes das lamellarische Gefüge und der Kohlenstoff geht gleichmäßig in Lösung. Das Material besteht jetzt also aus einem Eisen mit 0,9 Proz. Kohlenstoff und dem durch die Analyse nachgewiesenen Siliciumgehalte. Wie wiederum die metallographische Untersuchung gelehrt hat, sind, vorherige langsame Erstarrung des Stückes vorausgesetzt, die Phosphidanteile der Legierung nicht gleichmäßig in derselben verteilt, sondern an einzelnen Stellen konzentriert. Das Material schmilzt also erst bei einer Temperatur, bei welcher ein Eisen von entsprechendem Siliciumgehalt mit ca. 0,9 Proz. Kohlenstoff schmelzen würde, d. h. bei ungefähr 1400°. Die Erfahrung lehrt ferner, daß die im Gußeisen eingelagerten Graphitblättchen erst allmählich in Lösung gehen, wenn diese Temperatur erreicht ist. Je dicker und größer die Graphitblättehen sind, um so länger dauert ihre Auflösungszeit. Während derselben hat das Material noch andauernd Gelegenheit, Wärme aus der heißesten Zone des Kupolofens aufzunehmen. Ein Stück grauen Eisens kann also erst dann im Kupolofen zur Schmelzung gelangen, wenn es mindestens die Temperatur von 1400° erreicht hat. Durch die Auflösung des im allgemeinen mehrere Prozent betragenden Graphitgehaltes erniedrigt sich gleichzeitig aber seine Erstarrungstemperatur bis auf etwa 1100 bis 1200°.

Hierdurch ist die Erklärung gegeben, durch welche Umstände es ermöglicht wird, im Kupolofen Gußeisen über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen. Aus der Erklärung geht ohne weiteres hervor, daß die Temperatur, welche ein Gußeisen mit groben starken Graphitblättern annehmen kann, sich nicht unwesentlich höher stellen muß als diejenige eines Gußeisenstückes mit geringen kleinen, dünnen Graphitausscheidungen.

Die Erörterung gibt auch eine anschauliche Erklärung für die Berechtigung der alten Vorliebe praktischer Gießer für das Verschmelzen von Eisen mit grobem Graphitkorn.

Aus derselben Erklärung erhellt aber auch ohne weiteres, daß es im Kupolofen unmöglich ist, weißes Eisen zu überhitzen, und es wird verständlich, weshalb erfahrungsgemäß Tempergießereien sehr erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden haben, um in Kupolöfen das für ihren Betrieb erforderliche weiße Eisen so hoch zu erwärmen, daß es gießfähig wird.

Derartige Öfen arbeiten in der Regel mit einem außerordentlich hohen Koksverbrauch und starker Windzufuhr. Sie haben also eine sehr lange Schmelzzone und verlängern hierdurch den Weg, welchen die einzelnen Eisentropfen, nachdem sie geschmolzen sind, über hochtemperierten, glühenden Koks zurückzulegen haben. Unvermeidlich hat das Eisen aber hierbei Gelegenheit, sehr große Mengen von Schwefel aus dem Koks aufzunehmen.

# Kapitel 23.

# Das Gießen von Gußeisen und Stahl.

### Abschnitt 1.

## Erörterung allgemeiner Erscheinungen.

In dem vorhergehenden Kapitel sind die tatsächlich beim Schmelzen von Gußeisen sich abspielenden Vorgänge eingehend geschildert worden. Der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand vollzieht sich bei Gußeisen innerhalb eines verhältnismäßig recht kleinen Temperaturintervalles. Die Tatsache, daß Gußeisen unmittelbar aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, dient uns als Unterscheidungsmerkmal zwischen schmiedbarem und nicht schmiedbarem Eisen (Roheisen).

Die Vorstellung würde indessen falsch sein, die etwa dahin gehen würde, daß die einzelnen Teile eines Gußeisenkörpers bereits unmittelbar nach der Erstarrung mit erheblicher Festigkeit aneinanderhaften, daß das Material also fähig wäre, in diesen hohen Temperaturen Kräfte zu übertragen. Das Material ist im Gegenteil hierzu nicht imstande, und bereits relativ geringe, auf dasselbe einwirkende Kräfte zerstören den Zusammenhang der einzelnen Teile. In diesem Verhalten ist die Erklärung für die Tatsache der Nichtschmiedbarkeit von Roheisensorten zu erblicken.

Im Gegensatz hierzu durchlaufen Flußeisen und Stahl zwischen der Temperatur des Festwerdens und wesentlich tiefer liegenden Temperaturen einen Übergangszustand, in welchem ihre einzelnen Teile zwar auch nicht fähig sind, erhebliche Kräfte zu übertragen, in welchem aber eine Formänderung durch Einwirkung äußerer Kräfte erfolgen kann, ohne daß das Material seinen Zusammenhang verliert.

Gußeisen und allgemein Roheisen wird bei einer nicht sehr beträchtlichen Erhitzung über seinen Schmelzpunkt hinaus bereits ziemlich dünnflüssig. Flußeisen und Stahl dagegen durchlaufen auch hier wieder einen Zwischenzustand, in welchem sie zwar flüssig sind, in welchem aber die einzelnen Teile der Masse äußeren Kräften gegenüber immer noch einen nicht unbeträcht-

lichen Widerstand gegen eine Lageveränderung geltend machen, d. h. Flußeisen und Stahl sind bei einer nur geringen Überhitzung über ihren Schmelzpunkt hinaus dickflüssig, zäh, nicht gießbar. Es muß bei diesen Materialien eine beträchtliche Erhitzung über den Schmelzpunkt hinaus stattfinden, um sie so dünnflüssig zu machen, daß sie mit Vorteil vergossen werden können. Werden aber Flußeisen und Stahl auf recht hohe Temperaturen, z. B. 1900° erwärmt, so ist ihre Dünnflüssigkeit vollständig mit derjenigen von gut flüssigem Gußeisen zu vergleichen.

Die Dünnflüssigkeit von Gußeisen wird besonders günstig beeinflußt durch einen nicht allzu geringen Gehalt an Phosphor, während ein Schwefelgehalt von etwa über 0,1 Proz. bereits in erheblichem Maße vermindernd auf diese günstige Eigenschaft einwirkt.

Bei Flußeisen und Stahl dürfen Phosphor und Schwefel, wenn das Material den normal an dasselbe herantretenden Beanspruchungen zu genügen imstande sein soll, überhaupt nicht in so großen Mengen vorhanden sein, daß ihre Dünnflüssigkeit durch diese Fremdkörper irgendwie beachtenswert beeinflußt werden könnte.

Die allgemeinen Erstarrungserscheinungen von Flußeisen und Stahl sind bereits besprochen worden in dem Kapitel "Einige zusammenfassende Betrachtungen über die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Vergießen von Flußeisen". Es ist dort des Gasgehaltes von Flußeisen und Stahl gedacht und dessen Folge erörtert worden, und es ist darauf hingewiesen worden, daß die Gasporenbildung durch Einführen eines gewissen Siliciumgehaltes unterdrückt werden kann.

Da im allgemeinen Stahlformgußgegenstände nicht einer nachträglichen verdichtenden mechanischen Bearbeitung unterzogen werden können, ist es für die Erzeugung porenfreien Stahlgusses unbedingt notwendig, dem flüssigen Material zum Zwecke der Unterdrückung der Gasblasenbildung einen ausreichend hohen Siliciumgehalt zu geben.

In dem obenerwähnten besonderen Kapitel ist auch die Volumenverminderung, welche Flußeisen und Stahl im Verlaufe der Erstarrungs- und Abkühlungsvorgänge erleiden, zur Erörterung gelangt, und deren Folge, die Lunkerbildung, behandelt worden.

Das dort Gesagte gilt sinngemäß auch hier. Eine Lunkerbildung kann indessen bei der Erzeugung von Stahlformguß im allgemeinen nicht etwa durch eines derjenigen Mittel, die in dem vorerwähnten Kapitel für diesen Zweck erörtert worden sind, beseitigt werden. Es ist deshalb erforderlich, um lunkerfreie Gußstücke zu erzielen, der Form sogenannte verlorene Köpfe von erheblichen Dimensionen anzusetzen, die so groß sind, daß die entstehenden Lunker vollständig in diesen verlorenen Köpfen zur Ausbildung gelangen, das Gußstück also von Lunkerstellen frei bleibt. Im Prinzip die gleiche Maßnahme muß natürlich beim Gießen von gußeisernen Gebrauchsgegenständen angewendet werden, wenngleich hier infolge des günstigeren Verhaltens von Gußeisen die Größe der verlorenen Köpfe verhältnismäßig sehr viel kleiner gehalten werden kann als beim Gießen von Flußeisen und Stahl.

### Abschnitt 2.

# Schwindung und Siliciumgehalt.

Bei der Herstellung von Gebrauchsgegenständen auf dem Wege des Gießens ist außer der Lunkerbildung noch der Schwindung des Materiales, d. h. derjenigen Größe, um welche ein Stück im allgemeinen kleiner ausfällt als das Modell, nach welchem die Form hergestellt wurde, erhebliche Aufmerksamkeit zu widmen. Die Form wird von dem flüssigen Metall im Momente des Erstarrens ausgefüllt. Der Abguß muß deshalb um so viel kleiner ausfallen, als die Zusammenziehung des Materials bei der Abkühlung vom Momente des Festwerdens an beträgt.

Bei Stahlguß entspricht dies einer linearen Verkürzung um ca. 2 Proz., bei Gußeisen um ca. 1 Proz.

Die letztere Größe muß einerseits deshalb kleiner sein, weil die Gießtemperatur des Gußeisens niedriger als diejenige von Stahl ist. Andererseits wirkt der Verkürzung entgegen die durch Ausscheidung von Graphit entstehende vorübergehende Volumenvergrößerung des in der Erstarrung begriffenen Gußeisens.

Über die Längenveränderungen, denen ein im Erstarren und in Abkühlung begriffener Gußeisenstab unterworfen ist, liegen ziemlich umfangreiche Versuche des amerikanischen Gießerei-Ingenieurs William J. Keep vor, über welche bereits Ledebur in Stahl und Eisen 1895, Seite 895 berichtet hat.

Keep hat mit einem von ihm entworfenen registrierenden Apparate Schwindungskurven von Gußeisen und anderen Metallen aufgenommen, aus denen hervorgeht, daß Gußeisensorten mit verschiedenem Siliciumgehalt während der Abkühlung ihre Volumenverminderung zwei- oder dreimal unterbrechen, derart, daß an Stelle der normalen Abkühlungsvolumenverminderung vorübergehende Ausdehnungen stattfinden, die zeitweise diese erheblich übertreffen. Das schließliche Resultat ist deshalb eine bei Gußeisen gegenüber Stahl durchschnittlich etwa um die Hälfte verminderte Schwindung. Es herrschen heute wohl kaum mehr irgendwelche Zweifel darüber, daß diese vorübergehenden Ausdehnungen durch Auskrystallisation von Graphit hervorgerufen werden, und zwar erhält die hierdurch bewirkte Volumenvermehrung um so stärkere Wirkung, je größer der Gehalt von Graphit in der betreffenden Gußprobe sich stellt. Dementsprechend haben im allgemeinen die an Graphit reichsten Gußproben auch die geringste Schwindung. Sie kann hier gelegentlich bis auf 0,5 Proz. herabgehen.

Die Auskrystallisation wird bedingt durch den Zerfall von Carbid (Fe<sub>3</sub>C). Sie erfolgt in größeren Krystallblättern während der Erstarrung zu einem Zeitpunkte, in welchem die erstarrende Eisenmasse noch weich genug ist, um durch die Energie der Krystallbildung eine Verschiebung der Eisenkörner eintreten lassen zu können.

Wird weißes siliciumarmes oder ganz siliciumfreies Eisen einer längeren Glühung bei einer dicht unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur ausgesetzt, so zerfallen auch hier die Carbide je nach der Glühdauer ziemlich vollkommen unter Ausscheidung grobkrystallinischen Graphits<sup>1</sup>.

Bei gewöhnlicher Abkühlungsdauer geschmolzenen weißen Eisens findet dagegen keinerlei Ausscheidung von Graphit statt. Hieraus ergibt sich, daß die Eisencarbide in geeigneter Temperatur autogen zerfallen und aus ihnen Graphit auskrystallisiert. Ihr Zerfall wird indessen sehr leicht unmöglich gemacht, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit des betreffenden Stückes so groß ist, daß das entsprechende Temperaturintervall, in welchem der Zerfall eintritt, durcheilt wird, ohne daß eine nachweisbare Auskrystallisation von Graphit stattgefunden hätte.

Enthält das Material dagegen Silicium in ausreichender Menge, so wird der Zerfall der Carbide derart beschleunigt, daß selbst beim Abgießen von einer dünnen Wandstärke in Sandformen Graphit in genügender Menge auskrystallisiert, um ein Metall mit grauem Bruch entstehen zu lassen.

Je höher innerhalb normaler Grenzen (1,5 bis ungefähr 3 Proz.) der Siliciumgehalt gewählt wird, um so rascher tritt dieser Zerfall ein.

Man erhält daher graues Eisen bei Gußstücken mit großer Wandstärke, also geringer Abkühlungsgeschwindigkeit, schon bei einem niedrigen Gehalt an Silicium, während bei der Herstellung von dünnwandigen Gußstücken der Siliciumgehalt entsprechend erhöht werden muß, um mit Sicherheit ein Eisen mit grauem Bruch zu bekommen. Über eine aus dieser Erkenntnis abzuleitende Regel für den praktischen Gießereibetrieb hinsichtlich der Höhe des anzuwendenden Siliciumgehaltes hat sich der bekannte Gießerei-Ingenieur Oskar Leyde in Stahl und Eisen 1904, Seite 879 so ausgezeichnet ausgesprochen, daß ich glaube, nichts Besseres tun zu können, als diese seine Ausführungen hier wörtlich zu zitieren:

"Während die Handelsgießereien bei der Fabrikation von Spezialitäten, als Poterie, Öfen, Röhren, Radiatoren und dergleichen verhältnismäßig einfache Arbeit haben, sind die Lohngießereien und die Gießereien der größeren Maschinenfabriken ernstlich darauf angewiesen, ihren Betrieben eine wissenschaftliche Grundlage zu geben und ihr Eisen nach chemischen Analysen zu gattieren. Im allgemeinen haben die Hüttenwerke mehr auf den größeren Verbrauch der Handelsgießereien mit dünnwandigen Erzeugnissen Rücksicht zu nehmen als auf die Werke, die zugleich dickwandigeren Maschinenguß herstellen. So ging und geht das Bestreben der Hochofenleute vielfach dahin, lieber ein besser bezahltes hochsiliciertes Nummer-I-Eisen zu erblasen, als niedrigsilicierte Eisen, welche auch nicht so viel gebraucht werden. Das führt oft zu Schwierigkeiten beim Mischen, zu Stahl- und Flußeisen- usw. Zusätzen mit ganz geringen Siliciumgehalten, welche das gleichmäßige Schmelzen der Gichten unliebsam beeinflussen. Und doch muß es die Aufgabe der Gießer sein, ihre Sätze je nach Art der herzustellenden Gußteile unter Berücksichtigung der Siliciumgehalte zu gattieren, unter der Voraussetzung, daß sich die Gehalte der übrigen Beimengungen, als Schwefel, Mangan, Phosphor usw.)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dr.-Ing.-Diss. Anton, Techn. Hochschule, Berlin 1905.

in richtigen Mittelgrenzen finden bzw. unter Berücksichtigung dieser Stoffe sowie unter Beachtung von Kalk- usw. Zuschlägen. Da nun schon im Roheisen zu sehen ist, daß die Härte des Eisens mit dem gebundenen Kohlenstoff zunimmt, mit Silicium abnimmt, da ferner schnell erstarrende dünnwandige Stücke ihren Gehalt an gebundenem Kohlenstoff festhalten, während demselben bei langsamer Erstarrung, d. h. bei dicken Wandstärken Zeit gelassen ist, sich zum Teil als Graphit auszuscheiden, so folgt daraus, daß theoretisch jeder Wandstärke ein gewisser Siliciumgehalt entspricht. Durch die Kurven

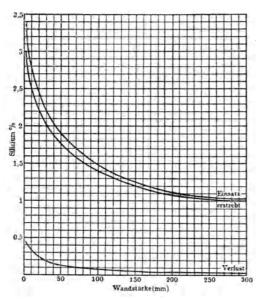


Fig. 31. Kurve des Siliciumgehalts grauer Gußstücke nach *Leyde*.

in der nebenstehenden Fig. 31 ist dies zum Ausdruck gebracht. Die mittlere Kurve gibt das Verhältnis von Wandstärke zum Siliciumgehalt an, wie er sich als Durchschnitt in der Praxis gut bewährte; die unterste Kurve gibt Siliciumverdurchschnittliche luste (beim Schmelzen im Kupolofen) an; die oberste Kurve zeigt, welcher Siliciumgehalt dementsprechend für verschieden starke Stücke gesetzt werden muß, natürlich wieder unter dem Vorbehalt, daß Schwefel, Mangan und Phosphor in mittleren Gehaltsgrenzen liegen.

Diesen theoretischen Lehren kann natürlich die Praxis nicht weit folgen; je nach der Art des Gusses, der herzustellen ist, teilt man sich die Ware je nach Wand-

stärken oder Anforderungen an die Härte und Festigkeit usw. in Gruppen, die am besten nach Wandstärken unterschieden werden können und einfach, wenn schon nicht ganz logisch in der Ausdrucksweise, nach der Härte bezeichnet werden. So gilt die Bezeichnung 'extra weich' für Eisen, das bei mittlerer Wandstärke etwa bei einem quadratischen Querschnitt von 30 mm sehr weich ist; andererseits wird als 'extra hart' das Eisen bezeichnet, das bei demselben 30-mm-Querschnitt sehr hart wäre, während beide Gattungen für die Zwecke, für welche sie bestimmt sind, etwa im 3 mm starken und im 200 mm dicken Stück gutes Korn und gute Festigkeit zeigen. Die Grenze des Siliciumgehaltes, soweit derselbe beim Grauguß zur praktischen Verwendung kommt, liegt etwa zwischen 3 und 0,8 Proz. Silicium. Steigt der Siliciumgehalt über 3 bis 4 Proz., so wird das Eisen bei schwachen Stücken überhart und bekommt hellen glasigen Bruch; fällt der Siliciumgehalt unter 0,8 Proz., so werden auch die stärksten Stücke überhart, kantenweiß oder ganz weiß und spröde und sind nicht mehr mit den gewöhnlichen Mitteln zu bearbeiten. Soll das

Eisen für gewisse Gattungen von Gußwaren entsprechenden Siliciumgehalt haben, so ist bei Beschicken des Ofens zu beachten, daß ein Teil des Siliciums ausbrennt, bzw. in die Schlacke übergeht. Wenn Schmelztemperatur, Kalkzuschlag, Koks sowie die übrigen Eisenbeimengungen verhältnismäßig gleichbleiben, so ist auch in gleichem Maße im Siliciumverluste eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu beobachten. Jahr und Tag fortgesetzte chemische Untersuchungen von täglich 3 bis 7 verschieden gemischten Einsatzgattierungen und von deren Ausbringung ermöglichten es, Durchschnittszahlen für Siliciumverluste zu bestimmen. Danach schwankte der durchschnittliche Verlust bei hochsilicierten Mischungen von 0,45 Proz. bis herab zu 0,03 Proz. bei Eisen mit niedrigem Siliciumgehalt, wie dies in der Figur angegeben ist. Es war hierbei recht deutlich zu erkennen, wie Öfen mit kleinem Durchmesser bei öfterem Hängen der Gichten ungleichmäßigeren Gang haben als größere Öfen. Zwei gleich große Öfen von 1000 mm lichtem Durchmesser zeigten im Durchschnitt von weit über 100 Proben anfangs beim Schmelzen mehrerer Tonnen von extra hartem Eisen 0,03 und 0,06 Proz. Siliciumverlust, danach bei hartem Eisen beiderseitig 0,12 Proz. und schließlich bei Mitteleisen bzw. 0,17 und 0,19 Proz. Verlust. Natürlich hängt hierbei, abgesehen von den übrigen Bestandteilen des Eisens, sehr viel von den Flußmitteln, der eingeblasenen Windmenge (nicht Winddruck) und vom Koks ab, d. h. auch von der Temperatur im Ofen. Auch das richtige Setzen mit Bezug auf Verteilung von Koks und Eisen und Bruch ist wichtiger als man vielfach meint; ein ungeschickter und nicht richtig unterwiesener oder schlecht beaufsichtigter Arbeiter kann hierbei recht viel schaden."

#### Abschnitt 3.

# Folgen der Schwindung. Spannungserscheinungen in Gußstücken.

Im vorhergehenden Abschnitt ist dargelegt worden, daß die Schwindung bei Gußeisen im allgemeinen 1 Proz. beträgt, daß sie aber bei großen Wandstärken und unter Umständen, welche die Auskrystallisation des Graphits erheblich begünstigen, bis auf ½ Proz. zurückgehen kann.

Die Folge hiervon muß sein, daß im allgemeinen Gußstücke mit großen Querschnitten weniger schwinden, also größer ausfallen, als solche mit kleinen.

Es gibt aber zahlreiche Fälle in der Praxis, in denen anscheinend das Gegen-

teil der Fall ist, und es erscheint deshalb notwendig, den hier obweltenden Umständen eine eingehendere Erörterung zuteil werden zu lassen.

Gießt man z. B. ein Gitterstück etwa nach der Form der nebenstehenden Fig. 32, so ist regelmäßig zu beobachten, daß die dünneren, in der Mitte befindlichen Gitterstäbe nach dem vollständigen Erstarren des Gußstückes nicht geradlinig sind, wie auf der linken Seite der Skizze angedeutet ist und wie das Modell zeigte, sondern diese mittleren dünneren Stäbe haben eine gekrümmte, ausgebauchte

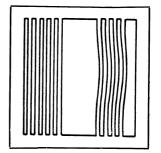


Fig. 32. Gitterstück.

Form erhalten, etwa der Art, wie auf der rechten Hälfte der Skizze angedeutet wurde. Schneidet man aus einem derartigen gekrümmten Stab ein Stück heraus, so streckt sich der ganze Stab im allgemeinen ziemlich gerade, und es ist nach Wiedereinfügen des herausgeschnittenen Stückes unter Einrechnung der in Verlust gegangenen Schnittbreiten klar zu erkennen, daß der gekrümmte Stab deshalb von der geraden Linie abgewichen war, weil er zu lang war und in ihm daher erhebliche Druckspannungen obwalteten, die eine Ausbuchtung desselben infolge beginnender Knickung veranlaßten. Der Versuch lehrt also, daß ganz im Gegensatz zu dem in der Einleitung dieses Abschnittes Gesagten die Stäbe kleineren Querschnittes beim Abgießen des Rahmenstückes länger geworden sind als die entsprechenden Stäbe des dicken, äußeren Rahmens.

Die Aufklärung ergibt sich aus der nachstehenden Erörterung:

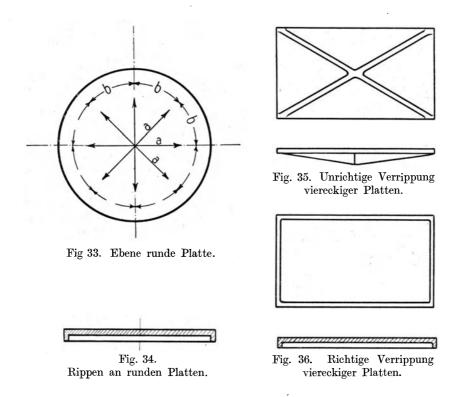
Das Gitterstück wird naturgemäß aus Eisen der gleichen Temperatur gegossen. In der Formmasse kühlen aber die dünneren Stäbe wesentlich rascher ab als das äußere starke Rahmenstück. Sie beginnen deshalb zu schwinden, zu einer Zeit, während welcher das Eisen im äußeren starken Rahmenstück noch vollständig flüssig ist. Die Folge ist, daß aus dem äußeren Rahmenstück flüssiges Material von den Köpfen der schwindenden dünnen Stäbe nachgesaugt wird und daß nun infolgedessen im dünneren Stabe mehr Material angehäuft wird, als dem Modell entsprechen würde.

Wenn nun die Erstarrung und Schwindung des äußeren starken Rahmens eintritt, muß durch diese zeitlich viel später einsetzende Schwindung eine Verkürzung desselben erfolgen, zu einer Zeit, in welcher die dünnen Gitterstäbe ihre Schwindung im wesentlichen beendet haben und starke Druckspannungen in diesen hervorrufen. Hieraus erklärt sich die oben erwähnte Erscheinung.

Beim Gießen runder Platten mäßiger Dicke bewirkt die Schwindung ebenfalls das Auftreten von Spannungserscheinungen, die gelegentlich zu einer Deformation der Platten oder zum Reißen derselben Veranlassung geben.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß im allgemeinen runde Platten von vielleicht 20 bis 25 mm Stärke und einem Durchmesser von 1000 bis 1200 mm ohne große Schwierigkeiten gegossen werden können und nach dem Guß annähernd gerade bleiben. Wird der Durchmesser indessen beträchtlich vergrößert, so gelingt es im allgemeinen nicht mehr, derartige Platten als ebene Platten zu gießen, sondern es tritt am Umfange derselben ein Verwerfen, eine Wellenbildung ein. Diese Erscheinung ist wieder aus der Schwindung zu erklären. Unmittelbar nach dem Gusse einer derartigen Platte beginnt naturgemäß die Erstarrung zunächst am äußeren Rande infolge der hier stärker wirkenden Abkühlung durch die kälteren Formteile. Er wird fest und beginnt zu schwinden, während das Innere der Platte noch vollständig flüssig ist. Erst wenn die Schwindung des äußeren Randes größtenteils stattgefunden hat, wird auch das Innere der Platte fest und schwindet nun seinerseits. Durch diese spätere Schwinden der nach der Mitte der Platte zu liegenden Teile müssen unvermeidlich Zugspannungen etwa in der Richtung der mit a bezeichneten Pfeile in Fig. 33 eintreten, durch deren Wirkung im ganzen Umfange der Platte

starke Druckspannungen etwa in der Richtung der dort eingezeichneten Pfeile b auftreten müssen. Je nach dem Verhältnis zwischen Durchmesser und Dicke der betreffenden Platte err ichen diese Druckspannungen wiederum, wie bei den vorerwähnten dünneren Gitterstäben eine derartige Größe, daß durch sie ein den Beginn einer Knickung anzeigende Ausbiegung des äußeren Randes erfolgen muß, durch welche dieser, insbesondere an einzelnen etwa etwas dünner gewordenen Teilen eine wellenformige Gestalt erhalten kann. Überschreiten die hierdurch sich ausbildenden Zugspannungen eine gewisse



Größe, so tritt ein Reißen der Platte ein, welches im allgemeinen von innen nach außen verläuft, da die Zugfestigkeit des Gußeisens bekanntlich erheblich geringer ist als dessen Druckfestigkeit.

Erfahrene Gießer benutzen deshalb einen bereits seit langen Jahren bekannten Kunstgriff, um größere Platten möglichst spannungsfrei abzugießen, der darin besteht, daß sie die nahe dem Zentrum der Platte liegenden Teile künstlich rascher abkühlen, indem sie Wasser auf diese Teile des Gußstückes kurz nach Ausführung des Gusses gießen.

Eine hieraus leicht abzuleitende Regel für das Gießen derartiger Platten ergibt sich aus dem Vorerörterten von selbst, dahingehend, daß etwa, wie die obenstehende Fig. 34 zeigt, solche Platten mit einem rund umlaufenden, verstärkten Rande versehen werden, um durch Materialanhäufung am äußeren

Umfange der Platte die Zeitdifferenz im Auftreten der Schwindungserscheinungen möglichst klein zu machen.

Überträgt man die durch diese Überlegungen gewonnene Erkenntnis auf das Gießen von viereckigen Platten, so ergibt sich, daß bei durch Rippen nicht verstärkten Platten ähnliche Erscheinungen obwalten müssen, wie bei nicht verstärkten runden Platten. Es ergibt sich aber ferner, daß eine Anordnung von Rippen, wie man sie nicht gerade selten bei viereckigen Platten findet, und wie sie etwa in Fig. 35 angedeutet sind, prinzipiell unrichtig ist, da durch diese Rippen eine Materialanhäufung gerade dort erfolgt, wo sie nur schädlich wirken kann. Auch bei viereckigen Platten kann eine Verminderung

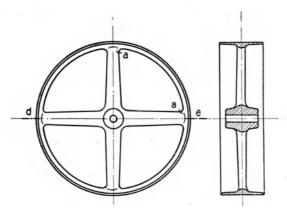


Fig. 37. Riemenscheibe.

dieser Spannungserscheinungen und gleichzeitig ein größerer Widerstand gegen das Werfen der Platten nur dadurch bewirkt werden, daß die Rippen um den äußeren Rand der Platte herumgeführt werden, etwa wie Fig. 36 zeigt.

Die gleichen Erscheinungen walten beim Gießen von Riemenscheiben und Schwungrädern vor.

Es war in früherer Zeit allgemein üblich, Riemenscheiben mit gekrümmten Armen herzu-

stellen, um durch eine unschädliche Durchbiegung dieser gekrümmten Arme während der Erstarrung einen Ausgleich der Spannungserscheinungen zu ermöglichen.

Die Anwendung derartiger Modelle ist unmodern geworden, einerseits, weil die Herstellung der entsprechenden Modelle und deren Verarbeitung der modernen Formtechnik nicht mehr entspricht, andererseits, weil Scheiben mit gekrümmten Armen sich nur unter Inkaufnahme erheblicher Nachteile als zweiteilige Scheiben ausbilden lassen, heute aber die Herstellung zweiteiliger Scheiben im modernen Transmissionsbau fast als Regel angesehen werden muß, da deren Vorteile beim Aufbringen oder Abmontieren derselben von Transmissionen in die Augen springend sind. Diese Umstände haben zur Folge gehabt, daß man heute im modernen Transmissionsbau nur noch Riemenscheiben mit geraden Armen vorfindet.

Die spannungsfreie Herstellung derartiger Riemenscheiben erfordert indessen eine sehr sorgfältige Abstimmung in den Stärkenverhältnissen der Arme, der Naben und der Scheibenkränze.

Gießt man eine Riemenscheibe mit leichtem Kranz und kräftigem Armkreuz, etwa nach Fig. 37, so ist wiederum die unvermeidliche Folge, daß der Kranz zuerst erstarrt und seine Schwindung bereits zum großen Teil beendet hat, ehe das Armkreuz und die Nabe erstarrt sind und ihrerseits ihre Schwin-

dungsperiode durchlaufen. Die Folge hiervon ist naturgemäß das Entstehen von Zugspannungen entsprechender Größe im Armkreuz, deren Wirkung sich in mancherlei Erscheinungen zeigen kann. Es treten entweder an den Übergangsstellen von den Armen zum Kreuz feine Schrumpfrisse auf, wie sie in

Fig. 37 mit dem Buchstaben a bezeichnet sind, oder es wird, wenn die Zugfestigkeit des Materials sehr groß ist, der Kranz der Scheibe unrund, in dem Sinne, wie dies in Fig. 38 in extremer Form gezeichnet ist, weil die Stellen des Kranzes, an welchen die Arme angreifen, erheblich nach innen gezogen werden, während die im Kranz herrschenden starken Druckspannungen nun zur Folge haben, daß dieser in Richtung des Pfleiles b nach außen gedrückt wird. Eine derartige Scheibe ist auf der Drehbank sehr schwierig zu bearbeiten, da der Drehmeißel naturgemäß zunächst an die Stellen b faßt und hier sehr häufig eine so große Verminderung der Wandstärke sich ergibt, ehe die Stellen c in der Nähe der Arme reingedreht sind, daß die Scheibe unbrauchbar wird. Hieraus er-



Fig. 38.
Teil eines Riemenscheibenkranzes.

hellt, daß nur diejenigen Scheiben einigermaßen spannungsfrei zur Erstarrung gelangen können, bei denen die Kranzstärke so groß gewählt ist, daß die Schwindungsvorgänge im Kranz, in den Armen und in der Nabe ziemlich gleichzeitig verlaufen. Hieraus ergibt sich unvermeidlich indessen eine nicht un-

beträchtliche Erhöhung des Stückgewichtes derartiger Scheiben. Werden die Scheiben von vornherein geteilt genossen, etwa in der Richtung der Teillinie  $d\,e$  in Fig. 37, so entfällt ein Teil der in vorstehendem geschilderten Schwierigkeiten.

Beim Gießen von Schwungrädern waltet im allgemeinen der umgekehrte Zustand ob. Beim Schwungrad findet, dem Zwecke des Gegenstandes entsprechend, eine erhebliche Materialanhäufung im Kranz statt, so daß in der Mehrzahl der Fälle das Armkreuz seine Erstarrungs- und Schwindungsperiode längst absolviert hat, wenn der Kranz seinerseits zu schwinden beginnt. Es muß hier also dieselbe Spannungsverteilung stattfinden wie in den Gitterstäben der Fig. 32. Das Armkreuz befindet sich unter erheblichen Druckspannungen die zur Folge haben, daß wiederum eine beginnende Knickwirkung sichtbar wird, deren Bestehen in einem seitlichen Herausdrängen der Nabe aus der Ebene des Schwungkranzes in Erscheinung tritt, so daß, wie in Fig. 39 dargestellt ist, die Nabe auf der einen Seite des Rades hinter den Schwungkranz zurücktritt, während sie

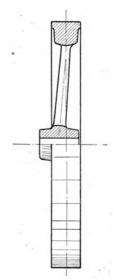


Fig. 39. Einteiliges Schwungrad.

auf der anderen Seite erheblich über denselben hervorsieht, vorausgesetzt, daß im Modell eine vollständig symmetrische Kage der Nabe beabsichtigt war.

Wird der Kranz des Schwungrades geteilt, um eine Auslösung dieser Spannungen herbeizuführen, so ergibt sich, daß bei Schwungrädern mäßigen Durch-

messers nach dem Erkalten des Rades im Schwungringe ein Spalt von 20 bis 30 mm Breite entsteht, der durch Einsetzen eines Paßstückes geschlossen werden muß, um einen vollen Kranz zu erzielen. Die einseitige Teilung eines derartigen Schwungrades ist deshalb konstruktiv als unsichere Ausführung zu verwerfen, und es ist eine Teilung des Rades nach der Teillinie d e in Fig. 37 als allein richtig anzusehen. Wird das Rad von vornherein, wie dies in neuerer Zeit meistens üblich geworden ist, zweiteilig gegossen, so kann bei der Herstellung der Form bereits darauf Rücksicht genommen werden, daß an beiden Teilungshälften des Kranzes entsprechende Zugaben erfolgen.

Die vorstehenden Beispiele lassen sich natürlich beliebig vermehren. Ihre Anführung dürfte indessen genügen, um die Entstehung der zahlreichsten Gußspannungen, welche durch Schwindung hervorgerufen werden, voraussehen zu können.

# Kapitel 24.

# Festigkeit von Gußeisen.

#### Abschnitt 1.

# Festigkeitseigenschaften von Gußeisen.

Es ist bekannt, daß die Zereißfestigkeit des Gußeisens eine wesentlich geringere ist als die Druckfestigkeit.

Die Ursache für diese Erscheinung ist in dem relativ starken Gehalte des Gußeisens an Graphit zu erblicken. Wie aus der Betrachtung jeder Bruchfläche von Gußeisen hervorgeht, befinden sich innerhalb des einzelnen Querschnittes ziemlich gleichmäßig verteilt zahlreiche Blättchen von Graphit, durch deren Vorhandensein unvermeidlich der Zusammenhang zwischen den einzelnen Krystallkörnern einer Gußeisenprobe unterbrochen wird.

Ein allseitig von Eisen umschlossenes Graphitblättchen ist naturgemäß befähigt, Druckkräfte, die innerhalb des Materials zur Wirkung gelangen, ebenso gut zu übertragen wie die Eisenteilchen selbst, da durch die allseitige Umschließung dem Graphitblättchen die Möglichkeit, unter der Wirkung der Druckkräfte etwa nach der Seite auszuweichen, genommen ist.

Wirken dagegen in der Gußeisenprobe Zugkräfte, so muß die geringere Zerreißfestigkeit von Graphit gegenüber derjenigen von Eisen zur Geltung gelangen, indem überall dort, wo Graphitblättehen ausgeschieden sind, Zugspannungen nur so lange übertragen werden können, als die Zerreißfestigkeit des Graphits nicht überschritten ist oder so lange, als die Adhäsion eines Graphitblättehens an einem benachbarten Eisenteilehen für die Übertragung der Spannungen ausreicht.

Da durch die Beanspruchung eines Querschnittes durch Biegungsspannungen in Wirklichkeit in einem Teil desselben Zugkräfte, in einem anderen Teile Druckkräfte hervorgerufen werden, so ist leicht verständlich, daß die

Übertragungsfähigkeit des Gußeisens für Biegungsspannungen eine mittlere Größe zwischen der Zerreißfestigkeit und der Druckfestigkeit zeigen muß.

Es wird aber auch ebenso verständlich, daß im einzelnen Falle die wirkliche Übertragungsfähigkeit eines und desselben Gußeisens für Biegungsspannungen, wenn aus ihm Gegenstände verschiedenen Querschnittes hergestellt worden sind, durchaus verschieden ausfallen muß, je nachdem, ob diejenigen Anteile des Querschnittes, die infolge der Biegungsbeanspruchung, Druck- oder Zugspannungen bekommen, größer oder kleiner gemacht worden sind. Die Biegungsfestigkeit von Gußeisen ist deshalb von der Ausbildung des Querschnittes des in Frage kommenden Gegenstandes abhängig.

Trotzdem wird infolge allgemeinen Übereinkommens bei der Prüfung von Gußeisen auf Festigkeit durchweg die Feststellung der Biegungsfestigkeit bevorzugt, da die Ausführung entsprechender Proben sich in jeder Gießerei mit Hilfe relativ einfacher apparativer Einrichtungen bewerkstelligen läßt.

Nach dem oben Gesagten muß aber bei der Beurteilung eines Gußeisens nach seiner Biegungsfestigkeit stets gleichzeitig angegeben werden, welche Querschnittsformen dem betreffenden Probestab gegeben worden waren. Als allgemein gültige Erfahrung darf angesehen werden, daß die Biegungsfestigkeit eines und desselben Gußsteins größer erscheint, wenn der Probestab runden Querschnitt gehabt hat, als wenn ihm ein viereckiger oder quadratischer Querschnitt gegeben wurde. Überdies ergaben sich aber auch noch beträchtliche Unterschiede, je nachdem, ob die zur Ausführung der Proben verwendeten Stäbe allseitig bearbeitet worden waren oder ob sie noch die ihnen von der Gießoperation her anhaftende Gußhaut besaßen.

Im allgemeinen zeigen bearbeitete Probestäbe eine größere Festigkeit als nicht bearbeitete. Das Ergebnis rührt wahrscheinlich daher, daß vom Vorgange des Gießens her zwischen der Gußhaut und den im Innern des Probestabes befindlichen Materialteilen stets noch beträchtliche Spannungen obwalten, die vom Übergange des Gußeisens aus dem flüssigen in den festen Zustand herrühren. Werden durch Fortnehmen der Gußhaut diese Spannungen beseitigt, so muß naturgemäß eine scheinbare Erhöhung der Biegefestigkeit die Folge sein.

Ferner ist indessen noch in Betracht zu ziehen, daß die Festigkeitszahlen eines und desselben Gußeisens noch in beträchtlichem Maße beeinflußt werden durch die Stärke, welche die betreffenden Probestäbe während des Abgießens gehabt haben. Ein Stab von 20 mm Durchmesser kühlt sich in der Form naturgemäß rascher ab als ein solcher von 30 oder 40 mm. Dementsprechend besitzt der Stab von 20 mm im allgemeinen ein feineres graphitisches Korn als die Stäbe von größerem Durchmesser, und das dürfte die Ursache sein, daß im allgemeinen die Festigkeit eines und desselben Gußeisens, die durch Verwendung von Probestäben von 20 mm Durchmesser festgestellt wurde, höher ist als diejenige der Stäbe von 30 oder 40 mm Durchmesser.

Außer der Biegefestigkeit wird im allgemeinen bei der Prüfung von Gußeisen noch diejenige Durchbiegung gemessen, die ein Probestab unmittelbar vor Eintritt des Bruches aufweist. Da die Größe dieser Durchbiegung aber

in sehr hohem Maße abhängig ist von derjenigen Auflagelänge, bei welcher der Stab geprüft worden ist, so sind Angaben über Durchbiegungen von gußeisernen Probestäben nur vergleichbar, wenn gleichzeitig die freie Auflagelänge angegeben worden ist. Man versteht unter derselben die Entfernung von Stützpunkt zu Stützpunkt, wenn die Belastung des Probestabes in der Mitte zwischen diesen beiden Stützpunkten angreift.

Usancegemäß werden Probestäbe von 20 mm Durchmesser bei einer freien Auflagelänge von 400 mm, solche von 30 mm Durchmesser bei einer Auflage länge von 600 mm, solche von 40 mm Durchmesser bei 800 mm Auflagelänge geprüft. Es sind aber auch zahlreiche Berichte über hiervon abweichende Versuche veröffentlicht worden, beispielsweise über solche mit Probestäben von  $30 \times 30$  mm Querschnitt bei einer freien Auflagelänge von 1000 mm.

Infolge dieser Verhältnisse erscheinen in allen tabellarischen Veröffentlichungen die an Probestäben größeren Durchmessers gemessenen Durchbiegungszahlen verhältnismäßig viel größer als diejenigen von Probestäben kleineren Durchmessers, ohne daß hierauf aber eine Schlußfolgerung auf verschiedene Qualität der Stäbe begründet werden dürfte.

In der Literatur finden sich nun außerordentlich viele Angaben über die Ausführung von Probeschmelzungen und die erhaltenen Festigkeitsresultate. Es ist hierbei meistens angegeben worden, welche Gattierungen in den betreffenden Öfen verschmolzen worden sind, aber nur in seltenen Fällen findet man gleichzeitig eine Mitteilung über die chemische Zusammensetzung, die das betreffende Eisen gehabt hat, und nur ausnahmsweise hat sich die chemische Untersuchung bis auf die einzelnen Probestäbe, die zur Bestimmung der Festigkeit gedient hatten, ausgedehnt. Da aber die chemische Zusammensetzung von Gußeisen gar nicht unwesentliche Abweichungen zeigt, je nachdem, ob das betreffende Gußstück aus dem obersten oder untersten Teile einer Pfanne gegossen worden ist, von den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung bei verschiedenen Abstichen ganz abgesehen, so kann aus diesen Veröffentlichungen ein allgemeiner Anhalt über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Festigkeit des betreffenden Probestabes nicht abgeleitet werden.

Überdies sind die jenigen Momente, die bestimmend auf die Festigkeit einwirken, mit der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Probestabes noch keineswegs erschöpft, sondern es sind in starkem Maße einflußnehmend die Gießtemperatur und die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Aber auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung von Gußeisen ist es zurzeit kaum möglich, wesentlich mehr als allgemeine Regeln über die günstigste chemische Zusammensetzung von Gußeisen aufzustellen, da die Zahl derjenigen einzelnen Bestandteile des Gußeisens, welche in starkem Maße einflußnehmend auf die erzielte Festigkeit einwirken, sehr groß, die Zahl der zur Verfügung stehenden Untersuchungen, die alle diese Teile berücksichtigt haben, sehr klein ist.

In allen diesen vorerwähnten Beziehungen am vollständigsten sind wohl zwei Berichte über Reihen von Versuchsschmelzen, die beide von Herrn

Geh. Bergrat Dr.-Ing. h. c. C. Jüngst, Berlin, erstattet worden sind. Der ältere dieser Berichte befindet sich in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen im Preußischen Staate, 38. Bd., 1890, und betrifft Schmelzversuche mit Ferrosilicium; der jüngere ist enthalten in einem von dem Genannten herausgegebenen besonderen Werke, betitelt: "Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens".

Beide Veröffentlichungen enthalten eine außerordentlich große Zahl von Einzelangaben, aus denen in nachstehendem versucht worden ist, ein einigermaßen übersichtliches und zusammenfassendes Bild zu entwerfen.

#### Abschnitt 2.

## Schmelzversuche mit Ferrosilicium von C. Jüngst, Berlin.

Es ist eine in den Kreisen der praktischen Eisengießer längst bekannte Maßnahme, zum Zwecke der Erschmelzung von Gußeisen mit höherer Festigkeit der Kupolofengattierung Stahl- oder Schmiedeeisenabfälle zuzusetzen. Der Erfolg dieser Maßnahme kann hinsichtlich der Einwirkung auf die chemische Zusammensetzung des erhaltenen Eisens darin bestehen, daß sowohl der Kohlenstoff- als der Siliciumgehalt des Produktes herabgesetzt wird.

Der Versuch, die Resultate der Jüngstschen Arbeit in einem Diagramm zusammenzufassen, dessen Abszissen nach der Höhe des Siliciumgehaltes der betreffenden Probe gewählt worden waren, führte zu einem durchaus negativen Ergebnis. Es war nicht möglich, irgendeine Gesetzmäßigkeit aus den Linien zu erkennen. Der Versuch, die Resultate der zahlreichen Versuchsschmelzen unter dem Gesichtspunkte zu ordnen, daß die Abszissen nach der Höhe des jeweils vorhandenen Gesamtkohlenstoffgehaltes gewählt wurden, führte dagegen zu dem umstehenden Diagramm 104<sup>2</sup>.

Die Abszissenlinie des Diagrammes befindet sich annähernd in der Mitte desselben, und es sind von dieser ausgehend nach oben hin aufgetragen worden die Ordinaten, welche der Biegungsfestigkeit sowie dem Gehalte der Probe an Silicium, Graphit und gebundenem Kohlenstoff entsprechen. Von der Abszissenlinie nach unten aufgetragen sind die Ordinaten der Gehalte an Phosphor und Mangan, sowie die die Schwindung und Durchbiegung charakterisierenden Zahlen. Die Endpunkte der jeweiligen Ordinaten sind durch fortlaufende Linienzüge miteinander verbunden worden. Einige Schmelzen ergaben bei gleichem Gesamtkohlenstoffgehalt natürlich Abweichungen in den übrigen Ordinaten. Die Resultate dieser Versuche wurden in das Diagramm aber nicht aufgenommen, um die Übersichtlichkeit desselben nicht zu beeinträchtigen. Die Eintragung dieser Ordinaten in das Originaldiagramm ließ irgendwie wesentliche Abweichungen von den Ergebnissen der übrigen Versuche nicht erkennen.

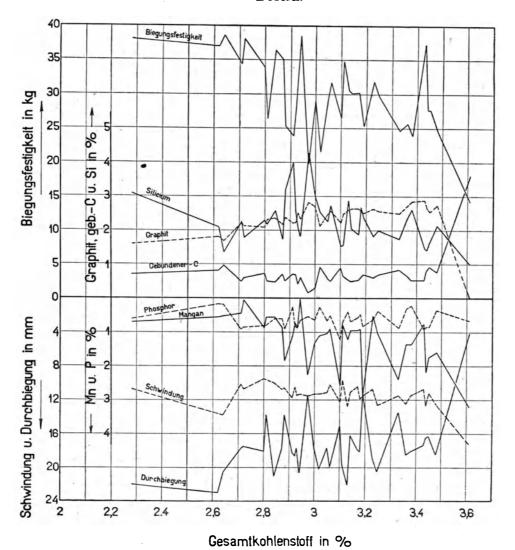
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Düsseldorf 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zahlenangaben siehe: Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preußischen Staate 38. 1890.

Der die Biegungsfestigkeit darstellende Linienzug verläuft zwar ziemlich unregelmäßig, aber ein Blick auf das Diagramm läßt unverkennbar die Tendenz desselben in Erscheinung treten, mit fallendem Gesamt-Kohlenstoffgehalt zu steigen.

Die wertvolle Wirkung des Zusatzes von Stahl- oder Schmiedeeisenabfällen zur Kupolofengattierung dürfte also in der Verminderung des Kohlenstoffgehaltes des erschmolzenen Produktes zu suchen sein.

Diagramm 104. Schmelzversuche mit Ferrosilieium von C. Jüngst, Berlin.



Probestäbe =  $30 \times 30 \; \mathrm{mm}$  bei 1000 mm Freilänge, Auflage; unbearbeitet.

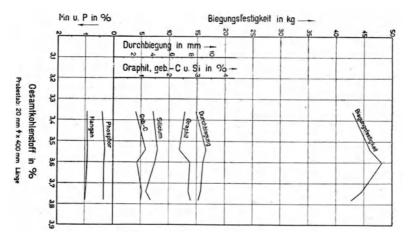
Verfolgt man die einzelnen extremen Werte der Festigkeit und vergleicht diese mit den übrigen Angaben bezüglich der Durchbiegung und der chemischen Zusammensetzung, so ergibt sich durchweg, daß bei den hier durchgeführten Schmelzversuchen die Proben mit größerer Festigkeit auch gleichzeitig eine größere Durchbiegung zeigen und umgekehrt. Ferner fallen insbesondere etwa in der Mitte der Abszissenlinie diejenigen Ergebnisse ins Auge, bei welchen eine auffallend geringe Festigkeit gleichzeitig mit einer außerordentlich niedrigen Durchbiegung zusammentrifft mit einem exzeptionell hohen Gehalt an Silicium.

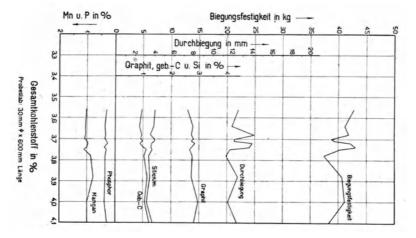
Es ist bekannt, daß ein hoher Gehalt an Silicium allen Eisensorten die Regel für Erunerwünschte Eigenschaft der sog. Faulbrüchigkeit verleiht. Dicke Masseln Gußeisen mit von Ferrosilicium können durch ganz leichte Hammerschläge zertrümmert höchster werden. Die eben erwähnten außergewöhnlich niedrigen Festigkeitszahlen der hochsiliciumhaltigen Proben können deswegen ohne weiteres erklärt werden durch die Wirkung des Siliciumgehaltes. Durchweg sind die höchsten Festigkeitsresultate bei denjenigen Proben erhalten worden, die den niedrigsten Gehalt an Silicium zeigen. Es kann deshalb aus diesen Versuchsresultaten die Regel abgeleitet werden, daß für die Herstellung von Gußeisen mit höchster Festigkeit Gattierungen mit möglichst niedrigem Siliciumgehalte gewählt werden sollten. Dieser Gehalt muß nur so groß bemessen werden, daß mit Sicherheit bei den Wandstärken, mit welchen die betreffenden Gußstücke hergestellt werden sollen, noch grauer Bruch erhalten wird. Besonders bemerkenswert erscheint hierbei das aus dem Diagramm zu entnehmende Resultat, daß der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff in verhältnismäßig geringem Grade beeinflußt wird durch die verschiedene Höhe des Siliciumgehaltes der betreffenden Proben.

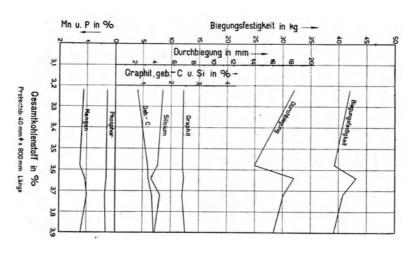
In dieser Hinsicht scheint wesentlich zu sein, daß der Siliciumgehalt so groß sein muß, daß zum richtigen Zeitpunkte während der Erstarrung die Auskrystallisation von Graphit eingeleitet wird. Jedes kleinste Graphitteilchen, welches selbständig zur Ausscheidung gelangt, wirkt als Impfzentrum, d. h. wenn frühzeitig genug während der Erstarrung eine genügende Zahl von Krystallisationsanfangspunkten gegeben ist, erfolgt die Auskrystallisation des Graphits in dem reichlichen Maße, daß durchschnittlich nur etwa so viel Kohlenstoff als gebundener Kohlenstoff im Eisen zurückbleibt, als der perlitischen Struktur des im mikroskopischen Schliffe zwischen den Graphitblättchen liegenden Materials entspricht, d. h. also, es wird, solange nicht durch rasche Abkühlung oder einen übermäßig großen Mangangehalt eine Härtung oder das Entstehen weißen Bruches bewirkt wird, die Höhe des gebundenen Kohlenstoffes regelmäßig unter oder nahe bei der Grenze von 1 Proz. liegen. Die Kurve des Diagrammes zeigt auch, daß dementsprechend bei wachsendem Kohlenstoffgehalt die Menge des Graphits anwächst. Hieraus erklärt sich dann ungezwungen das durchschnittliche Sinken der Biegungsfestigkeit bei steigendem Gesamtkohlenstoffgehalte.

Die durchschnittliche Höhe der bei diesen Schmelzversuchen erhaltenen Biegungsfestigkeit liegt etwa zwischen den Grenzen von 25 bis 30 kg pro Quadratmillimeter.

Diagramm 105. Resultate aus "Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens". Schmelzversuch VII von C. Jüngst, Berlin.







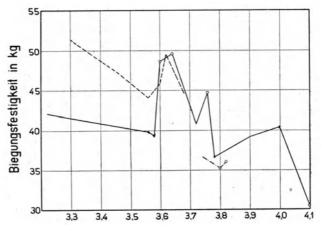
### Abschnitt 3.

# Diagramme aus dem Werke "Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens" von C. Jüngst.

Aus der großen Fülle des Materials, das in diesem Werke enthalten ist, konnte nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Versuchsschmelzen zu der hier beabsichtigten Diskussion herangezogen werden, da eigentlich nur eine einzige, und zwar die mit dem Buchstaben A bezeichnete Gießerei die

Versuche mit einer genügenden Detaillierung durchgeführt hat. Die in den Diagrammen 105 und 106 wiedergegebenen Werte sind nach den gleichen vorerläuterten Grundsätzen zur Aufzeichnung gelangt. Biegungsfestigkeiten, welche hier erreicht worden sind, liegen durchschnittlich etwa zwischen den Grenzen von 35 bis 50 kg pro Quadratmillimeter. Da gleichzeitig der Gesamtkohlenstoffgehalt der hier durchgeführten Schmelzen ein wesentlich höherer ist als derjenige der Proben, über die im vorstehenden Abschnitte berichtet wurde, so scheint

Diagramm 106. Zusammenfassung von Resultaten über Biegungs festigkeiten aus "Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens" von C. Jüngst, Berlin. Schmelzversuche I bis IV; VIIa und IX1.



### Gesamtkohlenstoff in %

" " " XI a

Analyse aus Probestab 30 mm
20 mm

auf den ersten Blick das Resultat dieser Schmelzversuche demjenigen der vorher angeführten zu widersprechen. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß zwischen den beiden Reihen der ausgeführten Schmelzversuche der wesentliche Unterschied besteht, daß der Gesamtgehalt der Proben der "Schmelzversuche mit Ferrosilicium" an Fremdkörpern, insbesondere an Silicium, Phosphor und Mangan, ganz wesentlich höher ist als derjenige der Schmelzproben aus dem Werke "Beitrag zur Untersuchung des Gußeisens". Der Unterschied in der erzielten durchschnittlichen Festigkeit ist deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit auf diese Differenz zurückzuführen. Wie aus der Zusammenstellung der Festigkeitsresultate in Diagramm 106 hervorgeht, zeigt sich indessen auch hier wieder durchweg mit sinkendem Gesamtkohlenstoffgehalt ein beträchtliches Anwachsen der Biegefestigkeit.

Sehr interessante Vergleichswerte ergeben sich ferner aus den Einzeldiagrammen 105, die eine Zusammenstellung von Resultaten aus dem Schmelzversuch 7 geben, bei dem aus derselben Pfanne Probestäbe von 20, 30 und 40 mm gegossen und gleichzeitig einzeln untersucht wurden.

Durch Vergleichung dieser drei Diagramme ergibt sich zunächst, daß die durchschnittliche Biegefestigkeit der Probestäbe von 20 mm Durchmesser größer ist als diejenige der Proben von 30 und 40 mm. Es ist wahrscheinlich. daß infolge der rascheren Abkühlung dieser Proben und der hierdurh bewirkten größeren Abkühlungsgeschwindigkeit die Dimensionen der einzelnen Graphitblättchen hier kleiner gewesen sind und überhaupt ein feineres Korn der Bruchprobe erhalten worden ist.

Die verschiedene Größe der Durchbiegung erklärt sich ohne weiteres aus der verschiedenen Wahl der Auflagelänge bei den Proben mit abweichendem

Gesamtzusammensetzung

Als Gesamtresultat der in vorstehendem diskutierten Versuchsschmelzen von Gußeisen dürfte zu folgern sein, daß zunächst die auf langjähriger Erfahrung beruhende mit höchster Gepflogenheit der Praxis, für die Erschmelzung von Gußeisen mit hoher Festigkeit ein möglichst phosphorarmes Eisen anzuwenden, sich als richtig bewährt hat. Denn hierauf und auf den wesentlich geringeren Silicium- und auch Mangangehalt ist dem Anscheine nach die höhere Festigkeit der Proben der jüngeren Versuchsreihe zurückzuführen. Ferner deuten die Resultate unverkennbar darauf hin, daß die Festigkeit um so höher wird, je geringer der Gesamtkohlenstoffgehalt der betreffenden Probe gewählt wird. Ganz besondere Einwirkung hat ferner der Siliciumgehalt. Seine Höhe ist so gering wie irgend möglich zu halten, um mit Sicherheit noch ein Erstarren der Gußstücke mit grauem Bruche bei der jeweils obwaltenden Abkühlungsgeschwindigkeit gewährleisten zu können.

## Zusammenstellung detailliert durchgeführter Berechnungen einzelner Betriebsbeispiele aus dem Hochofen-, Windfrischund Martinofenbetrieb<sup>1</sup>.

Im Kapitel 5 dieses Werkes sind im Abschnitt 2 eingehende Daten enthalten über diejenigen Werte der mittleren spezifischen Wärmen, welche zurzeit aus den in der Literatur vorhandenen, dieses Gebiet berührenden Arbeiten entnommen werden können. Die diesen Angaben beigefügten Diagramme lassen erkennen, in wie starkem Maße der Wert der mittleren spezifischen Wärme bei allen diesen Körpern mit steigender Temperatur wächst.

Es ist indessen praktisch kaum durchführbar, derartige mit der Temperatur in so starkem Maße veränderliche Werte bei der Ausführung umfänglicher Berechnungen zu benutzen. Deshalb ist bei den nachfolgenden Rechnungen lediglich Gebrauch gemacht worden von unveränderlichen Werten mittlerer spezifischer Wärmen, deren Bemessung demjenigen Stande der Erkenntnis von dem Werte der spezifischen Wärmen angepaßt wurde, der im Jahre 1912 beim Beginn dieser rechnerischen Arbeiten hierselbst vorhanden war. Die detaillierten Angaben über die Werte der spezifischen Wärmen, Kapitel 5, Abschn. 2 dieses Werkes, sind erst im Laufe der letzten Jahre durch sorgfältigstes Studium der hierüber vorhandenen veröffentlichten Originalarbeiten ermittelt worden. Die für die Rechnungen benutzten Werte sind:

 $\begin{array}{lll} \text{Luft} & = 0.237 \\ \text{N}_2 & = 0.244 \\ \text{CO}_2 & = 0.2145 \\ \text{CO} & = 0.245 \\ \text{C} & = 0.35 \\ \text{Roheisen} & = 0.17 \\ \text{Schlacke} & = 0.264 \end{array}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Rechnungen sind in das Werk aufgenommen worden, teils um der Praxis als Musterbeispiele zu dienen zur Ausführung der gleichen Rechnungen für den einzelnen Betriebsfall, teils um den rechnerischen Beleg für die Richtigkeit von Zahlenangaben zu bieten, die in tabellarischer Form in den zugehörigen Kapiteln des Werkes enthalten sind.

## Anhang zu Kap. 15 Abschn. 2 bis 5.

# 1. Aufstellung der Gesamtwärmebilanz des Hochofens zur Ermittelung der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste.

Prinzip: Die Summe der durch die Wärme liefernden Vorgänge und Faktoren im Hochofen sich ergebenden Wärmemengen wird gegenübergestellt den Wärme verbrauchenden Größen; die Differenz dieser Zahlen ergibt diejenigen Wärmemengen, die zur Deckung der Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste dienen.

Die Wärme liefernden Vorgänge und Faktoren sind:

- 1. Die Verbrennung des Kokskohlenstoffes zu Kohlenoxyd.
- 2. Die Verbrennung eines Teiles des Kohlenoxydes mit dem an Eisen gebundenen Sauerstoff zu Kohlensäure.
  - 3. Der Wärmeinhalt des Windes.

Die Wärme verbrauchenden Vorgänge und Faktoren sind:

- 1. Der Wärmeinhalt des ausfließenden Eisens.
- 2. Der Wärmeinhalt der ausfließenden Schlacke.
- 3. Die Reduktion des Eisens aus seinen Oxyden.
- 4. Die Reduktion von Mangan, Silicium und Phosphor aus ihren Oxyden.
- 5. Die Zerlegung des Kalkes.
- 6. Die Verdampfung und Überhitzung des Wassers aus Erz und Koks.
- 7. Der Wärmeinhalt des Gichtgases.

Die Wärme liefernden Reaktionen bei der Bildung derjenigen chemischen Verbindungen, die in den Schlacken enthalten sind, können nicht berücksichtigt werden, da ihre Wärmetönungen zurzeit nicht bekannt sind. Dasselbe gilt bezüglich der Wärme verbrauchenden Lösungsvorgänge bei der Verflüssigung der Schlacke. Es besteht die Möglichkeit, wenn nicht Wahrscheinlichkeit, daß in denjenigen Wärmemengen, die calorimetrisch beim Abkühlen geschmolzener Schlacken ermittelt werden können, die vorstehend angegebenen Wärmetönungen nicht sämtlich erhalten sind.

#### Rechnungsbeispiel

unter Zugrundelegung eines auf Thomaseisen gehenden Minettehochofens (Fall C der Tabelle 40).

Als Unterlagen für die Berechnungen dienen die folgenden meist leicht zugänglichen Betriebsdaten:

- 1. Die Analyse des erzeugten Eisens: C = 3,4 Proz., Si = 0,42 Proz., Mn = 1,08 Proz., P = 1,77 Proz., Fe = 93,33 Proz.
- 2. Das Ausbringen = 30,6 Proz., d. h. aus 100 Gewichtsteilen Möller werden 30,6 Gewichtsteile Roheisen erschmolzen. Im vorliegenden Falle ist das Möllerausbringen gleich dem Erzausbringen, die verhütteten Erze sind also selbstgehend, d. h. es werden keinerlei Zuschläge zu den Erzen gegeben.
- 3. Der Koksverbrauch = 101 Proz., d. h. zur Erschmelzung von 100 Teilen Roheisen sind 101 Teile Koks erforderlich.
- 4. Der Wassergehalt des Koks = 4.5 Proz.  $H_2O$ .
- 5. Der Aschegehalt des Koks = 9,5 Proz. Asche.
- 6. Der Wassergehalt der Erze = 9.4 Proz.  $H_2O$ .

- 7. Der Kohlensäuregehalt des Möllers = 9,6 Proz. CO<sub>2</sub>.
- 8. Der Gehalt des Gichtgases an  $CO_2 = 12,95$  Vol. Proz.
- 9. Dér Gehalt des Gichtgases an CO = 26,49 Vol. Proz.
- 10. Die Windtemperatur =  $856^{\circ}$ .
- 11. Die Gichtgastemperatur = 93°.Es bedeutet ferner, bezogen auf 1 kg Roheisen:
- a) C die zur Erzeugung von 1 kg Roheisen erforderliche Kohlenstoffmenge in Kilogramm.
- b) C<sub>Fe</sub> die in 1 kg Roheisen enthaltene Kohlenstoffmenge in Kilogramm.
- c)  $C_{ez}$  die in Form von Carbonaten im Möller vorhandene Kohlenstoffmenge in Kilogramm.
- d) H<sub>2</sub>O die im Möller vorhandene Wassermenge in Kilogramm.
- e)  $O_e$  die an die Oxyde des Eisens, Mangans, Siliciums und Phosphors gebundene Sauerstoffmenge in Kilogramm.
- f) Ob die aus der Beschickung in das Gichtgas gehende Sauerstoffmenge.
- g) m' das Raumverhältnis Kohlensäure zu Kohlenoxyd im Gichtgase.
- h)  $C_x$  diejenige Kohlenstoffmenge in Kilogramm, die durch schädliche Reaktionen ( $CO_2$ -Spaltung im Schacht, Reduktion von Eisenoxyden im Gestell) verbraucht wird.
- i) C<sub>Mn</sub>, Si, P die Kohlenstoffmenge, die zur Reduktion der Oxyde von Mn, Si, P verbraucht wird.
- k) W = Windmenge in Kilogramm.
- l) G = Gichtgasmenge in Kilogramm.

Die oben bezeichneten Größen C,  $C_{\rm Fe}$ ,  $C_{\rm ez}$  usw., deren Kenntnis für die Aufstellung der Bilanz notwendig ist, werden im folgenden für den vorliegenden Fall auf Grund der vorhandenen Daten ausgerechnet.

a) C: Der Koksverbrauch ist nach 3.: 101 Proz., nach 4. und 5. beträgt der Gehalt an  $H_2O=4,5$  Proz., an Asche = 9,5 Proz. Es sind also 14 Proz. Fremdkörper vorhanden, C ist also  $=\frac{101\cdot(100-14)}{100-14}=0.869\ldots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$ 

C = 0.869 kg

- b)  $C_{Fe}$ : nach 1. ist der Kohlenstoffgehalt des Roheisens 3,4 Proz.  $C_{Fe}=0{,}034$  kg
- c) C<sub>ez</sub>: Da das Ausbringen nach 2. 30,6 Proz. beträgt, ist die Möllermenge pro Kilogramm Fisch 100 3 268 kg. Nach 7, ist

menge pro Kilogramm Eisen  $=\frac{100}{30.6}=3{,}268$  kg. Nach 7. ist

der Kohlensäuregehalt = 9,6 Proz. Die auf 1 kg Eisen entfallende  ${\rm CO_2}$ -Menge ist also =  $\frac{9,6}{100} \cdot \frac{100}{30,6} = 0,3137$  kg, und die

entsprechende Cez-Menge =  $\frac{9.6}{30.6} \cdot \frac{12}{44} = 0.0856$  kg . . . . . . Cez = 0.0856 kg

- d)  $H_2O$ : Die Möllermenge beträgt nach c) = 3,268 kg, mit einem  $H_2O$ -Gehalt von 9,4 Proz. (nach 6.). Die Wassermenge pro 1 kg Roheisen ist also  $\frac{9,4}{100} \cdot 3,268 = 0,3071$  kg . . . . . . . . . .  $H_2O = 0,3071$  kg
- e)  $O_e$ : Nach der Analyse des Roheisens ist in 1 kg Roheisen vorhanden: Mn=0.0108 kg, P=0.0177 kg, Si=0.0042 kg, Fe=0.9333 kg. Diesen Mengen entsprechen folgende Oxydmengen (Mn als  $MnO_2$  gerechnet, Fe, da es sich um Minette handelt, als  $Fe_2O_3$ ):

Oxyde	darin Sauerstoff	
$0.01709 \text{ kg MnO}_2$	0.00629  kg	
$0.0405$ ,, $P_2O_5$	0,02280 ,,	
$0.00893$ ,, $SiO_2$	0,00473 ,,	
$1,3330$ ,, $Fe_2O_3$	0,39970 ,,	
1,39952 kg	0,43352 kg	$O_{\rm e} = 0.43352   { m kg}$

```
f) Ob: Zu dem unter e) errechneten Sauerstoff der Erze (0,4335 kg)
    kommt hinzu der Sauerstoff der Kalkkohlensäure. Die CO<sub>2</sub>-Menge
    beträgt nach c<br/>)0.3137kg CO2; darin sind \frac{0.3137 \cdot 32}{44} = 0.228kg
    O_2. \quad O_b = 0.4335 + 0.228 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad O_B = 0.6615 \ kg
g) m': = \frac{12,95}{26,49} (nach 8. und 9.) = 0,489 . . . . . . . . . . . .
                                                                                     m' = 0.489 \text{ kg}
h) u. i) C<sub>x</sub> + C<sub>Mn. Si. P</sub>: Es ist nach S. 237 des Textes, Anmerkung:
   C_x + C_{Mn, Si, P} = \frac{3}{4} O_e + C_{ez} - \frac{m'}{1 + m'} (C - C_{Fe} + C_{ez}).
C_x + C_{Mn, Si, P} = \frac{3}{4} O_e - \frac{m'}{1 + m'} (C - C_{Fe}) + \frac{1}{1 + m'} C_{ez}.
    Durch Einsetzen der unter a), b), c), e) und g) errechneten Werte
    ergibt sich C_x + C_{Mn, Si, P} = 0.325 - \frac{0.489}{1.489}(0.869 - 0.034)
    i) C_{Mn, Si, P}: Zur Reduktion von 1 Mol. MnO_2 sind erforderl. 2 Atome C
    Zur Reduktion von 1 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind erforderl. 5 Atome C
    Zur Reduktion von 1 Mol. SiO<sub>2</sub> sind erforderl. 2 Atome C
    Zur Reduktion von 0.01709 \text{ kg MnO}_2 sind erforderlich
                                              0.01709 \cdot \frac{24}{86.9} = 0.00472 \text{ kg C}
    Zur Reduktion von 0,0405 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind erforderlich
                                              0.0405 \cdot \frac{60}{142.1} = 0.01711 \text{ kg C}
    Zur Reduktion von 0,00893 kg SiO<sub>2</sub> sind erforderlich
                                              0.00893 \cdot \frac{24}{60.3} = 0.00355 \text{ kg C}
Sa. = 0.02538 kg C
                                                                             C_{Mn. Si, P} = 0.0254 \text{ kg}
h) C_x: C_x ist number 0.1083 - 0.0254 = 0.0829 \text{ kg} . . . . . . C_x = 0.0829 \text{ kg}
k) W: Die Windmenge W berechnet sich nach der auf S. 238 des
    Textes, Anmerkung, gegebenen Formel:
    \begin{split} W &= \frac{100}{23} \left[ \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{m'}{1 + m'} \right) (C - C_{Fe} + C_{ez}) - O_b \right] \\ &= \frac{100}{23} \left[ \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{0,489}{1,489} \right) (0,869 - 0,034 + 0,0806) - 0,6615 \right] \quad . \quad . \quad = 4,21 \text{ kg} \end{split}
 1) G: Die Gichtgasmenge ist nach S. 238:
    G = W + C + C_{ez} - C_{Fe} + O_b
       = 4.21 + 0.869 + 0.0856 - 0.034 + 0.6615 = 5.792 . . . G = 5.792 kg
                           Die Wärmebilanz. (Siehe auch S. 450.)
                                                                                               Calorien
Einnahme.
 1. Die Verbrennung des Kokskohlenstoffes zu Kohlenoxyd (s. unter a und b).
    (C - C_{Fe}) 2416 = (0.869 - 0.034) 2416 (1 kg C entwickelt bei der Ver-
    2. Die Verbrennung eines Teiles des Kohlenoxydes mit dem an Eisen ge-
    bundenen Sauerstoff zu Kohlensäure. Ein Teil des Erzsauerstoffes wird
    direkt in Kohlenoxyd übergeführt, nämlich der Teil, der der Größe
    C_x + C_{Mn, Si, P} entspricht. Dieser Teil ist = \frac{4}{3} (C_x + C_{Mn, Si, P}) und ver-
    läßt den Ofen in Form von Kohlenoxyd. Der Rest [O_e - \frac{4}{3}(C_x + C_{Mn}, s_{i, P})]
```

Übertrag:	= 2018.0
wird durch Kohlenoxyd in Kohlensäure übergeführt, und zwar durch	_010,0
$[O_e - \frac{4}{3} (C_x + C_{Mn, Si, P})] \frac{2.8}{1.6} \text{kg CO}$ . Dieses entwickelt bei der Verbrennung	
zu $CO_2$ : $[O_e - \frac{4}{3} (C_x + C_{Mn, Si, P})] = \frac{2.8}{1.6} \cdot 2427 \text{ Cal.} \dots \dots \dots = \frac{1}{3}$	= 1227,0
3. Die Windwärme beträgt, wenn die spezifische Wärme zu 0,237 angenommen	
wird: $4,21 \cdot 856 \cdot 0,237$ (s. unter k und 10.)	
Sa. =	=4109,5
Ausgabe.	Calorien
1. Der Wärmeinhalt des Eisens. Nach Gruner beträgt der Wärmeinhalt von	
1 kg geschmolzenen Weißeisens 265 Cal	=265
2. Der Wärmeinhalt von 1 kg flüssiger Schlacke ist nach Gruner = 450 Cal.	
Die Schlackenmenge ergibt sich wie folgt:	
Das Möllergewicht beträgt nach c) $=$ 3,2680 kg	
Das Gewicht der Oxyde nach e) = 1,3995	
Das der Kohlensäure im Möller nach c) $= 0.3137$	
Das des Erzwassers nach d) $= 0.3071$	
Das Gewicht der nicht schlackenbildenden Be-	
standteile des Möllers = $2,0203 - 2,0203$ ,	
Schlackengewicht ohne Koksasche $= \overline{1,2477 \text{ kg}}$	
Koksasche (9,5 Proz. vom Koks) = $0.0960$ ,,	
Gesamtgewicht der Schlacken = 1,3437 kg	
Der Wärmeinhalt der Schlacke ist also 1,3437 · 450	= 604,5
3. Die Reduktion des Eisens aus seinen Oxyden. Für 1 kg Sauerstoff, der	
dem Eisenoxyde entzogen werden soll, ist ein Wärmeaufwand von 4200 Cal. erforderlich. Nach e) beträgt die Menge des an Eisen gebundenen Sauer-	
stoffs 0,3997. Die zur Reduktion erforderliche Wärme ist also = 0,3997	
4200	_ 1679
4. Die Reduktion von Mangan, Silicium und Phosphor.	- 1076
Für 1 kg $O_2$ , das der entspr. Menge $MnO_2$ entzogen wird, sind nötig 3937 Cal.	
$^{\circ}$ $^{\circ}$	
$^{\circ}$ , 1 ,, $^{\circ}$ ,, $^{\circ}$ ,, $^{\circ}$ ,, $^{\circ}$ , 24 ,,	
Nach e) betragen die entsprechenden Sauerstoffmengen: 0,00629, 0,00473	
und 0,0228. Der Wärmeaufwand zur Reduktion ist also:	
$0.00629 \cdot 3937 + 0.00473 \cdot 5766 + 0.02280 \cdot 4624 = 157.4 \cdot \dots $	= 157,4
5. Die Zerlegung des Kalkes. Es sind nach c) 0,3137 kg CO <sub>2</sub> im Möller vor-	
handen, entsprechend $0.3137\frac{100}{42}=0.747~\mathrm{kg~Kalkstein^1}$ . Nach <i>Ledebur</i> ist	
zur Zersetzung von 1 kg $CaCO_3$ eine Wärmemenge von 450 Cal. erforderlich,	
im vorliegenden Fall ist also der Warmeverbrauch 0,747 · 450 · · · · · =	= 336,0
6. Die Verdampfung und Überhitzung des Wassers aus Erz und Koks unter	- 550,0
Benutzung der Regnaultschen Formel: (607 + 0,292 t)	
Erzwasser $0.3071 \cdot (607 + 0.292 \cdot 93) = 194.8$	
Kokswasser $0.04545 \cdot (607 + 0.292 \cdot 93) = 28.8$	
$\overline{223,6}$	= 223.6
7. Der Wärmeinhalt des Gichtgases. Die Menge des Gichtgases ist nach 1.	,
= 5,792, die Temperatur = 93°. Unter Annahme einer spezifischen Wärme	
von $0.24$ ist also der Wärmeinhalt $=5.792\cdot 93\cdot 0.24$	= 129,2
	= 3393,7
Die Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste ergeben sich nun durch Sub	otraktion
1 4 1 4 1 73 1 4 4 1	

Die Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste ergeben sich nun durch Subtraktion der Ausgabeseite von der Einnahmeseite; sie betragen

$$4109,5 - 3393,7 = 715,8$$
 Cal.

 $<sup>^1\,</sup>$  Der Gehalt des Zuschlagkalkes an  ${\rm CO_2}$  ist bei den der Praxis entnommenen Fällen zu 42 Proz. angenommen worden, um den Verunreinigungen des Kalkes Rechnung zu tragen.

## 2. Berechnung des Prozentgehaltes an direkter Reduktion.

(Zu Seite 249, Hochofenprozeß.)

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum eines Hochofens ist der Prozentgehalt an direkter Reduktion (s. Tabelle 40, Spalte 35); darunter ist zu verstehen das Verhältnis des direkt durch Kohlenstoff reduzierten Eisens zur Gesamtmenge des reduzierten Eisens.

Im vorliegenden Falle ist nach h): C=0.0829~kg. Da das Eisen ausschließlich in Form von  $Fe_2O_3$  vorliegt, erfolgt die direkte Reduktion nach der Gleichung:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{ C} = 2\text{ Fe} + 3\text{ CO}$$
.

Der C-Menge von 0,0829 kg entsprechen also:

$$0.0829 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{6} = 0.258 \text{ kg Fe}$$
.

Da im ganzen, bezogen auf 1 kg Roheisen, 0,9333 kg Eisen reduziert werden, so beträgt der Prozentsatz der direkten Reduktion:

$$\frac{0,258}{0,9333} \cdot 100 = \sim 28 \text{ Proz.}$$

(Zu S. 250, Hochofentext.)

# 3. Beispiel für die Aufstellung einer getrennten (Gestell- und Schacht-) Wärmebilanz eines Hochofens, bei dem sich die direkte Reduktion nur im Gestell vollzieht.

Es sei ein Weißeisenbetrieb angenommen mit einem Ausbringen von 40 Proz., einem Prozentgehalt an direkter Reduktion von 20 Proz., einer Windtemperatur von  $900^{\circ}$  und einem Wärmeverlust von 1000 Cal. pro 1 kg Roheisen.

### Annahmen.

- 1. Der Wärmeverlust sei verteilt zu zwei Dritteln auf das Gestell, zu einem Drittel auf den Schacht.
- 2. Die Beschickung gelangt mit einer Temperatur von  $1400\,^\circ$  in das Gestell, die Gase verlassen dasselbe mit einer Temperatur von  $1650\,^\circ$ .

Diese Annahmen sind im Texte (s. Kap. 15, Abschn. 3) ausführlich erörtert.

- 3. Die indirekte Reduktion des Eisenoxydes durch Kohlenoxyd verläuft bei 1000° (vgl. die Diagramme 44 und 45).
- 4. Das erzeugte Weißeisen hat folgende Zusammensetzung: C = 3.7 Proz., Mn = 2.5 Proz., P = 1.8 Proz., Si = 0.6 Proz., Fe = 91.4 Proz.
  - 5. Der Koks enthält 10 Proz. Wasser und 10 Proz. Asche, also 80 Proz. C.
- 6. Pro 1 kg Roheisen seien 0,39 kg  ${\rm CaCO_3}$ vorhanden (in Anlehnung an einen praktischen Fall).
  - 7. Pro 1 kg Roheisen seien 0,18 kg Erzwasser vorhanden (s. P. 6.).

#### Vorbemerkungen.

- 1. Während bei der Aufstellung der Gesamtwärmebilanz des Ofens der Wärmeverlust desselben (die Kühlwasser- und Ausstrahlungsverluste) aus den Betriebsdaten zu berechnen war, ist diese Größe im vorliegenden Falle als bekannt (1000 Cal.) angenommen worden. Die Aufstellung der getrennten Bilanz dient zur Berechnung des Koksbedarfes des Ofens und der Gichtgastemperatur. Diese beiden Größen sind die Unbekannten: "x" und "z". Die beiden Gleichungen, die zu ihrer Ermittlung dienen, sind die Gestellbilanzgleichung und die Schachtbilanzgleichung.
- "20 Proz. direkte Reduktion" heißt: von der gesamten Eisenoxydmenge werden
   Proz. im Gestell durch Kohlenstoff, 80 Proz. im Schacht durch Kohlenoxyd reduziert.

In 1 kg Roheisen sind 0,914 kg Eisen vorhanden, entsprechend 1,306 kg Fe $_2$ O $_3$ . (Es wird angenommen, daß kein Eisen in die Schlacke geht.) Es werden also 20 Proz. von 1,306 = 0,2612 kg Fe $_2$ O $_3$  durch C reduziert, und zwar entsprechend dem Verhältnis Fe $_2$ O $_3$ : 3 C durch 0,2612  $\cdot \frac{36}{159,7} = 0,0588$  C. Cx = 0,0588 kg C. Die Oxyde von Mn, Si, P werden natürlich sämtlich durch Kohlenstoff im Gestell reduziert. Die Berechnung des dazu erforderlichen Kohlenstoffes ist der auf S. 452 angeführten vollständig analog und ergibt für CMn, Si, P = 0,0297 kg.

3. Berechnung der Schlacke. Der Möller besteht aus:

1. $\operatorname{Fe}_2 O_3$	= 1,306  kg
2. Oxyde von Mn (Mn als Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> gerechnet), Si und P	=0.0887 ,,
3. $CO_2$ aus 0,39 kg $CaCO_3$	=0,1714 ,,
4. Erzwasser	= 0.18 ,,
5. Schlacke	= $y$
Gesamtmöllergewicht	= 1.7461 + y.

Da das Ausbringen = 40 Proz. ist, ist das Verhältnis  $\frac{\text{M\"oller}}{\text{Roheisen}} = \frac{100}{40} = 2,5$  oder  $\frac{1,7461 + y}{1} = 2,5$ .  $y = \text{Schlacke} = 0,7539 \text{ kg pro } 1 \text{ kg Roheisen}^1$ .

## Gestellbilanz.

x = Koksverbrauch pro 1 kg Roheisen<sup>2</sup>.

Einnahme.

Calorien

- 2. Der Wärmeinhalt der mit einer Temperatur von 1400° in das Gestell gelangenden Beschickung
  - a) Kohlenstoff (spez. Wärme = 0,35):  $0.8 \times 0.35 \cdot 1400$ . . = 392,0 x
  - b) Roheisen (spez. Wärme = 0,17):  $1 \cdot 0,17 \cdot 1400$ . . . . . = +238
  - c) Schlacke (spez. Wärme = 0.264):  $0.7539 \cdot 0.264 \cdot 1400$  . = +278.5
  - d) Erzsauerstoff (spez. Wärme = 0,24): 0,1181 · 0,24 · 1400 = + 39,7

    Zu d): Es gelangt in das Gestell der Sauerstoff von 20 Proz.
    des vorhandenen Eisenoxydes und der gesamte Sauerstoff der
    Oxyde von Mn, Si und P.

3. Die Wärme des auf 900° erhitzten Windes. Die Kohlenstoffmenge, die im Gestell durch den Sauerstoff des Windes zu Kohlenoxyd verbrannt wird, beträgt:

Terläuternde Bemerkung über die Art der Berücksichtigung von Koksasche und

Die Berechnungen sind in allen Fällen durchgeführt worden unter der Voraussetzung eines unveränderlichen Ausbringens für alle durch ein und dasselbe Diagramm berücksichtigten Betriebsfälle. Um diese Bedingung bei einem in starkem Maße wechselnden Koksverbrauch pro Kilogramm Roheisen einhalten zu können, wurde rechnerisch in der

Kokswasser bei der Durchführung der Berechnungen.

Die Berechnungen eind in allen Fällen durchgeführt werden unter der Veraussetzung

Ausgabe. Calorien
1. Der Wärmeinhalt des ausfließenden Roheisens s. Gesamt-
bilanz. $1 \cdot 265 \dots \dots = 265$
2. Der Wärmeinhalt der ausfließenden Schlacke 0,7539 · 450 . = 339,3
3. Die direkte Reduktion des Eisens. 20 Proz. des an Eisen ge-
bundenen Sauerstoffs werden im Gestell durch Kohlenstoff
in Kohlenoxyd übergeführt. Diese Sauerstoffmenge beträgt
0,0784 kg (s. Gestellbilanz Einnahme unter 2d). Da pro 1 kg
Sauerstoff, die dem Eisenoxyd entzogen werden müssen, eine
Wärmemenge von 4200 Cal. notwendig ist, beträgt der Wärme-
bedarf $0.0784 \cdot 4200 \cdot \ldots = 329,0$
4. Die direkte Reduktion von Mangan, Silicium und Phosphor.
Die Berechnung erfolgt genau so, wie in der Gesamtbilanz an-
gegeben und ergibt als Wärmebedarf = 196,0
5. Der Wärmeinhalt der das Gestell mit einer Temperatur von
1650° verlassenden Gase:
a) Stickstoff. Da die Windmenge laut Einnahme (0,8 x
$-0.1255$ ) $\frac{16}{12} \cdot \frac{100}{23}$ beträgt, ist die Stickstoffmenge
$= (0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{1.6}{12} \cdot \frac{77}{23}$ und der Wärmeinhalt bei
einer spezifischen Wärme von $0.244 = (0.8 \times -0.1255)$
$\frac{\frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23} \cdot 0.244 \cdot 1650}{160} \cdot \frac{160}{12} \cdot \frac{160}{1$
b) Kohlenoxyd. Der gesamte Kohlenstoff, mit Ausnahme
der ins Eisen gehenden Menge, verbrennt im Gestell zu
Kohlenoxyd. Der Wärmeinhalt ist also (spezifische Wärme
$m_{\rm cm} = 0.00 \pm 0.945 \times 0.00 \pm 0.000 \times 0.0$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} \text{Voir CO} = 0.245): (0.8 \text{ x} - 0.037)_{12} \cdot 0.245 \cdot 1030 \cdot . = -34.9 + 754.8 \text{ x} \\ \text{6. } ^{2}\text{/}_{3} \text{ der Ausstrahlungsverluste laut Annahme: } ^{2}\text{/}_{3} \cdot 1000.  \underline{. = + 666.6} \\ \hline \text{Sa.} = 1434.9 + 2192.8 \text{ x} \end{array}$
Sa. = 1454,9 + 2192,8 x
Einnahme und Ausgabe werden gleichgesetzt:
$3313.9 \times + 311.1 = 1434.9 + 2192.8 \times.$
Es ergibt sich x (der Koksverbrauch pro 1 kg Roheisen) = 1,001 kg. Der Verbrauch an
reinem Kohlenstoff beträgt also, da $C = 0.8 x$ ist $= 0.8008$ kg.
Schachtbilanz.
Einnahme. Calorien
z = Gichtgastemperatur.
ž į
1. Abkühlung der aus dem Gestell kommenden Gase von 1650°
bis auf die Gichtgastemperatur z°.
a) Stickstoff. Die Stickstoffmenge beträgt laut Gestellbilanz
(Ausg. P. 5a): $(0.8 \times -0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ . Sie geht unver-
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von $1650^{\circ}$ — $z^{\circ}$ ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von $1650^{\circ}$ — z° ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ $\cdot 0.244  (1650 - \text{z})$ ; oder nach Einsetzung von = $1.001. = 1213.6 - 0.7356 \text{ z}$
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von $1650^{\circ}$ — $z^{\circ}$ ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ $\cdot$ 0.244 (1650 — $z$ ); oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 $z$ b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Ge-
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ $\cdot 0.244  (1650 - z);$ oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unver-
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ $\cdot 0.244  (1650 - z);$ oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unverändert bis 1000° ab, d. h. bis auf die Temperatur, bei der
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also (0,8 x — 0,1255) $\frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ · 0,244 (1650 — z); oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unverändert bis 1000° ab, d. h. bis auf die Temperatur, bei der die indirekte Reduktion des Eisenoxydes erfolgt. Seine
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also (0,8 x — 0,1255) $\frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ · 0,244 (1650 — z); oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unverändert bis 1000° ab, d. h. bis auf die Temperatur, bei der die indirekte Reduktion des Eisenoxydes erfolgt. Seine Menge ist laut Gestellbilanz (Ausg. P. 5b): (0,8 x — 0,037)
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also $(0.8 \text{ x} - 0.1255) \frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ $\cdot 0.244$ (1650 — z); oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unverändert bis 1000° ab, d. h. bis auf die Temperatur, bei der die indirekte Reduktion des Eisenoxydes erfolgt. Seine Menge ist laut Gestellbilanz (Ausg. P. 5b): $(0.8 \text{ x} - 0.037)$ $\frac{28}{12}$ ; Wärmeabgabe: $(0.8 \text{ x} - 0.037)\frac{28}{12} \cdot 0.245$ (1650 —
ändert durch den Ofen. Die Wärmeabgabe während der Abkühlung von 1650° — z° ist also (0,8 x — 0,1255) $\frac{16}{12} \cdot \frac{77}{23}$ · 0,244 (1650 — z); oder nach Einsetzung von = 1,001. = 1213,6 — 0,7356 z b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Das im Gestell gebildete Kohlenoxyd kühlt sich zunächst unverändert bis 1000° ab, d. h. bis auf die Temperatur, bei der die indirekte Reduktion des Eisenoxydes erfolgt. Seine Menge ist laut Gestellbilanz (Ausg. P. 5b): (0,8 x — 0,037)

Art verfahren, daß die Koksasche von vornherein als Bestandteil der Möllerung in Rechnung gestellt wurde. Hieraus folgte die Aufnahme eines mit der Koksasche sich verändernden Bestandteils in den Möller, und dies hat zur Voraussetzung, daß die Summe der Schlackenbildner der Erzanteile pro Kilogramm Roheisen jeweils diesen veränder-

```
Übertrag: 1497,4 — 0,7356 z
      c) Die Abkühlung der aus der indirekten Reduktion von
         Eisenoxyd entstandenen Kohlensäure von 1000° — z°.
         Laut Annahme werden 80 Proz. des vorhandenen Eisen-
        oxydes = \frac{8.0}{10.0} \cdot 1,306 = 1,0448 kg durch Kohlenoxyd reduziert. Dabei entstehen 1,0448 \cdot \frac{132}{159,7} = 0,8636 kg CO<sub>2</sub>
         (3 \text{ CO}_2: \text{Fe}_2\text{O}_3 = 132: 159,7). Wärmeabgabe (spezifische
         Wärme von CO_2 = 0.2145): 0.8636 \cdot 0.2145 \cdot (1000 - z) = 185.2 - 0.1852 z
      d) Die Abkühlung des nach der indirekten Reduktion noch
         übrigbleibenden Kohlenoxyds von 1000\,^{\circ} — z °. Zieht man
         vom Gesamtkohlenstoff (0,8 x):
          a) diejenige Menge ab, die ins Eisen geht \cdot = 0.037
          \beta) ferner die Menge, die der aus indirekter
            Reduktion entstandenen Kohlensäure ent-
            spricht = 0.8636 \cdot \frac{3}{11} (s. unter c) . . . = 0.2355
      so bleibt diejenige Kohlenstoffmenge übrig, die als Kohlen-
      oxyd ins Gichtgas geht: (0.8 \text{ x} - 0.2725) \cdot \frac{7}{3} kg Kohlen-
      oxyd. Wärmeabgabe: (0.8 \text{ x} - 0.2725)^{\frac{7}{3}} \cdot 0.245 (1000 - \text{z})
      301.8 - 0.3018 z
      e) Die Abkühlung der aus dem Zuschlagkalk stammenden
         Kohlensäure von 1000 - z: 0.1714 \cdot 0.2145 \cdot (1000 - z) =
                                                                       36.8 - 0.0368 z
 2. Die Reduktion von 80 Proz. des vorhandenen Eisenoxydes
   durch Kohlenoxyd. Die Reaktion Fe_2O_3 + 3 CO = 2 Fe
    +3 CO<sub>2</sub> liefert pro Gramm-Molekül Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2,28 Cal. Bei der
   Reduktion von 1,0448 kg Fe_2O_3 entstehen daher . . . . .
                                                                       14,9
                                                             Sa. = 2036,1 - 1,2594 z
                                                                        Calorien
Ausgabe.
 1. Die Vorwärmung der in das Gestell gelangenden Beschickung
   bis auf 1400°.
     392,4
                                                                                 238,0
                                                                                 278,5
                                                                                   39,7
 2. Die Vorwärmung der Kohlensäure des Zuschlagkalkes bis auf
    1000^{\circ}: 0,1714 \cdot 0,2145 \cdot 1000 \dots \dots \dots \dots \dots \dots =
                                                                                   36,8
 3. Die Zerlegung des Kalkes. Zur Zerlegung von 1 kg CaCO<sub>3</sub> sind
   450 Cal. erforderlich 0.39 \cdot 450 \dots \dots \dots =
                                                                                 175,5
 4. Die Vorwärmung von 80 Proz. des Eisenoxydsauerstoffs auf
    1000^{\circ}. Es sind 1,306 kg \text{Fe}_{2}\text{O}_{3} vorhanden, entsprechend
    0,392 kg O<sub>2</sub>. 80 Proz. davon sind: 0,3136
                      0,3136 \cdot 0,24 \cdot 1000 . . . . . . . . . . . =
                                                                                  75,3
 5. Die Verdampfung und Überhitzung des Erz- und Kokswassers:
      a) Erzwasser: 0.18 \cdot (607 + 0.292 z) . . . . . . . . . = 0.0526 z + 109.3
      b) Kokswasser: 0.1 \cdot (607 + 0.292 z) . . . . . . . . . . = 0.0292 z +
```

lichen Verhältnissen angepaßt wird, um in allen Fällen zu einem Möller mit gleichem Ausbringen zu gelangen.

Die Berücksichtigung des Kokswassergehaltes erfolgte in der Art, daß in die Rechnungen ebenfalls an den zugehörigen Stellen eine erst durch die Auflösung der Schlußgleichung in einen bestimmten Wert übergehende Unbekannte eingesetzt wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der Koks ist mit je 10 Proz. Wasser und Asche angenommen worden.

Einnahme und Ausgabe der Schachtbilanz werden gleichgesetzt:

```
2036,1 - 1,2594 z = 1739,7 + 0,0818 z

z = 220^{\circ}.
```

Die Berechnung ergibt also, daß unter den auf S. 454 erörterten Annahmen der Koksverbrauch pro 1 kg Roheisen = 1,001 kg, bzw. der Verbrauch an reinem Kohlenstoff 0,8008 kg beträgt und daß dabei an der Gicht eine Temperatur von  $220^{\circ}$  herrscht.

4. Beispiel für die Aufstellung der getrennten Gestell- und Schachtbilanz für den vorher berechneten Fall, unter der veränderten Annahme, daß die gesamte direkte Reduktion sich im Schacht vollzieht, also in der Form der Kohlensäurespaltung nach der Gleichung  ${\rm CO}_2+{\rm C}=2{\rm CO}$ .

Vorbemerkungen: Es wird angenommen, daß das gesamte Eisenoxyd zunächst durch Kohlenoxyd, also indirekt reduziert wird und daß sodann die aus der indirekten Reduktion von 20 Proz. Fe $_2O_3$ entstandene Kohlensäure durch Kohlenstoff wieder zerlegt wird. Es sind vorhanden 1,306 kg Fe $_2O_3$ . Bei der indirekten Reduktion durch CO entstehen daraus 1,306 ·  $\frac{13}{160}$  (3 CO $_2$ : Fe $_2O_3$ = 132 : 160) = 1,077 kg CO $_2$ . Von dieser CO $_2$ Menge werden 20 Proz. = 0,2155 durch Kohlenstoff wieder zerlegt, und zwar durch 0,2155 ·  $\frac{12}{44}$  (C : CO $_2$ = 12 : 44) = 0,0588 kg C. Das ist also genau die gleiche Menge, die nach dem vorigen Beispiel 20 Proz. Fe $_2O_3$  im Gestell direkt reduziert hat (Cx). Die Reaktion CO $_2$ + C = 2 CO erfordert pro Gramm-Molekül C: 38,96 Cal., pro 0,0588 kg C also  $\frac{38,96}{12}$  · 0,0588 · 1000 = 190,8 Cal. Diese Wärmemenge ist in die Ausgabe der Schachtbilanz einzustellen.

Gestellbilanz.

Ei:	anahme. Calorien
1.	Die Verbrennung des Kokskohlenstoffs zu Kohlenoxyd. Da
	0,0588 kg C im Schacht zur CO <sub>2</sub> -Spaltung verbraucht werden,
	gelangt eine um diesen Betrag geringere Menge ins Gestell als
	im vorigen Beispiel $(0.8 \text{ x} - 0.037 - 0.0588) \cdot 2416$ = 1932,8 x = 231,1
2.	Der Wärmeinhalt der mit einer Temperatur von 1400 • ins Ge-
	stell gelangenden Beschickung:
	a) Kohlenstoff $(0.8 \text{ x} - 0.0588) \cdot 0.35 \cdot 1400 \dots = 392.0 \text{ x} - 28.8$
	b) Roheisen wie im vorigen Beispiel $+238$
	c) Schlacke ,, ,, ,, ,, + 278,5
	d) Erzsauerstoff. Da das Eisenoxyd im Schacht reduziert
	wird, gelangt nur der an Mn, Si und P gebundene Sauer-
	stoff ins Gestell: $0.0397 \cdot 0.24 \cdot 1400 \cdot \dots + 13.3$
3.	Die Wärme des Windes. Sie ist dieselbe wie im vorigen Bei-
	spiel, denn der $C_x$ -Betrag ist der gleiche geblieben 989,1 x $-$ 155,7
	Sa. $= 3313.9 x + 114.2$
	sgabe.
	Der Wärmeinhalt des ausfließenden Eisens (wie vorher). = 265
	Der Wärmeinhalt der ausfließenden Schlacke (wie vorher) = 339,3
	Die direkte Reduktion des Eisens: fällt weg.
4.	Die direkte Reduktion des Mn, Si und P: wie im vorigen
	Beispiel
5.	Der Wärmeinhalt der das Gestell mit einer Temperatur von
	1650° verlassenden Gase:
	a) N <sub>2</sub> : wie im vorigen Beispiel, da die Windmenge die-
	selbe ist $\dots \dots = -226,1+1438,0$ x
	b) CO: Im Gestell verbrennt eine geringere Menge C zu CO,
	nämlich nur (0,8 x — 0,037 — 0,0588). Daher Wärme-
e	inhalt: $(0.8 \times -0.037 - 0.0588) \cdot \frac{2.8}{12} \cdot 0.245 \cdot 1650 = -90.3 + 754.8 \times \frac{2.7}{12} \cdot 0.000 + 0.0000 \cdot 0.0000 = -90.3 + 754.8 \times \frac{2.7}{12} \cdot 0.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.3 + 90.0000 = -90.00000 = -90.0000 = -90.0000 = -90.0000 = -90.0000 = -90.0000 = -90.00000 = -90.0$
υ.	$^2/_3$ der Ausstrahlung
	Sa. = $1150.5 + 2192.8 \text{ m}$

1121,1  x = 1036,3	
x = 0.923  kg	
C = 0.8 x = 0.738 kg.	
${f Schachtbilanz}.$	
Einnahme.	${f Calorien}$
1. Abkühlung der aus dem Gestell kommenden Gase von $1650^{\circ}$	
bis auf die Gichtgastemperatur z°.	
a) N <sub>2</sub> unverändert, wie im vorigen Beispiel.	
$(0.8 \text{ x} - 0.1255) \cdot \frac{1.6}{1.2} \cdot \frac{7.7}{2.3} \cdot 0.244 \cdot (1650 - z);$ nach Ein-	
setzen von $\mathbf{x} = 0.923$	= 1101,2 - 0,6672 z
b) Die Abkühlung des Kohlenoxyds bis 1000°. Die Menge ist	
laut Gestellbilanz Ausg. P. 5 b: $(0.8 \text{ x} - 0.037 - 0.0588) \cdot \frac{2.8}{1.2}$	
Die Wärmeabgabe: $(0.8 \text{ x} - 0.037 - 0.0588) \cdot \frac{2.8}{1.2} \cdot 0.245$	
(1650 - 1000) nach Einsetzen von $x = 0.923$	= 238,7
c) Die Abkühlung der Kohlensäure, die durch Reduktion	
entstanden ist, von $1000^{\circ}$ — $z^{\circ}$ . Die Menge ist dieselbe wie	
im vorigen Beipsiel; denn wenn auch zunächst das ge-	
samte Eisenoxyd durch CO reduziert wird, so werden	
doch sekundär 20 Proz. der dabei entstandenen Kohlen-	
säure wieder durch Kohlenstoff zerlegt. DieWärmeabgabe	
ist: $0.8636 \cdot 0.2145 \cdot (1000 - z)$	- 185 9 - 0 1859 z
d) Die Abkühlung des nach der indirekten Reduktion und	= 100,2 = 0,1002 Z
	•
der Kohlensäurespaltung noch übrigbleibenden Kohlen-	
oxyds von $1000^{\circ}$ — $z^{\circ}$ . Die Menge ist auch hier relativ die-	
selbe wie im vorigen Beispiel, also: $(0.8 \text{ x} - 0.2725) \cdot \frac{7}{3} \text{ kg}$ ;	
es entsteht zwar im Gestell, da dort keine direkte Re-	
duktion stattfindet, weniger CO als im vorigen Beispiel,	
aber dieses Minus wird im Schacht ausgeglichen durch	
die Spaltung von CO <sub>2</sub> . Die Wärmeabgabe ist also:	
$(0.8 \text{ x} - 0.2725) \cdot \frac{7}{3} \cdot 0.245 \cdot (1000 - \text{z});$ nach Einsetzen	
	966 1 0 9661 -
$von x = 0.923 \dots \dots \dots \dots \dots$	= 200,1 - 0,2001 z
e) Die Abkühlung der aus dem Zuschlagkalk stammenden	
Kohlensäure: wie im vorigen Beispiel	
$0.1714 \cdot 0.2145 \cdot (1000 - z)$	= 36.8 - 0.0368 z
2. Die Reduktion des gesamten Eisenoxydes durch Kohlenoxyd	
(s. voriges Beispiel)	= 18,6
Sa.	1846,6 - 1,1553 z
Ausgabe.	1010,0 1,1000 2
9	
1. Die Vorwärmung der in das Gestell gelangenden Beschickung	
bis auf 1400°.	000.0
a) Kohlenstoff $(0.8 \text{ x} - 0.0588) \cdot 0.35 \cdot 1400$ siehe Gestell-	= 333,0
a) Kohlenstoff $(0.8 \times -0.0588) \cdot 0.35 \cdot 1400$ siehe Gestellb) Roheisen bilanz Einnahme P. 2a-d. c) Schlacke	= 238,0
c) Schlacke $\dots \dots	= 278,5
d) Ersatzsauerstoff deingesetzt	= 13,3
2. Die Vorwärmung der Kohlensäure des Zuschlagkalkes bis auf	
1000°: wie im vorigen Beispiel: 0,1714 · 0,2145 · 1000	= 36.8
3. Die Zerlegung des Kalkes: wie im vorigen Beispiel 0,39 · 450	
4. Die Vorwärmung der Kohlenstoffmenge, die zur Kohlensäure-	110,0
	90 F
spaltung dient, auf 1000° (s. S. 458): 0,0588 · 0,35 · 1000 .	= 20,5
5. Die Vorwärmung des gesamten an Eisenoxyd gebundenen	
Sauerstoffs auf 100°. Es sind 1,306 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorhanden, ent-	
sprechend 0,392 kg $O_2$ 0,392 · 0,24 · 1000	= 94,2
	1189,8
	- ,-

Die Gleichsetzung von Einnahme und Ausgabe ergibt: 1121,1~x=1036,3

	$\dot{ ext{U}} ext{bertrag}$ :	1189,8
6.	Die Spaltung der Kohlensäure durch Kohlenoxyd erfordert	,
	nach S. 458	= 190,8
7.	Die Verdampfung und Überhitzung des Erz- und Kokswassers,	
	wie im vorigen Beispiel.	
	Erzwasser	= 109,3 + 0,0526 z
	Kokswasser	= 60.8 + 0.0292 z
8.	$^{1}\!/_{3}$ der Ausstrahlung	
	Sa.	= 1884,1 + 0,0818 z
	Die Gleichsetzung von Einnahme und Ausgabe ergibt:	
	1846.6 - 1,1553 z = 1884.1 + 0,0818 z	
	$1,\!2371~{ m z} = -37,\!5$	
	$\mathrm{z}=-30^{\circ}.$	

## 5. Die Aufstellung der Diagramme.

### A. Serie I und II.

Die Hauptkurven. Der Kohlenstoffverbrauch für 1 kg Roheisen wird nach dem auf Seite 454 gegebenen Beispiele für die verschiedenen Windtemperaturen und die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion zunächst für den Wärmeverlust WV=0 ausgerechnet und die erhaltenen Werte als Funktion der Windtemperaturen in ein Diagramm eingetragen, und zwar die Kohlenstoffwerte als Ordinaten, die Windtemperaturen als Abszissen. Man erhält so die in der oberen Hälfte der Diagramme Serie I und II befindlichen Hauptkurven. Die Werte in Serie I entsprechen der Annahme, daß die direkte Reduktion nur im Gestell erfolge, die der Serie II, daß sie ausschließlich im Schacht vor sich gehe. Sodann berechnet man die Kohlenstoffwerte für den Wärmeverlust WV = 500 und 1000 Cal. und trägt nun die erhaltenen Werte für jede Windtemperatur von den entsprechenden Punkten der Hauptkurve nach unten hin ab. So entstehen im unteren Teil des Diagrammes zwei neue Kurven, bezeichnet mit WV = 500 und WV = 1000 Cal., die eine den Hauptkurven entgegengesetzt gerichtete Krümmung aufweisen. Will man nun beispielsweise den Kohlenstoffbedarf für eine bestimmte Windtemperatur und einen bestimmten Betrag an direkter Reduktion für den Wärmeverlust WV = 500feststellen, so mißt man zunächst am oberen Teil des Diagrammes die entsprechende Ordinate und zählt dazu den Betrag der nach abwärts gerichteten Ordinate der Linie WV = 500 von der Nullinie aus. Daß diese im unteren Teile des Diagrammes befindlichen Kurven die einheitlichen Abszissen für alle Beträge an direkter Reduktion mit einem Wärmeverlust von 500 bzw. 1000 Cal. darstellen, findet seine Erklärung darin, daß bei einer bestimmten Windtemperatur der Mehrverbrauch an Kohlenstoff für eine Erhöhung der direkten Reduktion von 10 zu 10 Proz. eine konstante Größe ist.

Die Gichtgastemperaturlinien. Zur Eintragung der Gichtgastemperaturlinien, welche die Lage der Gichtgastemperaturen von 100 und 400° bei den verschiedenen Betriebsgeschwindigkeiten veranschaulichen, muß zunächst ein Hilfsdiagramm entworfen werden. Auf der Abszissenlinie werden die Windtemperaturen, auf der Ordinate die Gichtgastemperaturen aus den

Schachtbilanzen aufgetragen. Die für die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion aufgetragenen Werte ergeben ein Bündel von Kurven, die der geraden Linie sehr nahe kommen (entsprechend den drei Fällen WV = 0 bzw. 500 und 1000 Cal. erhält man naturgemäß 3 Gruppen von Kurven). Aus ihnen ergeben sich nun für die Gichtgastemperaturen von 100 bzw. 400° bestimmte Windtemperaturen für die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion und damit die geometrischen Orte für die Punkte der Gichtgastemperaturlinien im Hauptdiagramm.

Die m'- Linien. Die Eintragung der m'-Linien geschieht nach folgendem Prinzipe: Es wird derjenige Kohlenstoffbedarf gesucht, der bei einem bestimmten, angenommenen m'-Verhältnis  $(0,25~{\rm resp.}~0,66)$  den verschiedenen Beträgen an direkter Reduktion  $(0~{\rm bis}~50~{\rm Proz.})$  entspricht. Zu dem Zwecke wird die  $C_x$ -Gleichung (s.~S.~237) nach C aufgelöst. Man erhält:

$$C = \left(1 + \frac{1}{m'}\right)\!\left(\!\frac{3}{4}\,O_e\!-\!C_x\!\right) + \frac{C_{ez}}{m'} + C_{Fe}\;. \label{eq:constraint}$$

In dieser Gleichung sind  $\frac{3}{4}$   $O_e$ ,  $C_{ez}$  und  $C_{Fe}$  für eine bestimmte Eisensorte konstante Größen.  $C_x$  ist die den Betrag an direkter Reduktion bestimmende Größe, und zwar ist<sup>1</sup>

bei direkter Reduktion	für Thomaseisen mit 91,4 $^{o}/_{o}$ Fe	für Gießereieisen mit $92,3^{\circ}/_{\! 0}$ Fe
0 Proz.	$C\mathbf{x} = 0$	Cx = 0
10 ,,	Cx = 0.0294	Cx = 0.0297
20 ,,	Cx = 0.0588	Cx = 0.0594
	usw.	

Man kann also aus der obigen Gleichung für die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion die entsprechenden C-Werte für ein bestimmtes m'-Verhältnis ausrechnen. Dann legt man in den Hauptkurven diejenigen Punkte fest, deren Ordinate die gefundenen C-Werte sind. Bei der Einzeichnung der m'-Linien für die Wärmeverluste WV = 500 und 1000 Cal. sind natürlich die entsprechenden Kurven im unteren Teil des Diagrammes als Abszissenlinien anzuwenden.

### B. Serie III.

Auf der Ordinate wird wieder der Kohlenstoffverbrauch für 1 kg Roheisen aufgetragen, auf der Abszisse diesmal das Verhältnis der sich im Gestell vollziehenden Reduktion zu der im Schacht vor sich gehenden. Jedes Diagramm entspricht nur einer Windtemperatur, und zwar 600° bzw. 800°. Der Anfangspunkt der Abszissenlinie lautet also "100 Proz. direkte Reduktion im Gestell", und die diesen Punkten zugehörigen Ordinaten für die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion ergeben sich unmittelbar aus den betreffenden Diagrammen der Serie I für die zugehörige Windtemperatur (600 oder 800°) und das entsprechende Ausbringen. In ähnlicher Weise können die Ordinaten für den Endpunkt der Abszissenlinie (100 Proz. direkte Reduktion im Schacht) aus

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ausführung der Berechnung siehe S. 454 Vorbemerkung 2.

den Blättern der Serie II entnommen werden¹. Die entsprechenden Punkte links und rechts können ohne weiteres durch gerade Linien verbunden werden, wie im Texte S. 267 erklärt worden ist und wie die Hilfsrechnungen erwiesen haben. Es wurde nämlich in einer Reihe von Fällen der Kohlenstoffverbrauch für das Verhältnis 50 Proz. direkte Reduktion im Gestell und 50 Proz. im Schacht und ebenso für das Verhältnis 25 Proz. im Gestell und 75 Proz. im Schacht ausgerechnet; die Eintragung dieser Punkte in das Hauptdiagramm ergab, daß sie auf der geraden Verbindungslinie der beiden äußeren Punkte liegen. Die Linien WV = 500 und 1000 Cal. im unteren Teile der Diagramme werden in ähnlicher Weise eingetragen, wie bei den Blättern der Serie I und II, sie sind horizontale gerade Linien (s. S. 267).

Zur Eintragung der Gichtgastemperaturlinien muß wiederum ein Hilfsdiagramm gezeichnet werden, indem die Gichtgastemperaturen in Abhängigkeit von der Verteilung der direkten Reduktion im Gestell und Schacht aufgezeichnet werden. Diese Hilfsdiagramme sind jeweils den Bildern der Serie III beigegeben, so daß sich eine nähere Erläuterung erübrigt.

Die Einzeichnung der m'-Linien erfolgt in genau derselben Weise, wie bei der Aufstellung der Diagramme Serie I und II.

## C. Serie IV.

Während die bisher erläuterten Diagramme stets nur für ein bestimmtes Ausbringen aufgestellt waren, ist in den Diagrammen Serie IV die Abhängigkeit des Kohlenstoffverbrauches, der Gichtgastemperatur und des m'-Verhältnisses vom Ausbringen zum Ausdruck gebracht. Die Diagramme sind für eine bestimmte Verteilung der direkten Reduktion im Schacht und Gestell aufgestellt worden, und zwar bei Thomaseisen unter der Annahme, daß 30 Proz. der direkten Reduktion sich im Schacht, 70 Proz. im Gestell vollziehen, bei Gießereieisen, daß 75 Proz. im Schacht und 25 Proz. im Gestell stattfinden (s. auch S. 277). Genau wie bei Serie III entspricht jedes Diagramm einer bestimmten Windtemperatur: entweder 600 oder 800°.

Auf der Abszisse werden zunächst die pro 1 kg Eisen notwendigen Möllermengen aufgetragen, die ja in direkter zahlenmäßiger Beziehung zum Ausbringen stehen. 50 Proz. Ausbringen entspricht 2 kg Möller; 40 Proz. Ausbringen 2,5 kg Möller und 30 Proz. Ausbringen 3,33 kg Möller. "2 kg Möller" oder "50 Proz. Ausbringen" ist also der linke Endpunkt der Abszisse und "3,33 kg Möller" oder "30 Proz. Ausbringen" der rechte Endpunkt. Es ergibt sich aus dieser Beziehung ohne Schwierigkeiten die Unterteilung der Abszissen. Auf der Ordinate werden dann wie stets die Kohlenstoffverbrauchszahlen für die verschiedenen Beträge an direkter Reduktion aufgetragen, die jeweils aus dem Diagramm der Serie III für den angenommenen Verteilungsgrad entnommen werden. Bei der beschriebenen Unterteilung der Abszissen liegen

 $<sup>^1</sup>$  Zwecks Aufstellung eines Diagrammes der Serie III ohne vorhergehende Entwicklung der Diagramme Serie I und II sind die C-Werte für je 100% direkte Reduktion im Gestell und Schacht durch Aufstellung der zugehörigen Wärmebilanzen für die betreffende Windtemperatur besonders auszurechnen.

die Kohlenstoffverbrauchszahlen für einen bestimmten Betrag an direkter Reduktion in einer geraden Linie. In welcher Weise die Eintragung der Gichtgastemperaturlinie geschieht, ist aus dem beigegebenen Hilfsdiagramm ohne weiteres ersichtlich.

## Anhang zu Kap. 181.

# Wärmetönungen und Zubrandergebnisse bei der Herstellung von Flußeisen nach dem Windfrisch-Verfahren.

(Bessemer- und Thomasverfahren.)

Lufttemperatur 20°C.

Rechnerisch zu vergleichende Reaktionen:

Frage 1. Wie groß ist die Temperaturerhöhung eines  $1500^{\circ}$  heißen Eisenbades durch Verbrennung von 1 Proz. Si mit Luft von  $20^{\circ}$ C, wenn sich dabei die Verbindung  $CaO \cdot SiO_2$  bildet?

#### Wärmeeinnahme:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $1500^{\circ}$
Verbrennungswärme von 1 kg Si zu 2,14 kg SiO $_2$ 6 496 "
Verbindungswärme von SiO <sub>2</sub> mit CaO
Wärmeinhalt von 1 kg Si bei 1500°
1 imes0,2029 $ imes1500$
Wärmeinhalt von 1,98 kg CaO bei 1500°
1,98  imes 1500  imes 0,1486
Wärmeinhalt von 4,94 kg Luft bei $20^{\circ}$
$4.94 \times 20 \times 0.243$ 31 985 Cal
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $(1500 + x)^{\circ}$
$99 \times (1500 + x) \times 0{,}1667$
Wärmeinhalt von 4,12 kg $SiO_2 \cdot CaO$ bei $(1500 + x)^\circ$ 1 545 + 1,03 x .,
Wärmeinhalt von 4,12 kg SiO $_2$ CaO bei (1500 + x)° 1 545 + 1,03 x ,, 4,12 × 0,25 × (1500 + x)
$4{,}12 \times 0{,}25 \times (1500 + x)$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Berechnung der Wärmewerte der Tabelle 42.

+ 4 300 Cal.

 $<sup>^2</sup>$   $\mathrm{O}_2$ bedeutet in allen Fällen die in Form von Luft zugeführte Sauerstoffmenge.

Die Temperaturerhöhung beträgt durch Verbrennung von 1 Proz. Si 232°. Zubrand = -1 Proz.2.  $Si + O_2 + 2 CaO = 2 CaO \cdot SiO_2$ . Frage 2. Wie unter 1. Verbindung 2 CaO · SiO<sub>2</sub>. Wärmeeinnahme: Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei  $1500^{\circ}$  . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.  $99 \times 1500 \times 0,1667$ Verbindungswärme von SiO<sub>2</sub> mit 2 CaO . . . . . . . . . . . . . . . . . . 304 ,,  $1 \times 1500 \times 0,2029$ Wärmeinhalt von 3,97 kg CaO bei  $1500^{\circ}$  . . . . . . . . . . . . . . . . .  $3,97 \times 1500 \times 0,1486$  $4,94\times20\times0,243$ Wärmeausgabe: Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei  $(1500 + x)^{\circ}$ .... = 24 720 + 16,5 x Cal.  $99 \times (1500 + x) \times 0,1667$ Wärmeinhalt von 6,11 kg  $(2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2)$  bei  $(1500 + \text{x})^\circ$ .. = 2295 + 1,53 x,  $6.11 \times (1500 + x) \times 0.25$ Wärmeinhalt von 3,80 kg Stickstoff bei  $(1500 + x)^{\circ}$  . . .  $\cdot = 1420 + 0,95 x$  ,  $28\,435 + 18,98$  x Cal.  $3,80 \times (1500 + x) \times 0,249$ Einnahme = 32426 Cal.  $32\,426 = 28\,435 + 18,98\,\mathrm{x}$  $x = \frac{3991}{18.98} = 210^{\circ}$ . Ausgabe = 28435 ,, Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 210°. Zubrand = -1 Proz.3.  $Mn + O + SiO_2 = MnO \cdot SiO_2$ Frage 3. Wie unter 1. Verbindung MnO · SiO, Wärmeeinnahme:  $99 \times 1500 \times 0.1667$ Verbrennungswärme von 1 kg Mn zu 1,29 kg MnO. . . . . . . . . = 1653 " Verbindungswärme von MnO mit SiO<sub>2</sub> . . . . . . . . . . . . . . . . = Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei 1500°...... 251 ,,  $1 \times 1500 \times 0,1673$  $1.1 \times 1500 \times 0.30$ Wärmeinhalt von 1,26 kg Luft bei 20°..... =  $1,26 \times 20 \times 0,243$ 

## Wärmeausgabe:

x Cal.
0х,
•
4 x ,,
4 x Cal.

Einnahme = 27 125 Cal. 27 125 = 25 982 + 17,34 x  
Ausgabe = 25 982 , 
$$x = \frac{1143}{17,34} = 65^{\circ}$$
.  $x = \frac{1143}{17,34} = 65^{\circ}$ .

Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn beträgt 65°.

Zubrand = -1 Proz.

4.  $2 \text{ Mn} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{ MnO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Frage 4. Wie unter 1. Verbindung 2 MnO · SiO<sub>2</sub>.

## Wärmeeinnahme:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $1500^{\circ}$ = $24720$ Cal.			
99 imes1500 imes0,1667			
Verbrennungswärme von 1 kg Mn zu 1,29 kg MnO			
Verbindungswärme von $2 \text{ MnO}$ mit $SiO_2$ ?			
Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei $1500^{\circ}$			
$1 imes1500 imes0,\!1673$			
Wärmeinhalt von $0.55 \text{ kg SiO}_2$ bei $1500^{\circ}$			
0.55 imes1500 imes0.30			
Wärmeinhalt von 1,26 kg Luft bei $20^{\circ}$ 6 "			
$1,26 \times 20 \times 0,243$ 26 878 Cal.			
Wärmeausgabe:			

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $(1500 + x)^{\circ} \dots \dots = 2$	24.720 + 16.5  x Cal.
$99 \times (1500 + x) \times 0,1667$	
Wärmeinhalt von 1,84 kg 2 MnO · SiO <sub>2</sub> bei $(1500 + x)^{\circ}$ =	690 + 0.46 x,
$1.84 \times (1500 + x) \times 0.25$	
Wärmeinhalt von 0.97 kg Stickstoff bei $(1500 + x)^{\circ}$	362 + 0.24  x

Warmenhalt von 0,97 kg Stickstoff bei 
$$(1500 + x)^{\circ}$$
 . . . =  $\frac{362 + 0,24 x}{25772 + 17,20 x}$  Cal

Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn. beträgt 64°.

Zubrand = -1 Proz.

5. Fe + O + 
$$SiO_2$$
 = FeO ·  $SiO_2$ .

Frage 5. Wie unter 1. Verbindung FeO  $\cdot$  SiO<sub>2</sub>.

Mathesius, Eisenhüttenwesen. 2. Aufl.

### Wärmeeinnahme:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $1500^{\circ}$ = 24 720 Cal.
$99 \times 1500 \times 0{,}1667$
Verbrennungswärme von 1 kg Fe zu 1,29 kg FeO = 1 350 "
Verbindungswärme von $FeO \cdot SiO_2 \cdot \ldots \cdot \ldots \cdot \ldots = ?$
Wärmeinhalt von 1 kg Fe bei $1500^{\circ}$
$1 \times 1500 \times 0{,}1667 = 486$ ,
Wärmeinhalt von 1,08 kg SiO <sub>2</sub> bei 1500°
$1,08 \times 1500 \times 0.30$
Wärmeinhalt von 1,24 kg Luft bei $20^{\circ}$
$1,24 \times 20 \times 0,243$ 26 812 Cal.
Mathesius, Eisenhüttenwesen. 2. Aufl.

```
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 2,37 kg FeO \operatorname{SiO}_2 bei (1500+\mathrm{x})^\circ . . . =
                                                                890 + 0.59 x,
      2,37 \times (1500 + x) \times 0,25
Wärmeinhalt von 0,95 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ} . . . . = 356 + 0,24 x ,,
                                                             25\ 966\ +\ 17,33\ x\ Cal.
      0.95 \times (1500 + x) \times 0.249
                             26\ 812 = 25\ 966 + 17,33\ x
Einnahme = 26812 Cal.
Ausgabe = 25 966 ,,
                                 x = \frac{846}{17.33} = 49^{\circ}.
               846 Cal.
      Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Fe beträgt 49°.
                              Zubrand = -1 Proz.
                       6. 2 \text{ Fe} + O_2 + \text{Si}O_2 = 2 \text{ Fe}O \cdot \text{Si}O_2.
     Frage 6. Wie unter 1. Verbindung 2 FeO · SiO<sub>2</sub>.
                               Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0,1667
Verbrennungswärme von 1 kg Fe zu 1,29 kg FeO \dots \dots \dots = 1350 "
Verbindungswärme von 2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2 . . . . . . . . . . . . . . . =
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ} . . . . . . . = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 \times x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 1,84 kg 2 FeO · SiO 2 bei (1500 + x)^{\circ} . . . = 690 + 0,46 x ,,
      1.84 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 0,95 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ}... = \frac{356 + 0,24 x}{25766 + 17,20 x \text{ Cal.}}
Einnahme = 26573 Cal.
                             26\,573 = 25\,766 + 17,20 \,\mathrm{x}
                                 x = \frac{807}{17.2} = 47^{\circ}.
Ausgabe = 25766 ,
              807 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Fe beträgt 47°.
                              Zubrand = -1 Proz.
                      7. 2 P + 5 O + 4 CaO = 4 CaO \cdot P_2O_5.
     Frage 7. Wie unter 1. Verbindung Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.
                               Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0.1667
1 \times 1500 \times 0.216
Wärmeinhalt von 3,62 kg CaO bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . .
3,62 \times 1500 \times 0,1486
```

## Wärmeausgabe:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 
$$(1500+x)^{\circ}$$
 . . . . . . . = 24 720 + 16.5 x Cal. 99 ×  $(1500+x)$  × 0,1667 Wärmeinhalt von 5,91 kg  $Ca_4P_2O_9$  bei  $(1500+x)^{\circ}$  . . . . = 2 210 + 1,48 x ,,

Wärmeinhalt von 5,91 kg Ca
$$_4$$
P $_2$ O $_9$  bei (1500  $+$  x) $^\circ$  . . . . = 2 210  $+$  1,48 x ,, 5,91  $imes$  (1500  $+$  x)  $imes$  0,25

Wärmeinhalt von 4,32 kg Stickstoff bei 
$$(1500 + x)^{\circ}$$
 . . . . =  $\frac{1615 + 1,08 x}{28545 + 19,06 x}$  Cal.

Einnahme 
$$= 31893$$
 Cal.

Ausgabe 
$$= 28545$$
 ,,

$$31\ 893 = 28\ 545 + 19{,}06\ x$$

$$x = \frac{3348}{19,06} = 175^{\circ}.$$

Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. P beträgt  $175^{\circ}$ . Zubrand = -1 Proz.

8. 
$$C + O = CO$$
.

Frage 8. Wie unter 1. Verbindung CO.

### Wärmeeinnahme:

### Wärmeausgabe:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 
$$(1500+x)^{\circ}$$
 . . . . . . . . = 24 720 + 16,5 x Cal.  $99 \times (1500+x) \times 0,1667$ 

Wärmeinhalt von 2,33 kg CO bei 
$$(1500 + x)^{\circ}$$
 . . . . . . = 850 + 0,57 x ,,  $2.33 \times (1500 + x) \times 0,243$ 

$$\begin{array}{c} 2.33 \times (1500 + x) \times 0.243 \\ \text{Wärmeinhalt von 4,47 kg Stickstoff bei } (1500 + x)^{\circ} \dots &= 1670 + 1.11 \text{ x} \text{ ,} \\ 4.47 \times (1500 + x) \times 0.249 & & & & & & & & \\ \hline & 27 240 + 18.18 \text{ x Cal.} \end{array}$$

Einnahme = 27 689 Cal. 
$$27 689 = 27 240 x + 18,18 x$$
  
Ausgabe =  $\frac{27 240}{+ 449} \frac{1}{18,18} = 25^{\circ}$ .  $x = \frac{449}{18,18} = 25^{\circ}$ .

Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz.  $\mathring{\mathbf{C}}$  beträgt 25°. Zubrand = -1 Proz.

## Wärmetönungen und Zubrandergebnisse bei der Herstellung von Flußeisen nach dem Martinverfahren.

Roheisen - Schrottprozeß.

Lufttemperatur angenommen zu 1500°.

1. Si) Si 
$$+ O_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2$$

2. Si) Si 
$$+ O_2 + 2 CaO = 2 CaO \cdot SiO_2$$

3. Mn) Mn 
$$+ O + SiO_2 = MnO \cdot SiO_2$$

4. Mn) 
$$2 \text{ Mn} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{ MnO} \cdot \text{SiO}_2$$

5. Fe) Fe 
$$+ O + SiO_2 = FeO \cdot SiO_2$$

6. Fe) 2 Fe 
$$+ O_2 + SiO_2 = 2 FeO \cdot SiO_2$$

7. P) 
$$2 P + 5 O + 4 CaO = 4 CaO \cdot P_2 O_5$$

3. C) C 
$$+ O = CO$$

## 1. $Si + O_2 + CaO = CaO \cdot SiO_2$ .

Frage 1. Wie groß ist die Temperaturerhöhung eines 1500° heißen Eisenbades durch Verbrennung von 1 Proz. Si mit Luft von 1500° C, wenn sich dabei die Verbindung CaO  $\cdot$  SiO<sub>2</sub> ergibt?

#### Wärmeeinnahme:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500°	= 24 720  Cal.
$99 imes1500 imes0,\!1667$	
Verbrennungswärme von 1 kg Si zu 2,14 kg SiO <sub>2</sub>	= 6496 ,,
Verbindungswärme von SiO <sub>2</sub> mit CaO	= ?
Wärmeinhalt von 1 kg Si bei 1500°	= 304 ,,
1 imes1500 imes0.2029	
Wärmeinhalt von 1,98 kg CaO bei 1500°	= 441 ,,
1.98  imes 1500  imes 0.1486	
Wärmeinhalt von 4,94 kg Luft bei 1500°	= 1800 ,,
$4,94 \times 1500 \times 0,243$	33 761 Cal.

## Wärmeausgabe:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 
$$(1500+x)^{\circ}$$
..... = 24 720 + 16,5 x Cal. 99 ×  $(1500+x)$  × 0,1667 Wärmeinhalt von 4,12 kg SiO<sub>2</sub> · CaO bei  $(1500+x)^{\circ}$ ... = 1 545 + 1,03 x ,, 4,12 ×  $(1500+x)$  × 0,25 Wärmeinhalt von 3,80 kg Stickstoff bei  $(1500+x)^{\circ}$ ... = 1 420 + 0,95 x ,, 3,80 ×  $(1500+x)$  × 0,249

Einnahme = 33 761 Cal. 
$$33 761 = 27 685 + 18,48 \text{ x}$$
  
Ausgabe =  $\frac{27 685}{+ 6076}$  Cal.  $x = \frac{6076}{18,48} = 328^{\circ}$ 

Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt  $328^{\circ}$ .

Zubrand = -1 Proz.

2. 
$$Si + O_2 + 2 CaO = 2 CaO \cdot SiO_2$$
.

Frage 2. Wie unter 1. Verbindung 2 Ca ${\rm O\cdot SiO_2}$  .

## Wärmeeinnahme:

Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $1500^{\circ}$ = 24 720 Cal.
$99 \times 1500 \times 0{,}1667$
Verbrennungswärme von 1 kg Si zu 2,14 kg $SiO_2$ 6 496 "
Verbindungswärme von $SiO_2$ mit $2 CaO$
Wärmeinhalt von 1 kg Si bei 1500°
1 imes1500 imes0,2029
Wärmeinhalt von 3,97 kg CaO bei $1500^{\circ}$
3,97  imes 1500  imes 0,1486
Wärmeinhalt von 4,94 kg Luft bei 1500° = 100 "
$4,94 \times 1500 \times 0,243$ 34 202 Cal.
Wänmeeuggehee

## Wärmeausgabe:

```
34\ 202 = 28\ 435 + 18,98\ x
Einnahme = 34 \ 202 \ \text{Cal.}
Ausgabe = 28 \, 435 ,, + 5 \, 767 \, \text{Cal.}
                                x = \frac{5767}{18.98} = 304^{\circ}.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 304°.
                             Zubrand = -1 Proz.
                       3. Mn + O + SiO_2 = MnO \cdot SiO_2.
    Frage 3. Wie unter 1. Verbindung MnO · SiO<sub>2</sub>.
                              Wärmeeinahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0,1667
Verbindungswärme von MnO mit SiO_2 . . . . . . . . . . . . . . . =
Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei 1500°......
      1 \times 1500 \times 0,1673
1,1 \times 1500 \times 0,30
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 2,39 kg MnO · SiO _2 bei (1500+x)^\circ . . . = -900+~0,60\,x ,,
      2,39 \times (1500 + x) \times 0,25
Wärmeinhalt von 0,97 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ} . . . = 362 + 0,24 x ,, 0.97 \times (1500 + x) \times 0.249 25 982 + 17,34 x Cal.
      0.97 \times (1500 + x) \times 0.249
                            27\ 578 = 25\ 982 + 17,34\ x
x = \frac{1596}{17,34} = 92^{\circ}.
Einnahme = 27 578 Cal.
Ausgabe = 25 982 \quad ,,
         + 1 596 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn beträgt 92°.
                             Zubrand = -1 Proz.
                     4. 2 \text{ Mn} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 2 \text{ MnO} \cdot \text{SiO}_2.
    Frage 4. Wie unter 1. Verbindung 2 MnO · SiO<sub>2</sub>.
                              Wärmeeinnahme:
99 \times 1500 \times 0,1667
Verbrennungswärme von 1 kg Mn zu 1,29 kg MnO \dots \dots = 1653 "
Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . =
                                                                       251 ,,
      1\times1500\times0,\!1673
Wärmeinhalt von 0.55 \text{ kg SiO}_2 bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . .
      0.55 \times 1500 \times 0.30
1,26 \times 1500 \times 0,243
                             Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 1,84 kg 2 MnO · SiO<sub>2</sub> bei (1500 + x)^{\circ} . . = 690 + 0.46 x ,
      1,84 \times (1500 + x) \times 0,25
Wärmeinhalt von 0,97 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ} . . . = 362 + 0.24 x , 0.97 \times (1500 + x) \times 0.249 25 772 + 17,20 x Cal.
      0.97 \times (1500 + x) \times 0.249
```

```
Einnahme = 27 330 Cal.
                            27\ 330 = 25\ 772 + 17.20\ x
                               x = \frac{1558}{17,20} = 90^{\circ}.
Ausgabe = 25772 ,
         + 1 558 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn beträgt 90°.
                             Zubrand = -1 Proz.
                        5. \text{Fe} + \text{O} + \text{SiO}_2 = \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2.
    Frage 5. Wie unter 1. Verbindung FeO · SiO<sub>2</sub>.
                             Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0,1667
Verbrennungswärme von 1 kg Fe zu 1,29 kg FeO . . . . . . . . . . . =
250 ,,
      1\times1500\times0,\!1667
Wärmeinhalt von 1,08 kg \mathrm{SiO_2} bei 1500° . . . . . . . . . . . . . . . . .
      1,08 \times 1500 \times 0,30
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 2,37 kg FeO \cdot SiO<sub>2</sub> bei (1500 + x)^{\circ} . . . = 890 + 0,59 x ,,
      2.37 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 0,95 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ}. . . . = \frac{356 + 0,24 x}{25966 + 17,33 x} Cal.
                           27 \ 258 = 25 \ 966 + 17,33 \ x
x = \frac{1292}{17.33} = 74^{\circ}.
Einnahme = 27 258 Cal.
Ausgabe = 25966 ,
         + 1 292 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Fe beträgt 74°.
                             {\bf Zubrand = -1\ Proz.}
                      6. 2 \text{ Fe} + O_2 + \text{Si}O_2 = 2 \text{ FeO} \cdot \text{Si}O_2.
     Frage 6. Wie unter 1. Verbindung 2 FeO · SiO<sub>2</sub> .
                             Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0.1667
Verbrennungswärme von 1 kg Fe zu 1,29 kg FeO . . . . . . . . . . . = 1 350 "
250 ,,
      1 \times 1500 \times 0,1667
Wärmeinhalt von 0.55 \text{ kg SiO}_2 bei 1500^{\circ} \dots \dots \dots \dots =
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ} . . . . . . . = 24 720 + 16,5 x Cal.
     99 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 1,84 kg 2 {\rm FeO_2 \cdot SiO_2} bei (1500 + {\rm x})^\circ . . = 690 + 0,46 x ,,
      1.84 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 0,95 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ}... = \frac{356 + 0,24 x}{25766 + 17,20 x} Cal.
      0.95 \times (2500 + x) \times 0.249
```

```
27\ 019 = 25\ 766 + 17,20\ x
Einnahme = 27 019 Cal.
                              x = \frac{1253}{17.20} = 72^{\circ}.
Ausgabe =25766 ,,
        + 1 253 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Fe beträgt 72°.
                           {\bf Zubrand = -1\ Proz.}
                   7. 2 P + 5 O + 4 CaO = 4 CaO \cdot P_2O_5.
    Frage 7. Wie unter 1. Verbindung Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.
                           Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0,1667
Wärmeinhalt von 1 kg P bei 1500° ..... =
                                                                  314 ,,
      1 \times 1500 \times 0,216
Wärmeinhalt von 3,62 kg CaO bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . .
     3,62 \times 1500 \times 0,1486
5,61 \times 1500 \times 0,243
                            Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}..... = 24 720 + 16,5 *x Cal.
Wärmeinhalt von 5,91 kg Ca_4P_2O_9 bei (1500 + x)^\circ . . . . = 2210 + 1,48 x ,,
     5.9 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 4,32 kg Stickstoff bei (1500 + x)^{\circ} . . . . = 1615 + 1,08 x ,,
                                                      28.545 + 19.06 \times Cal.
     4.32 \times (1500 + x) \times 0.249
                           33\ 911 = 28\ 545 + 19,06\ x
Einnahme = 33 911 Cal.
                               x = \frac{5366}{19.06} = 281^{\circ}.
Ausgabe =28545 ,,
         + 5 366 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. P beträgt 281°.
                           Zubrand = -1 Proz.
                             8. C + 0 = C0.
    Frage 8. Wie unter 1. Verbindung CO.
                           Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0,1667
5,80 \times 1500 \times 0,243
                            Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500+x)^{\circ} . . . . . . . . = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0.166
Wärmeinhalt von 2,33 kg CO bei (1500+x)^{\circ} . . . . . . . = 850 + 0,57 x .,
      2,35 \times (1500 + x) \times 0,243
Wärmeinhalt von 4,47 kg Stickstoff bei (1500+x)^{\circ} . . . . = 1 670 + 1,11 x "
                                                       27\overline{240 + 18.18} x Cal.
      4.47 \times (1500 + x) \times 0.249
Einnahme = 29\ 773\ Cal.
                          29773 = 27240 + 18,18 x
                              x = \frac{2533}{18.18} = 139^{\circ}.
Ausgabe = 27 240 ,
         + 2 533 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. C beträgt 139^{\circ}.
                           Zubrand = -1 Proz.
```

Wärmetönungen	und Zubrandergebnisse bei der Herstellung	von F	luß-
	eisen nach dem Martinverfahren.		

```
Roheisen-Erzprozeß.
                     3 \, \mathrm{Si} + 2 \, \mathrm{Fe_2O_3}
           1. Si)
                                                =3 \operatorname{SiO}_2 + 4 \operatorname{Fe}
                           + \mathrm{Fe_2O_3}
           2. Si)
                                                = \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe}
                     3 \text{ Si} + 2 \text{ Fe}_2 O_3 + 3 \text{ CaO} = 3 (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{ Fe}
           3. Si)
           4. Si)
                     3 \, \text{Si} + 2 \, \text{Fe}_2 \, \text{O}_3 + 6 \, \text{CaO} = 3 \, (2 \, \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \, \text{Fe}
                     3 \, \mathrm{Mn} \, + \mathrm{Fe_2O_3}
                                            =3\,\mathrm{MnO}+2\,\mathrm{Fe}
           5. Mn)
                     \begin{array}{l} 3~\mathrm{Mn}~+\mathrm{Fe_2O_3} & +3~\mathrm{SiO_2} = 3~(\mathrm{MnO\cdot SiO_2}) + 2~\mathrm{Fe} \\ 6~\mathrm{Mn}~+2~\mathrm{Fe_2O_3} + 3~\mathrm{SiO_2} = 3~(2~\mathrm{MnO\cdot SiO_2}) + 4~\mathrm{Fe} \end{array}
           6. Mn)
           7. Mn)
           8. P)
                          +3 	ext{ Fe}_2	ext{O}_3 \hspace{1.5cm} = 4 	ext{ Fe} 	ext{O} \cdot 	ext{P}_2	ext{O}_5 + 2 	ext{ Fe}
           9.
               \mathbf{P})
                     6 P
                           +5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 12 \text{ CaO} = 3 (4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 10 \text{ Fe}
              C) 3 C
           10.
                          + \mathrm{Fe_2O_3}
                                                =3 \, \mathrm{CO} + 2 \, \mathrm{Fe}
                          1. 3 \text{ Si} + 2 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 = 3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Fe}.
     Frage 1. Wie groß ist die Temperaturerhöhung eines 1500^{\circ} heißen Eisenbades
durch Verbrennung von 1 Proz. Si mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1500°C, wenn dabei die Reaktions-
produkte SiO<sub>2</sub> + Fe entstehen?
                                  Wärmeeinnahme:
•99 × 1500 × 0.1667
1 \times 1500 \times 0,2029
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}..... = 24 720 + 16,5 x Cal.
       99 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 2,14 kg SiO_2 bei (1500 + x)^{\circ} . . . . . . =
                                                                     963 + 0.64 x ,,
       2.14 \times (1500 + x) \times 0.30
Wärmeinhalt von 2,63 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . = 657 + 0.44 x ...
       2.63 \times (1500 + x) \times 0.1667
3,80 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 erfordern zur Zersetzung . . . . . . . .
       3.80 \times 1800 \times \frac{7}{10}
                                                                   31\ 120 + 17.58 \times Cal.
Einnahme = 32433 Cal.
                                32\,433 = 31120 + 17,58\,\mathrm{x}
                                    x = \frac{1313}{17,58} = 74^{\circ}.
Ausgabe = 31 120 ,
           + 1 313 Cal.
       Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 74°.
                       Zubrand 2,63 kg
                       Abbrand 1,00 ,,
                       Zubrand 1,63 \text{ kg} = +1,63 \text{ Proz. Zubrand.}
                          2. Si + Fe_2O_3 = FeO \cdot SiO_2 + Fe.
     Frage 2. Wie unter 1. Reaktionsprodukte FeO_{\bullet}: SiO_2 + Fe.
                                 Wärmeeinnahme:
99 \times 1500 \times 0,1667
1 kg Si hat bei 1500° den Wärmeinhalt von . . . . . . . . . . . . . . . .
      1 \times 1500 \times 0,2029
```

```
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}..... = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 4,67 kg \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 bei (1500 + x)^\circ . . . = 1.752 + 1,17 x ,,
      4.67 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 1,98 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . . =
                                                                  496 + 0.33 x ,
      1.98 \times (1500 + x) \times 0.1667
Bei der Bildung von 1,98 kg Fe aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind aufzuwenden = 3 562
      1.98 \times 1800
Bei der Bildung von 2,54\,\mathrm{kg} FeO aus \mathrm{Fe_2O_3} sind aufzuwenden =
      2,54 \times 450 \times \frac{7}{9}
Einnahme = 32875 Cal.
                               32\,875 = 31\,419 + 18,0\,\mathrm{x}
                                  x = \frac{1456}{18.0} = 80^{\circ}.
Ausgabe = 31419 ,,
          + 1 456 Cal.
      Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 80°.
                              Zubrand = +0.98 Proz.
                3. 3 \text{ Si} + 2 \text{ Fe}_2 O_3 + 3 \text{ CaO} = 3 (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{ Fe}.
    Frage 3. Wie unter 1. Reaktionsprodukte CaO \cdot SiO<sub>2</sub> + Fe.
                                Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
      99 \times 1500 \times 0.1667
Verbindungswärme von SiO_2 mit CaO . . . . . . . . . . . . . . . . =
Wärmeinhalt von 1 kg Si \dots \dots \dots \dots \dots =
                                                                              304 ,,
      1 \times 1500 \times 0,2029
3.8 \times 1500 \times 0.16
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}..... = 24 720 + 16,5 x Cal.
      99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 4,12 kg CaO · SiO<sub>2</sub> bei (1500 + x)^{\circ} . . . = 1545 + 1,03 x ,,
      4,12 \times 0.25 \times (1500 + x)^{\circ}
Wärmeinhalt von 2,63 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . . = 657 + 0.44 x ,
      2,63 \times 0,1667 \times (1500 + x)
2,63 \times 0,1007 \times (1000 + 2)

3,80 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \text{ erfordern zur Zerlegung} \dots = \frac{4780}{31702 + 17,97 \text{ x Cal.}}
                               32\,874 = 31\,702 + 17,97 \text{ x}
x = \frac{1172}{17.97} = 65^{\circ}.
Einnahme = 32874 Cal.
Ausgabe = 31702 ,,
          + 1 172 Cal.
      Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 65°.
                               Zubrand = +1,63 Proz.
                4. 3 \text{ Si} + 2 \text{ Fe}_2 O_3 + 6 \text{ CaO} = 3 (2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4 \text{ Fe}.
     Frage 4. Wie unter 1. Reaktionsprodukte 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe}.
                                 Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
99 \times 1500 \times 0.1667
```

```
31\ 216 Cal.
                                               Übertrag:
?
1 \times 1500 \times 0,2029
Wärmeinhalt von 3,80 kg \text{Fe}_2\text{O}_3 bei 1500^\circ . . . . . . . . . . . . . . . .
     3.8 \times 1500 \times 0.16
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500+x)^{\circ} . . . . . . . . = 24 720 + 16,5 x Cal.
Wärmeinhalt von 6,11 kg (2 CaO · SiO<sub>2</sub>) bei (1500 + x)^{\circ} . . = 2 295 + 1,53 x ,,
     6,11 \times (1500 + x) \times 0.25
Wärmeinhalt von 2,63 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . . = 657 + 0.44 x ...
     2,63 \times (1500 + x) \times 0,1667
33\ 315 = 32\ 452 + 18,47\ x
Einnahme = 33 315 Cal.
Ausgabe = 32 452 ,,

+ 863 Cal.
                          x = \frac{836}{18.47} = 45°.
    Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Si beträgt 45°.
                       Zubrand = +1,63 Proz.
                   5. 3 \text{ Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{ MnO} + 2 \text{ Fe}.
   Frage 5. Wie unter 1. Reaktionsprodukte' MnO + Fe.
                         Wärmeeinnahme:
99 \times 1500 \times 6,1667
Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei 1500°...... 251 "
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... = 24 720 + 16,5 x Cal.
     99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 0,68 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . . = 170 + 0,11 x ,,
    0.068 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 1,29 kg MnO bei (1500 + x)^{\circ} . . . . . . =
                                                   304 + 0.20 x,
     1,29 \times (1500 + x) \times 0,1570
Einnahme = 26 857 Cal.
                       26\ 857 = 26\ 416 + 16,81\ x
                          x = \frac{441}{16.81} = 26^{\circ}.
Ausgabe = 26416 , + 441 Cal.
    Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn. beträgt 26°.
                       Zubrand = -0.32 Proz.
            6. 3 \text{ Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2 = 3 (\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + 2 \text{ Fe}.
   Frage 6. Wie unter 1. Reaktionsprodukte MnO \cdot SiO_2 + Fe.
```

Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500°
99  imes 1500  imes 0,1667 Verbrennungswärme von 1 kg Mn zu 1,29 kg MnO
Verbindungswärme von MnO mit $SiO_2$
Wärmeinhalt von 1 kg Mn bei $1500^{\circ}$
$1\times1500\times0,1673$ Wärmeinhalt von 1,1 kg SiO <sub>2</sub> bei 1500°
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $(1500 + x)^{\circ}$ = 24 720 + 16,5 x Cal. 99 × $(1500 + x)$ × 0,1667
Wärmeinhalt von 0,68 kg Fe (Zubrand) bei $(1500+x)^{\circ}$ = 170 + 0,11 x ,, $0,68 \times (1500+x) \times 0,1667$
Wärmeinhalt von 2,40 kg MnO · SiO <sub>2</sub> bei $(1500 + x)^{\circ}$ = $900 + 0,60 x$ $240 \times (1500 + x) \times 0.25$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$1800 \times 0.97 \times \frac{7}{10}$ 27 012 + 17,21 x Cal.
Einnahme = $27\ 352\ \text{Cal}$ . $27\ 352 = 27\ 012 + 17,21\ \text{x}$
Ausgabe $= \frac{27\ 012}{+} \frac{,}{340\ \text{Cal.}}$ $x = \frac{340}{17,21} = 20^{\circ}.$
Die Temperaturerhöhung durch Verbreunung von 1 Proz. M n beträgt ${\bf 20}^{\circ}.$ Zubrand = — 0,32 Proz.
$7.~6~Mn + 2~Fe_2O_3 + 3~SiO_2 = 3~(2~MnO\cdot SiO_2) + 4~Fe~.$ Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte $2~MnO\cdot SiO_2 + Fe~.$
Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte $2\mathrm{MnO\cdot SiO_2} + \mathrm{Fe}$ . Wärmeeinnahme:
Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte $2\mathrm{MnO\cdot SiO_2} + \mathrm{Fe}$ . $\label{eq:Warmeeinnahme} $ Wärmeeinnahme: Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500°
Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte $2\mathrm{MnO\cdot SiO_2} + \mathrm{Fe}$ . Wärmeeinnahme:
Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte $2\mathrm{MnO\cdot SiO_2} + \mathrm{Fe}$ . $\mathrm{W\ddot{a}rmeeinnahme:}$ Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei $1500^\circ$
$\label{eq:Frage 7.} Frage 7. Wie unter 1. Reaktionsprodukte 2 MnO \cdot SiO_2 + Fe. \\ Wärmeein nah me: \\ Wärmeein nah me: \\ Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500° $
$\label{eq:Frage 7.} \begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\label{eq:Frage 7.} \begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\label{eq:warmen} Frage 7. \ \mbox{Wie unter 1. Reaktionsprodukte } 2 \ \mbox{MnO} \cdot \mbox{SiO}_2 + Fe . \\ \mbox{Wär meein n a h me:} \\ \mbox{Wär meein halt von } 99 \ \mbox{kg Fe bei } 1500^{\circ}  \mbox{$\sim$}  = 24 \ 720 \ \mbox{Cal.} \\ \mbox{$99 \times 1500 \times 0,1667} \\ \mbox{Verbrennungswärme von } 1 \ \mbox{kg Mn zu } 1,29 \ \mbox{kg MnO}  \mbox{$\sim$}  = 1 \ 653 \ \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{Verbindungswärme von MnO mit } \mbox{SiO}_2  \mbox{$\sim$}  = 251 \ \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{Wärmeinhalt von } 1 \ \mbox{kg Mn bei } 1500^{\circ}  \mbox{$\sim$}  = 251 \ \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{$\sim$}  1 \times 1500 \times 0,1673  \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{Wärmeinhalt von } 0,55 \ \mbox{kg SiO}_2 \ \mbox{bei } 1500^{\circ}  \mbox{$\sim$}  = 248 \ \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{$\sim$}  0,55 \times 1500 \times 0,30  \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{Wärmeinhalt von } 0,97 \ \mbox{kg Fe}_2O_3 \ \mbox{bei } 1500^{\circ}  \mbox{$\sim$}  = 248 \ \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{$\sim$}  0,97 \times 1500 \times 0,16  \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{$W\"{a}$r$ mea u sg a be:}  \mbox{$W\"{a}$r$ meinhalt von } 99 \ \mbox{kg Fe bei } (1500 + x)^{\circ}  \mbox{$\sim$}  = 24 \ 720 + 16,5 \ \mbox{$\sim$}  \mbox{$\sim$}  \mbox{$\sim$}  \mbox{$\sim$}  \\ \mbox{$\sim$}  \mb$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

```
Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. Mn beträgt 18°.
                           Zubrand = -0.32 Proz.
    8.~2~P+3~Fe_2O_3=4~FeO\cdot P_2O_5+2~Fe~. Frage 8. Wie unter 1. Reaktionsprodukte Fe_4P_2O_9+Fe~.
                            Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
     99 \times 1500 \times 0,1667
1\times1500\times0,216
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Eisen bei (1500 + x)^{\circ} . . . . . . = 24 720 + 16,50 x Cal.
     99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 1,8 kg Fe (Zubrand) bei (1500 + x)^{\circ} . . = 450 + 0,30 x ,,
     1.8 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 6,92 kg \text{Fe}_4 P_2 O_9 bei (1500 + x)^\circ . . . . = 2595 + 1,73 x ,,
     6,92 \times (1500 + x) \times 0.25
2,57 \text{ kg Fe}_2O_3 \text{ erfordern zur Zerlegung zu } 1,8 \text{ kg Fe} \dots = 3240
     1.8 \times 1800
5,16 kg Fe_2O_3 erfordern zur Zerlegung zu 4,64 kg FeO . . . = \frac{1620}{32625 + 18,53 \times Cal}.
                           32\,911 = 32\,625 + 18,53\,\mathrm{x} \mathrm{x} = \frac{286}{18,53} = 15\,^{\circ}.
Einnahme = 32911 Cal.
Ausgabe = 32625 ,
         + 286 Cal.
     Die Temperaturerhöhung durch Verbrennung von 1 Proz. P beträgt 15°.
                           Zubrand = +0.8 Proz.
             9. 6 P + 5 Fe_2O_3 + 12 CaO = 3 (4 CaO \cdot P_2O_5) + 10 Fe.
    Frage 9. Wie unter 1. Reaktionsprodukte Ca_4P_2O_9 + Fe.
                             Wärmeeinnahme:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei 1500° . . . . . . . . . . . . . . . . . = 24 720 Cal.
     99 \times 1500 \times 0.1667
315 ,,
      1 \times 1500 \times 0.216 \text{ kg}
Wärmeinhalt von 3,62 kg CaO bei 1500^{\circ} . . . . . . . . . . . . . . . . .
      3,62 \times 1500 \times 0,1486
Wärmeausgabe:
Wärmeinhalt von 99 kg Fe bei (1500 + x)^{\circ}.... = 24 720 + 16,5 x Cal.
    99 \times (1500 + x) \times 0,1667
Wärmeinhalt von 3,0 kg Fe (Zubrand) bei (1500+x)^{\circ} . . = 750+0,50 x ,,
     3 \times (1500 + x) \times 0.1667
Wärmeinhalt von 5,90 kg 4 CaO · P_2O_5 bei (1500 + x). . . = 2210 + 1,48 x ,,
      5.90 \times (1500 + x) \times 0.25
Zerlegung von 4,29 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 3 kg Fe erfordern . . . . = 5410 , 33090 + 18,48 \times Cal.
     4,29 \times 1800 \times \frac{7}{10}
```

Die Temperaturerniedrigung durch Verbrennung von 1 Proz. C beträgt 182°. Zubrand = +3,1 Proz.

— 3 206 Cal.

## Sachregister.

Abbrand beim Kupolofenbetrieb 426.

Abbrand beim Martinverfahren 367.

Abhitzeverwertung bei Siemens-Martinöfen 384.

Abkühlungskurven. Häufige Formen von — 71.

Aluminium als Desoxydationsmittel 112. Aluminothermische Prozesse. Theoretische Grundlagen der —n— 22.

Analytische Bestimmungsmethode für Fe, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die nebeneinander in einer Substanz vorhanden sind 313.

Anlaßfarben gehärteten Stahles 84.

Anreicherung der Gebläseluft im Kupolofenbetrieb mit Sauerstoff 427.

Aufbereitung 174.

Aufbereitungsverfahren nach Gröndal 175. Ausstrahlungs- und Kühlwasserverluste sowie Betriebsgeschwindigkeit von Hochöfen 249.

Beikirch. Verfahren nach — 406.

Beizbrüchigkeit von Eisen 117.

Bertrand Thiel-Verfahren 377.

Bessemerprozeß 329.

Bessemerroheisen. Zusammensetzung des —s 336.

Bessemerschlacke. Zusammensetzung der — 344.

Bestimmungsmethode. Analytische — für Fe, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die nebeneinander in einer Substanz vorhanden sind 313. Blasenbildung in Flußeisenblechen 398. Brennstoffe, feste 121.

-, feste, rohe 121.

-, flüssige 134.

Brikettierung magnetischen Eisenoxyduloxyds, Gröndals Verfahren 7.

Cementit 97.

-Ledeburit 95.

Desoxydation 386.

Desoxydationsmittel. Aluminium als —112. Desoxydation und Rückkohlung 366. Düsenverschlackung bei Kupolöfen 425. Einsatzhärtung 91, 119.

Eisenerze 165, 174.

Eisengießerei 407.

Eisen-Kohlenstoff. Diagramm des Systems
— 93.

Eisen. Kohlenoxyd und —. Verhalten im Elektrostahlofen 120.

Eisen. Legierungen des —s 76.

Eisen. Oxydation des geschmolzenen —s 84.

Eisen. Oxydation metallischen -s 81.

Eisen. Oxydation mäßig erhitzten —s 84.

Eisenphosphide. Aussaigern von —n aus Flußeisen 103.

Eisen—Phosphor. System 103.

Eisen. Reines — und seine Eigenschaften 74

Eisen. Rosten des -s 82.

Eisen—Silicium. System 100.

Eisen. Theoretische Bedingungen für das Frischen von —. Abscheidung von P, Si, C, Mn und S aus flüssigem Roheisen

Eisen und Arsen, Antimon 116.

Eisen und Blei 115.

Eisen und Kohlenoxyd 119.

Eisen und Kohlenstoff 90.

Eisen und Magnesium, Calcium, Strontium, Barium 112.

Eisen und Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Titan 109.

Eisen und Nickel, Kobalt, Kupfer 113.

Eisen und Phosphor 102.

Eisen und Sauerstoff 79.

Eisen und Silicium 98.

Eisen und Schwefel 105.

Eisen und Schwefel. System 106.

Eisen und Stickstoff 118.

Eisen und Wasserstoff 117.

Eisen und Zink. (Wismut.) 115.

Eisen und Zinn 116.

Eisen. Zementation von — 91.

Elektrischer Strom als Mittel zur Wärmeerzeugung 37.

Elektrostahl. Schlackeneinschlüsse in — 47.

Elektrostahlöfen. Kraftverbrauch von — 46. Entphosphorung. Erreichbarer Grad der — 342

Entphosphorung im Martinofen 363.

Entschwefelung im Martinofen 355.

Entschwefelung von Roheisen in Eisenmischern 107.

Erdgas. Durchschnittliche Zusammensetzung von — 136.

Erstarrungs- und Gießtemperaturen von Gußeisen und Stahl 407.

Erweichungstemperaturen. Schmelz resp. — im  $\triangle$ -Diagramm Kalk, Tonerde, Kieselsäure 189.

Explosionen beim Mischen von Hochofengas mit den Gasen von Koksöfen oder Generatoren 357.

Fangchargen im Martinofen 383. Ferrit 94, 97.

Ferromangan. Durchschnittlicher Kraftverbrauch pro Tonne im Elektroofen geschmolzenen —s 47.

Ferrosilicium als Desoxydationsmittel. Verzögernde Wirkung von — auf die Ausscheidung von Gasen aus erstarrendem Flußeisen 395.

Ferrosilicium. Schmelzversuche mit — von C. Jüngst, Berlin 443.

Festigkeit von Gußeisen 440.

Feuerungen. Vollkommene und unvollkommene Verbrennung von Kohle in industriellen — 15.

Flamme des Generatorgases im Martinofen

Flamme des Leuchtgases im Schwalbenschwanzbrenner 18.

Flamme. Leuchtende und nichtleuchtende — 17.

Flammen. Wärmewirkung leuchtender und nichtleuchtender — 18.

Flußeisenbleche. Blasenbildung in —n 398. Flußeisenblöcke. Gasblasen und Poren in —n 395.

Flußeisen. Wärmetönungen bei der Herstellung von — 322.

Frick-Ofen 42.

Frischen von Eisen. Theoretische Bedingungen für das — Abscheidung von P, Si, C, Mn und S aus flüssigem Roheisen 85

Gas aus Koksöfen 137.

Gasblasen und Poren in Flußeisenblöcken 395.

Gase als hüttenmännische Brennstoffe 135. Gas. Natürlich vorkommendes — 135.

Gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl 383.

Gasvorwärmung bei Rekuperativfeuerungen 18.

Gebläseluft. Anreicherung der — im Kupolofenbetrieb mit Sauerstoff 427.

Generatorbetrieb. Regeln für rationelle Führung des —es 145.

Generatoren. Betrieb von — 154.

Generatorgas 143.

Generatorgas aus rohen Brennstoffen 150. Generatorgasleitungen. Zerfall von Kohlenoxyd zu Kohlenstoff und Kohlensäure in — 148.

Generator. Schmelz- 157.

Gestell- und Schacht-Wärmebilanzen bei Hochöfen 250.

Gichten. Größe der einzelnen — im Kuρolofenbetrieb 423.

Gichtgasmenge. Formeln zur Berechnung der Windmenge und — eines Hochofens 237.

Gichtgas- und Windmengen pro 1 kg Koks bei Kupolofenbetrieben 416.

Gichtstaub. Stückbarmachung von — und mulmigen Eisenerzen 176.

Gieß- und Erstarrungstemperaturen von Gußeisen und Stahl 407.

Girod. Ofen von 45.

Gleichgewichte zwischen Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C, CO und CO<sub>2</sub> 224.

Graphit in Roheisen 97.

Gröndals Aufbereitungsverfahren 175.

Gröndals Verfahren der Brikettierung magnetischen Eisenoxyduloxyds 7.

Gußeisen. Festigkeitseigenschaften von — 440.

Gußeisen. Festigkeit von — 440.

Gußeisen. Zusammensetzung von — mit höchster Festigkeit 448.

Gußeisen. Gießen von — und Stahl 430.
 Gußeisen. Regel für Erschmelzung von — mit höchster Festigkeit 445.

Gußeisen. Säurefestes —. Zusammensetzung 100.

Gußeisen und Stahl. Erstarrungs- und Gießtemperaturen von — 407.

Gußstücke. Spannungserscheinungen in —n 435.

Hammerschlag, Walzensinter. Entstehungsursachen und Zusammensetzung von — 84. Harmet. Verfahren nach -- 402.

Heizwert. Begriff des oberen und unteren —es 21.

Héroult. Ofen von — 44.

Hochofenbetrieb. Anleitung zur Aufstellung eines Diagrammes Serie III für einen — 274.

Hochofenbetrieb bei geringen oder größeren Mengen von  $C_X$ -Kohlenstoffverbrauch im Gestell eines Ofens 244.

Hochofenbetrieb. Betriebsgeschwindigkeiten bei 25 einzelnen —en 247.

Hochofenbetrieb. Diagramme des Kohlenstoffverbrauches (Serie III) als Betriebskontrolle bei einzelnen —en 267.

Hochofenbetrieb. Diagramme Serie IV zur Klarstellung derjenigenVeränderungen in —en, die durch einen beliebigen Wechsel im Ausbringen hervorgerufen werden 277.

Hochofenbetrieb. Diagramme über den — 255—260, 263—266, 268—273, 278—279.

Hochofenbetrieb. Einleitung von Betriebsmaßnahmen auf Grund der Ergebnisse eines Diagrammes Serie III bei einzelnen —en 274.

Hochofenbetrieb. Fortlaufende Beobachtung der Veränderungen des m-Verhältnisses als bestes Mittel zur Beurteilung der Höhe der direkten Reduktion in —en 274.

Hochofenbetrieb. Kühlwasser- und Ausstrahlungswärmeverluste bei 25 einzelnen —en 247.

Hochofenbetrieb mit an Sauerstoff angereicherter Gebläseluft 317.

Hochofenbetrieb. Voraussage eines im Gestell eines Hochofens zu erwartenden Wärmeüberschusses oder Wärmenmangels 312.

Hochofengas. Verluste bei Verbrennung von — 142.

Hochofengichtgas 139.

Hochofengichtgase. Mittlere Zusammensetzung trockner — 140.

Hochöfen. Kohlenstoffverbrauch in — zur Deckung des Wärmeverbrauches schädlicher Reaktionen 239.

Hochofenprozeß 221.

Hochofenprozeß. Theorie des —es 230.

Hochofenschlacken 184.

Hochofenschlacken. Chemische Zusammensetzung zahlreicher — 192.

Hochofenschlacke. Einwirkung der — auf das Verbleiben und die Verteilung des Schwefels im Hochofen 355.

Hochofenschlacken von Betrieben auf graue Roheisensorten 200.

Hochofenschlacken von Betrieben auf weiße Roheisensorten 201.

Hochofensteine frei von Eisenoxyden 120. Hochofen. Untersuchungen über die Vorgänge in — 246.

Hoeschverfahren 378.

Induktionsöfen. Definition der — 39.

Kaltbrüchigkeit von Eisen 104.

Keller. Ofen von — 45.

Kiesabbrände 171.

Kjellin-Ofen 40.

Kjellin-Öfen. Strömungserscheinungen in der Herdrinne von — 40.

Kobaltstahl 114.

Kohlenfeuer. Flamme eines —s unter einem Wasserröhrenkessel 15.

Kohlenoxyd 12.

Kohlenoxydspaltung im Hochofen 120.

Kohlenoxyd und Eisen. Verhalten im Elektrostahlofen 120.

Kohlensäure 12.

Kohlenstaubfeuerung 132.

Kohlenstaubflamme. Theoretische Erklärung der hohen Temperatur einer — 16. Kohlenstoff 12.

Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl. Gasvolumetrische — 383.

Kohlenstoffverbrauch in Hochöfen zur Deckung des Wärmeverbrauches schädlicher Reaktionen 239.

Kohlenverbrauch bei Martinchargen 356. Kohlenwasserstoffe 17.

Koks. Eigenschaften des — 128.

Koksersparnis. Maßnahme zur Erzielung einer — in modernen Hochofenbetrieben 275.

Koksersparnis. Mögliche — im Hochofen 239.

Koks. Gichtgas- und Windmengen pro 1 kg — im Kupolofenbetrieb 416.

Koksofengas aus verschiedenen Vergasungsperioden 138.

Koksverbrauch. Einfluß des regelmäßigen oder gestörten Niedergehens der Gichten auf den — im Hochofen 243.

Koksverbrauch, Zusammenhänge zwischen —, Windtemperatur und m-Verhältnis im Hochofen 240.

Konverterabgase. Zusammensetzung der 347.

Kraftverbrauch von Elektrostahlöfen 46.

Kraftverbrauch. Durchschnittlicher — pro Tonne im Elektroofen geschmolzenen Ferromangans 47.

Kühlwasserverluste. Ausstrahlungs- und — sowie Betriebsgeschwindigkeit von Hochöfen 249.

Kupolofenanlage. Wie bringt man eine vorhandene — zu bester Wirkung? 421. Kupolofen. Bau und Betrieb von — 410. Kupolofenbetrieb. Bedingungen für die beste Ausnutzung von Koks im —e 413. Kupolofenbetrieb. Füllkoks- und Satzkoksmenge 415.

Kupolöfen. Betriebserscheinungen an sehr scharf betriebenen — 420.

Kupolofenbetrieb. Schwefel im —e 424. Kupolofenbetrieb. Vergleich der Ergebnisse verschiedener —e 416.

Kupolöfen. Gichtgasanalysen verschiedener — in Volumprozenten 416.

Kupolofen mit und ohne Vorherd 425.

Kupolofen. Schmelzvorgang im — 427.

Kupolofen. Warum vermag ein — überhitztes Eisen zu liefern? 429.

Ledeburit 95, 97.

Legierungen 66.

Legierungen des Eisens 76.

Legierte Stähle. Hinweis auf Verschlakkung wertvoller Legierungsbestandteile bei der Erzeugung —r — 390.

Leuchtgas. Durchschnittliche Zusammensetzung von — aus Gasanstalten 136. Lösungen 66.

Lösungsfähigkeit flüssigen Eisens für Gase 117.

Lösungswärme 48.

Lunkerbildung 390.

Lunkerbildung. Riemersches Verfahren zur Verhinderung der — 394.

#### Martensit 96.

Martinchargen. Temperatur der — 358.
 Martinofen. Abfließen der Köpfe am — als Zeichen der Überschreitung der zulässigen Höchsttemperatur 359.

Martinofen. Beziehungen zwischen Schlacke und Eisenbad im — 362.

Martinofen. Erzeugung weicher, rotbruchfreier Chargen im — 363.

Martinofen. Entphosphorung im — 363. Martinofen. Heizgase für — 357.

Martinofenprozeß. Verbrauch an Ferromangan zum Zwecke der Desoxydation beim — 367.

Mathesius, Eisenhüttenwesen. 2. Aufl.

Martinofenschrott. Sperriger und grobstückiger — in seiner Wirkung auf den Verlauf der Chargen 360.

Martinofen. Verbrennungsvorgänge im Herde eines —s 6.

Martinofen. Vorgang der Wärmeübertragung von der Flamme auf das Bad im — 361.

Martinofen. Vorwärmen von Generatorgas in den Heizkammern eines —s 28.

Martinofen. Wärmebilanz des -s 381.

Martinverfahren 352.

Martinverfahren. Anwendungsbereich des —s 352.

Masut als Heizstoff für Martinöfen usw. 134. Mischerbetrieb 324.

Mischkristalle und Ledeburit 96.

Möllerberechnung 207.

Ofen von Frick 42.

Ofen von Girod 45.

Ofen von Héroult 44.

Ofen von Kjellin 40.

Ofen von Keller 45.

Ofen von Röchling-Rodenhauser 41.

Ofen von Stassano 43.

Oxydation des geschmolzenen Eisens 84. Oxydation mäßig erhitzten Eisens 84.

Oxydation metallischen Eisens 81.

Oxydationsmittel 7.

Oxydationsreaktionen 2.

Oxydationsreaktionen. Wärmewerte von — 20.

Periodisches System der Elemente nach Staigmüller-Nernst 77.

Perlit. Lamellarer — 96, 97.

Phosphid in Roheisen 97.

Poren. Gasblasen und — in Flußeisenblöcken 395.

Reaktionen. Verlauf endothermer — 4. Reaktionen. Verlauf exothermer — 4.

Reaktionsverlauf. Beeinflussung des —es durch Anwesenheit von Körpern, die nicht unmittelbar an der Reaktion teil-

Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd 88.

Reduktionsmittel 7.

nehmen 11.

Reduktionsreaktionen 2.

Reduzierbarkeit von Eisenerzen, Briketts und Agglomerationsprodukten 313.

Reduzierbarkeit von Gröndalbriketts, Agglomerationsprodukten, sowie von Bri-

ketts anderer Brikettierungsverfahren im Vergleiche zur Reduzierbarkeit natürlicher Erze 316.

Rekuperativfeuerungen. Gasvorwärmung bei — 18.

Retortenkohle. Bildung von - 18.

Riemer. Verfahren nach — 404.

Röchling-Rodenhauser. Ofen nach — 41. Roheisenerzprozeß 369.

Roheisen, graues. Erzeugungsbedingungen im Hochofen 99.

Roheisenschrottprozeß 368.

Rosten des Eisens 82.

Rösten der Eisenerze 182.

Röstoperationen. Reaktionsbedingungen für den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei — 8.

Rotbrüchigkeit von Eisen 107.

Rückkohlung 389.

Rückphosphorung 389.

Segerkegel. Anwendungsbedingungen für — 185.

Selbsthärtender (naturharter) Stahl. Prinzip seiner Herstellung 92.

Siemens - Martinöfen. Abhitzeverwertung bei — 384.

Silicierte Chargen im Martinofen 381.

Silicium<br/>gehalt. Schwindung und — bei Gußeisen 432.

Spannungserscheinungen in Gußstücken 435.

Spezifische Wärme 48, 49.

Spezifische Wärme. Beziehungen zwischen wahrer und mittlerer —r — 50.

Schacht- und Gestell-Wärmebilanzen bei Hochöfen 250.

Schlackeneinschlüsse in Elektrostahl 47. Schmelzdiagramme der binären Systeme CaO—SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

188.
Schmelz- resp. Erweichungstemperaturen im △-Diagramm Kalk, Tonerde, Kiesel-

säure 189. Schmelzversuche mit Ferrosilicium von C. Jüngst, Berlin 443.

Schmelzwärme 48.

Schmelzwärmen, Tabelle 64.

Schnelldrehstähle. Erklärung der Eigenschaften von —n 110.

Schwindung und Siliciumgehalt bei Gußeisen 432.

Stahl. Gießen von Gußeisen und — 430. Stahlgießerei 407.

Stähle. Hinweis auf Verschlackung wert-

voller Legierungsbestandteile bei der Erzeugung legierter — 390.

Stassano. Ofen von — 43.

Stahl. Selbsthärtender (naturharter) —. Prinzip seiner Herstellung 92.

Strömungserscheinungen in der Herdrinne von Kjellin-Öfen 40.

Stückbarmachung von Gichtstaub und mulmigen Eisenerzen 176.

Talbotverfahren 373.

Temperkohle 97.

Temperprozeß. Theoretische Grundlage 91. Thomaschargen. Wärmetönungen zweier —

Thomasflamme. Temperaturen der — 341. Thomasprozeß 329.

Thomasprozeß. Beständigkeit vierbasisch phosphorsauren Kalkes gegenüber der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Eisen in der hohen Temperatur des —es 334.

Thomasprozeß. Bindungsform der Phosphorsäure in der Schlacke des —es 345.

Thomasprozeß. Nadelböden und ihre Einwirkung auf den Verlauf des —es 337.

Thomasroheisen. Zusammensetzung des —s 336.

Thomasschlacke. Citronensäurelöslichkeit der — 349.

Thomasschlacke. Zusammensetzung der — 344.

Verbleien des Eisens als Mittel gegen Rostbildung 83.

Verbrennung 11.

Verbrennungsgleichungen 27.

Verbrennungstemperatur 29.

Verbrennungsvorgänge bei Beheizung eines Martinofens mit Masut oder Rohpetroleum 36.

Verbrennung. Vollkommene und unvollkommene — von Kohle in industriellen Feuerungen 15.

Verdampfungswärme 48, 65.

Verdichten von Stahlblöcken in flüssigem Zustande nach Beikirch, Harmet, Riemer, Whitworth 400, 402, 404, 406.

Verkohlung des Holzes 124.

Verkokung der Steinkohle 125.

Verzinken des Eisens als Mittel gegen Rostbildung 83.

Verzinnen des Eisens als Mittel gegen Rostbildung 83.

Walzensinter, Hammerschlag, Entstehungsursachen und Zusammensetzung von — 84.

Wärmeabgabe 11.

Wärmebewegung bei Durchführung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen 19.

Wärme. Beziehungen zwischen wahrer und mittlerer spezifischer — 50.

Wärmeleistungen verbrennender Substanzen 19.

Wärmetönungen bei der Reduktion von Eisenoxyden durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd 89.

Wärmeübertragung 29.

Wärmewerte der Bildung höherer Oxyde der Metalle Mangan und Eisen aus niederen Oxyden 25.

Wärmewerte von Oxydationsreaktionen 20. Wärmewirkung leuchtender und nichtleuchtender Flammen 18.

Wasser—Chlornatrium. System 67.

Wasserdampf. Verhalten von — im Hochofen 10. Wassergas. Darstellung von — 163.

Wassergas. Durchschnittliche Zusammensetzung von — 163.

Wassergasprozeß. Theoretische Erklärung der Reaktionen des —es 28.

Wassergas, Zusammensetzung von — bei verschiedenen Temperaturen erzeugt 162. Wasserstoff 16.

Wasserstoll 10.

Wasserstoffgas. Anwendung von reinem — im Hüttenbetrieb 17.

Whitworth. Verfahren nach — 400.

Windfrischen. Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim — 331.

Windmenge. Formeln zur Berechnung der — und Gichtgasmenge eines Hochofens 237.

Wind- und Gichtgasmengen pro 1 kg Koks im Kupolofenbetrieb 416.

Wismut-Blei. System 69.

Zementation von Eisen 91. Zink. Verhalten von — im Hochofen 115. Zuschläge 172.

# CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

Ein Handbuch der speziellen chemischen Technologie, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften aus allen Gebieten der chemischen Technologie mit umfassenden Literaturnachweisen

von

#### Dr. OTTO LANGE

Vorstandsmitglied der Metallytwerke A.-G. für Metallveredelung, München.
Dozent an der Technischen Hochschule, München

Dritte, erweiterte und völlig neubearbeitete Auflage

#### I. Band:

#### Metalle und Minerale

XXXVI u. 1011 Seiten Lexikonformat Geheftet 40 Goldmark, gebunden 45 Goldmark (4,20 Goldmark = 1 Dollar)

\*

Der Band enthält die spezielle chemische Technologie der folgenden Gebiete: Metallgewinnung, -verarbeitung und -oberflächenbehandlung; Blatt- und Pulvermetalle, kolloidale und Kontaktmetalle; Metallfadenlampen, Gasglühlicht, Glühkörper; Glas, Keramiken, natürliche Mineralien; Kalk, Gips, Zement, Mörtel, Kunststein; Mineralfarben.

\*

Zeitschr. f. angew. Chemie: Das, was der Verfasser schon in der ersten Auflage seines Werkes anstrebte, hat er nunmehr in dieser gewaltigen Neubearbeitung voll erreicht: er hat ein Handbuch der Vorschriften zur Ausführung chemisch-technischer Verfahren geschaffen und damit dem einzelnen Forscher wie auch der gesamten chemischen Industrie ein Werk geschenkt, das die Zusammenhänge zeigt, die zwischen ähnlichen Herstellungs- und Gewinnungsmethoden und gemeinsamen Verbindungsmöglichkeiten von Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten der chemischen Technik bestehen.

Umschau: Der "Lange" ersetzt eine umfangreiche Bibliothek. Damit glaube ich nicht zuwiel gesagt zu haben. Und ferner darf der "Lange" in keiner größeren chemisch-technologischen Bibliothek fehlen.

Techn. Rundschau: Es muß ohne weiteres zugegeben werden, daß ein Buch dieser Art einem Bedürfnis der Zeit entspricht, ist es doch auch den Fachleuten nicht immer möglich, aus der ungeheuren Fülle des sich ständig sammelnden Materials schnell das Wesentliche zu sichten. So genügen z. B. fünf Seiten, um alle Erfahrungen über Schwimm- und Flotationzprozesse (besondere Art der Aufbereitung von Mineralien) fast lückenlos, sozusagen in Stichwörtern, vorzutragen. Der Abschnitt über Eisen und dessen Legierungen ist entsprechend seiner Wichtigkeit besonders ausgebaut. Chemiker-Zeitung: Was das Buch vor den allermeisten sonstigen Rezeptenbüchern aufs vorteilhafteste auszeichnet, ist die Fülle aller möglichen Literaturangaben, die sich ebenso auf die Buchliteratur wie auf die mannigfachsten Fachzeitschriften und endlich auf die Patente des In- und Aus-

landes erstrecken. -

# **KRAFTGAS**

## THEORIE UND PRAXIS DER VERGASUNG FESTER BRENNSTOFFE

Von

#### PROFESSOR DR. FERD. FISCHER

Zweite Auflage, neu bearbeitet und ergänzt von

DR.-ING. J. GWOSDZ, REGIERUNGSRAT

Mit 245 Figuren.

Geheftet 12 Goldmark, gebunden 15 Goldmark

\*

#### Inhaltsübersicht:

Einleitung. — Beurteilung von Kraftgas. — Rohstoffe für die Herstellung von Kraftgas. — Entgasung. — Vergasung. — Ammoniakbildung bei der Entgasung und Vergasung. — Gasbildung im Generator. — Leuchtgas, Kokereigas und Schwelgas. — Wassergas. — Bestandteile der Gaserzeuger (Generatoren). — Gasgeneratoren mit Gebläsebetrieb. — Generatoren für Gewinnung von Nebenerzeugnissen. — Sauggasanlagen. — Sauggaserzeuger für teerabgebende Brennstoffe. — Hochofengase. — Register.

\*

Glückauf: Nach Ferdinand Fischers Tode konnte für die Neubearbeitung nur ein Fachmann von der Bedeutung des Regierungsrates Gwosdz in Betracht kommen. Gwosdz hat seine Aufgabe glänzend gelöst; er hat ganz im Sinne Fischers die Neuheiten der Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe neu bearbeitet und ergänzt.

Sprechsaal: Die Durchsicht des Buches zeigt uns den Bearbeiter auf der Höhe seiner Aufgabe... Der Verfasser konnte als anerkannter Fachmann überall aus dem Vollen schöpfen, und das kommt dem Buche zugute. Alle Industrien, die mit Kraftgas arbeiten, werden daher das Werk nur mit Vorteil benutzen und sich daraus Rat und Anregung holen.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Es galt zu sichten, das Material dem System anzupassen und, wo ein Schema noch nicht vorhanden war, neue Kapitel einzufügen. Dies ist dem Bearbeiter in ganz hervorragender Weise gelungen . . . Wie der Bearbeiter beispielsweise die charakteristischen Merkmale der einzelnen Gaserzeugerkonstruktionen an der Hand ausgezeichneter Zeichnungen hervorhebt, muß als vorbildlich bezeichnet werden.

Chemiker-Zeitung: Was an brauchbaren Verfahren und Vorrichtungen betr. Kraftgas bekannt ist, findet sich in dem Buch unter einheitlichen Gesichtspunkten in übersichtlicher Weise zusammengestellt und durch einen Text verbunden, dem man überall die Sachverständigkeit seines Verf. anmerkt.

# MESSUNG GROSSER GASMENGEN

Anleitung zur

praktischen Ermittlung großer Mengen von Gas- und Luftströmen in technischen Betrieben

von

## Ing. L. LITINSKY

Mit 138 Abbildungen, 37 Rechenbeispielen, 8 Tabellen im Text und auf einer Tafel, sowie 13 Schaubildern und Rechentafeln im Anhang Geh. 16 Goldmark, geb. 18 Goldmark.

Glückauf: Eine zusammenfassende Darstellung des Standes auf diesem Sondergebiete des Meßwesens und der gewonnenen Erfahrungen wird vielen Betriebsleitern sehr willkommen sein. Der Verfasser des vorliegenden Buches versucht mit großer Gründlichkeit diese Übersicht zu geben. Seine Arbeit erstreckt sich auf das Gesamtgebiet der Gasmessungen und auf eine vergleichende Abschätzung der Meßarten. Theoretische Erörterungen finden nur insoweit Platz, als sie zum Verständnis der Meßverfahren nötig sind. Überall sind die praktischen Dinge in den Vordergrund gerückt. Ein genaueres Unterrichten über Einzelheiten ist durch entsprechende Hinweise auf Arbeiten in dem Schrifttum erleichtert. Durchgerechnete Zahlenbeispiele fördern die Beurteilung der Meßgeräte und die richtige Auswertung der Meßergebnisse.

Das Buch ist ein wertvoller Berater des Wärmetechnikers und Betriebsleiters in allen Fragen der Gas- und Luftmessungen. Einwände gegen den sachlichen Inhalt sind nicht zu erheben.

**Journal of the Society of Chemical Industry:** The present volume can be heartily recommended. It should appeal especially to the chemical technologist, as throughout the practical aspect is kept well in the foreground. — Each chapter concludes with a most valuable comparison of the relative merits and demerits of the various types of instruments described.

Chaleur et Industrie: M. Litinsky montre dans son livre que l'on peut facilement mesurer des quantités de gaz. Il examine toute les méthodes qui ont été employées ou proposées, les compare entre elles, et expose les avantages et les défauts de chacune. C'est le premier ouvrage, à notre connaissance du moins, où la question de la mesure des quantités de gaz soit traitée dans son ensemble. A ce titre il sera précieux, car les ingénieurs qui auraient à traiter un problème de ce genre y trouveront rapidement les renseignements dont ils ont besoin.

## CHEMISCHE APPARATUR

ZEITSCHRIFT FÜR DIE MASCHINELLEN UND APPARATIVEN HILFSMITTEL DER CHEMISCHEN TECHNIK Schriftleitung: Zivilingenieur BERTHOLD BLOCK

Erscheint monatlich zweimal. Vierteljährlich 3 Goldmark Für das Ausland vierteljährlich 6 Schw. Franken.

Die "Chemische Apparatur" bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der maschinellen und apparativen Hilfsmittel chemischer Fabrikbetriebe. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen auf diesem Gebiete. Die "Zeitschriften- und Patentschau" mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen sowie die "Umschau" und die "Berichte über Auslandpatente" gestalten die Zeitschrift zu einem

ZENTRALBLATT FÜR DAS GRENZGEBIET VON CHEMIE UND INGENIEURWISSENSCHAFT.

# HEIZUNGS-UND LÜFTUNGSANLAGEN IN FABRIKEN

mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen

Von

## **OBERING. VALERIUS HÜTTIG**

Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden

Zweite, erweiterte Auflage

Mit 157 Figuren und 22 Zahlentafeln im Text und auf 6 Tafelbeilagen Geheftet 20 Goldmark, gebunden 23 Goldmark

#### Aus den Besprechungen der ersten Auflage:

v. Boehmer in Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Die reichen praktischen Erfahrungen des Verfassers kommen in allen Teilen des Werkes, besonders aber in der Schilderung und Gegenüberstellung der verschiedenen Heizungsarten, voll zum Ausdruck. Den Wert des in jeder Hinsicht vortrefflich ausgestatteten Buches als Nachschlagewerk erhöhen die beigegebenen Zahlentafeln über gesättigten und überhitzten Wasserdampf, Wärmeleit- und Wärmedurchgangszahlen der Baustoffe, Rohre, Heizkörper, ferner über Widerstandszahlen für die Strömung in Dampf- und Luftleitungen u. a. m. Allen, die sich über den gegenwärtigen Stand und die anzustrebenden Vervollkommnungen der Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken unterrichten wollen, kann die Anschaffung des Werkes dringend empfohlen werden. Annalen für Gewerbe und Bauwesen: Das Buch bietet mehr, als der Titel vermuten läßt. Es behandelt das Gebiet der Heizungs- und Lüftungsanlagen und der ihnen nahe verwandten Einrichtungen zum Trocknen und Entnebeln im weitesten Sinne unter Heranziehung der Wissensgebiete, die mit ihm im Zusammenhang stehen. Als Einleitung wird das Wichtigste aus der allgemeinen Wärmelehre in ausführlicher Darstellung gebracht und im letzten Teil dem gerade für gewerbliche Betriebe mit Rücksicht auf die Betriebswirtschaft hochbedeutsamen Gebiet der Abwärmeverwertung eine eingehende Behandlung gewidmet unter Voranstellung einer die wärmewirtschaftlichen Verhältnisse der Dampfmaschinen aller Art klar beleuchtenden Betrachtung. Das Buch kann ohne Einschränkung warm empfohlen werden.

# ZINK UND CADMIUM

# UND IHRE GEWINNUNG AUS ERZEN UND NEBENPRODUKTEN

Von

#### R. G. MAX LIEBIG

Hüttendirektor a. D.

Mit 205 Figuren im Text und auf 10 Tafeln sowie einem Titelbilde

Gebunden 30 Goldmark

Kritische Vierteljahrsberichte über die Berg- und Hüttenmännische Literatur: Das Buch darf als eine der willkommensten Erscheinungen auf dem Gebiete der hüttenmannischen Literatur bezeichnet werden. Für die Gewinnung des Zinks, dieses gerade für Deutschland ganz besonders wichtigen Metalls, gab es bisher überhaupt noch kein zusammenfassendes Werk in deutscher Sprache. Der in Fachkreisen herrschende dringende Wunsch nach einem solchen ist nun durch das Erscheinen des vorliegenden Buches in, wie gleich von vornherein bemerkt sein mag, ganz vorzüglicher Weise erfüllt worden. Niemand, der sich mit diesem hüttenmännischen Zweige zu befassen hat, wird das Buch missen wollen, auf keiner Zinkhütte wird es in der Bücherei fehlen dürfen . . . In allen Abschnitten ist, soweit es sich übersehen läßt, nichts Wesentliches von dem, was bis zur Abfassung des Buches bekannt war, vergessen worden. Als ganz besondere Vorzüge mögen Erwähnung finden die Angaben über Betriebskosten und Betriebsergebnisse, die zahlreichen Hinweis auf die Literatur einschließlich der Patentliteratur und, neben ständiger Hervorkehrung des Standpunktes des Praktikers, das Bestreben, die neuesten theoretischen Untersuchungen zur Erklärung der Vorgänge zu benutzen. Dem Inhalt entspricht auch die mustergültige Ausstattung hinsichtlich Papier, Druck und Wiedergabe der Abbildungen . . . Alles in allem: das Buch wird sich ganz von selbst einen Ehrenplatz in der deutschen hüttenmännischen Literatur erobern,

Chemiker-Zeitung: Trotzdem die hauptsächlichste Entwicklung der Verfahren zur Zinkgewinnung in Deutschland stattgefunden hat und Deutschland bis vor wenigen Jahren an der Spitze der zinkerzeugenden Länder stand, fehlte bei uns ein großes Spezialwerk über diesen Gegenstand. Diesem Mangel ist jetzt durch das L.sche Buch glänzend abgeholfen. Überall erkennt man an kritischen Bemerkungen oder eingestreuten Angaben den erfahrenen Fachmann. Man kann das Erscheinen dieses für Wissenschaftler und Praktiker gleich wertvollen Buches nur mit Freude begrüßen.

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Das groß angelegte Werk ist zweifellos eine sehr wertvolle Bereicherung unserer technischen Literatur; für den Zinkhüttenmann ist es unentbehrlich.

Metallurgical and Chemical Engineering: The work of Liebig should be possessed by every one having any particular interest in any branch of the metallurgy of zinc.

The Engineering and Mining Journal: We are enthusiastic in pronounciring this book as one of the metallurgical classics.

# DAS ACETYLEN

## SEINE EIGENSCHAFTEN, SEINE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Unter Mitwirkung von

Dr. Anton Levy-Ludwig, Berlin, Prof. Hermann Richter, Hamburg, Dr.-Ing. Armin Schulze, Altenburg, Dr.-Ing. Steil, Berlin

von

## Prof. Dr. J. H. VOGEL, Berlin

Zweite, vermehrte Auflage. Mit 180 Figuren im Text. Geheftet 14 Goldmark, gebunden 18 Goldmark

\*

#### Inhaltsübersicht:

Einleitung — Physikalische Eigenschaften des Acetylens — Chemische Eigenschaften des Acetylens — Hygienische Eigenschaften des Acetylens — Bestimmung der Ausbeute an Rohacetylen aus Calciumcarbid — Verunreinigungen des Rohacetylens — Reinigung des Rohacetylens — Analyse des Acetylens — Technische Herstellung des Acetylens — Aufstellung, Betrieb und Unterhaltung der Acetylenanlagen — Gelöstes Acetylen — Verwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken — Verwendung des Acetylens in der autogenen Metallbearbeitung — Verwendung des Acetylens zum Löten — Verwendung des Acetylens als Koch- und Heizgas — Verwendung des Acetylens zum Betrieb von Motoren — Verwendung des Acetylens als Ausgangsmaterial für Produkte der chemischen Industrie — Verwendung des Acetylens im chemischen Laboratorium — Andere Verwendungsarten des Acetylens — Verwertung der Kalkrückstände bei der Acetylenherstellung — Gesetzliche Verordnungen — Technische Vorschriften des Deutschen Acetylenvereins — Literaturübersicht — Namenverzeichnis — Sachverzeichnis.

\*

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure: Ergibt sich schon aus diesem Zusammenwirken geschulter Fachleute von zum Teil auch weiteren Kreisen wohlbekannten Namen, daß hier ein gut angelegtes und Anspruch auf Autorität erhebendes Buch vorliegt, so wird dieses Urteil durch die in jeder Hinsicht belehrende Lektüre des Buches, das vorzüglich ausgestattet ist, zahlreiche instruktive Figuren, Tabellen, Gesetzesverordnungen und offizielle Vereinsvorschriften enthält, durchaus bestätigt.

Carbid und Acetylen: Einer besonderen Empfehlung an den Fachmann bedarf das Buch kaum, denn ihm bürgen schon die Namen des Verfassers und seiner seit Jahren als Pioniere der Acetylentechnik bewährten Mitarbeiter dafür, daß es sich um ein nach Inhalt und Form durchaus gediegenes Werk handelt, das aus reicher Erfahrung hervorgegangen und mit sicherer Beherrschung des Stoffes geschrieben ist.

Stahl und Eisen: Den reichen Inhalt des Werkes im einzelnen hier wiederzugeben erscheint überllüssig, denn man kann ohne jede Übertreibung sagen, daß der Chemiker und Ingenieur sowohl wie der Jurist und der Verwaltungsbeamte alles, was er vom Acetylen zu wissen wünscht, darin findet... Alles in allem genommen stellt das Werk eine sehr wertvolle Bereicherung unserer technischen Literatur dar und kann jedem, der mit Acetylen zu tun hat oder sich darüber zu unterrichten wünscht, dringend empfohlen werden.

## **FEUERUNGSTECHNIK**

# ZEITSCHRIFT FÜR DEN BAU UND BETRIEB FEUERUNGSTECHNISCHER ANLAGEN

Schriftleitung:

### DIPL.-ING. DR. P. WANGEMANN

Erscheint monatlich 2 mal / Vierteljährlich 3 Goldmark

Für das Ausland vierteljährlich 6 Schweizer Franken

Die "Feuerungstechnik" soll eine Sammelstelle sein für alle technischen und wissenschaftlichen Fragen des Feuerungswesens, also: Brennstoffe (feste, flüssige, gasförmige), ihre Untersuchung und Beurteilung, Beförderung und Lagerung, Statistik, Entgasung, Vergasung, Verbrennung, Beheizung. — Bestimmt ist sie sowohl für den Konstrukteur und Fabrikanten feuerungstechnischer Anlagen als auch für den betriebsführenden Ingenieur, Chemiker und Besitzer solcher Anlagen

# ELEMENTE DER FEUERUNGSKUNDE

Von

#### DR. HUGO HERMANN

em. Privatdozent an der Techn. Hochschule Wien Professor an der Hochschule für Keramik in Teplitz-Schönau

Mit 26 Figuren

Geheftet 3 Goldmark, gebunden 4 Goldmark

Zeitschrift für Maschinen- und Heizwesen: Dieses Buch sollte in keinem Dampfkraftbetriebe fehlen. Es ist so recht für den Praktiker geschrieben und trägt den heutigen Verhältnissen bestens Rechnung.

Montanistische Rundschau: In einer außerordentlich übersichtlichen Art werden alle einschlägigen theoretischen und praktischen Fragen erörtert. Einen besonderen Vorzug des Werkes stellen die zahlreichen Beispiele dar, die jedem Abschnitt beigegeben sind. Durch diese Beispiele werden die verwickelten Vorgänge der Verbrennung sowie insbesondere die Aufstellung der Stoffbilanzen bei den verschiedenen Arten der Feuerungen in einer Weise erläutert, daß Fachmann und Laie dieses Werk nur mit großem Vorteil lesen und als Nachschlagebuch ständig verwenden werden.

Allgemeine Automobil-Zeitung; Unbeschadet seiner geringen Ansprüche an die Vorbildung des Lesers ist das ganze Buch im besten Sinne modern aufgebaut.

# MONOGRAPHIEN ZUR FEUERUNGSTECHNIK

#### Bisher erschienene Hefte:

Heft 1: Die Chemie der Brennstoffe vom Standpunkt der Feuerungstechnik. Von Hugo Richard Trenkler. 2. Auflage. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. Geheftet 1 Goldmark.

**Der Weltmarkt:** Zur Einführung in die Materie der Kohlenvergasung und der Nebenproduktengewinnung ist das Werkchen so recht geeignet und kann deshalb allen Brennstoffverbrauchern bestens empfohlen werden.

Glasers Annalen: Die vorliegende Arbeit gehört zu den besten Veröffentlichungen der Jetztzeit.

# Heft 2: Beiträge zur graphischen Feuerungstechnik. Von Wa. Ostwald. Mit 39 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. Geheftet 2.25, gebunden 3 Goldmark.

Mitteilungen d. Inst. f. Kohlenvergasung: Eine recht zahlreiche Verbreitung des Buches (dessen Wert noch durch die Beigabe dreier Rechentafeln größeren Formats erhöht wird) möchte Referent aus zwei Gründen wünschen: einmal, weil dadurch jedem gebildeten Betriebsleiter, auch wenn er nicht über besondere Kenntnisse aus der Feuerungstechnik verfügt, die Möglichkeit geboten ist, die Arbeitsweise seiner Feuerung bzw. seiner Verbrennungskraftmaschine wirksam zu kontreäteren, und zweitens, weil bei tieferem Eindringen der von Ostwald entwickelten ideen in die Kreise der Praktiker zweifellos zahlreiche neue Probleme auftauchen werden, die sich vermittels graphischer Methoden ebenso leicht und elegant lösen lassen, wie dies Ostwald in der vorliegenden Schrift an einzelnen Beispielen dargetan hat.

Glückauf: Die Sammlung der in Zeitschriften verstreuten Aufsätze wird freudig begrüßt werden und wertvolle Anregungen zur Anwendung schaubildlicher Verfahren auch in solchen Fällen geben, in denen bisher ausschließlich rechnungsmäßig gearbeitet worden ist.

# Heft 3: Vereinfachte Schornsteinberechnung. Von O. Hoffmann. Geheftet —.75 Goldmark.

Zentralblatt f. d. d. Baugewerbe: Der Zweck der hier vorliegenden Arbeit ist, auf der Basis theoretischer Grundlage eine einheitliche Berechnungsweise für Fabrikschornsteine zu schaffen, die es den in der Praxis stehenden Ingenieur ermöglicht, unter Benutzung weniger Merkziffern Schornsteindurchmesser und Schornsteinhöhe für alle vorkommenden Fälle rasch und sicher zu bestimmen. Die hierzungen Merkziffern sind überaus einfach und dem Gedächtnis leicht einzuprägen, so daß sie bald Allgemeingut werden dürften. Das kleine Werkchen ist allen Interessenten zu empfehlen.

# Heft 4: Trockene Kokskühlung mit Verwertung der Koksglut. Von L. Litinsky. Mit 18 Abbildungen und 7 Tabellen im Text. 1 Goldmark.

Chaleur et Industrie: M. Litinsky expose très complètement l'état actuel de la question. Après avoir évalué la quantité d'énergie disponible sous forme de chaleur sensible dans le coke il passe en revue tous les procédés qui ont été employés pour refroidir le coke sans perdre cette chaleur. Il décrit avec détails ceux qui ont été effectivement utilisés avec succès.

# Heft 5: Wärmewirtschaftsfragen. Von L. Litinsky. Mit 40 Abbildungen und 17 Tabellen. Geheftet 4.70, gebunden 5.50 Goldmark.

Inhalt: Wärmetechnische Berechnung eines Gaskammerofens zum Brennen von Schamottewaren — Wärmebilanz eines Glasschmelzofens — Erfahrungen mit Holzgeneratoren — Regenerator oder Rekuperator — Einzelgenerator oder Zentralgenerator in Gaswerken — Ermittelung des Wärmeverbrauchstür die Kohlendestillation — Zur Beurteilung der Wärmeverluste im Schornstein nach dem CO<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase — Trockne oder nasse Löschweise des Kokses.

Haustechn. Rundschau: Die wärmetechnisch interessierten Fachkreise werden in dem Buche viel Anregendes und in den ausgerechneten Beispielen nützliche Hinweise finden, die sich auch in anderen als den behandelten Sonderfällen vorteilhaft verwerten lassen dürften. Verfasser verfügt offenbar über weitreichende Kenntnisse und Erfahrungen auf feuerungs- und gastechnischem Gebiete, die ihn befähigen, wärmewirtschaftliche Fragen in ihren Einzelheiten zu klären und diese in leichtverständlicher Form dem Verständnis des Lesers nahezubringen.

# DAS KALKBRENNEN

## IM SCHACHTOFEN MIT MISCHFEUERUNG

Vor

### BERTHOLD BLOCK

Die zweite, stark vermehrte Auflage erscheint in Kürze

Claassen, Zentralblatt für die Zuckerindustrie: Es ist ein vortreffliches Werk, das der Verfasser uns bietet, da es das bisher über das Kalkbrennen Geschriebene an Vollkommenheit und Eigenart der Darstellung weit übertrifft. Er beherrscht in sicherer Weise alle Lehren der Physik, Chemie und Technik, die auf den Kalkofenbetrieb einen Einfluß haben, und mancher Leser des Buches wird erstaunt sein, wie viele Zweige der Wissenschaften dabei in Betracht kommen, insbesondere daß das Verflüchtigen der Kohlensäure aus dem Kalkstein den gleichen Gesetzen unterworfen ist wie die Verdunstung und Verdampfung von Flüssigkeiten. Daher bilden die Lehren von den Dämpfen und ihrer Spannung, von der Wärmeübertragung und Wärmeleitung die unmittelbaren Grundlagen für die Theorie des Kalkbrennens; aber nicht weniger wesentlich sind die Lehren von der Verbrennung und der Gasströmung, und selbstverständlich auch die Erklärung aller chemischen Vorgänge im Kalkofen und die chemische und physikalische Beschaffenheit der in Betracht kommenden Stoffe und ihr Verhalten in der Hitze. Unter der sicheren Führung des Verfassers folgt man seiner Darstellung und seinen eingehenden Berechnungen, deren Ergebnisse in Tafeln zusammengestellt und vielfach durch besondere Figuren deutlicher zum Ausdruck gebracht werden . . .

Chemische Apparatur: Das Wort "Aus der Praxis für die Praxis" gilt vielfach schon als sehr abgebraucht; wenn aber irgendwo, so ist es hier am Platze. Der Verfasser schöpft aus einem reichen Schatze an Erfahrung. Besonders lehrreich ist die unmittelbare Nutzanwendung der theoretischen, physikalischen und chemischen Erörterungen auf die Technik des Kalkbrennens. Die in derartigen Monographien oft deutlich fühlbare Scheidewand zwischen Theorie und Praxis fehlt hier vollkommen.

# CHEMISCHE TECHNOLOGIE DER LEGIERUNGEN

Von

#### DR. P. REINGLASS

(Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen)

Gebunden 25 Goldmark

Feuerungstechnik: Die metallographische Literatur ist mit dem vorliegenden Werk, welches sich mit den Legierungen der Metalle befaßt, um eine Arbeit bereichert worden, deren Fehlen in den betreftenden Kreisen der Legierungsindustrie schon lange schmerzlich empfunden wurde. Wenn der Verfasser in seiner Einleitung ausspricht, daß er mit seinem Werk den Techniker auf die Errungenschaften der wissenschaftlichen Metallographie hinweisen und den Wissenschaftler auf die noch vielfach unbehobenen Schwierigkeiten der Legierungsindustrie aufmerksam machen will, so ist diese Absicht in dem 31 Bogen starken Werk als vorbildlich verwirklicht zu bezeichnen. Das Werk ist sozusagen ein Kompendium der Legierungskunde, in welchem mit Fleiß und Zuverlässigkeit die Erfahrungen der Legierungsindustrie mit unseren heutigen Kenntnissen der wissenschaftlichen Metallographie zu einem einheitlichen Ganzen zusammengeschweißt sind.