

DER INDUSTRIEOFEN

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: OB.-ING. L. LITINSKY

BAND VI:

DER HOCHOFEN

VON

E. DIEPSCHLAG



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

DER INDUSTRIEOFEN IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER:
OB.-ING. L. LITINSKY
LEIPZIG

BAND VI:
DER HOCHOFEN

VON
E. DIEPSCHLAG
PROFESSOR FÜR EISENHÜTTENKUNDE
AN DER TECHN. HOCHSCHULE Breslau



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1932

DER HOCHOFEN

VON

E. DIEPSCHLAG

PROFESSOR FÜR EISENHÜTTENKUNDE
AN DER TECHN. HOCHSCHULE Breslau

MIT 76 FIGUREN IM TEXT SOWIE
54 ZAHLENTAFELN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1932

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1932
Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1932
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1932

ISBN 978-3-662-33711-0 ISBN 978-3-662-34109-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-34109-4

Vorwort des Herausgebers.

Über Zweck und Ziel der Bücherreihe „Der Industrieofen in Einzeldarstellungen“ unterrichtet ausführlich mein Vorwort, welches in den bis jetzt erschienenen Bänden dieser Sammlung wiederholt aufgenommen wurde. Danach ist geplant, über einzelne industrielle Öfen, je nach ihren Verwendungsbereichen sowie über die mit industriellen Ofenanlagen verbundenen Teilgebiete einzelne Monographien zu veröffentlichen. Trotz der Schwere der Zeit ist es dem Verlag gelungen, bis jetzt die folgenden Einzelbände der begonnenen Sammlung herauszubringen:

1. *H. von Jüptner*. Wärmetechnische Grundlagen der Industrieöfen.
2. *E. Cotel*. Der Siemens-Martin-Ofen.
3. *M. Pavloff*. Abmessungen von Hoch- und Martinöfen.
4. *B. Larsen* und Mitarbeiter. Feuerfeste Baustoffe in Siemens-Martin-Öfen.
5. *W. Heiligenstaedt*. Regeneratoren, Rekuperatoren, Winderhitzer.

Als 6. Band, dem weitere Bände folgen werden, erscheint das vorliegende groß angelegte Werk von Prof. *E. Diepschlag* über „Der Hochofen“.

Ich hoffe durch die Herausgabe der Sammlung „Der Industrieofen in Einzeldarstellungen“ einem wirklichen Bedürfnis entsprochen zu haben und bitte die Herren Fachgenossen mich durch Verbesserungswünsche und weitere Anregungen zu unterstützen.

L. Litinsky.

Vorwort.

In einer Bücherreihe über Industrieöfen kommt auch dem Hochofen eine besondere Abhandlung zu. Das Thema kann dabei von zwei verschiedenen Gesichtspunkten behandelt werden. Entweder stellt man den Ofen als bauliche Einrichtung in den Mittelpunkt der Darstellung, oder hebt mehr sein betriebstechnisches Verhalten und seine technisch-wirtschaftlichen Aufgaben hervor. Das letztere ist hier geschehen, von der Erwägung ausgehend, daß gerade beim Hochofen im Vergleich zu anderen technischen Öfen oder Feuerungen diese Gesichtspunkte gegenüber baulichen Eigentümlichkeiten in erster Linie bedeutsam sind.

Im Hochofen wirken eine so große Zahl von verschiedenartigen Stoffen und Energiegrößen aufeinander ein, daß es nicht möglich ist, alle Einzel-

vorgänge quantitativ herauszulösen und in genauer Größenordnung festzustellen. Das Thema ist daher unerschöpflich; es kommt darauf an, diejenigen Vorgänge und Erscheinungen aufzuzeigen, die in technischem oder wirtschaftlichem Sinne wertvoll sind. Manches Problem ist noch ungeklärt oder noch unvollständig aufgedeckt, seine Kennzeichnung soll der Ausgangspunkt für weitere Forschungen bieten. Rechnerische Untersuchungen können zu untereinander abweichenden Ergebnissen führen, da entweder die Voraussetzungen der Rechnungen noch nicht mit Sicherheit gewählt werden können, oder weil in den einzelnen Fällen die Vorgänge durch andere nicht berücksichtigte überdeckt werden. Auch sie ergeben den Anreiz zu weiteren Untersuchungen. Bei den Abhandlungen erschien es angebracht, nicht nur die inneren Vorgänge des Hochofens näher zu beleuchten, sondern auch dienliche Angaben über die Rohstoffe und die Erzeugnisse zu machen. Daneben wurden auch zur Vermittlung des Verständnisses allgemeentheoretische Ableitungen entwickelt, soweit solche in den verschiedenen Erörterungen Anwendung finden. Die persönliche Stellung zu einer Reihe von Fragen wird immer nach der einen oder anderen Seite beeinflusst sein, je nach dem Standpunkt des Beobachters, seinen Bestrebungen und seinen eigenen Erlebnissen.

E. Diepschlag.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	1
Aufgaben des Hochofens	2
Das Prinzip des Hochofens	4
Der Brennstoff des Hochofens	8
Beschaffenheit, Gefüge und Bewertung des Koks	8
Die Vorgänge bei der Verbrennung von Koks	14
Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks	16
Untersuchungen über Temperaturen und Gaszusammensetzung im Verbrennungsraum eines Schachtofens	25
Die Schmelzstoffe des Hochofens	36
Zusammensetzung und Bewertung der Eisenerze	36
Die Bedeutung des Gefügebau der Eisenerze für die Hüttentechnik.	39
Der Wert der Eisenerze für den Hochofenprozeß und die Steigerung desselben durch Vorbereitung der Erze	44
Die Raumgewichte der Beschickungsstoffe	46
Gesetzmäßigkeiten und ihre Ableitungen	48
Die Wärmeerzeugung durch Verbrennung von Kohlenstoff	48
Die Bedeutung der Phasenregel	67
Der Einfluß der Zustandsgrößen der für den Betrieb des Hochofens verwendeten Luft auf das Raumgewicht.	70
Die Wärmeerzeugung und der Wärmeaustausch im Hochofen	74
Die Temperaturen vor den Formen des Hochofens und ihre Abhängigkeit von Winderwärmung, Koksatz und Koksbeschaffenheit	74
Die Windführung bei Hochöfen	82
Die Beziehung zwischen Wärmeinhalt und Temperatur des Heizgasstromes und dem Wärmebedarf der Beschickungsstoffe im Hochofen	91
Die Temperaturanforderungen in den einzelnen Höhenlagen des Hochofens	100
Die Abhängigkeit der Vorgänge im Hochofen von der Stückgröße der Beschickungsstoffe	107
Die Verteilung des Gasstromes und das Profil des Hochofens	117
Rechnerische Unterlagen für den Hochofenprozeß.	125
Beispiel einer Möller-Berechnung	125
Die Stoffmengenberechnungen im praktischen Hochofenbetriebe.	136
Die Schichtung der Gichten und das Satzgewicht	140
Die Beziehungen zwischen den Beschickungsverhältnissen des Hochofens und der Zusammensetzung des Gichtgases	142
Die Bewertung der Ofenleistung	161
Zusammenstellung einiger chemischer Reaktionen und ihrer Wärmetönungen	172
Das chemische Verhalten der Eisenoxyde	176
Die Reduktion der Eisenoxyde	176
Die Kohlungleichgewichte des Eisens	184
Die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff	189
Die Beziehungen zwischen dem Reaktionsverlauf und den Reaktionsgleichgewichten	194
Der Einfluß der Zeit auf den Reduktionsverlauf der Eisenoxyde	197

	Seite
Das Verhalten der Legierungselemente	205
Das Roheisen, weiße und graue Roheisensorten	205
Beziehungen zwischen Ofentemperaturen, Legierungsbestandteilen und Aufkohlungsgrad des Roheisens	218
Die Aufnahme der Legierungselemente durch das Eisen im Hochofen	223
Die Entnahme von Stoffproben aus dem Hochofen und die damit erzielten Erkenntnisse	228
Die Reduktion der Manganoxyde im Hochofen	237
Die Reduktion der Kieselsäure im Hochofen	241
Das Verhalten des Phosphors im Hochofen	246
Das Verhalten des Schwefels im Hochofen	248
Schlackenbildung und Schlackenbeschaffenheit	261
Das Verhalten der Schmelzstoffe im Hochofen von der Gicht bis zur Entstehung der Schlacken	261
Das Gebiet beginnender Verschlackung der Schmelzstoffe im Hochofen	269
Die Entstehung der Endschlacken im Hochofen, ihre Eigenschaften und Reaktionen	272
Die Beschaffenheit der Hochofenschlacken	278
Wärmeinhalt und spezifische Wärme der Hochofenschlacken	286
Bauliche Gesichtspunkte beim Hochofen	288
Betrachtungen über die inneren Wand- und Bodendrucke im Hochofen	288
Das Prinzip der Gichtaufzüge	291
Untersuchungen über die Zerstörung von Hochofenschamottesteinen	297
Untersuchungen über die Zerstörung von Hochofensteinen durch Kohlenoxyd	303
Übersicht über einschlägiges Schrifttum	310
Namenverzeichnis	311
Sachverzeichnis	312

Einleitung.

Der Hochofen nimmt seit jeher unter allen technischen Öfen eine Sonderstellung ein. Größe und Leistungsfähigkeit heben ihn aus der Reihe seiner Art hervor. Auch der der Technik fernstehende Laie verbindet mit seinem Namen die Vorstellung eines Riesenhaften und Achtungsgebietenden. Für den Fachmann ist es der Gedanke der Bewältigung größter Massen und der äußeren Abmessungen, die den Hochofen auszeichnet. Zwar gibt es neuerdings in der Technik verschiedener Industrien Betriebseinrichtungen, die Vorstellungen ähnlicher Ausmaße hervorzurufen geeignet sind. Der Hochofen nimmt aber seine Stellung noch durch Überlieferung ein. Gesamthöhen bis zu 50 m einschließlich der Gichtaufbauten und täglich durchgesetzte Mengen von über 2000 t an Schmelz- und Brennstoffen kennzeichnen die Ausmaße. Wenn man die einzelnen Hüttenverfahren so auffaßt, daß zum Zwecke einer angestrebten stofflichen Umwandlung mehrere verschiedene Stoffarten von einzelnen getrennt liegenden Punkten auf einen einzigen Betriebspunkt zusammengeführt werden müssen und von hier die aus der Umwandlung sich ergebenden Erzeugnisse wiederum nach getrennt liegenden Punkten abgeführt werden, so liegt beim Hochofen derjenige Betriebspunkt vor, in welchem die größte stoffliche Zusammenfassung erfolgt. Mit dieser stofflichen Zusammenballung ist gleichzeitig eine Energieanhäufung verbunden, und auch diese ist beim Hochofen, verglichen mit den anderen Hüttenverfahren, wohl am größten. Aus der alten Hochofentechnik entwickelten sich Öfen mit immer größeren Abmessungen, in der modernen Hochofentechnik sind diese Öfen auf immer größere Leistungsfähigkeit gebracht worden. Es ist nicht abzusehen, wo das Ende dieser Entwicklungsreihe liegt. Der Anfang einer neuen Reihe, die dahin geht, die Güte des Erzeugnisses zu verbessern, ist schon zu beobachten. Der Hochofen ist also in verschiedener Richtung leistungsfähig. Die Grenzen mögen vielleicht da zu setzen sein, wo die Grenzen menschlichen Vermögens überhaupt zu suchen sind, jede Leistungssteigerung muß hier letzten Endes ihr Ziel finden. Das Ziel ist zwar nicht dauernd gleich, es verschiebt sich je nach Anwendungsmöglichkeit von Hilfsmitteln, aber irgendwo ist dieses Ziel gesteckt. Überhaupt ist die Einstellung des Menschen zu seinen Werken für eine Entwicklungsreihe ausschlaggebend, sie wird bestimmt durch sein körperliches und geistiges Vermögen. Das letztere kann in verschiedenen Zeiten in Verbindung mit dem verfolgten Ziel verschiedene Beträge haben, das erstere nicht, oder doch nur in geringer Steigerung. Wenn dieses nicht durch Hilfsmittel mechanischer Art entlastet werden kann, so wird hier die obere Leistungsgrenze zuerst

erreicht. Mit der Eigenart des Hochofenbetriebes hängt es zusammen, daß hier voraussichtlich das schwächste Glied in der Kette der Herstellungskräfte zu suchen ist. Die geistige und physische Anspannung muß gerade im Hochofenbetrieb als Dauerleistung aufgebracht werden, da der Betrieb keine Unterbrechung kennt, sie ist daher besonders hochwertig. Wenn sie dauernd geleistet wird, so geschieht es in Verbindung mit dem Werk. Das Gefühl, größte Massen, bedeutende Werte täglich zu bewältigen, ungeheure Energiemengen nicht nur zu erzeugen und zu verbrauchen, sondern zu meistern und zu regeln, Energien, denen gegenüber der Mensch machtlos erscheinen muß, etwa im Verhältnis seiner eigenen Größe zur Höhe des Ofens, trägt jeden mit fort zu erfolgreichem Wollen und Können, zum Einsetzen seiner Kräfte für sein Werk. In dem Maße, in dem die wachsenden Ausmaße der technischen Mittel seine Kräfte immer ausschließlicher in Anspruch nehmen, darf diese Einstellung zu seinem Werk nicht unterdrückt werden, soll nicht die Leistungsfähigkeit und der Wille zur Leistung überhaupt verkümmern.

Aufgaben des Hochofens.

Der Hochofen dient zur Erzeugung des Eisens aus den von der Natur bereitgestellten Eisenerzen. Die Eisenerze enthalten das Eisen in oxydischen Verbindungen, und durch Reduktionsvorgänge werden im Hochofen diese Verbindungen getrennt. Die Eisenerze sind nicht reine Eisensauerstoffverbindungen, sondern enthalten stets eine mehr oder weniger große Menge mineralischer Beimengungen der verschiedensten Art in innigster Verwachsung. Darum muß jedes Eisengewinnungsverfahren neben dem chemischen Vorgang der Trennung der Elemente Eisen und Sauerstoff einen weiteren durchführen, nämlich den der Trennung des Eisens von den Begleitmineralien, der Gangart. Beide Vorgänge können an sich entweder gleichzeitig oder zeitlich hintereinander verlaufen. Im Hochofen ist das letztere der Fall, indem zuerst die Zerlegung der Eisensauerstoffverbindungen möglich ist und darauf die Trennung des Eisens von der Gangart stattfindet. Allerdings gehen die Vorgänge ineinander über.

Die Trennung des Eisens von der Gangart geht über den Schmelzfluß. Dadurch, daß die Beschickungsstoffe hochofenzugewärmt und über ihre Schmelzpunkte gebracht werden, trennen sich infolge erheblicher Unterschiede ihrer spezifischen Gewichte die mineralischen Bestandteile von dem Metall. Es handelt sich hier um die technische Ausnutzung der Erscheinung, daß die in den Erzen enthaltenen mineralischen Bestandteile in flüssiger Phase in dem Metall unlöslich sind.

Diese für den Verlauf des Gesamtverfahrens wichtige Eigenschaft der Unlöslichkeit trifft jedoch nicht restlos zu. Gewisse Stoffe, die aus der Beschickung stammen, haben ein mehr oder weniger hohes Lösungsvermögen, und das Ergebnis ist, daß das Erzeugnis des Hochofens niemals ein reines Eisen sein kann, sondern eine Legierung des Eisens mit mehreren, im flüssigen Eisen löslichen Legierungselementen. Dadurch, daß zum Zwecke der Trennung des Eisens von den Gangartbestandteilen die Beschickungsstoffe

auf hohe Temperaturen erhitzt werden müssen, werden mehrere andere Elemente neben dem Eisen der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffs erschlossen und lösen sich in dem Eisen. An diesen Lösungsvorgängen nimmt auch der Kohlenstoff selbst teil.

An sich wäre das Ergebnis, nämlich die Erzeugung eines legierten Eisens im Hochofen statt eines chemisch reinen Eisens, nicht von geringerem Wert, denn das chemisch reine Eisen ist, abgesehen von wenigen Sonderfällen, technisch wenig wertvoll, es besitzt nicht jene mechanischen und sonstigen Gebrauchseigenschaften, die für die Durchführung unserer technischen Aufgaben unter Benutzung metallischer Baustoffe wünschenswert sind. Erst durch die Legierung des Eisens mit anderen Elementen kommen diese technisch wertvollen Eigenschaften heraus.

Wenn es also gelänge, im Hochofen die Menge der Legierungsstoffe durch Beeinflussung der zugehörigen Reduktionsvorgänge derart zu regeln, daß die technisch wertvollen Eisenlegierungen entstanden, so wäre das Hochofenverfahren ein direktes Eisengewinnungsverfahren. Ein solches Ziel kann aber nicht erreicht werden. Auf der einen Seite liegen gewisse Zwangsläufigkeiten zwischen den einzelnen chemischen und physikalischen Zuständen im Hochofen vor. Die Natur der verwendeten Schmelzstoffe kann sehr verschieden sein, und die Regelbarkeit des Ofenganges ist wegen der großen Massen und Kräfte sehr träge. Auf der anderen Seite sind die technisch wertvollen Eisenlegierungen bezüglich ihrer günstigsten Zusammensetzung durch enge Grenzen abgesteckt. Geringfügige Änderungen ihrer Zusammensetzung und ihres stofflichen Aufbaues können ihre mechanischen Eigenschaften schon erheblich verändern.

Die Menge der Legierungsstoffe in dem Erzeugnis des Hochofens kann wohl in bezug auf den einen oder anderen dieser Stoffe geregelt werden, aber auch nur innerhalb gewisser Grenzen. Auf diese Weise kann nur in Ausnahmefällen ein technisch wertvolles Erzeugnis im Hochofen entstehen, für die meisten technischen Zwecke muß das Erzeugnis des Hochofens durch Veredelungsverfahren erst wertvoll gemacht werden, und diese Verfahren richten sich auf die Behandlung der Legierungselemente, die im Hochofen nicht in gewünschtem Maße beeinflußt werden konnten. Aus dem geringwertigen Erzeugnis des Hochofens, dem Roheisen, einer Legierung, deren Legierungselemente infolge der Zwangsläufigkeiten der Hochofenvorgänge nicht in einer wünschenswerten Menge in das reduzierte Eisen überführt werden können, werden durch anschließende technische Verfahren technisch wertvolle Eisenlegierungen erzeugt, indem ein Zuviel an Legierungselementen durch Oxydation beseitigt, ein Zuwenig durch Zugabe höhergehaltiger Legierungen ergänzt wird. Diese Verfahren finden in einem oder in mehreren Arbeitsgängen statt. Aufgabe des Hochofenverfahrens ist es, im Rahmen der technischen Möglichkeiten die Zusammensetzung des Roheisens so weitgehend zu beeinflussen, um die sich anschließenden Veredelungsverfahren so viel wie möglich zu entlasten. Die im Hochofen verarbeiteten großen Schmelz- und Brennstoffmengen sind in ihrer Zusammensetzung nicht immer gleich-

artig, gewisse Schwankungen in ihrer Beschaffenheit sind unvermeidlich, schon aus diesem Grunde treten laufend kleine Änderungen in der Zusammensetzung des Roheisens auf, die ihrerseits die genaue Durchführung der anschließenden Veredelungsverfahren beeinträchtigen. Solche Schwankungen zu vermeiden, muß eine weitere Aufgabe des Hochofenverfahrens sein. Die Regelbarkeit des Hochofenverfahrens ist zwar stark begrenzt, da die zu beeinflussenden Massen sehr groß sind, sie muß aber im Interesse der Veredelungsverfahren angestrebt werden.

Das Prinzip des Hochofens.

Der Hochofen ist ein Schachtofen. Verschiedenartige Beschickungsstoffe werden oben aufgegeben, die umgewandelten Stoffe verlassen an der Sole den Ofen. Der Ofen hat stets eine annähernd gleiche Füllung, in dem Maße, wie die Stoffe aus dem Ofen entfernt werden, werden sie fortlaufend durch erneute Zugaben an der Gicht ergänzt. Im Sinne der Fließarbeit finden sich in jedem Zeitpunkte alle Stufen der Umwandlung vom Rohzustand der Beschickungsstoffe bei der Aufgabe bis zu den den Ofen verlassenden Erzeugnissen. In gleicher Weise sind die Energieumwandlungen in allen Stufen fortlaufend und gleichmäßig. Da es sich um die Einwirkungen bestimmter Energiemengen auf wandelfähige Stoffe handelt, muß das Ergebnis dieser Einflüsse stets gleichbleibend sein, da sonst nicht gleichartige Erzeugnisse entstehen können. Zwischen den erzeugten Energiemengen und den verbrauchten besteht ein Zustand der Ausgeglichenheit, ein Mangel oder Überschuß auf der Seite der Erzeugung oder des Verbrauchs würde diesen Ausgleich stören und die Erzeugnisse in ihrer Beschaffenheit verändern. Die Hauptforderung für den laufenden Betrieb des Hochofens besteht in der Herstellung einer möglichst gleichartigen Roheisenzusammensetzung, und Bedingung zur Erreichung dieses Zieles ist die Innehaltung jenes Zustandes der stofflichen und energetischen Ausgeglichenheit.

Die dem Hochofen zugeführten Beschickungsstoffe sind nicht von so völlig gleichartiger Beschaffenheit, daß kleine Abweichungen ausgeschaltet werden könnten. Bewegen sich die Abweichungen um einen Mittelwert, so ergibt sich ebenso ein Pendeln um einen idealen ausgeglichenen Zustand. Die Ausschläge sind um so größer, je größer jene Abweichungen sind. Da der Hochofen einen sehr großen Energieinhalt besitzt, wirkt er als Energiespeicher ausgleichend auf die Ausschläge, um so mehr, je größer der Ofen ist. Das im Hochofen erzeugte Roheisen ist das Endergebnis einer Kette aufeinanderfolgender Vorgänge und Umwandlungen; liegen die Abweichungen von dem ausgeglichenen Zustande bei einem frühen Glied der Kette, so können sie sich bei den später folgenden bemerkbar machen, sie in Mitleidenschaft ziehen, erkennbar werden sie erst bei der Prüfung des Erzeugnisses. Bei der heutigen Betriebsart des Hochofens ist die Feststellung einer Abweichung vom ausgeglichenen Zustand in einem frühen Zeitpunkt der Fließarbeit kaum möglich, daher sind mehr oder weniger große Schwankungen vom normalen Zustande mit dem Wesen des Hochofens verknüpft.

Im Hochofen, wie allgemein in den Schachtöfen, werden die Schmelzstoffe mit dem Brennstoff abwechselnd aufgegeben. Die Verbrennung des Brennstoffes erfolgt in Gegenwart der Schmelzstoffe, Energieerzeugung und Energieverbrauch finden in demselben Raume statt. Dadurch sind die günstigsten Bedingungen für die Ausnutzung der Energie geschaffen. Theoretisch können Energieerzeugung und Verbrauch örtlich zusammenfallen, wenn der Verteilungsgrad vollkommen ist, d. h. wenn jedes Stoffteilchen als Energieträger der einen Art mit einem solchen der anderen Art in Berührung steht.

Die durch Verbrennung des Brennstoffes als Wärme bereitgestellte Energieform wird sowohl für chemische Umwandlungen wie zum Zwecke der Beheizung der Beschickungsstoffe verbraucht. Die chemischen Umwandlungen erfordern zu ihrer Durchführung die Überschreitung einer gewissen Mindesttemperatur, es sind daher für diese Vorgänge nur diejenigen Wärmemengen wertvoll, die oberhalb dieser Mindesttemperatur zur Verfügung stehen. Für die Vorwärmung können dagegen alle Wärmemengen oberhalb der Eintrittstemperatur der Beschickungsstoffe bis zu gewissen Beträgen ausgenutzt werden. Daher hat das Hochofenverfahren Wärmeausnutzung bei verschiedenen hohen Mindesttemperaturen, sog. Arbeitstemperaturen für die chemischen Umwandlungen, für die Vorwärmung der Beschickungsstoffe ist dagegen jede Temperaturlage in verschieden großem Umfange ausnutzbar. Vergleicht man diese Möglichkeit mit den in aufeinanderfolgenden Schmelzen arbeitenden Flammofenverfahren, so ergibt sich eine Überlegenheit des Schachtofens in bezug auf die Ausnutzbarkeit der Wärme. Wird die Aufgabe gestellt, beliebige Schmelzstoffe auf eine hohe Endtemperatur zu erhitzen, so kann es in der Weise geschehen, daß eine Erwärmung unter Verwendung solcher Heizgase stattfindet, die eine höhere Temperatur haben als die vorgeschriebene Endtemperatur, nach dem Verfahren der Flammofenbetriebe. Man kann aber auch entsprechend dem Verfahren der Schachtofenbetriebe das gesamte Temperaturgefälle zwischen Temperatur der Heizgase und Anfangstemperatur der Schmelzstoffe ausnutzen, indem man im ununterbrochenen Betriebe die Heizgase durch die Schmelzstoffsäule strömen läßt. Die Gase bewegen sich in entgegengesetzter Richtung wie die Schmelzstoffe, beide werden an ihren Ausgangspunkten fortlaufend erneuert, der Zufuhr heißer Gase steht eine entsprechende Zufuhr kalter Schmelzstoffe gegenüber. Der Umfang des Wärmeaustausches ist stets gleich und größer als bei einem Wärmeaustausch von den Heizgasen bis zu einer höherliegenden Arbeitstemperatur. Die Beheizung im Gegenstrom, wie sie in dem fortlaufenden Schachtofenbetriebe verwirklicht ist, zeigt ihre Überlegenheit gegenüber den Flammofenbetrieben. Der Unterschied dieser Beheizungsarten wird in einem von *Le Chatelier*¹⁾ gegebenen Vergleich zweier Heizungsaufgaben dargestellt. Soll eine Flüssigkeit mit der spezifischen Wärme 1 von 10° auf 70° erwärmt werden und steht zu diesem Zweck 1 kg Wasser von 100° zur Verfügung, so kann die

¹⁾ *Le Chatelier*, Rev. Mét. 1926, S. 629.

Aufheizung in der Weise geschehen, daß Wasser und Flüssigkeit gemischt werden. Es findet dann ein völliger Temperaturausgleich zwischen beiden Flüssigkeiten statt. Um die gewünschte Temperatur von 70° zu erreichen, muß das Gewicht der Flüssigkeit ermittelt werden. Es ist

$$1 \cdot 100 + x \cdot 10 = (1 + x) \cdot 70$$

und das Gewicht

$$x = 0,5 \text{ kg.}$$

Das Ergebnis ist 1 kg Wasser, 0,5 kg Flüssigkeit, beide mit der Endtemperatur 70° . Die im Wasser von 70° enthaltene Wärmemenge ist für den Vorgang der Flüssigkeitserwärmung nicht ausnutzbar.

Wird dagegen in einem vollkommenen Gegenstromapparat (Rekuperator) in der einen Richtung 1 kg Wasser von 100° durchströmen gelassen, während in entgegengesetzter Richtung, im Gegenstrom, durch dünne Wände geschieden, jene Flüssigkeit hindurchgeht, so findet ein vollständiger Wärmeaustausch statt. Das Wasser tritt mit der Anfangstemperatur der Flüssigkeit aus der Vorrichtung, und damit die Flüssigkeit mit 70° austritt, muß die Flüssigkeitsmenge 1,5 kg betragen. Es wird also hier mit dem gleichen Wärmehalt des Wassers wie im ersten Beispiel die dreifache Menge Flüssigkeit erhitzt. Ist die Eintrittstemperatur der Flüssigkeit nicht 10° , sondern 20° , so ändert sich die Flüssigkeitsmenge, denn es ergibt die Rechnung im ersten Falle Wärmeabgabe des Wassers $100 - 10 = 90$, Wärmeaufnahme der Flüssigkeit $100 - 10 = (70 - 10) x$

$$90 = 60 x, \quad x = 1,5,$$

im zweiten Falle

$$100 - 20 = (70 - 20) x, \quad x = 1,6.$$

Daraus folgt, daß bei dem Verfahren der Mischung nur so viel Wärme übertragen werden kann, wie zum Ausgleich des Temperaturunterschiedes zwischen Heiz- und Arbeitstemperatur zur Verfügung steht, dagegen beim Gegenstromverfahren auch unterhalb der der Arbeitstemperatur entsprechenden Wärmegrade ein Wärmeübergang stattfindet. Man kann den Vorgang auch so auffassen, daß die Arbeitstemperatur im letzten Falle in einzelne Stufen zerlegt ist. Findet wie in obigen Beispielen nur Erwärmung statt, so ist der Wärmeübergang in gleichen Stufen ungefähr gleich groß, liegen aber in einigen Stufen noch wärmeerzeugende oder wärmeverbrauchende Vorgänge, so tritt eine Verschiebung der einzelnen Wärmeübergangsbeträge ein, die, wenn die Einzelwerte bekannt sind, berechnet werden können. Rechnet man in obigen Beispielen die beheizbaren Flüssigkeitsmengen sowohl für das Mischungsverfahren wie für das Gegenstromverfahren aus, so ergibt sich, daß letztere um einen gleichbleibenden Betrag größer sind, und ermittelt man das Verhältnis der zugeführten zu den von der Flüssigkeit aufgenommenen Wärmemengen, so ist bei dem Mischungsverfahren dieser Wert gleichbleibend, bei dem Gegenstromverfahren aber von einem hohen Werte absinkend, je-

doch immer höher als im ersten Verfahren. Zur Erläuterung seien die Zahlen wiedergegeben:

Heiztemperatur 100°, Arbeitstemperatur 70°.

Anfangstemperatur der zu beheizenden Flüssigkeit ° C	Menge der Flüssigkeit		Wirkungsgrad	
	Mischungs- verfahren kg	Gegenstrom- verfahren kg	Mischungs- verfahren Proz.	Gegenstrom- verfahren Proz.
10	0,5	1,5	30	90
20	0,6	1,6	30	80
30	0,75	1,75	30	70
40	1,0	2,0	30	60
50	1,5	2,5	30	50
60	3,0	4,0	30	40
65	6,0	7,0	30	35

Man kann diese beiden Beheizungsverfahren mit der Flammofenbeheizung einerseits und der Schachtofenbeheizung andererseits vergleichen unter der Voraussetzung, daß im Flammofen eine tatsächliche Mischung, d. h. vollkommener Temperatenausgleich zwischen den Heizgasen und dem Arbeitsgut, stattfindet und im Schachtofen ein ungehinderter Wärmeübergang auf die Beschickungsstoffe erfolgt. In beiden Fällen gelten diese Wertverhältnisse für den idealen Zustand. Die praktisch sich einstellenden Abweichungen beruhen darauf, daß der Wärmeübergang stofflich und zeitlich gestört ist.

Aus den Werten für den Wirkungsgrad geht die bessere Wirkungsweise des Gegenstromverfahrens deutlich hervor, und darauf beruht auch die unbedingte wärmetechnische Überlegenheit der Schachtofenverfahren. Sie tritt um so mehr hervor, je geringer die Anfangstemperatur des zu beheizenden Stoffes ist. Ist nämlich diese Stoffmenge unveränderlich, so steigt mit steigender Eintrittstemperatur derselben auch die erreichbare höchste Arbeitstemperatur, gleichzeitig fällt der Wirkungsgrad. Um dieses Zahlenbeispiel den gekennzeichneten Heizvorgängen noch weiter anzupassen, ist angenommen, daß die Anfangs- und Endtemperatur des zu beheizenden Stoffes als feststehend gelten soll, und daß seine Mengen von der Größe 0,5 bis 2,0 kg wachsen; dann ist die Menge des Heizmittels, das im Anfangszustand eine Temperatur von 100° haben soll, nach folgender Zusammenstellung gegeben:

Menge des von 10° auf 70° zu behei- zenden Stoffes kg	Menge des Heizmittels (100°)		Wirkungsgrad	
	Mischungs- verfahren kg	Gegenstrom- verfahren kg	Mischungs- verfahren Proz.	Gegenstrom- verfahren Proz.
0,5	1,0	0,33	30	90
0,75	1,5	0,5	30	90
1,0	2,0	0,67	30	90
1,5	3,0	1,0	30	90
2,0	4,0	1,33	30	90

Die Zahlen zeigen deutlich, mit wieviel geringeren Mengen Heizmitteln im Gegenstromverfahren gearbeitet werden kann, und daß sein Wirkungsgrad außerordentlich günstig liegt.

Im Hochofen ist das durch Verbrennung des Brennstoffes entstehende Gas das Heizmittel, und die Beschickungsstoffe unterliegen der Aufheizung. Es ist unvermeidlich, daß eine Berührung dieser festen Stoffe mit den Heizgasen unvollkommener ist als bei gleichen Vorgängen zwischen Gasen oder Flüssigkeiten. Von dem Grad dieser Unvollkommenheit hängt auch der endgültige Wärmewirkungsgrad ab. Aus den obigen Zahlenbeispielen läßt sich aber ersehen, daß er erst dann auf den Betrag der Mischheizung herabsinkt, wenn die Heizgase mit der Temperatur der aufgeheizten Stoffe den Ofen verlassen. Da dieser Fall praktisch nicht eintreten kann, solange die Menge der zu beheizenden Stoffe nennenswerte Beträge ausmacht, ist der Wärmewirkungsgrad der Schachtöfen immer günstig zu nennen.

Der Hochofen bereitet Schwierigkeiten bei dem Bestreben, eine gleichmäßige Roheisenbeschaffenheit zu erzielen, es liegt auch in der Natur des Verfahrens, daß die Beeinflussung der zu erzeugenden Sorten nur in engen Grenzen möglich sein wird. Das sind zweifellos Nachteile des Schachtofenbetriebes, die mit seiner Eigenart verbunden sind. Es ist aber nicht zu übersehen, daß wärmetechnisch der Hochofen gegenüber Flammofenbetrieben oder anderen auf gleichen Grundsätzen beruhenden Beheizungsverfahren immer seine Überlegenheit behalten wird. Alle Versuche, die Reduktions- und Schmelzvorgänge mit anderen Beheizungsarten zu behandeln, sind in dieser Hinsicht von vornherein im Nachteil. Auch jene zahlreichen Versuche, die Reduktions- und Schmelzvorgänge örtlich und zeitlich voneinander zu trennen, können wohl, wenigstens theoretisch, dazu führen, einen Fehler in einer frühen Stufe der Umwandlung durch Unterbrechung der Fließarbeit zu erkennen und auszumerzen, sind aber wärmetechnisch im Nachteil, weil mit jeder Unterbrechung des Arbeitsganges zumindest ein Wärmeverlust verbunden ist.

Der Brennstoff des Hochofens.

Beschaffenheit, Gefüge und Bewertung des Kokes.

Die im in- und ausländischen Schrifttum in den letzten Jahren viel behandelten Koksfragen wurden ausgelöst durch die Erkenntnis, daß unsere Hochofen mitunter ein Übermaß an Koks verbrauchen, und die Tatsache, daß die Vorräte an Kokskohle künftig nicht ausreichen werden, um den Bedarf an Hochofenkoks zu decken. Die Erfahrung lehrt, daß ein aus guter Kokskohle erzeugter Koks niedrigen Koksverbrauch und störungsfreien Ofenbetrieb sichert; die Not zwingt zu dem Versuch, aus reichlich zur Verfügung stehenden Kohlsorten anderer Beschaffenheit unter Anwendung noch nicht bekannter technischer Mittel einen guten Koks herzustellen¹).

¹) Vgl. *Diepschlag*, *Stahleisen* **44** (1924), S. 496.

Um diesen Weg bewußt einschlagen zu können, hat man versucht, die von einem guten Koks gewünschten Eigenschaften durch ziffernmäßig darstellbare Maße auszudrücken. Damit begannen schon die Schwierigkeiten. Man weiß nur ungefähr, daß dem Koks gewisse mechanische und chemische Eigenschaften zukommen sollen; da aber diese Begriffe — Festigkeit, Härte, Zerreiblichkeit, Reaktionsfähigkeit — nicht eindeutigen Grundeigenschaften entsprechen, sondern aus mehreren, im einzelnen unbestimmbaren Größen zusammengesetzt sind, können die Prüfverfahren nur ungenaue Ergebnisse, Vergleichsversuche nur Werte mit großer Streuung liefern. Der Koks ist ein Stoff, bei dem die Auswahl durchaus gleichartiger Proben für die Vornahme von Untersuchungen nicht möglich ist. Es kommt also bei der Ausarbeitung von Prüfverfahren darauf an, einen Weg zu finden, der den Einfluß störender Nebenerscheinungen bei der Kennzeichnung der Eigenschaften am besten ausschaltet. Das kann beispielsweise erreicht werden durch die Wahl großer Probehäufen. Während die mechanische Prüfung zur Aufindung mehrerer, wenn auch ungenauer, so doch bei Vergleichen anwendbarer Verfahren geführt hat, z. B. der Trommelprobe, sind die chemischen Prüfverfahren noch nicht einheitlich. Wenn die zahlreichen Versuche, einen praktisch brauchbaren Maßstab für die Verbrennlichkeit oder Reaktionsfähigkeit des Kokes aufzufinden, noch nicht übereinstimmend zu dem Ziele geführt haben, die Güte des Kokes ziffernmäßig auszudrücken, so liegt diese Erscheinung darin begründet, daß der Koks ein Körper von außergewöhnlicher Inhomogenität ist, dessen Reaktionsfähigkeit in allen Teilen der Oberfläche verschieden groß ist. Der Koks besteht zum größten Teil aus Kohlenstoff, ferner aus verwickelt zusammengesetzten Verbindungen und Lösungen, deren Kohlenstoffgehalt durchweg 99 Proz. und höher ist, und aus mineralischen Fremdstoffen, die als solche eingelagert oder in Verbindung mit dem Kohlenstoff vorhanden sind. Der Kohlenstoff selbst kommt in verschiedenen Formen vor, und auch darin liegt sein unterschiedliches Verhalten bei der Verbrennung begründet. Da wir nach den neueren Anschauungen von mehreren hier in Frage kommenden Modifikationen, nämlich dem Graphit und dem amorphen Kohlenstoff, sprechen können, ist das Verhalten des Kohlenstoffs allein schon außerordentlich wechselnd und bewegt sich in allen Stufen zwischen den beiden genannten Grenzfällen. Nach *Kohlschütter*¹⁾ wird die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser zahllosen Kohlenstoffarten (Sekundärmodifikationen) lediglich durch ihren verschiedenen Verteilungszustand bedingt, indem beim Graphit die Kohlenstoffteilchen vorwiegend flächenartig, bei amorpher Kohle dagegen haufenartig angeordnet sind.

Nach Versuchen von *K. A. Hofmann* und *C. Röchling*²⁾ kann unter bestimmten Versuchsbedingungen auf einem glasierten Porzellantiegel aus unvollständig verbranntem Leuchtgas ein heller, silbergrauer, metallisch aussehender Überzug von Glanzkohle erzeugt werden, der aus spiegelnden Plättchen zusammengesetzt ist. Bedingung für die Bildung von Glanzkohle ist

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. **105** (1918), S. 35.

²⁾ Chem. Ber. **56** (1923), S. 2071.

das Vorhandensein von glatten Oberflächen und die Einhaltung von Temperaturen zwischen 650 und 900°. Bei geringerer Temperatur entsteht eine rußartige Kohle, bei höherer eine dem Retortengraphit ähnliche Art. Die Reaktionsfähigkeit dieser verschiedenen Kohlenstoffarten ist von der Oberflächengröße und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Sie ist auch deshalb verschieden, weil ihre Wärmetönungen verschieden sind.

Auf Grund eingehender Untersuchungen von *W. A. Roth*¹⁾ über die Modifikationen des Kohlenstoffs ergibt sich die Tatsache, daß mehrere Arten bestimmt unterschieden werden können, da sowohl ihr spezifisches Gewicht als auch ihr Heizwert voneinander abweichen. Es werden zwei genau bestimm- bare Graphitarten von der Glanzkohle unterschieden mit folgenden Werten:

Kohleart	Spezifisches Gewicht	Verbrennungswärme
α -Graphit	2,258 \pm 0,002	7832 cal
β -Graphit	2,220 \pm 0,002	7856 „
Glanzkohle	2,07	8051 „
Glanzkohle	2,0	8071 „
Glanzkohle	1,86	8148 „

Während der β -Graphit die meistens auftretende Form ist und in dem Graphit des Roheisens festgestellt wurde, ist die α -Form selten. *Roth* erkannte in der Temperkohle des grauen Roheisens diese Modifikation. Die Daseinsmöglichkeit amorpher Kohle bewies er durch eingehende Versuche mit Hilfe der Ermittlung der spezifischen Wärmen. Die Messung derselben bei Koksen, die bei möglichst tiefer Temperatur hergestellt waren, ergab erheblich höhere Werte als beim Graphit. Ging man zu Proben über, die bei höheren Temperaturen behandelt waren, so näherten sich die Werte immer mehr denen des Graphits. War eine Kohle längere Zeit auf 800° erhitzt, so fand man die gleichen spezifischen Wärmen wie beim Graphit, d. h. die ursprünglich amorphe Kohle war in Graphit übergegangen. Bezüglich der Glanzkohle ist *Roth* der Ansicht, daß es sich nicht um ein Aggregat von feinsten Graphitkrystallen handelt, da deren spezifische Wärmen sich nicht so stark und regelmäßig ändern könnten, sondern um ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit, bei dem durch die Erhitzung der Anteil am Graphit allmählich zunimmt.

*Bähr*²⁾ ist der Ansicht, daß die Reaktionsfähigkeit des Kokes in erster Linie auf die Verschiedenartigkeit der Kohlenform zurückzuführen ist, und schreibt die Leichtverbrennlichkeit der Holzkohle der weichen Beschaffenheit zu, auch *Mezger* und *F. Pistor*³⁾ legen das Schwergewicht dieser Erscheinung bei.

Wenn aber das Merkmal der Reaktionsfähigkeit in den Feuerungen eine Rolle spielt, so steht wahrscheinlich der Verkokungsvorgang im engsten Zusammenhang mit den Erscheinungen bei der Erzeugung des Kokes, und da

¹⁾ *W. A. Roth*, Ztschr. angew. Ch. 41 (1928), S. 273.

²⁾ *Bähr*, Bericht Hochofenausschuß V. d. Eisenhüttenleute Nr. 63.

³⁾ *Mezger* und *F. Pistor*, a. a. O. S. 54.

die Umwandlung der Kohle in Koks von der Natur der Kohle, dem Verkokungsverlauf und den Verkokungseinrichtungen abhängig ist, sind diese Größen, namentlich die erste, die entscheidenden.

Das verschiedene Verhalten der Kohlen bei der Verwendung und die abweichende Zusammensetzung der Kohlen haben zu einer Unterteilung in verschiedene Sorten geführt, wie nachstehende Einteilung der Ruhrkohlen zeigt.

	Gasflamm- Kohlen	Gaskohlen	Fettkohlen	Magerkohlen
Gasgehalt der Kohle Proz.	45—37	37—33	33—20	20—5
Koksbeschaffenheit .	gesintert	schwach gebacken (schwärzlich)	stark gebläht (silberglänzend)	pulverförmig bis gesintert
Koksausbringen Proz.	55—62	62—67	67—78	78—98

*Franz Fischer, Broche und Strauch*¹⁾ haben eine Reihe von Steinkohlen verschiedenen geologischen Alters von den jüngsten Sandkohlen bis zum Anthrazit mit Benzol extrahiert und das Bitumen entzogen, das Gesamtbitumen wurde mittels Petroläther in Ölbitumen und ein Festbitumen zerlegt. Auf Grund zahlreicher Versuche gelang es ihnen, nachzuweisen, daß das Ölbitumen der Träger der Backfähigkeit der Kohlen und das Festbitumen die Ursache des Blähens beim Verkokungsvorgang ist. Durch die Erhitzung der Kohle werden in einem verhältnismäßig großen Temperaturbereich die in derselben enthaltenen zahlreichen chemischen Verbindungen organischer Art von verwickelter Zusammensetzung teils verflüchtigt, teils zersetzt, und bei der Zersetzung bilden sich sowohl flüchtige als auch flüssige oder feste Stoffe, indem sich als Zersetzungsergebnis fester Kohlenstoff abscheidet. Auch ein Teil der flüchtigen Stoffe wird, auf höhere Temperatur gebracht, unter Abscheidung von Kohlenstoff weiter zerlegt. Durch die flüssigen, teerähnlichen Erzeugnisse wird die Kohle in den Hohlräumen und auf den Oberflächen verklebt, mit steigender Temperatur zersetzen sie sich weiter unter Abscheidung von Kohlenstoff, bis schließlich diese flüssige, blähende Schicht bei höheren Temperaturen ganz eintrocknet und als glasiger, fester Oberflächenbezug zurückbleibt. Der Kohlenstoff ist teils in dieser Oberfläche verklebt, oder er hat sich an anderen Stellen, sei es in graphitischer oder amorpher Form, niedergeschlagen. Eine anschauliche Darstellung der Erhitzungsvorgänge liegt in einem Aufsätze von *Thau*²⁾ vor. Eine planmäßige Untersuchung dieser Vorgänge mit dem Ziel, auf dieselben einen willkürlichen Einfluß auszuüben, bereitet große Schwierigkeiten, weil die in Kleinversuchen möglichen Regelungen von Aufheizzeit und Temperaturhöhe auf den Großbetrieb nicht ohne weiteres übertragen werden können. Der Verkokungsvorgang hat gleichzeitig zwei Erscheinungen, die in bezug auf die Reaktionsfähigkeit von Belang sein können. Es ergibt sich aus der Natur der Kohle

¹⁾ *Franz Fischer, Broche u. Strauch*, Brennstoffchemie 1925, S. 34.

²⁾ *Thau*, Stahleisen 43 (1923), S. 1127.

und aus dem Herstellungsverfahren die Art der Kohlenstoffabscheidung und die Art der Verklebung oder, wie *Beilby*¹⁾ sagt, der Vergasung der Stoffteilchen. Diese Beschaffenheit läßt sich an Koksproben deutlich erkennen, sie tritt noch deutlicher hervor, wenn sie bei schwacher Vergrößerung betrachtet wird. Die früher beispielsweise von *Simmersbach*²⁾ ausgeführten Versuche, von den zu untersuchenden Koksproben Dünnschliffe anzufertigen, haben keine Erfolge gezeitigt, es ergaben sich unauswertbare Schwarz-Weiß-Bilder. Stellt man von den Proben jedoch Anschliffe her und beobachtet man sie im auffallenden Licht, so erzielt man brauchbare Bilder, die wahrscheinlich bei einiger Übung und Erfahrung bewertet werden können. In Fig. 1

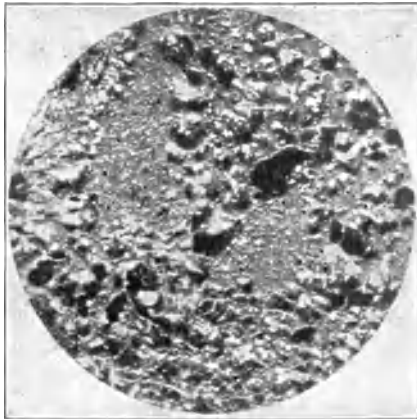


Fig. 1. Bild der Koks Oberfläche in auffallendem Licht und 12facher Vergrößerung (*Holthaus*).

ist die Anschlifffläche einer Koksprobe abgebildet, die zeigt, daß während der Verkokung erhebliche Mengen flüssig gewesen sind und die Stoffteilchen miteinander verklebt haben. Das Bild hat 12fache Vergrößerung und entstammt einer Arbeit von *Holthaus*³⁾.

Agde und *Schmitt*⁴⁾ stellen fest, daß die Ursache der verschiedenen Verbrennlichkeit sowohl in der Zusammensetzung als auch in der gestaltlichen Ausbildung der Oberfläche zu suchen ist. Sie kennzeichnen als Hauptbestandteile von aschefreiem Koks amorphem Kohlenstoff von großer Feinporigkeit und sog. Teerkoks, ein Verkokungserzeugnis von Teer, dessen Hauptmerkmal Porenlosigkeit ist. Dieser Teer-

koks ist erst bei höheren Temperaturen überhaupt reaktionsfähig. Je mehr amorpher Kohlenstoff in einem Koks vorhanden ist, desto schneller wird der Koks vergast, vorausgesetzt, daß er dem Reaktionsgas zugänglich ist. *Agde*⁵⁾ benennt als Grenzfälle einen reaktionsfähigen Koks von geringer Abriebfestigkeit und einen wenig reaktionsfähigen Koks mit hoher Abriebfestigkeit. Diese Eigenschaften werden sowohl durch die Beschaffenheit der Kohlen als auch durch den Verkokungsvorgang beeinflusst. In einer weiteren Arbeit von *Agde* und *v. Lyncker*⁶⁾ ist der Nachweis des Bestehens des Teerkokes analytisch belegt worden. Es kommt nur darauf an, die beiden sich entgegenlaufenden Eigenschaften, Reaktionsfähigkeit und Abriebfestigkeit, willkürlich durch den Verkokungsvorgang in einer der Tech-

¹⁾ *Beilby*, Chemical Industry **21** (1922), S. 341.

²⁾ *Simmersbach*, Kokschemie 1914, S. 221.

³⁾ *Holthaus*, Stahleisen **46** (1926), S. 33.

⁴⁾ *Agde* u. *Schmitt*, Theorie der Reaktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks. Halle 1928.

⁵⁾ *Agde*, Feuerungstechnik **15** (1927), S. 301.

⁶⁾ *Agde* u. *v. Lyncker*, Die Vorgänge bei der Stückkoksbildung. Halle 1929.

nik dienlichen Weise zu beeinflussen. Nach Untersuchungen von *Cobb*¹⁾ üben gewisse, der Kohle vor dem Verkokungsprozeß zugesetzte Stoffe einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des daraus erzeugten Kokes aus. So hat er, wie *Bähr*²⁾ u. a. den Einfluß eines Zusatzes von Eisenoxyd versuchte aufzuklären, auch eine Reihe anderer Zusatzstoffe in den Bereich solcher Untersuchungen gezogen und festgestellt, daß bei einem Zusatz von Soda der in einem Generator vergaste Koks ein Gas von solcher Zusammensetzung liefert, die dem Reaktionsgleichgewicht annähernd entspricht, während ein aus derselben Kohle ohne Sodazusatz erzeugter Koks in diesem Generator ein Gas mit bedeutend höherem Kohlensäuregehalt liefert. Die Wirkung eines solchen Zusatzes kann chemischer Natur sein oder auf eine physikalische Änderung der Koksstruktur zurückgeführt werden.

Wenn Koks durch reichliche Luftzufuhr zu Kohlendioxyd verbrannt wurde, so war bei Verwendung verschiedener Kokssorten die erreichte Verbrennungstemperatur nur wenig von der Natur des Kokes abhängig. Dagegen zeigte sich bei der Reduktion des zuerst entstandenen Kohlendioxyds mit glühendem Kohlenstoff ein um so schnellerer Temperaturabfall, verursacht durch diese endotherme Reaktion, je reaktionsfähiger der Koks war. Das Anheizen eines schwach reaktionsfähigen Kokes erfolgte daher schneller als das eines leicht reaktionsfähigen.

Mit der Art der Kohlenstoffabscheidung und mit der Verklebung der Stoffteilchen steht eine Eigenschaft des Kokes im Zusammenhang, die für die Verwendung im Hochofen als besonderes Wertmerkmal festgestellt werden muß, es ist die Festigkeit des Kokes.

Die für den Koks unter dem Begriff der Festigkeit gedachten Eigenschaften lassen sich im großen und ganzen als Druckfestigkeit und Abriebfestigkeit ansprechen. Die Festigkeit des Kokes wird gesteigert durch innigste Aneinanderlagerung der einzelnen Bestandteile derart, daß die molekularen Kräfte wirksam werden, oder durch Anwendung von Bindemitteln. Es liegt auf der Hand und wird auch durch die Praxis bestätigt, daß die erstere Art der Verfestigung wirksamer ist als die zweite, daß ein ausgebrannter Koks höhere Festigkeit hat als ein noch schwelender. Die größte Dichte der Kohlenstoffteilchen wird im Graphit erreicht, bei dem sich hexagonale Plättchen ohne Unterbrechung aufeinanderschichten. Die Dichte und damit auch die Festigkeit der amorphen Kohlenstoffformen ist bedeutend geringer. Aus Vorstehendem ist zu folgern, daß das Streben nach Leichtverbrennlichkeit und nach erhöhter Festigkeit sich entgegengesetzte Maßnahmen bedingt.

Allerdings geht aus den mehrfach erwähnten Untersuchungen von *Holt-haus* dieser Zusammenhang nicht hervor. Derselbe hat eine Reihe chemischer und physikalischer Eigenschaften von 4 Kokssorten ermittelt und nebeneinandergestellt; sie seien hier wiedergegeben.

¹⁾ Eng. 123 (1927), S. 621.

²⁾ a. a. O.

Koksorte	Verbrenn- lichkeit in Proz.	Zünd- punkt ° C	Gasgehalt nach <i>Koppers</i> in ebem	Porosität in Proz.	Abrieb in g	Druck- festigkeit kg	Aschen- gehalt Proz.	Gehalt an H ₂ +O ₂
Glückauf	34,0	680	1220	51,05	0,056	159	10,29	1,96
Alte Batterie . .	32,5	654	1440	52,97	0,095	143	10,72	2,52
Tremonia	—	649	1350	53,92	0,072	175	9,71	2,50
Neue Batterie . .	20,5	670	1030	53,78	0,107	154	10,44	1,49

Ist es bisher noch nicht erwiesen, in welchem Maße im Hochofen, wo der Koks erst nach einer Vorwärmung auf über 1500° zur Verbrennung kommt, die geringe oder große Reaktionsfähigkeit, sei es in technischer oder in wirtschaftlicher Hinsicht, eine Rolle spielt, so ist es wichtiger, auf gute Festigkeitseigenschaften Wert zu legen, weil die Erfahrung immer gelehrt hat, daß ein Koks mit geringen Festigkeitseigenschaften nachteilige Erscheinungen im Hochofengang hervorruft.

Die Vorgänge bei der Verbrennung von Koks.

Die Verbrennung des im Koks enthaltenen Kohlenstoffes im Sinne der Reaktionsgleichung $C + O_2 = CO_2$ findet immer nur statt, wenn die Sauerstoffmoleküle unmittelbar auf die Oberfläche eines Koksstückes aufprallen, und unter der Voraussetzung, daß an dieser Stelle eine für den Verlauf der Reaktion günstige Temperatur bereits besteht. Wieweit bei diesem Aufprallen Adsorptionskräfte eine Rolle spielen, sei dahingestellt, es muß vorausgesetzt werden, daß günstige Bedingungen für eine Berührung einer Anzahl von Sauerstoffmolekülen mit der Oberfläche eines Koksstückes vorliegen. Dadurch wird mit praktisch sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit die Entstehung einer erheblichen Zahl von CO₂-Molekülen verursacht, die in dünnster Schicht den festen Brennstoff einhüllen. Während nun auf der einen Seite diese CO₂-Moleküle mit C-Molekülen der Oberfläche unter Bildung von Kohlenoxyd erneut reagieren, findet von außen durch Diffusion das Eindringen neuer Sauerstoffmoleküle in diese Grenzschicht statt, die ihrerseits teils Kohlenoxyd oxydieren, teils auch Kohlenstoff aus der Oberfläche entnehmen. Diese chemischen und mechanischen Vorgänge wickeln sich nach dieser Vorstellung folgendermaßen ab: $C + O_2 = CO_2$, Grenzschichtbildung, nach der einen Seite $CO_2 + C = 2 CO$, damit ist Volumenvergrößerung verbunden, Bewegung in der Grenzschicht, auf der anderen Seite Eindringen neuer Sauerstoffmoleküle durch Diffusion, die sowohl mit Kohlenoxyd entsprechend $2 CO + O_2 = 2 CO_2$ als auch mit Kohlenstoff reagieren, entsprechend $C + O_2 = CO_2$. Solange also in der Gasschicht noch Sauerstoffmoleküle vorhanden sind oder in dieselbe hinein diffundieren, ist das Ergebnis dieser Vorgänge immer Kohlendioxyd. Sind dagegen keine O₂-Moleküle mehr frei, so ergibt sich eine Verteilung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Dieser so dargestellte Ablauf der Vorgänge hat als Ergebnis entweder die Lieferung von Kohlendioxyd, wenn ununterbrochen Sauerstoff in die Grenzschicht eindringt, also die umgebenden Gasschichten sauerstoffhaltig sind, oder die Lieferung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des

Sauerstoffs klein ist, oder die Lieferung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd, bei völligem Mangel an Sauerstoff in der Gasschicht. Im letzten Fall wird infolge der meist hohen Temperaturen der CO_2 -Gehalt praktisch gleich Null. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also von der Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 -Moleküls in der Grenzschicht ab, die Menge des entstehenden Kohlenoxyds außer von der Höhe der Temperatur von der O_2 -Konzentration der Gasphase. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Ausdruck für die in kleinsten Zeitabschnitten dz auf einem Koksflächenstück entstehenden Kohlendioxydmengen entsprechend $\frac{d(\text{CO}_2)}{dz}$ ist nicht nur von der Menge der diffun-

dierenden O_2 -Moleküle abhängig, sondern auch von der Menge der auf dieser Fläche in Reaktion tretenden C-Moleküle, wenn die Zahl der auf die Fläche auftreffenden O_2 -Moleküle größer ist als die der reaktionsfähigen C-Moleküle. Der Ausdruck $\frac{d(\text{CO}_2)}{dz}$ ist Änderungen unterworfen, wenn auf der

Oberfläche außer dem Kohlenstoff andere Elemente vorhanden sind, die mit Sauerstoff nicht reagieren und den Kohlenstoff verdecken, oder wenn der Kohlenstoff in chemischer Bindung vorliegt, derart, daß die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße mit Sauerstoff kleiner wird, oder daß der Kohlenstoff in verschiedener Dichte und struktureller Anordnung auftritt. Diese Verhältnisse beeinflussen zweifellos die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche und dadurch wiederum die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, sie werden ihrerseits auch von der Temperatur des Reaktionsraumes beeinflusst. Der stoffliche Umsatz oder die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach von einer Reihe von Gegebenheiten und Vorgängen abhängig, die teils unter sich in Wechselbeziehungen zueinander stehen, und die um so weniger zahlenmäßig auszuwerten sind, als sie sich teilweise während eines Reaktionsverlaufes verändern. So nimmt beispielsweise die Menge der auf einer Oberfläche befindlichen, nicht verbrennlichen Stoffe zu, die strukturelle Anordnung der Kohlenstoffmoleküle ändert sich und die Temperatur des Reaktionsraumes ist Schwankungen unterworfen.

Die Beobachtung dieser Reaktionsgeschwindigkeit hat technisch insofern eine Bedeutung, als bei den in den Feuerungen vorliegenden Bedingungen, insbesondere auch in Schachtöfen, den Brennstoffoberflächen in bestimmten Teilen des Verbrennungsraumes größere Sauerstoffmengen zugeführt werden können, als der Reaktionsmöglichkeit der in dieser Fläche befindlichen Kohlenstoffmengen entspricht. Je größer dieses Mißverhältnis ist, desto mehr muß die gesamte an der Oxydation teilnehmende Oberfläche des Brennstoffes zunehmen. Da in Schachtöfen die Brennstoffoberfläche immer genügend groß ist, so breitet sich der Vorgang der Bindung des Sauerstoffs an Kohlenstoff auf um so größere Reaktionsräume aus. Bei unendlich großer Gesamtbrennstoffoberfläche und je Zeiteinheit gleichbleibender Sauerstoffmenge, die dem Reaktionsraum zugeführt wird, ist die an der Reaktion mit Sauerstoff teilnehmende Brennstoffoberfläche um so größer, je kleiner der Kohlenstoffumsatz je Flächeneinheit ist. Diese mehr oder weniger große Ausdehnung

des Reaktionsraumes ist thermisch von erheblicher Bedeutung, da die Reaktionstemperaturen um so niedriger werden, je größer diese Ausdehnung wird, und umgekehrt. Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes und tatsächliche Verbrennungstemperaturen stehen in unmittelbarem Zusammenhang.

Es ist daher versucht worden, die Reaktionsfähigkeit verschiedener Brennstoffoberflächen durch Versuche zu ermitteln, und die Aufgabe wäre daher so zu stellen: wieviel Sauerstoff wird von einer Brennstoffoberfläche von bestimmter Größe bei einer bestimmten Reaktionstemperatur je Zeiteinheit aufgenommen? Es ist außerordentlich schwierig, bei einer solchen Aufstellung eine einwandfreie Versuchsanordnung aufzufinden, weil die Prüfung und Überwachung der Vorgänge im Versuch mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist. Man hat sich daher bisher bei den Versuchsfällen auf die Beobachtung verhältnismäßiger Anordnung beschränken müssen.

Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks.

Die in den letzten Jahren in Vorschlag gebrachten und teilweise auch in der Praxis in Anwendung gekommenen Prüfungsverfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit des Kokes sind zahlreich und mannigfaltig. Ausgehend von der Erscheinung, daß einzelne Kokssorten nur außerordentlich träge, selbst bei höheren Temperaturen und Sauerstoffüberschüssen, verbrennen, während andere, einmal entzündet, auch rasch abbrennen, hat man versucht, dieses offenbare unterschiedliche Verhalten zahlenmäßig festzulegen und die Erscheinung als ein Kennzeichen der Sorte zu bewerten. Die darauf begründeten Prüfmethode versuchen alle, die Oxydation und den zeitlichen Ablauf dieses Vorganges zu erfassen, indem sie sich verschiedener Mittel bedienen. Man kann die bisher bekanntgegebenen Verfahren in Gruppen zusammenfassen:

1. Technologische Verfahren, die den Vorgang in einer Feuerung nachzuziehen und auszuwerten suchen.

2. Verbrennung kleiner Koksproben und Untersuchung der gasförmigen Verbrennungserzeugnisse:

a) Oxydation mit Sauerstoff,

b) Oxydation mit CO_2 .

In beiden Fällen kann noch die Verwendung von stückigen Koksproben und von Kokspulvern unterschieden werden.

3. Verbrennung kleiner Koksproben und Untersuchung des festen Rückstandes.

Von den technologischen Verfahren sei ein Verfahren von *Koppers*¹⁾ erwähnt, der vorschlägt, in mehreren kleinen, oben offenen Schachtöfen Koksproben verschiedener Herkunft und ursprünglicher Stückgröße mit derselben Luftmenge gleichzeitig nebeneinander zu verbrennen. Aus den Höhenunterschieden der Gichtflammen will er einen Schluß auf die Reaktionsfähigkeit der Kokssorten ziehen, indem er annimmt, daß bei schwer verbrennlichem Koks die Umwandlung der in der Feuerung primär entstandenen

¹⁾ *Koppers*, *Stahleisen* 41 (1921), S. 1173, 1254.

Kohlensäure in Kohlenoxyd in der niedrigen Beschickungssäule des Ofens noch nicht so weit fortgeschritten sein kann, als wenn eine leichtverbrennliche Sorte im Ofen ist. Im ersten Falle ist wenig Kohlenoxyd und viel Kohlensäure im Gichtgas, im zweiten Falle viel Kohlenoxyd, das über der Gicht an der Luft verbrennt. Diese Methode gibt nur Vergleichswerte und enthält die Schwierigkeit, die Höhe der Gichtflamme zuverlässig zu messen. Sie hat den Vorteil, daß sie die tatsächlichen Vorgänge in einer Feuerung nachzuahmen sucht und sich den praktischen Verhältnissen anpaßt. Sie wurde von *Korevaar*¹⁾ abgeändert. *Korevaar* benutzt ebenfalls kleine Schachtöfen, deren Höhe er jedoch dadurch verändern kann, daß er den Schacht aus einzelnen ausgemauerten Ringen zusammensetzt. Er nimmt nun mit *Le Chatelier* an, daß der gesamte Verbrennungsraum aus einem oxydierenden Teil, in dem Sauerstoff und Kohlensäure vorhanden sind, und einem reduzierenden Teil besteht, in dem Kohlensäure in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Je nach der Reaktionsfähigkeit des Kokes ist der Verbrennungsraum verschieden groß. Bei seinen kleinen Versuchsofen kann bei geringer Schütthöhe der Verbrennungsraum sich bis über die Gicht erstrecken. In diesem Falle enthalten die Gichtgase neben Kohlenoxyd noch mehr oder weniger große Mengen Kohlensäure. Die Gichtflamme ist entsprechend klein. Durch Aufsetzen von Ringen und Nachfüllen von Koks wird der Punkt erreicht, an dem die Flamme nicht mehr länger wird. Die Höhe der Kokssäule ist das Anzeichen für die Ausdehnung des Verbrennungsraumes und ein Maß für die Reaktionsfähigkeit des Kokes. *Bähr*²⁾ schlägt vor, die Höhe der Beschickungssäule nicht durch Aufsetzen von Ringen veränderlich zu machen, sondern durch Verschiebung des Rostes in senkrechter Richtung. *Häusser* und *Besthorn*³⁾ bedienen sich zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit eines größeren Schachtofens nach Art eines Gaserzeugers mit einem lichten Durchmesser von 600 mm. Der Koks hat eine gleichbleibende Körnung von 70 bis 90 mm. Die Schichthöhe wird dauernd durch Nachgichten gleichgehalten. Die Versuchsdauer beträgt außer der Anheizzeit 6 Stunden. Von den abziehenden Gasen werden laufend Analysen angefertigt, um eine sichere Durchschnittszusammensetzung zu erhalten. Der Wert für die Verbrennlichkeit wird dadurch ermittelt, daß zunächst der gesamte Kohlenstoffumsatz während der Versuchszeit festgestellt wird. Er wird mit ΣC bezeichnet und mit dem verbrauchten Sauerstoff in Beziehung gesetzt. Dieser Quotient wird mit dem sich rechnerisch ergebenden Ausdruck verglichen, der sich ergibt unter der Annahme, daß der Umsatz nach dem CO — CO₂-Gleichgewicht bei der im Meßquerschnitt festgestellten Temperatur erfolgt. Die Verbrennlichkeit *B* ist dann nach *Häusser*

$$B = \frac{\Sigma C}{\frac{\Sigma C}{O_2} \text{ Gleichgewicht}} .$$

1) *Korevaar*, *Stahleisen* **43** (1923), S. 431.

2) *Bähr*, *Br.-Ch.* **5** (1924), S. 385.

3) *Häusser* u. *Besthorn*, *Stahleisen* **43** (1923), S. 903.

Für Temperaturen oberhalb 850° nähert sich der Ausdruck $\left(\frac{\Sigma C}{O_2}\right)$ Gleichgewicht dem Wert 2. Dadurch wird, wenn CO_2 und CO den Kohlensäure- und Kohlenoxydgehalt des Gases bedeuten,

$$B = \frac{CO_2 + CO}{2 O_2} = \frac{CO_2 + CO}{2 \left(CO_2 + \frac{CO}{2} \right)}$$

Zahlentafel 1.

Einfluß der Natur der Kokskohle auf die Verbrennlichkeit des Koks.

Koks-Nr.	Gehalt der Kokskohle in Proz. an				Verbrennlichkeit des Koks. Proz.	Garungsverhältnisse			Bemerkungen
	Wasser	Asche	flüchtige Bestandteile	Koksausbeute		Ofenbauart und Material	mittlere Kammerbreite mm	normale Garungsdauer St.	
A 2	13,4	7,7	24,2	75,8	65,7 i. M.	Otto Abhitz. Chamotte	485	32	Gleichbleibende Verbrennlichkeit
B I	11,8	8,7	23,3	76,7	70,0 bis 82,1	Otto Regener. Silika	450	24	Verbrennlichkeit steigt
C 6	—	9,7	19,7	80,3	63,2 bis 85,6	Otto Regener. Silika	450	24	Verbrennlichkeit steigt stark, Koks zerfällt im Feuer
D 3	11,1	6,5	26,3	73,7	68,8 i. M.	Koppers Regener. Silika	450	22	Gleichbleibende Verbrennlichkeit
E 2	10,2	7,1	24,8	75,2	68,1 bis 79,0	Otto Regener. Chamotte	530	32	Verbrennlichkeit steigt stark, Koks zerfällt im Feuer, Versuchsdauer $4\frac{3}{4}$ St.

Es sind noch andere Versuchsanordnungen bekannt geworden, die von der Anwendung eines Schachtofens ausgehen; so liegen Ergebnisse aus Versuchen der Koppers Comp. in Amerika vor¹⁾, die den Gewichtsverlust, den Abbrand, bei einer bestimmten Versuchsdauer und gleichbleibender Windmenge angeben. Danach soll der Gewichtsverlust bei leicht verbrennendem Koks über 80 Proz. betragen und bei schwer verbrennlichem bis auf 55 Proz. heruntergehen.

Die technologischen Verfahren haben zweifellos den Vorteil, daß sie sich den in Feuerungen vorliegenden Verhältnissen anpassen, so daß man wohl die Ergebnisse auf den praktischen Fall übertragen darf. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß sie sehr kostspielig sind und zu ihrer Durchführung größere Versuchseinrichtungen und erhebliche Zeit beanspruchen.

¹⁾ Koppers, Mitteilungen 1923, H. 2.

Bei den Verfahren, die auf der Verbrennung kleiner Koksproben und der Untersuchung der gasförmigen Verbrennungserzeugnisse beruhen, wird in den meisten Fällen als Reaktionsgas Kohlensäure angewendet. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff wegen der großen Wärmetönung der Reaktion Schwierigkeiten entstehen, die Reaktionstemperatur konstant zu halten. So einfach es auch erscheint, in einer Laboratoriumseinrichtung einen Verbrennungsverlauf quantitativ zu verfolgen, so hat sich doch immer wieder ergeben, daß bei Wiederholung ein und desselben Versuches starke Streuungen in den Ergebnissen auftraten. Dementsprechend unterscheiden sich die Versuchsanordnungen im wesentlichen durch Vorrichtungen und Arbeitsvorschriften, die geeignet sind, Versuchsfehler nach Möglichkeit zu vermeiden.

*Mathesius*¹⁾ berichtet über Versuche, bei denen reine Kohlensäure über Koksstückchen bei bestimmten Temperaturen zwischen 500 und 1000° geleitet wird. Er bestimmt das Verhältnis CO₂ — CO in den Abgasen und zieht daraus den Schluß, daß der oberschlesische Koks größere Reaktionsfähigkeit besitzt als seine untersuchten westfälischen Koksproben.

Bei von *Franz Fischer, Breuer* und *Broche*²⁾ ausgeführten Versuchen wird die zu untersuchende Koksprobe gepulvert und dieses Pulver einem Kohlensäurestrom ausgesetzt. Die Temperatur wird zuerst so weit gesteigert, bis das Eintreten der Reaktion beobachtet wird, man geht dann noch etwa 50 bis 100° über diesen Punkt hinaus und läßt sie dann absinken. Die in gleichen Zeitabständen entstehenden CO-Mengen werden gemessen und mit dem Temperaturverlauf in Beziehung gebracht.

*Koppers*³⁾ verwendet eine Koksprobe von 0,5 bis 1 mm Körnung, erhitzt sie im Quarzrohr eines elektrischen Ofens auf 950°, leitet dann 10 Minuten lang Kohlensäure durch den Ofen und ermittelt die Zusammensetzung des aufgefangenen Gasmengens. Da das ursprüngliche Kohlensäurevolumen $CO_2 + \frac{CO}{2}$ betrug, so ist das Verhältnis 100 CO zu $CO_2 + \frac{CO}{2}$ die Zahl, die angibt, der wievielte Teil des ursprünglichen Kohlensäurevolumens in Kohlenoxyd umgewandelt wurde. *Koppers* teilt danach die Brennstoffe in 3 Gruppen ein:

geringe Reaktionsfähigkeit	30 bis 50 Proz.
mittlere Reaktionsfähigkeit	50 „ 100 „
hohe Reaktionsfähigkeit	100 „ 200 „

Eine mit noch größerer Umsicht zusammengestellte Versuchsanordnung wird von *Bähr*⁴⁾ veröffentlicht. Er benutzt gleichzeitig eine Versuchs- und eine Vergleichsprobe, letztere besteht aus Retortengraphit. Die Proben haben erbsengroße Körnung und werden in senkrechten Rohren etwa 15 bis

¹⁾ Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Leipzig 1916. S. 12.

²⁾ *Franz Fischer, Breuer* u. *Broche*, Br.-Ch. 1923, S. 33.

³⁾ *Koppers*, VDI. 1925, S. 553.

⁴⁾ *Bähr*, Br.-Ch. 1924, S. 365—385.

20 cm hoch aufgeschichtet. Da mit der Versuchseinrichtung auch der Zündpunkt ermittelt werden soll, wird zuerst in einem Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt, sobald sich aber der Reaktionsbeginn bemerkbar macht, wird auf Kohlensäure umgeschaltet. Das abziehende Gas wird auf Kohlensäure und Kohlenoxyd untersucht, und die Formel zur Errechnung der Reaktionsfähigkeit ergibt sich ähnlich wie bei *Koppers* zu $R = \frac{100 (\text{Proz. CO})}{\text{Proz. CO} + 2 (\text{Proz. CO}_2)}$.

Werte über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Kokssorten nach *Bähr* sind in nachstehender Zahlentafel wiedergegeben.

Zahlentafel 2. Reaktionsfähigkeit von Koks.

	Verkokungs- temperatur ° C	Scheinbares spez. Gew.	Porenraum	Reaktions- fähigkeit
Dahlhauser Koks:				
Versuch 6	850	0,93	49,5	13,9
Versuch 20	900	0,93	49,5	25,6
Versuch 49	900	0,93	49,5	24,8
Konstantin X:				
Versuch 7	850	0,92	54,6	13,0
Versuch 8	850	0,86	56,1	13,3
Versuch 22	900	0,86	56,1	23,8
Versuch 23	900	0,92	54,6	23,7

Die Reaktionsfähigkeit ist nach der Formel

$$\left(100 \cdot \frac{0,0536 (\text{Proz. CO}_2 + \text{Proz. CO})}{0,0714 \text{ Proz. CO} + 0,1428 \text{ Proz. CO}_2} - 37,5\right) \cdot 2,6667$$

berechnet und ergibt sich aus der Ermittlung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Sauerstoff in den durch den Versuch gewonnenen Reaktionsgasen¹⁾.

Zahlentafel 3. Die Unabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von dem Gehalt des Kokses an flüchtigen Bestandteilen.

Kokssorte	Flüchtige Bestand- teile	C	H ₂	N ₂	O ₂ +S	Asche	Poro- sität	Reaktions- fähigkeit
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Holzkohle	18,26	84,70	4,14	0,50	8,50	2,16	74,6	89,6
Holzkohle, geglüht		83,20	1,90	n. best.	n. best.	6,68	—	88,8
Koks von Kohle aus Neumühl	1,99	86,00	0,92	1,07	3,03	9,00	49,5	25,8
Koks von Kohle aus Neumühl, geglüht		85,80	0,51	1,20	2,70	9,80	—	25,8
I. Präparat, Koks	0,41	81,60	0,72	0,96	2,54	14,20	52,7	50,1
I. Präparat, Koks geglüht .		81,40	0,43	1,11	2,39	14,70	—	50,4
II. Präparat, Koks	0,15	80,00	0,41	0,84	2,30	16,46	50,5	56,5
II. Präparat, Koks geglüht .		79,80	0,26	1,13	2,07	17,00	—	52,3

¹⁾ *Bähr*, Stahleisen 44 (1924), S. 4.

Zahlentafel 4. Die Unabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von dem Gehalt des Kokses an flüchtigen Bestandteilen.

Kokssorte	Garungszeit St.	Flüchtige Bestand- teile Proz.	C Proz.	H ₂ Proz.	N ₂ Proz.	O ₂ +S ₂ Proz.	Asche Proz.	Porosität Proz.	Verbrennlichkeit Proz.
Konstantin X:									
Unten Kopfstücke . .	24	0,40	86,50	0,28	1,08	2,06	10,15	55,6	21,3
Oben Fußstücke . .	24	0,61	87,40	0,46	0,98	2,34	8,82	53,1	24,5
Dahlhausen (Wilh. Victoria):									
Unten Kopfstücke . .	30	0,27	88,16	0,65	1,00	1,91	8,28	55,0	20,3
Oben Fußstücke . .	30	0,44	87,41	0,82	0,97	2,20	8,60	47,3	21,8
Konstantin X:									
Unten Kopfstücke . .	36	0,48	87,20	0,38	0,97	1,88	9,57	56,1	23,8
Oben Fußstücke . .	36	0,54	86,85	0,32	0,81	2,85	9,16	54,6	23,7
Dahlhausen:									
Unten Kopfstücke . .	42	0,48	88,60	0,35	0,80	2,00	8,25	47,9	24,8
Oben Fußstücke . .	42	0,73	85,30	0,57	0,70	2,29	11,14	45,5	26,9

Nach Versuchen von *Arend* und *J. Wagner*¹⁾ ist die Reaktionsfähigkeit nach der Formel:

$$\frac{\text{CO}_2\text{-Volumen in CO umgewandelt}}{\text{ursprüngliches CO}_2\text{-Volumen}} \cdot 100$$

berechnet.

Zahlentafel 5. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Untersucht	Reaktionsfähigkeit bei						Merkmale der Kokssorten			
	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	Porosität	scheinbares spez. Gew.	flüchtige Bestandteile	Asche
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Holzkohle . . .	0	8,0	30,3	63,2	86,0	96,8	78,3	0,40		1,00
Mittelbelg. Koks:										
Nr. 1	0	1,1	2,2	10,6	35,2	46,6	27,6	1,08	0,65	15,80
„ 2		1,5	17,0	20,7	45,5	65,0	34,2	1,015	0,50	12,90
„ 3		0,2	3,6	6,3	37,8	63,2	34,4	1,010	1,90	11,40
„ 4		0,1	3,0	10,1	53,4	68,4	36,2	0,985	0,95	12,75
„ 5		0,5	1,9	15,6	54,8	72,6	40,6	0,950	0,60	11,65
Versch. belg. Kokssorten:										
Nr. 1	0	1,5	3,1	8,9	32,0	54,3	30,4	1,070	0,25	13,24
„ 2		1,0	1,7	6,7	37,0	64,0	32,2	1,025	0,35	13,05
„ 3		0,6	7,1	25,3	61,1	78,0	38,7	0,960	0,70	13,95
„ 4		0,1	4,2	15,4	56,0	84,5	39,2	0,960	0,45	12,55
„ 5		0	7,8	57,5	74,4	92,4	48,4	0,940	0,45	12,50

¹⁾ Stahl Eisen 45 (1925), S. 1855.

Zahlentafel 5. (Fortsetzung).

Untersucht	Reaktionsfähigkeit bei						Merkmale der Kokksorten			
	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	Porosität	scheinbares spez. Gew.	flüchtige Bestandteile	Asche
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Ruhrkoks:										
Nr. 1	0	2,1	6,9	16,8	31,2	39,0	20,9	1,209	0,45	8,70
„ 2		1,1	9,1	10,4	24,7	52,0	32,7	1,009	0,50	10,10
„ 3		0,6	10,0	30,9	45,0	54,7	34,5	1,001	0,65	12,25
„ 4		1,2	8,6	19,6	42,8	58,3	38,2	0,975	0,40	11,60
„ 5		2,8	6,9	14,7	41,5	65,5	38,4	0,980	0,50	11,20
„ 6		1,1	12,8	36,8	55,0	66,5	41,2	0,950	1,25	8,00
Saarkoks:										
Nr. 1	0	0	8,0	12,4	22,7	49,2	31,6	1,137	0,40	13,10
„ 2	0	0	0	11,1	24,3	51,6	32,2	1,118	0,30	14,00
„ 3			2,8	13,2	27,0	56,0	33,2	1,094	0,40	11,40
„ 4			4,4	11,7	32,6	55,0	34,2	1,086	0,30	13,85
„ 5			7,4	14,1	31,1	56,3	35,6	1,033	0,35	13,20
„ 6			1,8	5,3	40,3	58,4	37,4	0,955	0,80	9,90

Die Koksschicht in einem senkrechtstehenden Rohr benutzen auch *Rösli*¹⁾ und *Holthaus*²⁾. *Rösli* wählt eine Körnung von $\frac{5}{3}$ mm und eine Schichthöhe von 8 cm. *Holthaus* nimmt ein Chamotterrohr von 4 cm lichter Weite und 18 cm Höhe, das er bis zum Rande mit Koks von 3 bis 5 mm Korngröße füllt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt bei beiden durch fortlaufende Untersuchung der Abgaszusammensetzung. Von *Rösli* wird innerhalb je einer Temperatursteigerung von 20 bis 30° eine Gasprobe entnommen und untersucht, es wird also hier nicht mit konstanter Versuchstemperatur gearbeitet. Die Gaszusammensetzung wird vielmehr mit dem Temperaturverlauf in Beziehung gebracht. *Holthaus* beobachtet die Zusammensetzung der Abgase, während er die ganze Koksbeschickung abbrennt. Es ergeben sich dadurch in Abhängigkeit von der Zeit ähnlich verlaufende CO₂- bzw. CO-Linien, die je nach Beschaffenheit des Brennstoffes voneinander abweichen und Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit gestatten. Bei diesen beiden Verfahren wird Luft als Reaktionsgas verwendet. Eine ähnliche Versuchsanordnung wird von *Agde* und *Schmitt*³⁾ vorgeführt, bei der für bestimmte Versuchszeiten Mittelwerte der nach einer einfachen Formel berechneten Reaktionsfähigkeit festgestellt werden.

Die vorstehenden Versuchsanordnungen haben neben dem zum Teil entwickelten Versuchsaufbau den Nachteil, daß sie einen Oxydationsvorgang bei einer um rund 1000° niedrigeren Temperatur vorführen, wie er in einer Feuerung vorliegt. Es ist indessen noch nicht geklärt, ob die sich dort ergebenden Unterschiede im chemischen Umsatz bei hohen Temperaturen auch noch vorhanden sind. *Koppers* weist zudem darauf hin, daß bei Wieder-

¹⁾ *Rösli*, Ref. Stahleisen 45 (1925), S. 892.

²⁾ *Holthaus*, Mitt. d. Versuchsanst. d. Dortmunder Union 1, H. 5, S. 194.

³⁾ Stahleisen 47 (1927), S. 1477.

holung eines Versuches meist andere, gewöhnlich höhere Zahlen für die Reaktionsfähigkeit herauskommen.

Die Einwendungen treffen auch bei den Versuchsanordnungen zu, die nicht die entstehenden Gase, sondern die Menge des Brennstoffrückstandes als Maß für die Reaktionsfähigkeit nehmen. Solche Versuche liegen von *Thörner*¹⁾, von *Wüst* und *Otto*²⁾, von *William. A. Haven*³⁾ u. a. vor. Neuerdings haben *Mezger* und *F. Pistor*⁴⁾ diese Methode ausgebaut. Sie probieren ihr Verfahren nach allen Richtungen aus, indem sie die Versuchstemperatur, die Körnung, die Einwirkungsdauer und Sauerstoffmenge der Reihe nach verändern. Bei den Ergebnissen zeigen sich Unterschiede in dem Verhalten der Proben bei Temperaturen unter 800°. Bei höheren Temperaturen scheinen sie nicht mehr vorzuliegen. Daraus kann gefolgert werden, daß sie bei hohen Temperaturen entweder verschwinden, oder doch zu gering sind, um mit den gewählten Versuchseinrichtungen gemessen zu werden.

Bemerkenswert sind die auf ganz anderer Grundlage ruhenden Versuche von *Bunte* und *Fitz*⁵⁾, die die Adsorptionsfähigkeit des Brennstoffes gegenüber Kohlensäure und Wasserstoff messen und diese Größe glauben in Beziehung zur Reaktionsfähigkeit bringen zu können.

Erwähnt sei noch der Vorschlag von *Le Chatelier*⁶⁾, in einem mit dem zu prüfenden Brennstoff beschickten Versuchsschachtelofen die bei einer konstanten Windmenge erzielbare höchste Temperatur im Verbrennungsraum aufzusuchen und zu messen. Je besser die Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes ist, desto höher muß diese Temperatur sein.

Es muß beachtet werden, daß die Aufgabe, die Reaktionsfähigkeit eines Brennstoffes zu bestimmen, ein technisches, kein wissenschaftliches Problem ist.

Der Ablauf der Gleichgewichtsreaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$ ist außer von der Temperatur und dem Druck der Gasphase auch von der Reaktionszeit abhängig. Genau genommen wird die Gleichgewichtslage erst nach unendlich langer Zeit erreicht. Ist die Reaktionszeit kurz, so ist der Endzustand der Reaktion um so weiter von dem Gleichgewichtszustand entfernt, je weiter er bei Beginn davon Abstand hatte und je kürzer die Einwirkungszeit ist. Der Endzustand einer solchen zeitlich begrenzten Reaktion und sein Abstand von der Gleichgewichtslage ist für alle Fälle, in denen die Reaktionszeit wegen ihrer Kürze die Erreichung des Gleichgewichtszustandes nicht gestattete, von *K. Pfeiffer*⁷⁾ unter Benutzung der Versuchsdaten von *Rhead* und *Wheeler*⁸⁾, *Beldons*⁹⁾ und *G. Neumann*¹⁰⁾ ermittelt worden, mit

1) *Thörner*, *Stahleisen* 6 (1886), S. 78.

2) *Wüst* u. *Otto*, *Simmersbach*, *Kokschemie* S. 209.

3) *William A. Haven*, *Iron Age* 111 (1922), S. 695.

4) *Mezger* u. *F. Pistor*, *Die Reaktionsfähigkeit des Kokeses*. Halle 1927. S. 29.

5) *Bunte* u. *Fitz*, *GWF*. 1924, S. 24.

6) *Le Chatelier*, *Le Chauffage Industriel* 1920, S. 53.

7) *Gießerei* 1926, S. 882.

8) *Chemical journal transactions* 1912, S. 831.

9) *Transactions of the amer. foundrymens association* 1914, S. 221.

10) *VDI*. 1913, S. 291.

dem Ergebnis, daß sich der Reaktionsablauf als Funktion der Reaktionszeit ergab. Die Verhältnisse sind in Fig. 2 dargestellt und durch eine Linienschaar gekennzeichnet, die sich rechts neben der Boudouardschen Gleichgewichtslinie in ähnlichen Zügen ergeben, und die um so näher an die Gleich-

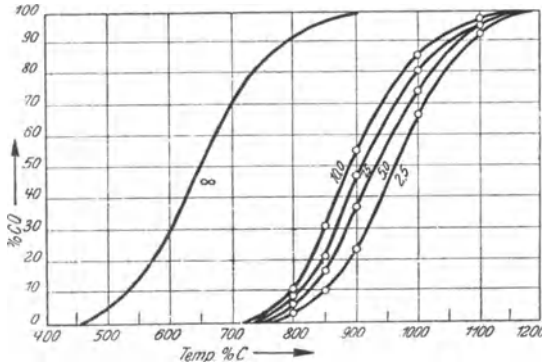


Fig. 2. CO - CO₂-Linien für Berührungszeiten von 2,5, 5, 7,5, 10 und ∞ Sek.

gewichtskurve heranrücken, je größer die Einwirkungszeit ist. Die Reaktionsdauer ist in Sekunden ausgedrückt. Wird durch eine geeignete Versuchsanordnung bei jeweilig verschiedenen hohen Temperaturen, von einem bestimmten stets gleichen Anfangszustand der Gasphase ausgehend, der Ablauf der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$ beobachtet, indem der Versuch nach verschiedenen langen Zeiträumen abgebrochen und

der Endzustand der Gasphase untersucht wird, so ergeben sich CO-Konzentrationen, die um so näher bei der der Versuchstemperatur entsprechenden Gleichgewichtskonzentration liegen, je länger die Einwirkungszeit ist. Werden für alle möglichen Anfangszustände der Gasphase die Ergebnisse auf solche Weise ermittelt, so ergeben sich die Linien der Fig. 2. Wird von den 3 Veränderlichen: Temperatur, Einwirkungszeit und Konzentration der Gasphase, die letztere konstant gehalten, so ergibt sich eine Linie nach Fig. 3, welche besagt, daß bei den auf den Abszissen vermerkten Temperaturen und einer Reaktionszeit, wie sie die Ordinate angibt, stets als Endzustand ein Gas, enthaltend 50 Proz. CO, vorhanden war. Jeder andere als Endkonzentration gewählte CO-

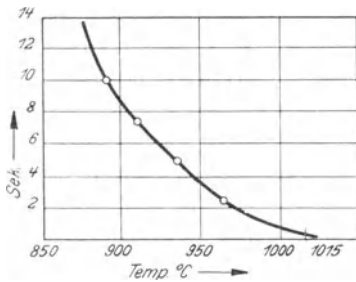


Fig. 3. Abhängigkeitslinie der Berührungsdauer von der Temperatur.

Gehalt der Gasphase würde eine neue, ähnlich verlaufende Kurve ergeben. Für den Gleichgewichtsfall ist die Einwirkungszeit $\tau = \infty$, die Kurve schneidet also die Ordinate nicht, sondern verläuft bei der zugehörigen Gleichgewichtstemperatur asymptotisch zur Ordinate, auf der Abszisse ist diese Gleichgewichtstemperatur der Nullpunkt der Linie und alle anderen Abszissenwerte stellen den Unterschied zwischen der Reaktionstemperatur und der Gleichgewichtstemperatur dar. Die Linie ist als Parabel höherer Ordnung zu definieren und nach der Form $x = c/y^n$ darstellbar, welche mit den Bezeichnungen

$$t_R - t_G = \frac{c}{\tau^n}$$

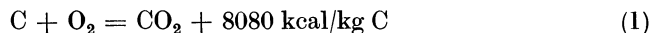
geschrieben werden kann. Darin bedeutet:

$$\begin{aligned} t_R &= \text{Reaktionstemperatur,} \\ t_G &= \text{Gleichgewichtstemperatur,} \\ \tau &= \text{Reaktionszeit,} \\ c &= \text{Konstante.} \end{aligned}$$

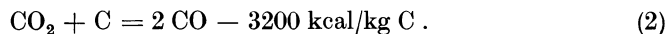
Pfeiffer hat nun, um für die Konstante c und den Exponenten n allgemein anwendbare Zahlenwerte zu bekommen, die von *Rhead* und *Wheeler*, sowie von *Beldons* und *Neumann* bei ihren Versuchen veröffentlichten Zahlenbeispiele für die Größen der Gleichung entnommen oder umgerechnet und gefunden, daß befriedigende Ergebnisse erreicht werden, wenn die Konstante c mit $\sqrt{t_G}$ multipliziert wird und der Exponent $n = 0,5$ ist. Die Werte von c wurden von ihm für Schmelzkoks bei *Neumann* zu 10,5, sonst in den Grenzen 16,4 und 18,3 gefunden. Die Konstante c ist eine Materialkonstante, von der Natur des Brennstoffes abhängig, sie gibt einen Maßstab für die Verbrennlichkeit des Brennstoffes und ist um so kleiner, je leichter der Koks oxydiert. Für den vorliegenden Zweck genügt die Annahme, daß die Konstante c für eine bestimmte Koksart unverändert bleibt.

Untersuchungen über Temperaturen und Gaszusammensetzung im Verbrennungsraume eines Schachtofens.

Bei den Schachtofen tritt durch eine Anzahl von Einströmungsöffnungen Gebläsewind in den unteren Teil des Schachtes ein, gelangt in Berührung mit dem hoch vorgewärmten Brennstoff und setzt in kurzer Zeit seinen gesamten Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Brennstoffes um. Das gesamte Gebiet dieser chemischen Umsetzungen, die mit thermischen Wirkungen verbunden sind, wird als Verbrennungsraum bezeichnet. Nach den heute geltenden Vorstellungen entsteht zunächst durch die Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff Kohlensäure und erst nachträglich Kohlenoxyd. Diese aufeinanderfolgenden Umsetzungen können örtlich sehr dicht zusammenliegen, jedoch ist die vorherrschende Anschauung, daß sie sich zum größten Teil zeitlich hintereinander abspielen, so daß man den gesamten Verbrennungsraum in 2 Abschnitte unterteilen kann, von denen man den ersten als den Oxydationsraum bezeichnet, in welchem überwiegend Kohlensäurebildung stattfindet, während der zweite Teil der Reduktionsraum ist, in welchem die entstandene Kohlensäure in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Der erste Teil des gesamten Verbrennungsraumes ist daher durch wachsenden Kohlensäure- und fallenden Sauerstoffgehalt gekennzeichnet, und der zweite Teil dagegen durch fallenden Kohlensäure- und steigenden Kohlenoxydgehalt. Die entsprechenden Reaktionen sind für den unteren Abschnitt



und für den oberen



Die Gleichung (1) verläuft mit Wärmebildung und infolgedessen Temperatursteigerung in der Brennstoffsäule, die Gleichung (2) dagegen weist einen

Wärmeverbrauch auf, so daß in diesem Abschnitt des Verbrennungsraumes die Temperatur merklich absinkt. Der Höchstwert der Temperatur liegt demnach bei dem Übergang von der Oxydationszone zur Reduktionszone. Die Höhe der Temperatur in den einzelnen Teilen des gesamten Verbrennungsraumes läßt sich, wenigstens angenähert, berechnen. Zu diesem Zweck ist die Oxydationszone eines Schachtofens in 4 Abschnitte eingeteilt worden, in deren jedem $\frac{1}{4}$ des zugeführten Luftsauerstoffes mit $\frac{1}{4}$ der zur Verbrennung gelangenden Kohlenstoffmenge zu Kohlensäure verbrennt. Da im Höchstfalle der Kohlensäuregehalt bis zu 21 Proz. ansteigen kann, würde unter dieser Annahme am Ende jedes Abschnittes das Gas folgende Zusammensetzung aufweisen:

I. (unterster) Abschnitt	$(\frac{1}{4} \cdot 21) = 5,25$	Proz. CO ₂ und	$(\frac{3}{4} \cdot 21) = 15,75$	Proz. O ₂	}	+ 79 Proz. N ₂
II. „	$(\frac{2}{4} \cdot 21) = 10,5$	„ „ „	$(\frac{2}{4} \cdot 21) = 10,5$	„ „		
III. „	$(\frac{3}{4} \cdot 21) = 15,75$	„ „ „	$(\frac{1}{4} \cdot 21) = 5,25$	„ „		
IV. (oberer) „	$(\frac{4}{4} \cdot 21) = 21,00$	„ „ „	$(0 \cdot 21) = 0$	„ „		

Bei dem Verbrennungsvorgang verbrennt 1 kg C mit 11,5 kg Luft zu 3,67 kg CO₂. Um eine zahlenmäßige Berechnung durchführen zu können, sei einmal angenommen, daß ein Koks mit 90 Proz. C in den Verbrennungsraum gelangt, und daß die Wandverluste des Schachtofens 13 Proz. betragen. Von Ballaststoffen sei abgesehen. Um die in den einzelnen Abschnitten entstehenden Temperaturen zu berechnen, müssen dieselben schätzungsweise vorher angenommen werden. Die angenäherte Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperaturen ergibt sich wie folgt:

Der Koks bringt aus Abschnitt II

$$W_k = G \cdot c_p \cdot t = 0,25 \cdot 0,20 \cdot 1000 = 50 \text{ WE}$$

mit und die Luft

$$W_l = G \cdot c_p \cdot t = 11,5 \cdot 0,26 \cdot 15 = 45 \text{ WE} .$$

In Abschnitt I ergibt sich eine Verbrennungstemperatur:

$$t = \frac{(50 + 45 + 0,25 \cdot 8080 \cdot 0,9) \cdot 0,87}{11,75 \cdot 0,26} = 546^\circ .$$

Aus Abschnitt III bringt der Koks nach II die Wärmemenge

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 1300 = 65 \text{ WE}$$

und das Gas aus I:

$$11,75 \cdot 0,26 \cdot 546 = 1670 \text{ WE} .$$

Die Verbrennungstemperatur in II beträgt demnach:

$$t = \frac{(0,25 \cdot 8080 \cdot 0,90 + 1670 + 65) \cdot 0,87}{12,1 \cdot 0,26} = 990^\circ .$$

Nach Abschnitt III gelangt der Koks mit 1600° und bringt mit

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 1600 = 80 \text{ WE} ,$$

und das Gas

$$12 \cdot 0,26 \cdot 990 = 3090 \text{ WE} .$$

Verbrennungstemperatur in III ist:

$$t = \frac{(0,25 \cdot 8080 \cdot 0,9 + 3090 + 80) 0,87}{12,25 \cdot 0,27} = 1312^\circ.$$

Nach Abschnitt IV gelangt der Koks aus der Reduktionszone mit 1200° und bringt mit

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 1200 = 50 \text{ WE},$$

das Gas $12,25 \cdot 0,27 \cdot 1312 = 4350 \text{ WE}.$

Die Verbrennungstemperatur in der Zone vollständiger Verbrennung beträgt

$$t = \frac{(0,25 \cdot 8080 \cdot 0,9 + 4350 + 50) 0,87}{12,50 \cdot 0,27} = 1605^\circ.$$

Um auch den Temperaturverlauf in der Reduktionszone des Verbrennungsraumes zu berechnen, ist derselbe in gleicher Weise in 4 Abschnitte geteilt worden, und die Gaszusammensetzung würde am Ende dieser einzelnen Abschnitte folgende Werte haben:

I _{Reduktion} (unterer) Abschnitt ($\frac{3}{4} \cdot 21$ Proz.)	= 15,75 Proz. CO ₂ und 10 Proz. CO	}	Rest N ₂
II _{Reduktion} „ ($\frac{2}{4} \cdot 21$ „ „)	= 10,50 „ „ „ 19 „ „		
III _{Reduktion} „ ($\frac{1}{4} \cdot 21$ „ „)	= 5,25 „ „ „ 27,2 „ „		
IV _{Reduktion} (oberer) „ (0 · 21 „ „)	= 0 „ „ „ 34,7 „ „		

Bei der Reduktion der in der Oxydationszone entstandenen 3,67 kg CO₂ werden 3200 kcal verbraucht, dabei entstehen 4,67 kg CO. Die Temperaturen in dem Reaktionsraum ergeben sich zu folgenden Werten.

In den Abschnitt I_R gelangt das Gas mit 1605° und bringt mit:

$$12,5 \cdot 0,27 \cdot 1605 = 5415 \text{ WE}.$$

Der Koks bringt aus II_R

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 850 = 42 \text{ WE}.$$

W_r beträgt

$$0,25 \cdot 3200 \cdot 0,9 = 720 \text{ WE}.$$

$$t(\text{I}_R) = \frac{(5415 + 42 - 720) 0,87}{12,75 \cdot 0,27} = 1195^\circ.$$

Nach II_R bringt das Gas mit:

$$12,75 \cdot 0,27 \cdot 1195 = 4120 \text{ WE}$$

und der Koks aus III_R:

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 550 = 27 \text{ WE}.$$

$$t(\text{II}_R) = \frac{(4147 - 720) 0,87}{13,25 \cdot 0,26} = 850^\circ.$$

Nach III_R bringt das Gas:

$$13 \cdot 0,27 \cdot 850 = 2985 \text{ WE}$$

und der Koks aus IV_R:

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 300 = 15 \text{ WE}$$

$$t(\text{III}_R) = \frac{(3000 - 720) 0,87}{13,25 \cdot 0,26} = 575^\circ.$$

Nach IV_R bringt das Gas:

$$13,25 \cdot 0,26 \cdot 575 = 1980 \text{ WE}$$

und der Koks:

$$0,25 \cdot 0,2 \cdot 200 = 10 \text{ WE}$$

$$t(IV_R) = \frac{(1990 - 720) 0,87}{13,5 \cdot 0,26} = 314^\circ.$$

Die durch diese Berechnung ermittelten theoretischen Verbrennungstemperaturen sind in Fig. 4 in Abhängigkeit von der als Rechnungsgrundlage dienenden Gaszusammensetzung der 8 Abschnitte dargestellt. Es geht daraus hervor, daß die Temperatur im Verbrennungsraume bei der Annahme, daß zunächst vollständige CO_2 -Bildung eintritt, bis zu einem Höchstwert ansteigt und dann wieder absinkt. Am bemerkenswertesten an diesen Ergebnissen ist

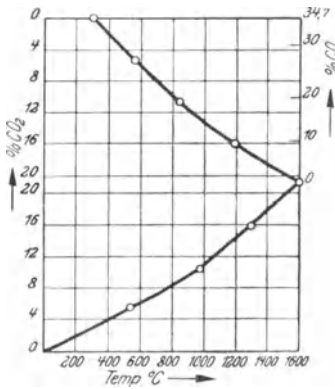


Fig. 4. Darstellung des errechneten Zusammenhangs zwischen Gaszusammensetzung und Temperatur.

die niedrige Endtemperatur. Der tatsächliche Temperaturabfall im Reduktionsraum geht allerdings nicht bis 314° herunter, weil schon vorher das Boudouardsche Gleichgewicht erreicht wird. Das Endgas muß daher noch einen gewissen Betrag CO_2 enthalten. Wie weit die der Berechnung zugrunde liegende Annahme, daß in gleichen Abschnitten ein gleicher Temperaturanstieg stattfindet, der Wirklichkeit nahekommt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Auf der einen Seite findet infolge des Sauerstoffverbrauches und der Abnahme der Sauerstoffkonzentration in

der Gasphase eine Verlangsamung des Umsatzes statt. Auf der anderen Seite werden aber wegen der steigenden Temperatur die Umsetzungen begünstigt. Da beide Wirkungen entgegengesetzter Art sind, ergibt sich eine Abschwächung der Einzelwirkungen. Die von *Korrevaar*¹⁾ theoretisch ermittelte Temperaturkurve im Verbrennungsraume zeigte eine viel deutlichere Temperaturspitze, das ist aber darauf zurückzuführen, daß *Korrevaar* zwar die Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs berücksichtigt, der durch fortschreitende Verbrennung bewirkten Konzentrationsverminderung aber keinen Wert beimißt.

Der tatsächliche Temperaturverlauf führt niemals zu einer so ausgeprägten Temperaturspitze, wie sie durch *Korrevaar* und durch die obige eigene Berechnung zum Ausdruck kommt. Das ist darauf zurückzuführen, daß eine scharfe Trennung zwischen Oxydationsraum und Reduktionsraum nicht statthaft ist, weil beide Vorgänge nicht derart zeitlich hintereinander sich abspielen, daß erst dann durch Reduktion CO gebildet wird, wenn der gesamte, in dem zugeführten Wind enthaltene Sauerstoff mit C zu CO_2 sich umgesetzt hat. Je mehr aber diese beiden Vorgänge ineinandergreifen, desto

¹⁾ *Korrevaar*, Combustion in the gasproducers and the blast furnace. London 1924. S. 24.

mehr erfährt die Temperaturkurve eine Abflachung, und dieses Ineinander-
 übergreifen ist einerseits auf die Form und Größe der Brennstoffteile zurück-
 zuführen, andererseits auf die Verbrennlichkeit des Brennstoffes. Diese bei-
 den Gegebenheiten bedingen die erreichbare Höchsttemperatur im Ver-
 brennungsraum und sind daher für den Schachtofenbetrieb von Bedeutung.
 Die Abflachung der Temperaturspitze im Verbrennungsraum läßt sich durch
 Rechnung an einem Beispiel kenntlich machen. Es sind zu diesem Zwecke
 Untersuchungen über die Verbrennungsverhältnisse in einer Rostfeuerung
 von *Kreisinger*¹⁾ zugrunde gelegt worden, die von ihm mit verschiedenen
 Brennstoffen und unter Verwendung verschiedener Windmengen in der
 Weise ausgeführt worden sind, daß er die Gaszusammensetzung in verschie-
 denen Höhen der Brennstoffschicht untersuchte. Die von ihm ermittelten
 Gasanalysen sind in Zahlentafel 6 wiedergegeben und es sind unter Anwendung
 dieser Werte die theoretischen Verbrennungstemperaturen berechnet worden.

Zahlentafel 6.

mm über dem Rost	Gaszusammensetzung			Daraus ergaben sich folgende Temperaturen
	Proz. CO ₂	Proz. CO	Proz. O ₂	
0	0	0	21	0
38	3,5	0	17	390
76	9,5	0,5	10,5	910
86	10,5	0,75	9,5	990
95	12,0	1,0	8	1080
105	14,0	1,25	6,5	1200
114	14,5	1,5	5,0	1240
124	14,2	2,0	4,0	1255
133	13,8	5,0	3,0	1220
142	13,4	8,0	2,0	1140
152	13,0	10,5	1,0	1090
162	11,5	13,0	1,0	990
172	10,0	15,5	0,75	900
181	8,5	17,5	0,5	820
190	7,0	20,0	0,5	740

bleiben konstant

Trägt man diese Verbrennungstemperaturen in Abhängigkeit von der
 Brennstoffhöhe ein, so ergibt sich ein Temperaturverlauf (Fig. 5), der eine
 gewisse Ähnlichkeit mit dem theoretischen Temperaturverlauf der Fig. 4 hat
 und dabei deutlich die Abstumpfung der theoretischen Temperaturspitze
 zeigt. Aus den Werten der Zahlentafel 6 ist zu ersehen, daß das entstandene
 CO₂ nicht völlig reduziert wird, sondern mit ungefähr 7 Proz. beim weiteren
 Durchstreichen durch die Koksschicht erhalten bleibt. Die Erscheinung ist
 auch hier darauf zurückzuführen, daß wegen der absinkenden Temperatur
 die Gaszusammensetzung sich dem Boudouardschen Gleichgewicht stark
 nähert, wodurch eine Reaktionsträgheit entsteht.

¹⁾ Stahleisen 1923, S. 1351.

Die an Hochöfen ausgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung der Gase in der Verbrennungszone haben übereinstimmend ergeben, daß zunächst neben einer Abnahme des Sauerstoffgehaltes eine Zunahme der Kohlensäurewerte eintritt, und daß dann allmählich ein Ansteigen der Kohlenoxydgehalte festgestellt werden kann. Jedoch nimmt der CO-Gehalt schon merkbare Werte an, wenn noch freier Sauerstoff vorhanden ist. Das zeigen schon die alten Untersuchungen von *Van Vloten*¹⁾, der festgestellt hat, daß in einer gewissen Entfernung von den Winddüsen freier Sauerstoff neben CO_2 und CO vorhanden ist. Auch neuere Untersuchungen vom Bureau of Mines²⁾ haben ergeben, daß der CO_2 -Gehalt in einem gewissen Abstand von den Formen schon stark zurückgeht, während noch freier Sauerstoff vorhanden ist.

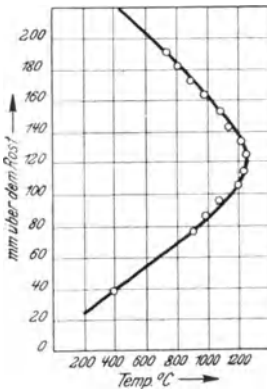


Fig. 5. Temperaturverlauf nach der Gaszusammensetzung berechnet.

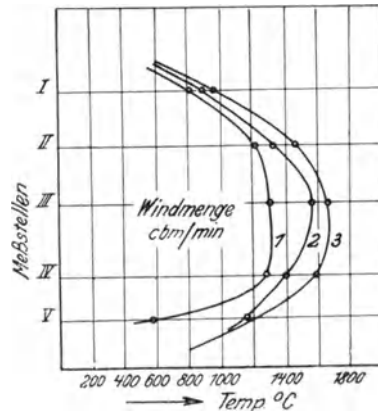


Fig. 6. Temperaturverlauf im Versuchsofen, Vers. 2.

Um die Umsetzungen des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff des Brennstoffes in der Verbrennungszone und die damit im Zusammenhang stehende Temperaturverteilung eingehender zu studieren, seien eigene, an einem kleinen Versuchsschachtofen ausgeführte Untersuchungen in folgendem durchgeführt³⁾:

Der Schachtofen bestand aus einem zylindrischen Schacht von 1380 mm Gesamthöhe, einem lichten Durchmesser von 245 mm, bei dem in einer Höhe von 250 mm über dem Boden 4 Winddüsen von 52 mm l. W. in den Ofen einmünden. Der Ofenschacht hat oberhalb der Winddüsen eine Anzahl von Öffnungen, zum Zwecke der Entnahme von Gasproben und Temperaturmessung. Der Ofen wurde mit Waldenburger Koks beschickt von 14,6 Proz. Aschegehalt und einer Stückgröße von 30 bis 40 mm Durchmesser. Um eine

¹⁾ *van Vloten*, *Stahleisen* **13** (1893), S. 26.

²⁾ *Perrot u. Kinney*, Untersuchungen des Bureau of Mines. *Transact. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **69** (1923), S. 543. *Blast. Furn.* **13** (1925), S. 243. — Vgl. auch *Stahleisen* **46** (1926), S. 1215.

³⁾ Diplomarbeit Viehweger. Breslau 1927.

flüssige Schlacke zu erzielen, wurden 4 Proz. des Brennstoffgewichtes Kalk und 2 Proz. Flußspat zugesetzt. Bei einer ersten Versuchsreihe wurden nacheinander dem Ofen 1, 2 und 3 cbm Wind je Minute zugeführt, die Temperaturen an den erwähnten Meßstellen im Innern der Beschickungssäule gemessen, bis eine angenäherte Temperaturgleichheit an den Meßstellen festgestellt wurde. Dann wurden gleichzeitig aus der heißesten Zone des Verbrennungsraumes und von der Gicht Gasproben entnommen und untersucht. Der Temperaturverlauf ist aus dem Bild 6 zu ersehen. Die Gaszusammensetzung zeigt Zahlentafel 7.

Zahlentafel 7.

	Gaszusammensetzung bei					
	1 cbm/min		2 cbm/min		3 cbm/min	
	Verbr.-Zone	Gicht	Verbr.-Zone	Gicht	Verbr.-Zone	Gicht
Proz. CO ₂ . . .	15,7	11,0	16,0	10,0	16,4	7,4
„ O ₂ . . .	0,6	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0
„ CO . . .	6,6	14,2	5,1	15,4	4,0	18,8

Aus den Messungen geht ferner hervor, daß im Verbrennungsraum ein Temperaturanstieg bis zu einem Höchstwert erfolgt und darauf ein Temperaturabfall. Der Höchstwert liegt um so höher, je größer die Windmengen sind. Mit steigender Windmenge läßt sich also eine höhere Verbrennungstemperatur in dem Schachtofen erzielen. Stellt man sich vor, daß an der Oberflächeneinheit eines Koksstückes eine bestimmte Anzahl C-Atome eingelagert sind, die sich mit den im Winde vorbeistreichenden Sauerstoffmolekülen zu Kohlensäure verbinden, so werden bei Vermehrung der Sauerstoffmoleküle in der Zeiteinheit auf der Flächeneinheit des Brennstoffes größere Umsetzungen stattfinden, solange reaktionsfähige Kohlenstoffatome zur Verfügung stehen. Wegen dieses steigenden Energieumsatzes in der Zeiteinheit muß die tatsächliche Verbrennungstemperatur ansteigen. Das geht so weit, bis alle an der Oberfläche befindlichen Kohlenstoffatome durch Sauerstoff abgebunden werden. Die Temperatur erreicht dann ihren Höchstwert. Bei weiterer Steigerung der Windmengen wirkt der Überschuß als Ballaststoff und verhindert einen weiteren Temperaturanstieg. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, sind in einer zweiten Versuchsreihe die Windmengen nacheinander mit 1, 2, 3 und 4 cbm/min dem Ofen zugeführt worden. Gleichzeitig war die Stückgröße des Kokes nur 20 bis 30 mm Durchmesser. Die Ergebnisse dieser

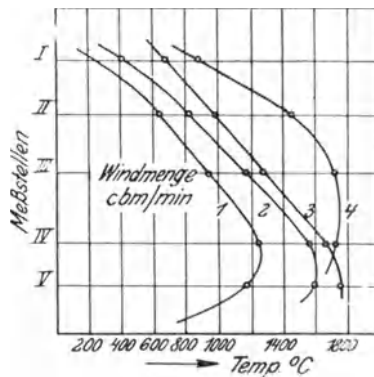


Fig. 7. Temperaturverlauf im Versuchsofen, Vers. 3.

Versuchsreihe sind bezüglich der Gaszusammensetzung in der Verbrennungszone und an der Gicht in Zahlentafel 8 wiedergegeben. Ebenso ist in Fig. 7 der Temperaturverlauf in dem Verbrennungsraum aufgezeichnet worden.

Zahlentafel 8.

	Gaszusammensetzung bei							
	1 cbm/min-		2 cbm/min-		3 cbm/min-		4 cbm/min-	
	Verbr. Zone	Gicht	Verbr. Zone	Gicht	Verbr. Zone	Gicht	Verbr. Zone	Gicht
Proz. CO ₂ . . .	15,2	11,4	15,4	9,0	16,1	8,5	16,5	8,0
„ O ₂ . . .	0,7	0,6	0,3	0,2	0,6	0,5	0,4	0,5
„ CO . . .	6,8	14,2	7,0	16,6	5,8	17,2	4,6	18,2

Es fällt auf, daß im Vergleich zu der vorhergehenden Versuchsreihe die Zone höchster Temperatur nach unten verschoben ist, die Oxydationszone ist also kleiner geworden. Die Erscheinung hängt mit der Stückverkleinerung des Brennstoffes und der dadurch erzielten Oberflächenvergrößerung zusammen. Bei Anwendung von 4 cbm Wind je Minute hat eine deutliche Verschiebung der Verbrennungszone nach oben stattgefunden. Es ist also wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Aufnahmefähigkeit der Oberflächeinheit des Brennstoffes für Sauerstoff überschritten worden ist. Die gesamten zugeführten Sauerstoffmengen mußten mit einer größeren Koksfläche in Berührung gebracht werden, ehe sie mit Kohlenstoff restlos umgesetzt waren. Die aus der Verbrennungszone und der Gicht entnommenen Gasproben haben bei der Untersuchung ergeben, daß weder in der Verbrennungszone der Sauerstoff restlos verschwindet, noch an der Gicht die CO₂-Mengen. Die CO₂-Mengen im Verbrennungsraum nehmen mit steigender Windmenge zu, erreichen jedoch in keinem Falle den theoretischen Höchstwert von 21 Proz., sondern bleiben erheblich darunter. Eine Zone vollständiger Verbrennung ist nicht wahrscheinlich, da eine Steigerung zwischen 2 Meßstellen von dem ermittelten Höchstwert von 16,5 Proz. bis auf 21 Proz. nicht anzunehmen ist. Infolge der oben gefundenen Temperatursteigerung bei zunehmender Windmenge wird einerseits die Reduktion des Kohlendioxydes begünstigt, andererseits ist wegen der höheren Windgeschwindigkeit die Berührungszeit zwischen Gasen und Kohlenstoff kleiner, und es erhebt sich die Frage, welche Erscheinung den überwiegenden Einfluß auf die Reduktion ausübt. Die Temperaturen in dem Raume, in dem die Umwandlung des CO₂ in CO beginnt, liegen bei allen Versuchen über 1000°, mithin sind die Vorbedingungen für die restlose Kohlensäurereduktion erfüllt. Wegen der geringen Berührungszeit und des starken Temperaturabfalls bleibt jedoch der Endzustand von dem Gleichgewichtszustand in einem gewissen Abstand, daher enthalten auch die Gichtgase noch gewisse Mengen CO₂.

Aus vorstehenden Untersuchungen ist eine Beziehung zwischen Temperatur im Verbrennungsraum, Windmenge und der Koksstückgröße deutlich zu erkennen. Die Frage, ob die Verbrennlichkeit oder Reaktionsfähigkeit

des Brennstoffes im Hochofen ebenfalls einen merklichen Einfluß auf die erzielbare Höchsttemperatur unter sonst gleichen Verhältnissen ausübt, kann nach dem Stande unserer heutigen Versuchsergebnisse noch nicht endgültig entschieden werden. Gerade im Hochofenprozeß ist die im Verbrennungsraum erzielbare oder sich einstellende Höchsttemperatur für den Ablauf einer Anzahl von Reaktionen von Wichtigkeit. Da auch die damit im Zusammenhang stehende Ausdehnung des Verbrennungsraumes eine Anzahl von Reaktionen im Gestell beeinflusst, ist eine weitere Klärung dieser Fragen erstrebenswert. Eine bekannte Erfahrung in dieser Hinsicht ist der gewünschte Qualitätsunterschied in der Beschaffenheit von Koks für die Zwecke des Hochofenbetriebes einerseits und des Kupolofenbetriebes andererseits. Die endgültige Entscheidung über die Bedeutung der Reaktionsfähigkeit des

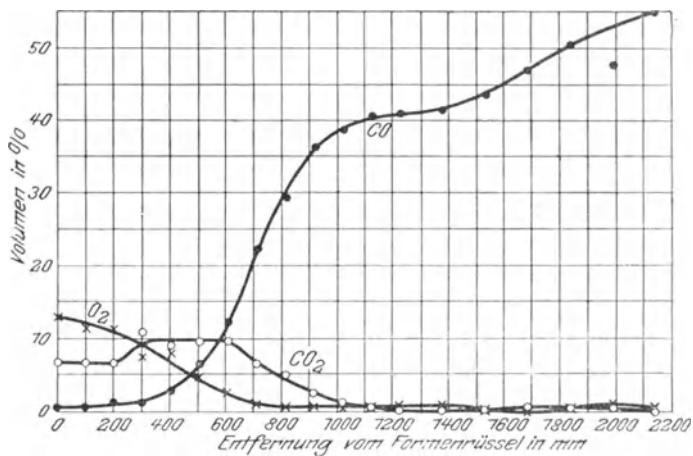


Fig. 8. Gaszusammensetzung im Hochofengestell. (Durchschnitt von 10 amerikanischen Öfen).

Kokes kann erst nach eingehenden Versuchen im Großbetriebe gefällt werden, indem in längeren Betriebsperioden eine Anzahl von Hochofen laufend mit verschiedenen Sorten von Koks beschickt werden. Eine erste Versuchsreihe liegt mit ihren Ergebnissen in einer Veröffentlichung von *A. Wagner*¹⁾ vor, bei der in erster Linie auf die Körnung der Kokssorten achtgegeben wurde.

Untersuchungen von *Pervot* und *Kinney*²⁾ an einer Anzahl von amerikanischen Hochofen haben ergeben, daß die Verbrennung des Kokes vor den Formen innerhalb eines Bereiches von im Mittel 750 bis 1000 mm beendet ist, daß also auf diese Entfernung der gesamte Sauerstoff der Luft und die in der Nähe der Formen entstandene Kohlensäure restlos in Kohlenoxyd umgewandelt sind. In Fig. 8 sind die Gaszusammensetzungen in verschiedenen Abständen vor den Formen in waagerechter Richtung als Durchschnitts-

¹⁾ *Stahleisen* 1925, S. 929.

²⁾ *Stahleisen* 46 (1926), S. 441.

werte von 10 Hochofen dargestellt¹⁾. Wie zu ersehen ist, nimmt der Sauerstoffgehalt des Gases bis etwa 750 mm Abstand vom Formenrüssel bis auf Null gleichmäßig ab. Die CO₂-Mengen nehmen zunächst etwas zu, verschwinden aber in einer Tiefe von etwa 1000 mm fast vollständig. Die CO-Gehalte beginnen bei einer Tiefe von etwa 400 mm aufzutreten und überschreiten bei einem Abstand von etwa 900 mm den Wert, der aus dem Verbrennungsvorgang allein, d. h. bei der Verbrennung von Kohlenstoff mit Luft zu Kohlenoxyd, überhaupt erreichbar ist. Der weitere Anstieg des Kohlenoxyd-gehaltes kann nicht von der Verbrennung, sondern nur von dem Zumischen eines CO-reicheren Gases, das durch Reduktionsvorgänge mit Kohlenstoff im Gestell entsteht, herrühren. Durch den Umfang dieser Gestellreduktionen wird also die endgültige CO-Konzentration über der Verbrennungszone bestimmt. Wenn in der Figur bei einem Abstand vom Formenrüssel von etwa 1800 mm der N₂-Gehalt wieder ansteigt und der CO-Gehalt fällt, so kann diese Erscheinung nur auf einen CO-Verbrauch zurückgeführt werden, es setzt also hier schon eine FeO-Reduktion durch Kohlenoxyd ein.

Die vorstehenden Untersuchungen über die Gaszusammensetzung erstrecken sich in waagerechter Richtung zur Ofenmitte in der Formenebene. Nach weiteren Versuchen von *Kinney*, bei denen er Gasproben in einer Höhe von 700 mm über der Formenebene in verschiedenen Tiefen aus einem 300-t-Ofen entnahm, machte er die Feststellung, daß der Höchstwert an CO₂ in dieser Ebene fast ebenso groß war wie in der Formenebene in entsprechendem Abstände. Auch die Versuche von *van Vloten* zeigen in senkrechter Ebene die gleichen Verhältnisse wie in der waagerechten. Aus diesen Feststellungen ist also nicht zu folgern, daß der von den Formen ausgehende Gasstrom in ausgeprägtem Maße in der Nähe der Wandungen nach oben steigt, vielmehr ist anzunehmen, daß er gleichzeitig zur Ofenmitte vordringt. An den stark ansteigenden CO-Gehalten mit zunehmendem Abstand von den Formen ist aber auch zu ersehen, daß die Verbrennungsgase sehr bald mit den Gestellgasen vermischt werden. In welchem Umfange diese CO-reichen Gase auch in den starken Luftwirbel vor den Formen mit hereingerissen werden und zu CO₂ verbrennen, läßt sich aus den Analysen nicht erkennen. Verbrennende CO-Mengen liefern bei gleichen Sauerstoffmengen größere CO₂-Gehalte als wenn Kohlenstoff verbrennt.

Die Ausdehnung der Verbrennungszone ist bei den untersuchten 13 Hochofen nicht gleich groß gewesen, wenn auch die Unterschiede nicht bedeutend waren, aber es bestehen doch auch nach diesen Untersuchungen Beziehungen zwischen der Ausdehnung des Verbrennungsraumes und der Koksstückgröße, Koksbeschaffenheit, Windtemperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Das zeigen auch die Versuche des Bureau of Mines an einem 6-t-Versuchssofen²⁾, der nach einander mit Koks zweier verschiedener Stückgrößen beschickt wurde. Die Gaszusammensetzung vor den Formen lag in beiden Fällen erheblich verschieden.

¹⁾ Iron and Coal Tr. Rev. **3127** (1928), S. 141.

²⁾ Stahleisen **44** (1924), S. 391ff. und Blast Furn. **13** (1925), S. 236—238.

Wenn der Koks die Formenebene in kleinen Stücken erreicht, wird die Verbrennungszone kleiner sein als bei einer grobstückigen Koksbeschickung. Sie liegt auch bei gleichen Windmengen näher an den Ofenwandungen. Der Hauptkohlenstoffverbrauch findet in den Randgebieten statt und der größte Teil der entstehenden Gase steigt an den Wandungen nach oben. Der Zustand wird noch dadurch verstärkt, daß bei diesen Verhältnissen nur in den Randgebieten die Beschickungssäule nachrutscht und aufgelockert wird. Wie weit in den oberen Teilen des Ofens das schnellere Absinken der Randbeschickung sich fortpflanzt, hängt von dem Ofenprofil und dem Begichtungsvorgang ab. Der Verlauf des Gasstromes wird von dem jeweiligen Widerstand der Beschickungssäule beeinflusst. Kleinstückiger Koks vermindert die Ausdehnung der Verbrennungszone und erschwert ein gleichmäßiges Durchdringen der Beschickungssäule durch die Heizgase. Eine genügende Vergrößerung der Verbrennungszone kann durch entsprechende Steigerung der Windmenge herbeigeführt werden. Gleichmäßige und einheitliche Stückgröße des Kokses hat eine Gleichartigkeit des Verbrennungsvorganges zur Folge und erleichtert die Betriebsverhältnisse. Es kommt dabei nicht allein darauf an, daß der Koks in solcher Beschaffenheit aufgedichtet wird, sondern auch beim Durchgang durch den Ofen bis zu den Formen diese Gleichstückigkeit beibehält. Dem stehen zwei Umstände entgegen. Einmal kann der Koks durch das Stürzen beim Gichten zerschlagen oder durch die Belastung der Beschickungssäule zerdrückt werden oder durch den Kohlenstoffverbrauch durch Reduktionsvorgänge im oberen Teil des Hochofens ungleichmäßige Größenveränderungen erfahren. Die Festigkeitseigenschaften des Kokses haben daher einen unmittelbaren Einfluß auf die Größe der Verbrennungszone und die dadurch hervortretenden Folgeerscheinungen. Der Kohlenstoffverbrauch oberhalb der Verbrennungszone rührt von der Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff und der direkten Reduktion von Oxyden her. Untersuchungen über die Veränderung der Kohlenstoffmenge, welche in die Formenebene gelangt, und Zugrundelegung der Ergebnisse von 55 amerikanischen, 10 britischen und mehreren deutschen Öfen zeigten, daß der Kohlenstoffverbrauch je Tonne Roheisen bei den amerikanischen Öfen sich zwischen 627 und 1207 kg und bei den britischen Öfen zwischen 589 und 1124 kg bewegte, dabei wurden im Durchschnitt bei den amerikanischen Öfen 171 kg Kohlenstoff und bei den britischen 134 kg oberhalb der Verbrennungszone vergast. Nimmt man an, daß der Hochofen in der Minute 200 kg Roheisen erzeugt und dazu 180 kg Koks insgesamt verbraucht, so verbrennen unter Anwendung von Mittelwerten aus obigen Zahlen vor den Formen $180 - 38 = 142$ kg. Besitzt der Verbrennungsraum 90 cm Tiefe und hat er angenähert Kugelform, so ist sein Inhalt etwa 0,38 cbm groß. Bei 8 Windformen und der Annahme, daß das Raummetergewicht des Kokses 550 kg beträgt, enthielte der Gesamtverbrennungsraum $0,38 \cdot 8 \cdot 550 = 1678$ kg Koks. Ist der Kohlenstoffgehalt 0,86 des Koksgewichtes, so würde die vorhandene Kohlenstoffmenge $1678 \cdot 0,86 = 1443$ kg betragen. Werden je Minute 142 kg Kohlenstoff verbraucht, so ist in 10,2 Minuten der Inhalt

des Verbrennungsraumes verbraucht. Die in der Minute benötigte Luftmenge würde dabei

$$\frac{142 \cdot 4 \cdot 100}{3 \cdot 23} = 822 \text{ kg}$$

betragen. Diese Untersuchungen haben für die Beurteilung der Vorgänge im Hochofen erhöhte Bedeutung, wenn außer den in den Veröffentlichungen gegebenen Zahlen noch weitere Angaben über die Ofenabmessungen gegeben werden. Durch Bestimmung der Größe des tatsächlichen Verbrennungsraumes mit Hilfe der Entnahme und Untersuchung der Gasproben lassen sich Feststellungen über die Bewegungsgeschwindigkeit der Stoffsäule in ihren einzelnen Teilen des Gesamtquerschnittes machen und die wahre Durchsatzzeit der Beschiekung ermitteln. Andererseits ist aus dem mittleren CO-Gehalt des aus der Verbrennungszone austretenden Gases und aus der Windmenge die Menge des aus dem Gestell aufsteigenden, durch direkte Reduktionen entstandenen Kohlenoxyds zu errechnen und der Anteil der Gestellreduktionen bestimmt.

Die Schmelzstoffe des Hochofens.

Zusammensetzung und Bewertung der Eisenerze.

Die Natur stellt 2 Gruppen von Mineralien mit hohem Eisengehalt zur Verfügung, solche, bei denen das Eisen in Verbindung mit Sauerstoff vorliegt, und solche in Verbindung mit Schwefel. Für die unmittelbare Verwendung im Hochofenprozeß kommt nur die erste Gruppe, umfassend die oxydischen Eisenverbindungen, in Frage, während die sulfidischen Eisenverbindungen ungeeignet sind. Allerdings können diese auch durch bestimmte Verfahren in oxydische Eisenverbindungen umgewandelt und für das Hochofenverfahren brauchbar gemacht werden. Diese Vorbehandlung besteht in einer oxydierenden Röstung, bei der der Schwefel als schweflige Säure entfernt und nutzbringend weiter ausgebeutet werden kann, während das Eisen in Eisenoxyd sich umwandelt. Unter den oxydischen Eisenverbindungen kommen mehrere Oxydstufen vor. Am meisten verbreitet sind die Eisenerze, in denen das Eisen in der Verbindung Fe_2O_3 und Fe_3O_4 vorliegt. Mineralien, die einen erheblichen Anteil an Eisenoxyd neben Mineralien verschiedenster Art aufweisen, sind Eisenerze. Sie werden mit „Roteisenstein“ bezeichnet, wenn das Eisenoxyd die Zusammensetzung Fe_2O_3 besitzt, während solche Erze, in denen entsprechend die Verbindung Fe_3O_4 auftritt, „Magnet-eisensteine“ heißen. Eine weitere Gruppe von oxydischen Eisenerzen enthält das Eisenoxyd in chemischer Verbindung mit Wasser. Diese werden mit „Brauneisenerz“ bezeichnet. Schließlich ist noch die Verbindung FeCO_3 von Wichtigkeit, weil auch diese in zahlreichen Fundorten in Vergesellschaftung mit verschiedenen Mineralien auftritt; sie trägt die Bezeichnung „Eisenspat“ oder „Spateisenstein“. Der Höchstgehalt an Eisen in diesen Eisenerzen läßt sich aus den stöchiometrischen Mengenverhältnissen der vor-

liegenden Eisensauerstoffverbindung berechnen, wird aber praktisch nur in seltenen Fällen erreicht, weil fast immer andere Mineralien in mehr oder weniger enger Verwachsung mit den Eisenoxyden auftreten. Die untere Grenze des Eisengehaltes in den Eisenerzen steht nicht ein für allemal fest, sondern ist durch verschiedene Einflüsse technischer und wirtschaftlicher Art bedingt. Im allgemeinen läßt sich die untere Grenze nur ungefähr angeben. In der beistehenden Zahlentafel sind sowohl die Höchstisenmengen als auch die in den Eisenerzen üblichen Eisengehalte nach oben und unten begrenzt angegeben.

Name des Erzes	Fe in der Bindung	Fe der Verbindung	H ₂ O geb.	CO ₂	Übliche Gehalte Fe
Magnet Eisenstein .	Fe ₃ O ₄	72,4 Proz.	—	—	50—65 Proz.
Roteisenstein . .	Fe ₂ O ₃	70,0 „	—	—	30—55 „
Brauneisenstein .	2 Fe ₂ O ₃ · 3 H ₂ O	59,89 „	14,4 Proz.	—	25—45 „
Spateisenstein . .	FeCO ₃	48,27 „	—	37,92 Proz.	30—40 „

Für die Bestimmung der unteren Grenze im Eisengehalt eines Erzes sind letzten Endes wirtschaftliche Erwägungen ausschlaggebend. Ein eisenhaltiges Mineral kann nur soweit als Eisenerz bezeichnet werden, als durch die Verhüttung ein wirtschaftlicher Erfolg in Aussicht steht. In diesem Zusammenhang weist *Mathesius*¹⁾ darauf hin, daß die Frage, ob einem bergmännischen Funde eisenhaltiger Mineralien das Mutungsrecht auf Grund bergrechtlicher Gesetzgebung zugesprochen werden kann, nach einer Anzahl von Gesichtspunkten technischer und wirtschaftlicher Art beurteilt werden muß. Die Frage der Ermittlung der unteren Grenze steht im Zusammenhang mit der Bewertung der Eisenerze überhaupt. Darüber können ebenfalls nur allgemeine Gesichtspunkte, die nicht immer zahlenmäßig auswertbar sind, aufgeführt werden. Im allgemeinen wird ein Eisenerz um so wertvoller sein, je höher der Eisengehalt ist. Darüber hinaus üben die in dem Eisenerz vorhandenen Begleitelemente des Eisens einen Einfluß auf den Wert des Erzes aus. Zwei Gruppen von Begleitstoffen lassen sich dabei unterscheiden: 1. sind es die Verbindungen CaO, SiO₂ und Al₂O₃, und 2. die Elemente Mn, P und S. Die erste Gruppe von Stoffen übt einen unmittelbaren Einfluß auf den Verlauf des Schmelzprozesses insofern aus, als diese Stoffe in einem ganz bestimmten Mengenverhältnis in dem Schmelzgut zugegen sein müssen. Es ist für den erfolgreichen Hochofenprozeß Bedingung, daß dieses Mengenverhältnis in der Gesamtheit der Beschiebungsstoffe vorhanden ist, ohne Rücksicht auf die Mengen in den einzelnen Rohstoffen. Wenn daher in einem Eisenerz dieses gewünschte Mengenverhältnis schon vorliegt, so ist ein solches Erz im allgemeinen wertvoller als ein zweites Erz, bei dem durch Zusatzstoffe eine Ergänzung einer dieser Stoffe vorgenommen werden muß. Solche Erze, die das genannte Mengenverhältnis schon besitzen, werden als „selbstgängige

¹⁾ *Mathesius*, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Leipzig 1916. S. 157.

Erze“ bezeichnet, während andere Erze — und das ist in der Mehrzahl der Fälle zutreffend — bei der Verhüttung Zuschlagstoffe erhalten müssen. In der überwiegenden Zahl der Fälle liegt ein Mangel an Kalk vor, und dieser Mangel kann dadurch gedeckt werden, daß entweder gleichzeitig ein zweites Erz verhüttet wird, in dem ein entsprechender Kalküberschuß vorhanden ist, oder daß bei der Verhüttung des Erzes Kalksteine gesetzt werden. Die Verwendung eisenarmer oder eisenfreier Zuschlagstoffe führt zu einer Verdünnung des Eisengehaltes der Beschickung und drückt den Wert des verwendeten Eisenerzes herunter. Die quantitative Auswertung dieses Einflusses läßt sich nicht allgemein durchführen, da die Erzversorgung der einzelnen Hüttenbetriebe auf unterschiedlicher Grundlage ruht und daher ein Eisenerz mit Überschuß an Kieselsäure auf dem einen Hüttenwerk, welches sowieso schon an Überschuß von Kieselsäure bei den zur Verfügung stehenden Erzen leidet, unerwünscht ist, während es auf einem anderen Werk, das über kalkreiche Erze verfügt, mit Vorteil angewendet werden kann. Die Bewertung des Eisenerzes muß daher von Fall zu Fall erfolgen und ergibt sich aus dem Erzprogramm des Hüttenwerkes. Die zweite Gruppe von Begleitelementen der Erze, Mn, P und S, übt ebenfalls einen Einfluß auf den Wert der Erze aus in dem Sinne, daß S stets ein unerwünschtes Begleitelement ist, und zwar in um so höherem Maße, je mehr kalterblasene Roheisensorten aus einem solchen Erz erzeugt werden sollen. Mn und P spielen insofern eine Rolle, als sie sich in den zu erzeugenden Roheisensorten zum Teil oder vollständig wiederfinden. Es gibt Roheisensorten, die möglichst frei von Mn oder P sein müssen, und für einen Betrieb, der solche Sorten herzustellen hat, sind Mn- oder P-haltige Erze von geringem Wert oder sogar wertlos, dagegen für solche Betriebe, die Mn- oder P-reiche Roheisensorten herzustellen haben, sind diese Erze von entsprechendem Werte. Auch hier läßt sich eine quantitative Bewertung dieser Begleitelemente nicht durchführen, da sie je nach der Erzgrundlage des Hüttenwerkes von Fall zu Fall verschieden hoch bewertet werden müssen.

Außer dieser Bewertung, die im Hinblick auf die rein technische Verwendbarkeit der Erze vorgenommen wird, gibt es noch eine Bewertung nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten, der durch Angebot und Nachfrage oder auf Grund wirtschaftlicher Verhältnisse und Vereinbarungen sich ergebende Marktpreis oder auch bei Grubenbesitz des Hüttenwerkes die Gesteungskosten der Erze.

Da der endgültige Wert eines Erzes somit von einer Reihe teils technischer, teils wirtschaftlicher Größen bestimmt wird, deren Einflüsse zudem bei weitem nicht alle quantitativ erfaßt werden können, läßt er sich nicht auf eine in Rechnungsgrößen darstellbare Formel bringen. Im Erzhandel wird diesen Werteeinflüssen nur angenähert Rechnung getragen, oder man verzichtet ganz auf Wertunterscheidungen, indem man die Erze „tel quel“, d. h. so wie sie die Erzgrube in regelmäßiger Förderung und bei nach bergmännischen Gesichtspunkten geleitetem Abbau auf den Markt bringt. Im anderen Falle werden Erze entweder „per Unit“ oder auf „Basis“ gehandelt, indem man

entweder den Preis für die Einheit Metall im Erz vereinbart und den jeweiligen Metallgehalt der Lieferung mit diesem Einheitspreis multipliziert, oder man setzt als Basis einen bestimmten, bei dem in Frage kommenden Erze üblichen Metallgehalt, sowie gewisse Nebengehalte fest. Jede Abweichung von dieser Basis erhält in dem Erzpreis eine bestimmte Bewertung. Zum Beispiel betrage der Preis je Tonne Rohspat (tel quel) RM. 14,70, der des Rostspats (Basis) RM. 20,—, bei einem Fe-Gehalt von 41 Proz. und RM. 0,50 mehr für jedes Prozent Fe darüber. Lothringer Minette, Basis 32 Proz. Fe, Preis RM. 4,50 je Tonne ab Grube, Skala RM. 0,25 je Prozent Fe. Manganarmer oberhessischer Brauneisenstein ab Grube, Basis 41 Proz. Metall, 15 Proz. SiO_2 und 15 Proz. Nässe RM. 8,70 je Tonne. Solche Formeln treffen nur angenähert den wahren Wert des Erzes. Die endgültige Bewertung muß unter Berücksichtigung aller Einflußgrößen im Betriebe erfolgen.

Die Bedeutung des Gefügeaufbaues der Eisenerze für die Hüttentechnik.

Die Kenntnis des Aufbaues der Erze ist nicht nur für den Mineralogen und Geologen von Bedeutung, sondern, wie Untersuchungen in neuerer Zeit gelehrt haben, in steigendem Maße für den Eisenhüttenmann. In einer Anzahl von Fällen sind die Eisenerzvorkommen Gegenstand eingehender Untersuchungen für die Zwecke der Aufbereitungstechnik geworden, und in einzelnen ist es gelungen, die wirtschaftliche Wertgrenze eines Vorkommens nach unten zu verschieben oder eine Höherwertung zu erzielen, nachdem man auf Grund der Kenntnis des Aufbaues der Erze eine brauchbare Aufbereitungsmethode ermitteln konnte. Für den Eisenhüttenmann ist das Studium und die Kenntnis des Aufbaues der Erze außerdem von Wert, weil das Verhalten der Erze während der Verhüttung von seinem Aufbau beeinflußt wird. Es ist daher von Vorteil, wenn die Eisenerze, die im Hochofenbetriebe Verwendung finden, künftig auch in dieser Richtung untersucht werden. Der Mineraloge verschafft sich über den Aufbau der Erze durch das Mikroskop Aufschluß, indem er von den Erzproben einen Dünnschliff anfertigt und unter Anwendung bestimmter Hilfsmittel und Erfahrungen die Natur der vorliegenden Bestandteile bestimmt. Diese Methode läßt sich in beschränktem Maße auch für vorstehende Zwecke verwerten. Sie ist aber umständlich, da die Anfertigung solcher Dünnschliffe mitunter Schwierigkeiten bereitet, und scheidet auch daran, daß eine Anzahl der hier vorliegenden Mineralien vollkommen undurchsichtig, opak, sind. Sie haben häufig dunkle Färbung und sind lichtundurchlässig. Infolgedessen hat man in Anlehnung an die Technik der Metallographie auch bei den Erzen Anschliffe hergestellt und unter dem Mikroskop betrachtet. Es hat sich ein besonderer Wissenszweig entwickelt, der die Bezeichnung „Chalkographie“ erhalten hat. Vor 2 Jahrzehnten wurden die ersten methodischen Arbeiten in Angriff genommen, die dann von *Scott* weitergeführt und insbesondere zu einer gewissen Vollendung durch *Schneiderhöhn* gebracht wurden. Die Erzeugung eines für die Beobachtung geeigneten Bildfeldes beruht auf der Reflexion des Lichtes auf einer polierten Fläche eines Erzstückes.

Die in der Schlieffläche gelagerten verschiedenen Mineralien treten infolge unterschiedlichen Reflexionsvermögens in wahrnehmbarer Abstufung hervor. Allerdings ist bis heute eine quantitative Auswertung der Beobachtungen noch nicht möglich, weil die optischen Konstanten, die bei der Reflexion eine Rolle spielen, noch nicht alle bekannt sind. Durch Anwendung eines Schräglichtilluminators der Firma Busch kommen die Mineralindividuen deutlich abgegrenzt zum Vorschein. Bei bestimmten Erzen, insbesondere bei Eisenerzen, ist es heute durchaus möglich, die einzelnen Bestandteile des Minerals zu identifizieren. Die Technik selbst wird in der Weise ausgeführt, daß von einem Erzstück ein Anschliff auf der Polierscheibe angefertigt wird, doch ist von Wichtigkeit, daß die zu untersuchende Fläche dem Durchschnittswert eines Erzstückes entspricht, was unter Zuhilfenahme einer Lupe zunächst festgestellt werden muß. Dieser Anschliff gestattet, unter dem Mikroskop betrachtet, die Unterscheidung der einzelnen in der Schlieffebene eingebetteten Mineralien. Es ist nun bemerkenswert, daß die Farben, die wir an einem solchen Anschliff bei Vergrößerungen beobachten, mit den Färbungen des Erzes, wie wir sie mit dem bloßen Auge feststellen, nicht übereinstimmen, sondern daß andere Farb- und Lichtwirkungen zutage treten.

Man hat dann — geradeso wie bei den Metallschliffen — versucht, durch Ätzverfahren die einzelnen Bestandteile deutlicher hervortreten zu lassen und verwendet vornehmlich solche Ätzmittel, die eine Auflösung einzelner Mineralbestandteile herbeiführen. Bei den Eisenerzen verwendet man zum Anätzen mit Vorteil Salzsäure. Durch die Einwirkung der Säure werden die Eisenoxydflächen sofort angegriffen, während die Mehrzahl der Begleitmineralien nicht in Auflösung geht. Es entsteht dadurch auf der polierten Fläche ein Relief, bei dem man in der Lage ist, die einzelnen Bestandteile deutlicher zu unterscheiden. Man hat versucht, auch durch andere Mittel die Struktur des Anschliffs unterschiedlicher in die Erscheinung treten zu lassen. Beispielsweise lassen sich durch Erhitzen der Probe Anlauffarben erzeugen. Das in der Anschlieffläche gelagerte Fe_2O_3 verwandelt sich beim Erhitzen in der Luft in Fe_3O_4 , auch Quarz verändert sich. Besondere Erfolge sind mit diesem Verfahren nicht verbunden gewesen. Eine weitere Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile deutlicher hervortreten zu lassen, besteht in der Anwendung von Färbemitteln. Man versucht, einzelne Mineralien durch Farbstoff kenntlich zu machen. Diese Anfärbemethode beruht darauf, daß man entweder chemische Reaktionen mit einzelnen Mineralbestandteilen herbeiführt, die einen gefärbten haftenden Niederschlag erzeugen, oder daß man direkt in Lösung suspendierten Farbstoff anwendet, der von gewissen Mineralien durch Adsorption festgehalten wird. Die Technik dieser Anfärbemethode ist alt und hat in der Zementchemie Verbreitung gefunden. Es kommen sowohl anorganische als auch organische Färbemittel in Betracht. Zu den ersteren gehört Ferrocyankali, zu den letzteren Methylenblau, Azofarbstoff und eine Reihe anderer. Voraussetzung für den Erfolg des Anfärbens ist die Gegenwart von Gelen an der Mineraloberfläche, die den Farbstoff aufnehmen. Fehlen dieselben, so muß vorher versucht werden,

sie zu erzeugen, etwa durch Behandlung mit einer Säure. Das Ergebnis eigener Untersuchungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß die Erkennung der in einem Schliffbild durch Anfärben hervorgehobener Bestandteile, soweit das Anfärben überhaupt gelingt, bei den Eisenerzen doch erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die Schliffflächen enthalten zum überwiegenden Teil Mineralien, die dunkelgrau bis schwarz gefärbt sind, und auf einem derartigen dunklen Hintergrund sind Farben, wie Blau, kaum zu erkennen. Mitunter dringt Farbstoff in feinste Haarrisse zwischen einzelnen Bestandteilen ein und täuscht eine Anfärbung eines Minerals vor. Es kommt hinzu, daß die Korngrößen bei einigen Erzen außerordentlich klein sind, so daß eine Nebeneinanderlagerung verschiedener Farben auch bei stärkeren Vergrößerungen kaum wahrzunehmen ist. Namentlich die Kiiruna-Erze haben durchweg ein außerordentlich feines Gefüge. Am besten ließ sich noch eine Blaufärbung des Quarzes mit Methylenblau erzielen. Eine gewisse Unterstützung der Kenntlichmachung der einzelnen Mineralien in den Erzen ist wohl möglich, jedoch müssen die Anfärbeverfahren noch vervollkommenet werden, um als wirksames Hilfsmittel dienen zu können. Über die Gefügeuntersuchungen von Erzen handelt ein Buch von *Schneiderhöhn*¹⁾, welches sowohl die Technik der Verfahren, als auch eine Zusammenstellung von Untersuchungsergebnissen verschiedener Erze enthält. Einige dieser Ergebnisse seien hier kurz mitgeteilt. Roteisenstein besitzt eine große Härte, sie liegt zwischen 5,5 und 6,5 und läßt sich nur schwer polieren. Es gehört eine gewisse Praxis dazu, einen einwandfreien Schliff herzustellen. Ein sorgfältiges Anschleifen und Polieren ist nötig, da sonst bei der Betrachtung Lichtreflexe das Bild stören. Etwas besser läßt sich der Eisenspat polieren. Er besitzt eine geringere Härte zwischen 3,5 und 4,5 und ergibt gute und blanke Schliffflächen. Der Eisenspat FeCO_3 unterscheidet sich durch seine graue bis gelbliche Farbe deutlich von dem weiß erscheinenden Eisenoxyd Fe_2O_3 . Hämatit (Fe_3O_4) besitzt eine große Härte zwischen 5,5 und 6,5 und läßt sich sehr schwer polieren. Die Farbe dieses Minerals ist grau mit einem Stich ins Blaue. Wesentlich für die Erkennung der einzelnen Mineralien ist Schulung auf diesem Gebiete.

Schneiderhöhn hat Eisenerzvorkommen unter Anwendung solcher Methoden näher untersucht, allerdings mit Rücksicht auf die Aufbereitungsmöglichkeit solcher Erze; für den Hüttenmann haben diese Untersuchungen insofern einen Wert, als auf das Verhalten dieser Erze beim Hochofenprozeß Schlüsse gezogen werden können. *Schneiderhöhn* untersuchte z. B. Eisenerze von Wasseraufingen²⁾. Es handelte sich dabei um oolithische Brauneisenerze, die im Jura an vielen Stellen auftreten. Dieses Erz besteht aus kleinen Kügelchen von Eisenoxyd der Verbindung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Kugeln sind in einem Bindemittel eingebettet. Daneben sind aber noch andere Kugeln vorhanden, die aus reinem Quarz bestehen. Das Erz hat also drei Gefügebestand-

¹⁾ *Schneiderhöhn*, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten. Berlin 1922.

²⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Düsseldorf 3, H. 1, S. 9.

teile, die eigentlichen Brauneisenoolithe, die rundlichen Quarzkörner und schließlich die Zwischenmasse, die hier vornehmlich kalkiger Natur ist. Die Brauneisenoolithe besitzen einen Kern, bestehend aus Quarz, und um diesen Quarzkern lagert sich schalenförmig das Brauneisenerz. Sie haben einen Durchmesser von 0,25 mm, und zwar ist auffallenderweise bei fast allen diesen Kugeln der Durchmesser derselbe. Die Quarzkörner haben ebenfalls eine solche kugelige, abgeschliffene Form und ungefähr denselben Durchmesser wie die Eisenoolithe. Demgegenüber zeigen die Vorkommen von Salzgitter einen anderen Aufbau, obgleich es sich ebenfalls um oolithische Brauneisenerze handelt. Auch diese Erze sind von *Schneiderhöhn*¹⁾ untersucht worden, außerdem liegen Untersuchungen von *Weigelt*²⁾ vor. Es sind ebenfalls in einem Bindemittel eingebettete Brauneisenoolithe mit mehr oder weniger kugelförmiger Gestalt, häufig sind sie jedoch deformiert, haben eine längliche Gestalt oder weichen noch stärker von der Kugelgestalt ab. Der Korndurchmesser ist sehr verschieden, er liegt zwischen 0,1 und 0,8 mm. Bei diesem Oolith befindet sich kein Quarzkern in der Mitte, sondern die ganze Kugel besteht aus Brauneisenerz. Ist bei einzelnen Körnern ein Kern vorhanden, so besteht er nicht aus Quarz, sondern aus einem Trümmer eines Brauneisenerzes. Im Vergleich mit dem Wasseralfinger Vorkommen liegen hier zwei verschiedene Brauneisenerze vor, die nach der Analyse und äußeren Beschaffenheit sehr ähnlich sind, in ihrem Aufbau aber doch stark voneinander abweichen. In dem einen Falle eine gleichmäßige Korngröße eines Oolithen mit einem Quarzkern, im anderen Falle Korngrößen verschiedener Abmessung, ohne Fremdkörper als Kerne, bei beiden schalenförmige Anordnung. Diese Erze müssen nicht nur in Aufbereitungsverfahren verschieden behandelt werden, sie zeigen voraussichtlich auch im Hochofen ein unterschiedliches Verhalten. In dem Falle des Wasseralfinger Erzes ist die Berührung zwischen Eisenoxyd und Kieselsäure inniger, und es entsteht wahrscheinlich ein größerer Anteil an Eisensilicaten während des Erhitzens und der Reduktion im Hochofen als beim Erz von Salzgitter, der auf den Verlauf des Hochofenprozesses einen Einfluß ausübt. Schon an dem Aufbau der Erze kann ein verschiedenes Verhalten im Hochofen erkannt werden.

Aber auch aus einem anderen Grunde ist das Studium des Aufbaues der Mineralkonglomerate, wie sie in den Erzen vorliegen, erstrebenswert. Durch die Erwärmung eines Erzstückes dehnen sich seine Bestandteile entsprechend ihrem Wärmedehnungsvermögen aus. Wenn das Ausdehnungsvermögen der Einzelminerale stark voneinander abweicht, müssen durch Erwärmung in einem Erzstück Spannungen auftreten, die zu einer Zertrümmerung des Erzes führen können. Die Mineralien haben in der Tat, wie Messungen ergeben haben, einen verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten. Der kubische Ausdehnungskoeffizient einiger Mineralien, d. h. die Volumenzunahme der Raumeinheit bei der Erwärmung um 1° C, beträgt bei

¹⁾ Erzausschuß, Verein deutscher Eisenhüttenleute, Bericht 4.

²⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Düsseldorf 3, H. 1, S. 9.

Kalkspat	0,0000 1541
Eisenspat	0,0000 3128
Quarz	0,0000 3619
Dolomitspat	0,0000 2890
Pyrit	0,0000 2739.

Wenn also beispielsweise Eisenspat und Kalkspat in einem Erz miteinander verwachsen sind, so ist der Ausdehnungskoeffizient des ersteren doppelt so groß wie der des letzteren. Durch Erwärmung solcher Stücke treten Spannungen im Gefüge auf, die zu einem Zerfall führen können. Es ist natürlich wertvoll, durch Versuche zu ermitteln, ob durch Erhitzen von Erzstücken verschiedener Zusammensetzung und Herkunft eine Verringerung der Festigkeit oder ein Zerfall derselben eintritt. Dieses rein mechanische Verhalten durch Wärmebehandlung ist bei dem Hochofenprozeß deshalb von Bedeutung, weil durch das Auflockern des Erzgefüges Risse und Spalten entstehen, in welche die Reaktionsgase eindringen können. Ein Erz, welches aus Mineralien besteht, deren Ausdehnungskoeffizienten in der Größenordnung dicht zusammenliegen, wird nicht so leicht zertrümmert werden wie ein anderes, bei dem die Verhältnisse anders sind, denn es ist nicht den Einwirkungen der Reaktionsgase in solchem Umfange ausgesetzt. In einer Untersuchung über das verschiedene Verhalten zweier Spateisensteine beim Röstprozeß¹⁾ wurden diese Unterschiede auch beobachtet. Durch die mikroskopische Prüfung der zwei Spateisensteine wurde ermittelt, daß das eine Erz eine andere Verteilung der Eisenspatbegleiter besitzt als das andere, und daß durch diese unterschiedliche Verteilung bei der Erhitzung des einen Erzes eine Zertrümmerung des Gefüges und ein Eindringen des Gases eher stattfindet als bei dem anderen. Wenn die Erscheinungen hier schon bei niederen Temperaturen hervortreten, werden sie beim Hochofenprozeß und bei höheren Temperaturstufen ebenfalls eine Rolle spielen. Das Kohlenoxydgas kann nur da mit den Eisenoxiden in Reaktion treten, wo freie Oberflächen sind. Wenn dem Hochofen ausschließlich großstückige Erze zugeführt werden, findet nur auf der Oberfläche der einzelnen Stücke chemische Umsetzung statt, während das Innere der Stücke nicht umgewandelt werden kann. Durch das verschiedene Ausdehnungsvermögen der einzelnen Mineralien wird das Erz jedoch bei der Erwärmung aufgelockert oder sogar zertrümmert. Tatsächlich ist im Hochofen in größeren Tiefen stets weitgehende Abnahme der Stückgrößen festgestellt worden. Außer diesen Vorgängen spielen allerdings noch andere bei der Zertrümmerung der Erze im Hochofen eine Rolle, beispielsweise Modifikationsänderungen und chemische Umwandlungen im festen Zustande. Der Zerfall der Erzstücke im Hochofen ist notwendige Voraussetzung für einen befriedigenden Verlauf des Schmelzverfahrens. Die Untersuchung der Struktur eines Erzes und die sich daraus ergebende Notwendigkeit mehr oder weniger weitgehender Zerkleinerung gehört zu dem Aufgabenkreis der Bewertung der Eisenerze.

¹⁾ *Schneiderhöhn*, Erzausschuß Bericht 8.

Der Wert der Eisenerze für den Hochofenprozeß und die Steigerung desselben durch Vorbereitung der Erze.

Die in der Natur gewonnenen Eisenerze zeigen ein gewisses voneinander abweichendes Verhalten im Hochofen. Sowohl die Reduktion der in denselben enthaltenen Eisenoxyde als auch die Umwandlungen der Gangartstoffe bei der Schlackenbildung verlaufen nicht immer gleich.

Die Hämatiteisenerze, in denen das Eisen in der Verbindung Fe_2O_3 vorhanden ist, sind gewöhnlich dichte, feste Stückerze, die dem Einfluß der reduzierenden Gase des Ofens erst dann in größerem Ausmaße ausgesetzt sind, wenn sie zerfallen. Die Reduktion wird also um so mehr in Gebiete größerer Tiefe verschoben, je widerstandsfähiger sich solche Stücke gegen den Zerfall erweisen. Um so größer wird dadurch der Anteil an Kohlenstoffreduktion und um so mehr FeO nimmt an der Schlackenbildung teil. Andererseits entsteht aber durch die stückige Form solcher Erze eine lockere, gasdurchlässige Beschickungssäule und liefert die besten Vorbedingungen für eine gute und gleichmäßige Beheizung durch die Ofengase. Erze von kleinstückiger Beschaffenheit bieten den reduzierenden und heizenden Ofengasen eine große Oberfläche und werden bei niedrigen Temperaturen schon wegen ihrer großen Oberflächen in größerem Umfange reduziert. Die Gangart fängt schon früh an zu sintern, wodurch die Staubentwicklung vermindert wird. Solche Erze begünstigen einen störungsfreien Ofenbetrieb.

Die Magnetiterze sind im allgemeinen sehr dichte und feste Stückerze. Sie widerstehen schon deswegen der reduzierenden Wirkung der Ofengase am meisten. Außerdem findet die Reduktion der Verbindung Fe_3O_4 , wie sie in diesen Erzen vorliegt, bei höheren Temperaturen statt als bei dem Oxyd Fe_2O_3 . Der Reduktionsvorgang wird daher bei diesen Erzen in Gebiete höherer Temperatur verschoben, so daß Kohlenstoff in größerem Umfange an derselben teilnimmt und ein erheblicher Teil der Eisenoxyde an der Schlackenbildung mitwirkt. Die Erze bedürfen einer längeren Vorbereitungszeit, daher gelangen erhebliche Metalloxydmengen in das Gestell und üben hier eine frischende Wirkung und damit im Zusammenhang eine erhebliche Abkühlung aus. Die Magnetiterze kommen auch als Feinerze in der Natur vor oder fallen aus Vorbereitungsverfahren als solche an. Diese Feinerze sind im Hochofen, wenn sie als solche verhüttet werden, leicht Ursache von Störungen. Man nimmt an, daß diese körnigen oder sandigen Stoffe nach dem Aufgichten durch die lockeren Koksschichten hindurchrieseln, stark voreilen und ungenügend vorbereitet und vorgewärmt in das Gestell gelangen. Sie können nur in einem gewissen Mengenanteil mit Stückerzen gemeinsam verhüttet werden.

Die Brauneisenerze besitzen allgemein wegen ihrer geringen Stückigkeit und der geringen Festigkeit ihrer Stücke eine große wirksame Oberfläche und werden daher bei schon geringen Temperaturen weitgehend reduziert. Sie können bei großen Betriebsgeschwindigkeiten der Öfen verarbeitet werden oder benötigen nur geringe Ofenhöhen. Man setzt sie auch mit Vorteil solchen Erzen zu, die erst bei hohen Temperaturen reduziert werden. Da-

durch entsteht durch die Reduktion in größeren Ofentiefen eine hohe Kohlenoxydkonzentration, die im oberen Teil für die Reduktion der Brauneisenerze vorteilhaft ausgenutzt werden kann.

Die Technik hat in steigendem Maße sich der Vorbereitung geringwertiger oder für den Verhüttungsvorgang ungeeigneter Erze und eisenhaltiger Abfallstoffe zugewandt. Die Erze werden entweder durch Entfernung metallfreier oder metallarmer Bestandteile angereichert oder die für die unmittelbare Verhüttung ungeeigneter Feinerze und sonstige eisenhaltige Feinstoffe werden in eine stückige Form umgewandelt. Die ersten Verfahren umfassen die Methoden der Aufbereitungstechnik. Die Anreicherung der Erze geschieht durch eine einfache Auslese der tauben Stücke, durch Trennung tauber Bestandteile unter Anwendung von Waschverfahren und schließlich durch Trennung unter Ausnutzung der magnetischen Eigenschaften des Magnetits. Diese Aufbereitungstechnik hat sich den jeweiligen Erzverhältnissen und Eigenschaften weitgehend angepaßt und erzielt Ergebnisse, die technisch befriedigen können und wirtschaftlich annehmbar sind. Eine besondere Art der Anreicherung der Erze ist die Röstung derselben in Röstöfen. Dieses Verfahren wird in erster Linie bei den Spateisensteinen angewandt und kann mit anderen Aufbereitungsverfahren verbunden werden. Durch die Röstung von Spateisenstein wird der Metallgehalt infolge der Austreibung der Kohlensäure und der Erzfeuchtigkeit erhöht.

Die Stückbarmachungsverfahren können in 2 Gruppen unterschieden werden, die Brikettierung und die Sinterung der Feinstoffe. Bei der Brikettierung werden die Feinerze unter Anwendung hoher Preßdrucke zu Ziegeln gepreßt, und zwar muß im allgemeinen denselben ein Bindemittel zugesetzt werden. Nur in vereinzelt Fällen ist die Herstellung haltbarer Briketts ohne Bindemittel möglich, wenn nämlich die Feinstoffe bildsam verformbare Bestandteile enthalten. Die mit Hilfe von Bindemitteln hergestellten Briketts haben oft den Nachteil, daß der Metallgehalt des Feinstoffes durch den Zusatz des Bindemittels, das meistens ein Ballaststoff ist, herabgedrückt wird. Nur diejenigen Verfahren, welche organische Stoffe, wie Zellpech, als Bindemittel verwenden, machen hiervon eine Ausnahme. Als Bindemittel haben Zement, Kalk oder Ton Anwendung gefunden. Besonders zu benennen wäre wohl das Skoria-Verfahren, bei dem dem Feinerz mehrere Gewichtsanteile wassergranulierte Hochofenschlacke zugemischt werden, manchmal auch unter Zusatz einer geringen Menge gebrannten und gemahlten Kalks. Die Mischung wird gepreßt und die Formlinge in große Kessel eingesetzt, in denen sie mehrere Stunden unter einem Dampfdruck von 7 bis 10 Atm gehalten werden.

Die größte Verbreitung und meiste Anwendung hat das Schumacher-Verfahren gehabt. In erster Linie dient es der Stückbarmachung des in den Hochofenbetrieben entfallenden Gichtstaubes, dem allerdings gewisse Mengen Feinerz und andere Stoffe zugesetzt werden können. Der frische Gichtstaub enthält erhebliche Mengen metallischen und niedrig oxydierten Eisens, und während in dem verdichteten und feuchten Brikett das Eisen oxydiert,

bindet es die benachbarten Stoffteile und führt so eine Verfestigung herbei. Um diese Oxydation zu beschleunigen, werden anregend wirkende Stoffe dem feuchten Gichtstaub zugesetzt. Als besonders wirksam hat sich eine verdünnte Chlormagnesiumlauge erwiesen, die als eine Abfallauge von Celluloseindustrien billig zur Verfügung steht. Es werden auch noch andere Zusatzstoffe verwendet, die in gleichem Sinne den Verfestigungsvorgang beeinflussen. Das Erhärten der Briketts nimmt einige Zeit in Anspruch, daher müssen die fertigen Briketts vor ihrer Verhüttung 2 bis 3 Tage lagern. Das Verfahren ist technisch einfach und wirtschaftlich erfolgreich.

Die durch Brikettierungsverfahren erzeugten Briketts haben unvermeidlich einen erheblichen Abrieb und müssen daher schonend behandelt werden. Vielgestaltiger in ihrer Anwendung, bedeutender in ihrer Leistungsfähigkeit sind die Sinterverfahren, welche darauf beruhen, daß die Feinstoffe durch Erhitzen sintern und zu Stücken zusammenbacken. Eins dieser Verfahren, das Gröndal-Verfahren, beruht darauf, daß zunächst unter Anwendung starker Pressen Briketts hergestellt werden, die man dann, auf Wagen verladen, langsam durch einen langen Tunnelofen fährt und bis zum Sintern der Oberflächen erhitzt. Beim Huntington-Heberlein-Verfahren wird in einem konverterähnlichen Gefäß auf den mit zahlreichen Löchern versehenen Boden zuerst Kohle, dann Feinerz geschichtet. Indem man die Kohle entzündet und Luft durch die Bodendüsen bläst, wird das Feinerz zum Sintern erhitzt. Das Entleeren des Gefäßes erfolgt durch Kippen. Das Verfahren arbeitet chargenweise. Ein ununterbrochenes, am meisten in Anwendung gekommenes Verfahren ist das Dwight-Lloyd-Verfahren. Auf einem endlosen, langsam wandernden Rost wird eine Schicht von Feinerz und Brennstoff in bestimmter, regelbarer Mischung aufgegeben und an einer bestimmten Stelle mit Hilfe eines Gasbrenners zur Entzündung gebracht. Die Verbrennung schreitet dann durch die ganze Schichtdicke, indem mittels Ventilatoren ein Luftstrom durch den Rost nach unten abgesogen wird. Das gesinterte Erzeugnis fällt bei der Umwendung des Rostes ab.

Ein ebenfalls leistungsfähiges Sinterverfahren ist das Drehofenverfahren. In einem langen Zementdrehofen wird das am oberen Ende aufgegebene Feinerz langsam erhitzt, indem der Ofen entweder durch eine Kohlenstaubfeuerung oder durch eine Gasfeuerung gleichmäßig beheizt wird. Das durch die langsame Drehung des Ofens wandernde Erz wird weich und ballt sich zusammen. Die Beheizung muß so geregelt sein, daß die Sinterung am unteren Ende des Ofens stattfindet.

Die Sinterverfahren liefern ein festes, poröses Erzeugnis mit großer Oberfläche, sie sind für alle Feinerze und Gichtstaube anwendbar und haben noch den großen Vorteil, daß durch die Erhitzung eine Entfernung etwa in den Erzen enthaltenen Schwefels möglich ist.

Die Raumgewichte der Beschickungsstoffe.

Das Gewicht eines Kubikmeters Erz oder Zuschläge oder Koks in aufgeschüttetem Zustande hat für die Berechnung des Satzgewichtes der Hoch-

öfen oder der Größe der Fördergefäße oder auch für die Berechnung der Beschickungsgewichte im Innern des Hochofens eine gewisse Bedeutung, ganz abgesehen davon, daß für die Feststellung der Lagerbestände das Raummetergewicht der Rohstoffe bekannt sein muß.

Nachstehend sind daher diese Werte für eine Reihe von Eisenerzen und Zuschlägen wiedergegeben¹⁾.

Zahlentafel 9.

Art	Eisengehalt Proz.	Feuchtigkeit Proz.	Raummetergewicht in kg
Magneteisenerz Gellivara	—	5	3200
Magneteisenerz Kiiiruna	—	3	2900
Roteisenstein Krivoirog	—	6	2800
Siegerländer Rostspat	—	—	2500
Siegerländer Rohspat	—	9—10	2200
Roteisenstein Dillenburg	50—52	3	2150
Hessischer Brauneisenstein	—	13	2000
Roteisenstein von der Lahn	48—50	7—8	1850
Kalkiger Roteisenstein, Lahn	32—38	3	1814
Toniger Roteisenstein, Lahn	47—49	12—15	1700
Minette	—	4—14	1400—1600
Brauneisenstein Oberhessen	42—44	20	1480
Rasenerz	—	15	1300
Mulmiger Brauneisenstein, Lahn	44	20—22	1235
Schweißschlacken	—	2	1980
Martinschlacken	—	5	1800
Kalkstein von der Lahn	—	1	1520
Kalkstein Schlesien	—	4	1500
Dolomit Oberschlesien	—	8	1450

Die Werte unterliegen in allen Fällen starken Schwankungen. Sie werden beeinflußt von dem Mangan- und Eisengehalt, dem Feuchtigkeitsgehalt, der Stückigkeit und der Dauer der Lagerung. In allen Fällen sollte für jede Rohstoffsorte das Raummetergewicht genau bestimmt werden, da bei den in den Betrieben in Betracht kommenden großen Mengen Gewichtsabweichungen große Fehler verursachen.

Die Raummetergewichte von Hochofenkoks wurde von *H. Kinder*²⁾ bei einer Anzahl von Proben bestimmt. Sie beziehen sich auf Trockenkoks, nachdem der Nässegehalt der Großproben möglichst genau festgestellt und von dem Gesamtkoksgewicht in Abzug gebracht wurde. Es wurde festgestellt, daß das Raummetergewicht von der Art der verwendeten Kohle und von der Stückigkeit des Kokes abhängig ist. So schwanken die Gewichte von Koksproben, hergestellt von 8 verschiedenen Kohlenarten zwischen 410 und 468 kg. Es ergab sich aber auch, daß in einem regelmäßigen Betriebe

¹⁾ Stahleisen **32** (1912), S. 831.

²⁾ *H. Kinder*, Stahleisen **47** (1927), S. 1446.

Schwankungen des Koksgewichtes auftraten, die nicht unerheblich waren. So waren in drei aufeinanderfolgenden Monaten das ermittelte

höchste Gesamtgewicht kg	niedrigste Gewicht kg
477,1	404,9
462,3	389,9
457,9	403,7

Die Unterschiede werden teils auf den schwankenden Nässegehalt des Kokes, teils auf die Verschiedenartigkeit der verwendeten Kokskohlen zurückgeführt. Vorstehende Zahlen beziehen sich auf Kokssorten nieder-rheinischer Betriebe, bei oberschlesischem Stückkoks wurde ein Raummetergewicht von 406,26 kg ermittelt. Daß das Raummetergewicht von der Stückgröße abhängig ist, zeigen folgende Zahlen:

Zerkleinerter Würfelkoks der Stückgröße 3 bis 5 cm hatte	528 kg
„ Nußkoks „ „ 2 „ 3 „ „	503,8 „
„ Erbskoks „ „ 1 „ 3 „ „	503,1 „

Das Raummetergewicht nimmt also mit abnehmender Stückgröße ab, ist aber bei Großkoks kleiner als bei zerkleinerten Sorten.

Gesetzmäßigkeiten und ihre Ableitungen.

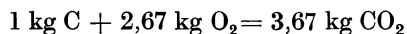
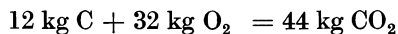
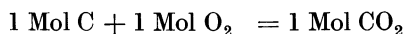
Die Wärmeerzeugung durch Verbrennung von Kohlenstoff.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt unter bestimmten Voraussetzungen ohne äußere Energiezufuhr unter Wärmeentwicklung. Der Vorgang ist durch die chemische Bindung des Sauerstoffs an den Kohlenstoff gekennzeichnet, und zwar sind zwei verschiedene Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff als Ergebnisse eines Verbrennungsvorganges bekannt. Entweder entsteht als Erzeugnis die Kohlensäure CO_2 oder das Kohlenoxyd CO . Da im ersten Falle die größtmögliche Sauerstoffmenge an Kohlenstoff gebunden wird, wobei auch der größte Wärmebetrag frei wird, nennt man diesen die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs, im anderen spricht man von einer unvollständigen, da das Erzeugnis erneut verbrannt werden kann.

Diese Reaktionsmöglichkeiten werden durch folgende Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebracht:



Aus diesen Gleichungen lassen sich die Gewichts- und Raumgrößen der Reaktionen ableiten:



$$1 \text{ kg C} + \frac{22,4}{12} \text{ cbm O}_2 = \frac{22,4}{12} \text{ cbm CO}_2 \text{ (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$$

$$2 \text{ Mol C} + 1 \text{ Mol O}_2 = 2 \text{ Mol CO}$$

$$24 \text{ kg C} + 32 \text{ kg O}_2 = 56 \text{ kg CO}$$

$$1 \text{ kg C} + 1,33 \text{ kg O}_2 = 2,33 \text{ kg CO}$$

$$1 \text{ kg C} + \frac{22,4}{24} \text{ cbm O}_2 = \frac{2 \cdot 22,4}{24} \text{ cbm CO}$$

$$2 \text{ Mol CO} + 1 \text{ Mol O}_2 = 2 \text{ Mol CO}_2$$

$$56 \text{ kg CO} + 32 \text{ kg O}_2 = 88 \text{ kg CO}_2$$

$$1 \text{ kg CO} + 0,571 \text{ kg O}_2 = 1,571 \text{ kg CO}_2$$

$$1 \text{ kg CO} + \frac{22,4}{56} \text{ cbm O}_2 = \frac{2 \cdot 22,4}{56} \text{ cbm CO}_2$$

	CO	CO ₂
1 kg C liefert also	2,33	3,67 kg
	1,867	1,867 cbm (0°, 760 mm)
1 kg CO liefert	—	1,571 kg
	—	0,80 cbm (0°, 760 mm).

Bekanntlich ist das Molekulargewicht eines Stoffes im Gaszustande, reduziert auf 0° C und Atmosphärendruck in Kilogramm ausgedrückt, diejenige Menge, die einen Raum von 22,4 cbm einnimmt.

Der Sauerstoffbedarf ist bei der Verbrennung

	CO	CO ₂
von 1 kg C zu	1,33	2,67 kg
	0,90	1,80 cbm (0°, 760 mm)
von 1 kg CO	—	0,571 kg
	—	0,40 cbm (0°, 760 mm).

Findet die Verbrennung nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft statt, so ist bei einem Sauerstoffgehalt von 23 Gewichtsanteilen oder 21 Volumenanteilen der Luftbedarf bei der Verbrennung von

	CO	CO ₂	die Abgasmenge beträgt bei Verbrennung zu	
			CO	CO ₂
1 kg C zu	5,78	11,61 kg	6,78	12,61 kg
	4,286	8,57 cbm	5,257	8,637 cbm
1 kg CO zu	—	2,483 kg	—	3,483 kg
	—	1,905 cbm	—	2,305 cbm.

Es ist möglich, daß bei der Verbrennung von Kohlenstoff weder restlose Oxydation zu Kohlendioxyd noch ausschließlich zu Kohlenoxyd erfolgt, sondern daß bei einem solchen Vorgang teilweise Kohlendioxyd und gleichzeitig eine gewisse Menge Kohlenoxyd, also eine Mischung beider Gase, entsteht. In diesem Falle ist der Bedarf an Sauerstoff bzw. an Luft von dem jeweiligen prozentualen Anteil beider Verbrennungsarten abhängig, und dementsprechend ergeben sich auch die Abgasmengen zu verschiedenen hohen

Werten. In Fig. 9 sind die aus 1 kg Kohlenstoff entstehenden oder benötigten Gas- bzw. Sauerstoff- und Luftmengen für alle Verbrennungsfälle zwischen der Verbrennung zu CO und zu CO₂ in Kurven dargestellt. Das Bild gibt die Mengen in Kilogramm. Die Ordinate ist der Maßstab für jede CO₂-Menge von 0 bis 100 Proz. von unten nach oben aufgetragen, und von oben nach unten für jeden Prozentgehalt an CO von 0 bis 100 Proz. Auf den Abszissen sind die Kilogramm in linearem Maßstab aufgetragen. Kurve I zeigt die Mengen CO + CO₂, die bei der Verbrennung entstehen können, Kurve II den jeweiligen Sauerstoff, Kurve III den Luftbedarf und schließlich Kurve IV die Abgasmengen. Es ist bemerkenswert, daß zur Verbrennung von 1 kg C ein Vielfaches seines Gewichtes an Sauerstoff bzw. an Luft benötigt wird.

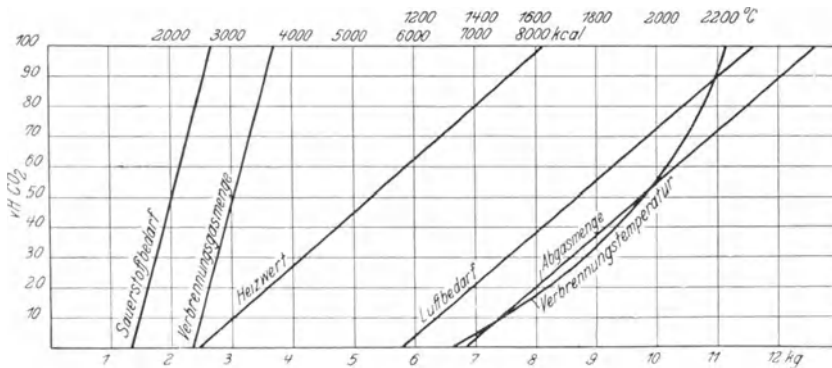


Fig. 9. Verbrennung von 1 kg C.

Die Reaktionsgleichungen über die Oxydation des Kohlenstoffes geben wohl Aufschluß über den möglichen Reaktionsverlauf und über die bei der Reaktion beteiligten Stoffmengen, aber nicht über die Bedingungen, unter denen die Reaktion vor sich geht. Eine chemische Umsetzung im Sinne obiger Verbrennungsgleichungen findet nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches statt in der Weise, daß weder bei tiefen noch bei sehr hohen Temperaturen die Vorgänge den Vorstellungen der Reaktionsgleichungen entsprechen. Es ist zwar anzunehmen, daß auch bei niedrigen Temperaturen ein chemischer Umsatz erfolgt, jedoch ist er so gering, daß er selbst bei langer Zeitdauer keine meßbaren Beträge erreicht. Erst bei höheren Temperaturen steigt die Geschwindigkeit des Umsatzes stark an. Es ist dabei nicht nötig, daß alle zum Zwecke der Reaktion zusammengebrachten Kohlenstoff- und Gasteilchen jene erhöhte Temperatur von Anfang an besitzen, es genügt eine Erhitzung an einer Stelle, von der sich dann die Reaktion fortpflanzen kann. Durch den lokal eingeleiteten chemischen Umsatz wird, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, Wärme erzeugt, die sich auf benachbarte Stoffteilchen überträgt und diese auf höhere Temperaturen bringt. Ist die Temperatursteigerung ausreichend, um auch hier die Reaktion mit großer Geschwin-

digkeit durchzuführen, so wiederholt sich der Vorgang weiterschreitend und führt zur schnellen chemischen Umsetzung aufeinander reagierender Stoffmengen. Wenn aber die Temperatursteigerung der dem Reaktionsanfangspunkt benachbarten Masseteilchen nicht zur Fortführung der Reaktion genügt, sei es infolge großen Wärmeabflusses nach außen oder tiefer Temperatur der Ausgangsstoffe, so schläft die Reaktion wieder ein. Die Anfangstemperatur zur Einleitung der Reaktion muß in diesem Falle höher liegen. Die Temperatur wird Entzündungs- oder Zündtemperatur genannt. Es ist ersichtlich, daß es sich selbst bei Gasen nicht um eine feststehende und bestimmbare Größe handelt, sondern daß sie einer Anzahl von Einflüssen, wie Reaktionsgeschwindigkeit, Wärmeleitfähigkeit, dem Diffusionsvermögen der Gase, dem Gasdruck und der Außentemperatur unterliegt. Die Entzündungstemperatur gibt eine ungefähre untere Grenze an, oberhalb welcher wahrnehmbare Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten.

Auch bei sehr hohen Temperaturen findet kein Reaktionsverlauf statt, der der Umsetzung der Reaktionsgleichungen entspricht, weil in steigendem Umfange eine Gegenreaktion auftritt, die auf dem Zerfall der entstehenden Erzeugnisse, der Dissoziation, beruht. Das Ergebnis ist eine nur unvollständige stoffliche Umsetzung des Systems. Solche unter gewissen Bedingungen im entgegengesetzten Sinne verlaufende Reaktionen sind umkehrbare Reaktionen, da sie je nach Veränderung äußerer Bedingungen sowohl einen Verlauf entsprechend der Reaktionsgleichung von links nach rechts als auch von rechts nach links haben können. Die Verbrennungsreaktionen des Kohlenstoffs gehören zu diesen umkehrbaren chemischen Umsetzungen.

Wenn in einem homogenen chemischen System eine Umsetzung im Sinne einer Reaktionsgleichung stattfinden soll, so müssen die an der Reaktion teilnehmenden Moleküle zusammenstoßen, außerdem muß der Zusammenstoß derart sein, daß eine die Umlagerung der Atome ermöglichende Auflockerung des Atomverbandes in den Molekülen stattfindet. Es braucht also nicht jeder Molekülzusammenstoß zu einer Umsetzung zu führen, aber unter gleichen äußeren Bedingungen ist der Anteil erfolgreicher Zusammenstöße gleichzusetzen, und zwar ist er der Konzentration der an der Umsetzung beteiligten Stoffe proportional. Ist also die räumliche Konzentration der aufeinanderwirkenden Ausgangsstoffe $c_1, c_2, c_3 \dots$, so ist die Geschwindigkeit des Umsatzes $v = k \cdot c_1 c_2 c_3 \dots$ k ist in der Gleichung bei gegebener Temperatur eine Konstante, die als Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion bezeichnet wird. Bei umkehrbaren Reaktionen findet gleichzeitig eine entgegengesetzte chemische Umsetzung im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links statt. Ist die Konzentration der entstandenen Stoffe c'_1, c'_2, c'_3 , so ist die Geschwindigkeit der der ersten Reaktion entgegelaufenden Umsetzung $v' = k' \cdot c'_1 c'_2 c'_3 \dots$ Findet eine chemische Umsetzung in der Weise statt, daß entsprechend der Reaktionsgleichung nicht ein, sondern mehrere Moleküle des gleichen Stoffes an dem Vorgang beteiligt sind, so ist für jedes Molekül die Konzentration in der Raumeinheit einzusetzen.

Nehmen beispielsweise n Moleküle einer Gattung an einer Umsetzung teil, so ist die Konzentration dieses Stoffes n mal einzusetzen, so daß die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet:

$$V = k \cdot c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots$$

$$V' = k' \cdot c_1'^{n_1} \cdot c_2'^{n_2} \cdot c_3'^{n_3} \dots$$

$n = 1$ oder ein ganzes Vielfaches von 1. Diese Gleichung stellt den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für homogene Systeme dar. Für den Fall, daß der Reaktionsverlauf einer chemischen Umsetzung in beiden Richtungen gleich groß ist, wird $V = \frac{V}{V'} = 0$, und es ist

$$\frac{c_1'^{n_1} \cdot c_2'^{n_2} \cdot c_3'^{n_3} \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots} = \frac{k}{k'} = K.$$

K wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet und ergibt sich für den Fall, daß die entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten einer umkehrbaren Reaktion eines homogenen Systems gleich groß sind. Die Gleichung ist die kinetische Ableitung der als Massenwirkungsgesetz bezeichneten Beziehungen.

Betrachtet man beispielsweise in der umkehrbaren Reaktion $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ den Gleichgewichtsfall und bezeichnet die Volumenkonzentrationen der reagierenden Stoffe mit H_2 , O_2 und H_2O , so ist die Gleichgewichtskonstante $K_c = \frac{\text{H}_2^2 \cdot \text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}^2}$. K ist in erster Linie ein von der Natur des chemischen Vorganges und der Temperatur des Systems abhängiger Zahlenwert. Der Gleichgewichtszustand bedeutet einen besonderen Fall der in einem chemischen Prozeß entgegenwirkenden einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten, und die Reaktionsgeschwindigkeit als Resultierende ist um so größer, je weiter das System von der Gleichgewichtslage entfernt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung läßt sich nur messen, wenn durch besondere Maßnahmen ein isothermer Verlauf der Reaktion herbeigeführt werden kann, da aber eine solche Versuchsbedingung nur schwer einzuhalten ist, ist in den meisten Fällen die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes erfolgreicher für die Aufklärung der Reaktionsbedingungen.

In heterogenen Systemen kann die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes nicht auf Grund übersichtlicher Gesetzmäßigkeiten ermittelt werden, weil sie in starkem Maße von der Beschaffenheit und Größe der Oberfläche des festen Körpers, sowie von Diffusionsvorgängen abhängig ist. Es ist wahrscheinlich, daß an der Berührungsoberfläche zweier Phasen der chemische Umsatz zunächst mit großer Geschwindigkeit erfolgt, daß aber dann die weitere Einwirkung erschwert wird, weil die entstehenden Erzeugnisse den erneuten Zutritt reaktionsfähiger Moleküle zur Oberfläche erschweren. Hier spielen sekundäre Vorgänge eine Rolle, die allgemein nicht übersehen werden können. Man nimmt an, daß auch die festen Körper einen, wenn auch unmeßbar geringen Dampfdruck besitzen, und daß die dampfförmigen Mole-

küle in Reaktion treten. In dem Maße, wie sie verbraucht werden, findet erneut Verdampfung statt. Die Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes lassen sich daher auch auf heterogene Systeme übertragen. Bei der Reaktion von Sauerstoff auf Kohlenstoff, also der Gasphase auf eine feste Phase, ist nicht zu ermitteln, wie groß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktion ist. Wenn auch an sich bei einem Verbrennungsvorgang der dem Kohlenstoff zugeführte Sauerstoff sehr schnell verbraucht würde, weil die Oxydationsbedingungen vorliegen, so wirken diesem Vorgange doch die Verhältnisse in der Grenzschicht entgegen, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines gewissen Stoffquantums kleiner ist als die der ursprünglichen Umsetzung. Ist bei der Reaktionsgleichung $C + O_2 = CO_2$ die in der Zeiteinheit z entstehende CO_2 -Menge das Kennzeichen der Reaktionsgeschwindigkeit V , so ist $V = \frac{d(CO_2)}{dz}$ und sie fällt von einem höchsten Anfangswert

zu einem niederen Endwert. Ersterer ist von dem jeweiligen Reaktionszustand abhängig, letzterer von Einflüssen verschiedener Art physikalischer Natur. Würde man daher den Reaktionsverlauf nach dem Gesamtverhalten während einer gewissen Einwirkungsdauer bewerten, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit je nach Zeit, Diffusionsvorgängen und Oberflächenverhältnissen verschieden groß ausfallen.

Eine zuverlässige Bewertung des Reaktionsverlaufes geht daher von dem Gleichgewichtszustand der Reaktion aus. Die Oxydation des Kohlenstoffs erfolgt wahrscheinlich in der Weise, daß das Sauerstoffmolekül O_2 mit dem Kohlenstoffmolekül C die Verbindung CO_2 bildet. Die Zerlegung des Sauerstoffmoleküls in Atome und die Bindung an Kohlenstoff entsprechend $2 C + 2 O = 2 CO$ erscheint außer bei sehr hohen Temperaturen unwahrscheinlich, allerdings wird auch diese Auffassung vertreten. Im ersten Falle entsteht stets primär CO_2 und daraus durch Hinzutritt eines zweiten Kohlenstoffmoleküls sekundär $CO_2 + C = 2 CO$.

Für die Entstehung des CO_2 und CO liegen daher folgende Reaktionsmöglichkeiten vor:



Diese chemischen Umsetzungen werden nicht allein von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe entsprechend der Massenwirkung beherrscht, sondern eine Anzahl anderer Faktoren übt ihren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, die alle auf die Zuführung oder Entziehung von Energie zurückgeführt werden können. Sie beruhen auf der Leistung äußerer Arbeit, der Abgabe oder Aufnahme von Wärme und der Änderung der inneren Energie. Die Verbrennungsreaktionen sind durch die in die Erscheinung tretenden Energieänderungen besonders ausgezeichnet. Die thermodynamische Berechnung der Reaktion liefert daher Aufschluß über deren Energiehaushalt.

Wird einem Körper die unendlich kleine Wärmemenge dQ zugeführt, so wird ein Teil dieser Energiezufuhr dU zur Leistung innerer Arbeit, die in einer Temperaturerhöhung zum Ausdruck kommt, verbraucht und zum Teil zur Leistung äußerer Arbeit dA . Die Beziehungen werden in einer Gleichung $dQ = \mathfrak{A} dA - dU$ dargestellt, in der \mathfrak{A} das Wärmeäquivalent der Arbeit ist. Wird durch einen Wärmebetrag Q Arbeit A geleistet, so ändert sich der Gesamtenergiebetrag U , dementsprechend sind die Vorzeichen dieser 3 Größen zu wählen: aufgewendete Wärme $-Q$, demgegenüber geleistete Arbeit $-A$, Zunahme der Gesamtenergie $+U$, also $-Q = -A + U$. Vergleicht man bei einem Verbrennungsvorgang den Zustand nach der Verbrennung mit dem vor derselben unter der Annahme, daß während des Vorganges die Temperatur konstant gehalten wurde, der Prozeß also isotherm verlief, so wurde die freiwerdende Wärme Q vollständig dem System entzogen, und dieser Betrag ist $-Q = U_1 - U_2 - \mathfrak{A} \cdot A$. U_1 und U_2 sind die inneren Energien des Systems vor und nach der Verbrennung. Wird dieser Wert Q auf 1 Mol Kohlenstoff oder Brennstoff bezogen, so stellt er die Wärmetönung oder den Heizwert dieses Stoffes dar. Er ist also die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der geleisteten äußeren Arbeit. Findet die Verbrennung bei konstantem Volumen statt, so ist der Betrag der äußeren Arbeit $A = 0$, und der Unterschied der Gesamtenergien vor und nach der Verbrennung ist der Heizwert bei konstantem Volumen $H_v = Q_v = U_1 - U_2$. Geht dagegen die Verbrennung bei konstantem Druck p vor sich, so ist der Vorgang mit einer Volumenänderung von dem Ausgangsvolumen v_1 zum Endvolumen v_2 verbunden, und der Betrag der äußeren Arbeit ist $p(v_2 - v_1)$. Die Wärmetönung ist dann $H_p = Q_p = U_1 - U_2 - p(v_2 - v_1)$. $\mathfrak{A} = (U_1 + \mathfrak{A} p v_1) - (U_2 + \mathfrak{A} p v_2)$, das mechanische Wärmeäquivalent $= \mathfrak{A} = \frac{1}{427}$. Die Größen $\left(U_1 + \frac{p v_1}{427}\right)$ und $\left(U_2 + \frac{p v_2}{427}\right)$ bezeichnet man als die Energieinhalte bei konstantem Druck und benennt sie mit J_1 bzw. J_2 und schreibt $H_p = J_1 - J_2$. Die Energiewerte U_1 und U_2 sind abhängig von der Temperatur und der Wärmekapazität des Systems, letztere wird ausgedrückt durch die spezifische Wärme des Stoffes, als diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur seiner Moleinheit bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen um 1° erhöht. Diese Wärmemengen sind jedoch nicht für alle Temperaturhöhen gleich, sondern bei höheren Temperaturen größer als bei niedrigen. Zu jedem Temperaturanstieg dt gehört daher ein besonderer Wert der spezifischen Wärme c . Um daher 1 Mol eines Stoffes von 0° auf 1° zu erwärmen, müssen ihm die Wärmemengen

$$c^1 dt + c^2 dt + c^3 dt + \dots = \Sigma c^t dt = \int_0^t c^t dt$$

zugeführt werden; dabei finden, je nachdem die Erwärmung bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck erfolgt, die spezifischen Wärmen c_v oder c_p Anwendung. Da bei der Ausführung der Rechnung eine weitgehende Unterteilung der Temperaturstufen zu umständlich wird, wendet man einen

Mittelwert aller spezifischen Wärmen des in Frage kommenden Temperaturgebietes an. Ferner wird als Ausgangszustand der Energieinhalt eines Mols des Stoffes bei 0°C und Atmosphärendruck angenommen, so daß der Energieinhalt bei t° beträgt

$$U_t = U_0 + \int_0^t c_v^t \cdot dt \quad \text{und} \quad J_t = J_0 + \int_0^t c_p^t \cdot dt,$$

oder

$$U_t = U_0 + t \cdot c_v^{(0-t)} \quad J_t = J_0 + t c_p^{(0-t)},$$

wobei $c_v^{(0-t)}$ und $c_p^{(0-t)}$ die mittleren spezifischen Wärmen in den Grenzen zwischen 0° und t° sind. Die Größe U_0 ist der Energieinhalt eines Mols eines Stoffes bei 0° .

Bei einer isotherm geleiteten Verbrennung ist die Wärmetönung der Reaktion gleich dem Energieinhalt vor der Reaktion, vermindert um denjenigen nach der Reaktion. Sind an der Reaktion mehrere Stoffe beteiligt, so müssen die Wärmeinhalte der einzelnen Stoffe addiert werden. Betrachtet man die Verbrennungsreaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$, so ist der Wärmeinhalt vor der isothermen Verbrennung bei der Temperatur t

$$U_1^t = U_1^0 + t \cdot (2 c_{v_{\text{CO}}}^t + c_{v_{\text{O}_2}}^t)$$

und nach der Verbrennung bei derselben Temperatur t

$$U_2^t = U_2^0 + t \cdot 2 c_{v_{\text{CO}_2}}^t.$$

Die Wärmetönung der Reaktion ist dann:

$$\mathfrak{H}_v^t = U_1^t - U_2^t + t(2 c_{v_{\text{CO}}}^t + c_{v_{\text{O}_2}}^t - 2 c_{v_{\text{CO}_2}}^t),$$

$$\mathfrak{H}_v^t = \mathfrak{H}_v^0 + t(2 c_{v_{\text{CO}}}^t + c_{v_{\text{O}_2}}^t - 2 c_{v_{\text{CO}_2}}^t)$$

gleich dem Heizwert bei konstantem Volumen. Bei konstantem Druck ist analog:

$$\mathfrak{H}_p^t = J_1^0 - J_2^0 + t(2 c_{p_{\text{CO}}}^t + c_{p_{\text{O}_2}}^t - 2 c_{p_{\text{CO}_2}}^t),$$

$$\mathfrak{H}_p^t = \mathfrak{H}_p^0 + t(2 c_{p_{\text{CO}}}^t + c_{p_{\text{O}_2}}^t - 2 c_{p_{\text{CO}_2}}^t).$$

Für eine isotherm verlaufende Reaktion läßt sich an Hand vorstehender Gleichungen die Wärmetönung einer Reaktion berechnen, wenn der Wärmeinhalt bei 0° und die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe bei der Temperatur t bekannt sind. Für jede Temperatur ergibt sich eine bestimmte Beziehung zwischen der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen. Aus zwei dieser Größen kann die dritte berechnet werden. Die Wärmetönung einer Reaktion kann beispielsweise experimentell im Calorimeter gemessen werden. Findet die Reaktion nicht isotherm, sondern unter Temperaturänderung von t_1 bis t_2 statt, so werden als spezifische Wärmen die Mittelwerte aus den spezifischen Wärmen des Temperaturbereiches zwischen t_1 und t_2 verwendet, die durch Reihenausdrücke als Temperaturfunktionen ermittelt werden. Die spezifischen Wärmen werden sowohl auf 1 Mol eines Stoffes als Einheit bezogen, als auch, namentlich bei technischen Rechnungen, auf

1 kg oder bei Gasen auf 1 cbm bei 0° und 760 mm. Bezeichnet man das Molgewicht eines Stoffes, also die Zahl in Kilogramm, die das Molekulargewicht angibt, mit m , so sind die spezifischen Wärmen eines Mols, die Molekularwärmen, das m fache derjenigen eines Kilogramms, und diejenigen von 1 cbm der 22,4. Teil der Molekularwärmen.

$$c_m^t = m \cdot c_{kg}^t, \quad c_m^t = 22,4 \cdot c_{cbm(0,760)}^t.$$

Die Heizwerte werden in gleicher Weise für das Mol, 1 kg oder 1 cbm eines Stoffes und unterschiedlich mit ξ , h bzw. H bezeichnet. Als Beispiele seien die Heizwerte folgender Reaktionen genannt:

Brennstoff	ξ (Mol) kcal	h (1 kg) kcal	H (1 cbm) kcal
Kohlenstoff zu CO ₂	96960	8080	—
Kohlenstoff zu CO	28880	2470	—
CO zu CO ₂	68080	2431	2800

Besteht ein Gas aus 12 Vol.-Proz. CO₂, 32 Vol.-Proz. CO und 56 Vol.-Proz. N₂, so nimmt darin nur das Kohlenoxyd an einer Verbrennung teil, sein Heizwert ist daher auch derjenige des Gasgemisches und beträgt je Kubikmeter Gas $\frac{32 \cdot 2800}{100} = 896$ kcal. Sind mehrere brennbare Gase in einem Gas-

gemisch enthalten, so werden die Wärmetönungen mit den Volumgehalten im Kubikmeter multipliziert und die einzelnen Wärmebeiträge addiert. Aus den Gleichungen über die Wärmetönung einer Reaktion läßt sich die Temperaturänderung des Systems berechnen, wenn der Heizwert und die spezifischen Wärmen der im Reaktionsraum vorhandenen Stoffe bekannt sind. Der Reaktionsverlauf wird dann nicht isotherm, sondern in der Weise angenommen, daß die Energieänderung im System erhalten bleibt. Als Beispiel sei wieder die Reaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$ genommen, die bei konstantem Druck verlaufen möge. Der Energieinhalt vor der Reaktion ist bei einer Temperatur t_1 :

$$J_1^t = J_1^0 + t_1(2c_{p_{CO}}^{t_1} + c_{p_{O_2}}^{t_1})$$

und nach der Reaktion, die eine Temperatursteigerung auf t_2 herbeiführte:

$$J_2^t = J_2^0 + t_2 \cdot 2c_{p_{CO_2}}^{t_2}.$$

Da unter diesen Bedingungen die nach außen abgegebene oder zugeführte Wärme $Q = 0$ ist, wird, da $Q = J_1 - J_2$ ist, $J_1 - J_2 = 0$, man kann also schreiben:

$$J_1^t - J_2^t = J_1^0 - J_2^0 + t_1(2c_{p_{CO}}^{t_1} + c_{p_{O_2}}^{t_1}) - t_2 \cdot 2c_{p_{CO_2}}^{t_2} = 0,$$

oder, da:

$$J_1^0 - J_2^0 = \xi_p \text{ ist,} \quad \xi_p + t_1(2c_{p_{CO}}^{t_1} + c_{p_{O_2}}^{t_1}) = t_2 \cdot 2c_{p_{CO_2}}^{t_2},$$

daraus folgt:

$$t_2 = \frac{\xi_p + t_1(2c_{p_{CO}}^{t_1} + c_{p_{O_2}}^{t_1})}{2c_{p_{CO_2}}^{t_2}}.$$

Das Produkt $t_1 \cdot (2c_{pCO}^{t_1} + c_{pO_2}^{t_1})$, die fühlbare Wärme des Systems, kann in allen Fällen vernachlässigt werden, wenn die Temperatur t_1 nicht weit von $0^\circ C$ entfernt ist, wenn also die Ausgangstemperatur gleich der Temperatur der Umgebung des Systems ist. Der Betrag der fühlbaren Wärme der Ausgangsstoffe ist gegenüber dem der Verbrennungserzeugnisse in solchen Fällen sehr klein. Sind in dem System außer den an der Reaktion beteiligten Stoffen auch andere, beispielsweise Luft oder Stickstoff zugegen, so müssen auch deren fühlbare Wärmen als das Produkt aus Molmengen und spezifischen Wärmen eingesetzt werden, da sie ebenfalls auf die Verbrennungstemperatur erwärmt werden. Für die Berechnung der Verbrennungstemperatur fester Brennstoffe ist der Heizwert dieses Brennstoffes in den Zähler zu setzen. Wird die Berechnung der Verbrennungstemperatur statt auf der Grundlage des Mol als Einheit auf 1 kg oder 1 cbm der reagierenden Stoffe bezogen, so müssen sinngemäß die Heizwerte H (1 cbm) und h (1 kg) bzw. die spezifischen Wärmen $c_{p(cbm)}$ und $c_{p(kg)}$ Anwendung finden. Die spezifischen Wärmen

Zahlentafel 10. Mittlere spezifische Wärme.

Für 1 Mol zwischen 0° und t°			Für 1 kg zwischen 0° und t°			Für 1 cbm zwischen 0° und t°	
$^\circ C$	N ₂ , O ₂ , CO	CO ₂	N ₂ , CO	O ₂	CO ₂	N ₂ , O ₂ , CO	CO ₂
100	6,96	9,08	0,251	0,219	0,209	0,288	0,377
200	6,97	9,43	0,252	0,221	0,217	0,290	0,391
300	7,00	2,76	0,254	0,222	0,225	0,292	0,405
400	7,04	10,08	0,255	0,224	0,232	0,293	0,418
500	7,07	10,34	0,257	0,225	0,238	0,295	0,429
600	7,11	10,58	0,259	0,226	0,243	0,298	0,438
700	7,16	10,80	0,261	0,228	0,248	0,300	0,447
800	7,21	11,00	0,262	0,229	0,253	0,301	0,456
900	7,25	11,17	0,264	0,231	0,257	0,303	0,463
1000	7,30	11,33	0,266	0,232	0,260	0,305	0,469
1100	7,34	11,47	0,267	0,234	0,263	0,307	0,474
1200	7,39	11,60	0,269	0,235	0,265	0,309	0,478
1300	7,43	11,71	0,271	0,236	0,268	0,311	0,483
1400	7,48	11,82	0,272	0,238	0,270	0,313	0,486
1500	7,52	11,92	0,274	0,239	0,273	0,315	0,491
1600	7,53	12,01	0,275	0,240	0,275	0,317	0,495
1700	7,59	12,09	0,277	0,242	0,278	0,319	0,501
1800	7,63	12,16	0,279	0,243	0,280	0,321	0,505
1900	7,66	12,23	0,280	0,245	0,282	0,323	0,508
2000	7,70	12,29	0,282	0,246	0,283	0,324	0,510
2100	7,73	12,35	0,284	0,248	0,284	0,326	0,512
2200	7,76	12,41	0,285	0,249	0,286	0,328	0,515
2300	7,79	12,46	0,287	0,250	0,288	0,329	0,519
2400	7,81	12,51	0,289	0,252	0,289	0,332	0,521
2500	7,84	12,55	0,291	0,253	0,290	0,334	0,523
2600	7,87	12,59	0,292	0,255	0,291	0,336	0,525
2700	7,89	12,63	0,294	0,256	0,292	0,338	0,528
2800	7,92	12,67	0,296	0,257	0,294	0,340	0,530

der zweiatomigen Gase N_2 , O_2 , CO sind für gleiche Temperaturen je Mol oder je Kubikmeter gleich groß. In der Zusammenstellung (Zahlentafel 10) sind die spezifischen Wärmen für 1 Mol nach „Hütte“ 1923 und für 1 kg bzw. 1 cbm nach *B. Neumann* angegeben.

Berechnungsbeispiel:

1 kg C verbrenne unter konstantem Druck mit dem theoretischen Luftquantum zu CO_2 . Heizwert je Kilogramm C = 8140 kcal, die Verbrennungsgase bestehen aus 1,867 cbm CO_2 und 6,770 cbm N_2 . Die Verbrennungstemperatur ist dann $t = \frac{8140}{1,867 \cdot c_{p_{CO_2}} + 6,770 \cdot 0,332}$. Da die spezifischen

Wärmen mit der Temperatur veränderlich sind und t zunächst nicht bekannt ist, muß zunächst der Wert der spezifischen Wärmen bei einer geschätzten Temperatur gewählt werden. Es werde daher angenommen, daß die Verbrennungstemperatur voraussichtlich bei 2400° liegt, dann werden vorläufig die dieser Temperatur entsprechenden spezifischen Wärmen gewählt $c_{p_{CO_2}} = 0,521$ und $c_{p_{N_2}} = 0,332$, und es ist

$$t = \frac{8080}{1,867 \cdot 0,521 + 6,770 \cdot 0,332} = 2530^\circ.$$

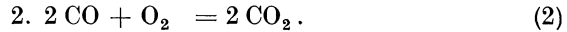
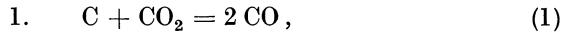
Das Ergebnis wird nun berichtigt, indem die spezifischen Wärmen für 2500° gewählt werden, und es ergibt sich endgültig als Verbrennungstemperatur

$$t = \frac{8080}{1,867 \cdot 0,523 + 6,770 \cdot 0,334} = 2515^\circ.$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Verbrennungstemperatur stimmt mit der in Wirklichkeit erzielten nicht genau überein, daher werden die so berechneten als theoretische Verbrennungstemperaturen t_{th} bezeichnet. Aus dem Rechnungsbeispiel ist ersichtlich, daß eine geringfügige Änderung der Werte der spezifischen Wärmen in der dritten Dezimalen schon eine beträchtliche Verschiebung der berechneten Temperatur verursacht, daher ist auf die Genauigkeit dieser Zahlengrößen großer Wert zu legen, ebenso ist es unerlässlich, die Ausrechnung in allen Dezimalstellen auszuführen. In Fig. 9 sind unter der Annahme, daß 1 kg C in jedem Mengenverhältnis teils zu CO , teils zu CO_2 verbrennt, die bei diesen Reaktionen sich ergebenden theoretischen Verbrennungstemperaturen eingetragen und durch einen Kurvenzug miteinander verbunden.

Wie schon erwähnt, ist der Gleichgewichtszustand einer Reaktion dadurch gekennzeichnet, daß bei konstantem Druck und einer gewissen, gleichbleibenden Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion in der einen Richtung ebenso groß ist, wie in entgegengesetzter. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K ist das Verhältnis beider entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten. Da letztere unmittelbar abhängig von der Reaktionstemperatur sind, muß auch die Konstante K in bestimmter Beziehung zu ihr stehen. Diese Beziehung läßt sich auf thermodynamischem Wege ableiten.

Bei den Verbrennungsgleichungen ist die Kenntnis des Gleichgewichtszustandes folgender Reaktionen von Wichtigkeit:



Für die Gleichung (1) ist die Reaktionskonstante für den Gleichgewichtszustand $K_{1c} = \frac{\text{CO}^2}{\text{CO}_2}$, die Konzentration der festen Phase in bezug auf den Reaktionsvorgang konstant und kann daher fortgelassen werden. Für die Gleichung (2) ist $K_{2c} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}^2 \cdot \text{O}_2}$. Statt der Gaskonzentrationen können auch die Gasdrucke geschrieben werden, da Proportionalität besteht, und es ist

$$K_{1p} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad \text{bzw.} \quad K_{2p} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}.$$

Wird einem Gase, dessen Arbeitsvermögen durch die Gleichung $Q = -U + A$ unter Beachtung des Maßsystems gekennzeichnet ist, die unendlich kleine Wärmemenge dQ zugeführt, ohne daß eine Temperaturänderung erfolgt, der Vorgang also isotherm verläuft, so ist die Änderung der inneren Energie $U = 0$, und es ist $dQ = dA$. Die Energiezunahme setzt sich also in äußere Arbeit um und kann entweder eine Volumenzunahme $d \cdot v$ oder eine Druckzunahme $d p$ zur Folge haben. Im ersten Falle ist $dQ = p d v$, im zweiten $dQ = v d p$. Nach der Zustandsgleichung ist $p \cdot v = R T$, also $p = \frac{R \cdot T}{v}$, also

$$dQ = R T \frac{d v}{v}, \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{R \cdot T}{p} \quad \text{und} \quad dQ = R T \frac{d p}{p}.$$

Findet eine Volumenänderung von v_1 bis v_2 statt, konstanter Druck und isotherme Reaktion vorausgesetzt, so ist die zugeführte Wärmemenge umgesetzt entsprechend

$$Q = R \cdot T \int_{v_1}^{v_2} \frac{d v}{v}.$$

Die Integration der Gleichung ergibt

$$Q = R \cdot T \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (3)$$

Entsprechend ist bei konstantem Volumen und veränderlichen Drucken eine Drucksteigerung von p_1 zu p_2 erfolgt und $Q = R \cdot T \ln \frac{p_2}{p_1}$. Für die Volumina v_1 und v_2 können die Konzentrationen der Gase bzw. die Drucke gesetzt werden. Ist die Anfangskonzentration des $\text{CO}_2 = C'_{\text{CO}_2}$ und dessen Gleichgewichtskonzentration C_{CO_2} , so liefert durch die chemische Umsetzung bei isothermem Verlauf das CO_2 den Arbeitsbetrag $A_1 = R \cdot T \ln \frac{C'_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}}$ in

mechanischem Maßsystem. Ist gleichzeitig die Anfangskonzentration des CO C'_{CO} und die Gleichgewichtskonzentration C_{CO} , so ist der mit dieser Konzentrationsänderung verbundene Betrag an äußerer Arbeit

$$A_2 = R \cdot T \ln \left(\frac{C'_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}}} \right)^2.$$

Die algebraische Summe dieser Einzelbeträge stellt den maximalen Arbeitsbetrag der Reaktion dar:

$$A_{\text{max}} = R \cdot T \ln \frac{C'_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}} - R \cdot T \ln \left(\frac{C'_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}}} \right)^2.$$

Die Konzentrationsänderung des CO_2 verläuft unter Volumenvergrößerung, während umgekehrt diejenige des CO bei Verminderung des Volumens stattfindet. Deshalb ist der der CO_2 -Volumänderung entsprechende Arbeitsbetrag positiv und der dem CO entsprechende negativ.

Die Summanden der Gleichung lassen sich umformen und ergeben den Ausdruck:

$$A_{\text{max}} = -R \cdot T \ln \frac{(C'_{\text{CO}})^2}{C'_{\text{CO}_2}} + R \cdot T \ln \frac{(C_{\text{CO}})^2}{C_{\text{CO}_2}},$$

wofür geschrieben werden kann:

$$A_{\text{max}} = -R \cdot T \ln \frac{(C'_{\text{CO}})^2}{C'_{\text{CO}_2}} + R \cdot T \ln K_c.$$

Die gleiche Ableitung für den Betrag der maximalen Arbeit läßt sich unter der Voraussetzung konstanten Volumens und veränderlicher Drucke ableiten. Es ergibt sich gleichartig:

$$A_{\text{max}} = -R \cdot T \ln \frac{(p'_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} + R \cdot T \ln K_p.$$

Für die Beträge der maximalen äußeren Arbeit der Reaktion gelten also die Gleichungen:

$$A_{\text{max}c} = -R \cdot T \ln K'_c + R \cdot T \ln K_c$$

und

$$A_{\text{max}p} = -R \cdot T \ln K'_p + R \cdot T \ln K_p. \quad (4)$$

Da in diesen Gleichungen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K'_c bzw. K'_p nicht feststellbar sind, können sie noch nicht verwertet werden. Unter der Annahme jedoch, daß der Prozeß nunmehr bei einer um $d T$ höher gelegenen Temperatur verläuft, ergibt sich eine Änderung der maximalen Arbeit $d A$, die gleich dem Bruchteil $\frac{dT}{T}$ der abgegebenen Wärmemenge Q ist.

$$dA = \frac{dT}{T} \cdot Q, \quad \text{hieraus ergibt sich } Q = T \cdot \frac{dA}{dT}.$$

Aus $U - A = -Q$ ergibt sich $U - A = -T \cdot \frac{dA}{dT}$ bei Beachtung des Maßsystems. Die Gleichung für A_{max} differenziert nach $d T$ ergibt:

$$\frac{dA}{dT} = -R \cdot \ln K'_c + R \ln K_c + R T \frac{d \ln K_c}{dT}.$$

In die Gleichung $U - A = -T \cdot \frac{dA}{dT}$ können nun die Werte eingesetzt werden:

$$U + RT \ln K'_c - RT \ln K_c = RT \ln K'_c - RT \ln K_c - RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT},$$

oder

$$U = -RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}. \quad (5)$$

Aus dieser Gleichung, die als Gleichung der Reaktionsisochore bezeichnet wird, ergibt sich das Differential

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{U}{RT^2},$$

welches integriert in den Grenzen von 0 bis T den Wert für K_c

$$\ln K_c = -\int_0^T \frac{U_T}{RT^2} dT + C \quad (6)$$

liefert. Die Gesamtenergie U_T ist gleich der Wärmetönung \mathfrak{S} des Prozesses bei der Temperatur T . Die Reaktionskonstante K_c wird hier in einer Gleichung ausgedrückt in Beziehung zur Wärmetönung und Temperatur der Reaktion, sie kann auch geschrieben werden:

$$R \ln K_c = -\int_0^T \frac{\mathfrak{S}_v T}{T^2} dT + C.$$

Unter Annahme konstanten Druckes ist entsprechend

$$R \ln K_p = -\int_0^T \frac{\mathfrak{S}_v T}{T^2} dT + C.$$

C ist die Integrationskonstante, deren Wert besonders ermittelt werden muß.

Bei der Gleichgewichtsreaktion $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ist die Konstante K_p des Massenwirkungsgesetzes in seiner Temperaturabhängigkeit durch die Reaktionsisochore bestimmt, die in differenzierter Form geschrieben werden kann:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\mathfrak{S}_p}{RT^2},$$

\mathfrak{S}_p ist die Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck und der Temperatur T je Mol CO_2 . Um diese Gleichung integrieren zu können, muß die Temperaturabhängigkeit von K_p bekannt sein. Sie ist nach dem Kirchhoffschen Gesetz bekannt durch die Gleichung:

$$\mathfrak{S}_p = \mathfrak{S}_0 + T(2 C_{\text{CO}}^{(0-T)} - C_{\text{C}}^{(0-T)} - C_{\text{CO}_2}^{(0-T)}).$$

Darin bedeutet ξ_0 die Wärmetönung der Reaktion bei 0° , C die mittleren Molarwärmen der Reaktionsteilnehmer zwischen 0° und T° bei konstantem Druck. Dieselben sind auf Grund von Versuchen zu folgenden Werten ermittelt):

$$\begin{aligned} C_{\text{CO}_2}^{(0-T)} &= 7,26 + 0,0026 T, \\ C_{\text{CO}}^{(0-T)} &= 6,45 + 0,0006 T, \\ C_{\text{C}}^{(0-T)} &= 2,099 + 0,001736 T. \end{aligned}$$

Die Wärmetönung ξ_p läßt sich aus den Heizwerten der Teilreaktionen, die durch Versuche festgestellt sind, errechnen. Schreibt man nämlich diese für sich mit den zugehörigen Wärmetönungen und subtrahiert sie voneinander, so erhält man diejenige der Gleichgewichtsreaktion $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$:

$$\begin{array}{r} - \quad | \quad \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97000 \text{ kcal} \\ + \quad | \quad 2 \text{C} + \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 58000 \text{ ,,} \\ \hline \quad \quad \quad \text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} - 39000 \text{ kcal} \end{array}$$

Die Wärmetönungen beziehen sich auf eine Temperatur von 18°C . Nunmehr läßt sich die Wärmetönung ξ_0 berechnen, indem in die Gleichung von ξ_p die Werte eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} 39000 &= \xi_0 + 3,5406 T - 0,003136 T^2 \\ \xi_0 &= 38000 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Für beliebige Temperaturen T ist:

$$\xi_p = 38000 + 3,5406 T - 0,003136 T^2.$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung der Reaktionsisochore ein, so erhält man:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{\xi_0}{R T^2} = \frac{-\xi_0 - 3,5405 T + 0,003136 T^2}{R T^2}.$$

Wird die Gleichung integriert und auf den Briggschen Logarithmus gebracht, so entsteht

$$\log K_p = \frac{38000}{4,571 T} - \frac{3,5406}{1,98} \log T + \frac{0,003136}{4,571} T - \text{konst.}$$

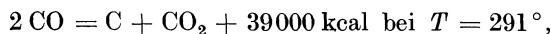
oder

$$\log K_p = \frac{8300}{T} - 1,78 \log T + 0,00686 T - \text{konst.}$$

Die Integrationskonstante der Gleichung ist von verschiedenen Forschern aus Versuchswerten berechnet worden. *Jellinek* und *Diethelm*¹⁾ geben den Mittelwert aus zahlreichen eigenen und anderen Berechnungen mit 3,876

¹⁾ Ztsch. anorg. u. allgem. Chemie **124** (1922), S. 223.

an, so daß die endgültige Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und Reaktionstemperatur durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2},$$

$$\log K_p = \frac{8300}{T} - 1,78 \log T + 0,00686 T - 3,876.$$

Mit Hilfe der letzten Gleichung lassen sich die K_p -Werte für alle in Frage kommenden Temperaturen berechnen. Aus den K_p -Werten können dann an Hand der Gleichung

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}$$

direkt die Prozentgehalte CO_2 der Gasphase bei diesen Temperaturen und verschiedenen Gesamtdrücken P der Gasphase ermittelt werden. Bezeichnet man die gesuchten Volumprocente CO_2 mit x , so ist:

$$K_p = \frac{100 x}{(100 - x)^2 \cdot P}.$$

Löst man die quadratische Gleichung nach x auf, so ist:

$$x = 100 + \frac{100}{1 P K_p} - \sqrt{\left(100 + \frac{100}{2 P K_p}\right)^2 - 10000}.$$

Die Gleichung enthält drei abhängige Veränderliche, x die CO_2 -Konzentration der Gasphase, P der Gesamtdruck derselben und K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, die wiederum mit der Reaktionstemperatur in Beziehung steht.

Nach verschiedenen Untersuchungen ist die Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Konzentration bei einem konstanten Druck von 1 Atm:

Zahlentafel 11

$t^\circ \text{C}$	<i>Boudouard</i> Vol.-Proz.	<i>Mayer u. Jacobi</i> Vol.-Proz.	<i>Arndt u. Schraube</i> Vol.-Proz.	<i>Rhead u. Wheeler</i> Vol.-Proz.
700	41,33	39,89	34,56	—
750	24,08	24,06	21,90	—
800	12,38	13,10	11,41	13,80
850	5,95	6,79	5,84	6,90
900	2,90	3,60	3,05	3,40
950	1,23	1,88	1,85	1,70
1000	1,00	1,03	1,00	0,95
1050	—	—	—	0,45
1100	—	—	—	0,25

Die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur ergibt sich beispielsweise nach *Jellinek* und *Diethelm*:

Zahlentafel 12

$t^{\circ}\text{C}$	Volum-Proz. CO_2			$\log K_p$
	1 Atm.	50 Atm.	100 Atm.	
700	38,17	87,50	90,23	3,0003—3
750	22,62	79,48	85,01	2,5770—3
800	12,26	70,29	77,88	2,2020—3
850	6,3	59,38	69,03	1,8570—3
900	3,2	47,68	58,89	1,5420—3
950	1,5	36,48	48,22	1,2550—3
1000	0,7	24,70	35,88	0,9410—3
1050	0,4	17,78	28,53	0,7470—3
1100	0,1	12,00	24,09	0,5260—3

Die bildliche Darstellung dieser Abhängigkeiten erfolgt nun entweder in der Ebene, indem man den Gesamtdruck konstant läßt (Isobare), oder indem man Temperaturkonstanz nimmt (Isotherme), oder aber man behandelt alle 3 Größen als Veränderliche und kommt zu einem räumlichen Diagramm. Im ersten Falle kommt man für die vorliegende Gleichgewichtsreaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ zu der nach *Boudouard* benannten Linie, deren Lage im Diagrammfeld vom Gesamtdruck der Gasphase beeinflußt wird und sich mit steigendem Druck nach rechts verschiebt.

Die Darstellung in Form der Isotherme wird von *Schenck* und seinen Mitarbeitern angewandt, sie ergibt für jede Reaktionstemperatur eine eigene Linie.

Die Ableitung der Endformel unter Benutzung der van 't Hoff'schen Reaktionsisochore hat die Schwierigkeit, daß die Integrationskonstante ermittelt werden muß. Die Differentialgleichung

$$-\frac{U}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (5)$$

läßt sich für zwei eng benachbarte Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$) auswerten, sie ergibt:

$$U = \frac{\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1}}{T_2 - T_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2. \quad (7)$$

In größeren Temperaturbereichen ist jedoch U temperaturabhängig. Ist in der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ die Konzentration der Stoffe auf der linken Seite die Anfangskonzentration C_{anf} und die auf der rechten nach Ablauf der Reaktion die Endkonzentration C_{end} , so ist der Temperaturkoeffizient $\frac{dU}{dT}$ des molaren Wärmeumsatzes gleich dem Unterschied der Molarwärmen der Reaktionsteilnehmer vor und nach dem Reaktionsablauf,

also $\frac{dU}{dT} = C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}$. Daraus folgt durch Integration die Temperaturfunktion der Wärmetönung U :

$$U = \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) dT + U_0.$$

Wird dieser Wert in die obige Differentialgleichung eingesetzt, so ist:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{U_0 + \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) dT}{RT^2},$$

und integriert ergibt sich

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) dT + C. \quad (8)$$

Wenn in einer Reaktionsgleichung demnach 3 Größen, z. B. U_0 , $(C_{\text{anf}} - C_{\text{end}})$ und T , bekannt sind, läßt sich die vierte berechnen. Es fehlt in diesen Beziehungen noch die rechnerische Ermittlung der Integrationskonstante, sie ist auf dieser Rechnungsgrundlage nicht möglich, das hängt damit zusammen, daß die Temperaturabhängigkeit nicht nur mit der Größe U , sondern gleichzeitig mit A besteht, die in dieser Rechnung nicht auftritt. Die Temperaturabhängigkeit der Größe A läßt sich aber ableiten. Oben war schon festgestellt $A - U = T \frac{dA}{dT}$. Um nach A aufzulösen, wird die Gleichung umgeformt:

$$d\left(-\frac{A}{T}\right) = \frac{U dT}{T^2}.$$

Integriert in den Grenzen 0 bis T ergibt sich:

$$-\frac{A}{T} = \int_0^T \frac{U dT}{T^2} + \text{const.}$$

Die Gleichung zeigt, daß auch für den Ausdruck A eine unbestimmte Integrationskonstante auftritt, die besagt, daß der Wert für A nicht ohne weiteres eindeutig ist. Aus diesem Zustande hat *Nernst* geschlossen, daß neben dem ersten und zweiten Hauptsatz noch ein drittes Prinzip existieren muß, das eine Handhabe gibt, diejenige A -Funktion herauszugreifen, die als die zuverlässige anzusehen ist. Dieses dritte Prinzip ist das Nernstsche Wärmetheorem. Auf die Entwicklung desselben einzugehen, würde zu weit führen, es sei auf *Nernst* selbst verwiesen. Bei allen möglichen A -Werten ist nur dann $\text{const} = 0$, wenn sich A mit abnehmendem T asymptotisch dem Wert U_0 nähert. Dann wird

$$A = -T \int_0^T \frac{U dT}{T^2}. \quad (9)$$

Dieser Ausdruck geht nach Einführung der oben schon benutzten U -Funktion über in

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) \cdot dT.$$

Damit ist eine eindeutige Temperaturabhängigkeit von A gegeben. Es ist aber damit auch eine vollständige Temperaturabhängigkeit von K_p zu ermitteln. Nach Gleichung (4) ist:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) \cdot dT = RT(\ln K'_p - \ln K_p).$$

Durch Eliminieren von K'_p durch Einsetzen der Dampfdrucke der einzelnen Komponenten treten die chemischen Konstanten der einzelnen Reaktionsteilnehmer zu einer Summe zusammen. Die endgültige Temperaturfunktion von K_p lautet dann:

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{\text{anf}} - C_{\text{end}}) dT + \sum i. \quad (10)$$

$\sum i$ ist die Summe der chemischen Konstanten. Diese Gleichung stimmt mit der Gleichung (8), die über den Weg der Temperaturfunktion der Wärmetönung U abgeleitet war, genau überein. Mit Hilfe des dritten Hauptsatzes ist die Integrationskonstante eindeutig ermittelt worden, es ist:

$$C = \sum i.$$

Für angenäherte Berechnungen läßt sich die Gleichung (10) vereinfachen und durch eine von *Nernst* gegebene Näherungsformel ersetzen. Sie lautet:

$$\lg K_p = -\frac{U}{4,57T} + \sum \nu \cdot 1,75 \lg T + \sum \nu j'. \quad (11)$$

U ist die bei Zimmertemperatur gemessene Wärmetönung der Reaktion. Es ist der Briggsche Logarithmus eingesetzt. Da die Dampfdruckwerte nur in einer beschränkten Zahl von Fällen bekannt sind, hat *Nernst* eine Reihe „konventioneller“ chemischer Konstanten berechnet, einige derselben sind:

N ₂ 2,6	CO 3,5	H ₂ 1,6
O ₂ 2,8	CO ₂ 3,2	H ₂ O 3,6

Aus diesen Konstanten als algebraische Summe wird das Glied $\sum \nu j'$ gebildet, indem man die Konstanten der verschwindenden Stoffe, multipliziert mit ihrer Molekülzahl, positiv und diejenigen der entstehenden Stoffe negativ rechnet. Das zweite Glied in der Gleichung (11), das an Stelle des Doppelintegrals in Gleichung (10) getreten ist, enthält den Wert $\sum \nu$, derselbe bedeutet die Summe der nur gasförmig vorkommenden Molekel, die auf der

linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Zahlen werden positiv, die auf der rechten negativ gerechnet.

Die Gleichungen der Gleichgewichtskonstanten sind für die Ermittlung des Reaktionsverlaufes zahlreicher chemischer und metallurgischer Umsetzungen von Wichtigkeit.

Während die Gleichung $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ die Gichtgasreaktion genannt wird und durch obige Beziehungen geklärt ist, wurde für die Gleichung $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$, die Gleichung des Dissoziationsgleichgewichtes, ebenfalls die Beziehung zwischen der Reaktionskonstanten K und Temperatur ermittelt. Nach *Siegel*¹⁾ ist entsprechend:

$$K_c = \frac{\text{CO}^2 \cdot \text{O}_2}{\text{CO}_2^2},$$

$$\lg K_c = -\frac{29\,000}{T} + 1,75 \lg T - 1,215 \cdot 10^{-3} T + 1,35 \cdot 10^{-7} T^2 + 3,29.$$

Die $\lg K_c$ - sowie die $\lg K_p$ -Werte, die analog ermittelt wurden, sind in dem Temperaturbereich 1500°C bis 2600° folgende:

Zahlentafel 13.

$t^\circ \text{C}$	$\lg K_c$	$\lg K_p$	$t^\circ \text{C}$	$\lg K_c$	$\lg K_p$
1500	— 9,3934	— 7,2304	2100	— 5,3570	— 3,0674
1600	— 8,5355	— 6,3486	2200	— 4,8803	— 2,5727
1700	— 7,7650	— 5,5585	2300	— 4,4390	— 2,1142
1800	— 7,0758	— 4,8449	2400	— 4,0321	— 1,6908
1900	— 6,4484	— 4,1970	2500	— 3,6537	— 1,2964
2000	— 5,8784	— 3,6075	2600	— 3,3026	— 0,9299

Die Bedeutung der Phasenregel.

Unter Einstoffsystemen werden solche verstanden, die sich in ihren chemischen Eigenschaften so verhalten, als ob sie nur eine einzige Molekülart enthielten. Infolge von Dissoziation oder Assoziation kann die wahre molekulare Struktur von dieser einfachen Annahme teilweise abweichen. Die Stoffe können feste Körper und ideale Gase sein. Zwischen diesen beiden Grenzzuständen, die sich wegen ihrer idealisierbaren Zustände theoretisch behandeln lassen, liegt das Gebiet der Flüssigkeiten und der realen Gase, das wegen seiner komplexen Natur viel schwieriger theoretisch sich bestimmen läßt, da die Zustände unbestimmte Übergänge fest-flüssig-gasförmig zeigen können. Bei Einstoffsystemen ist die Zahl der Zustandsmöglichkeiten beschränkt, es treten nur drei physikalisch und chemisch homogene Phasen auf, die feste, die flüssige und die gasförmige. Treten zwei verschiedene Substanzen zum Aufbau eines Systems zusammen, so ist die Zahl der Zustandsmöglichkeiten, zumal bei verschiedenen Temperaturen, schon erheblich größer. Bei diesen Zweistoffsystemen können zwei ideale Grenzzustände auftreten, nämlich bei den Mischungen idealer Gase und bei isomorphen

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chemie 87 (1914), S. 641.

Mischungen, den Mischkrystallen. Alle übrigen Fälle sind verwickelter. Die Zustandsmöglichkeiten und Erscheinungen bei Systemen mit mehr als zwei Komponenten sind um so mannigfaltiger, je mehr Molekülarten sich an dem Aufbau eines solchen Systemes beteiligen. Eine allgemeine systematische Behandlung solcher Aufgaben bildet in jedem Einzelfall fast eine Wissenschaft für sich, z. B. das System Kohlenstoff-Eisen-Eisencarbid¹⁾. Dank den Arbeiten von *Gibbs* über diesen Gegenstand ist die Frage nach der Anzahl der Phasen, die ein System mit bestimmter Komponentenzahl unter bestimmten Zustandsbedingungen besitzen muß, der allgemeinen Beantwortung zugänglich geworden. Es ist die Phasenregel von *Gibbs*.

Wird, wie es *Eggert* tut, von dem einfachen Fall ausgegangen, daß eine gasförmige Substanz in zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten gelöst ist, also 3 Stoffe vorliegen, so folgt, wenn die Löslichkeiten gering sind und die gelöste Substanz der Zustandsgleichung entspricht, wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen der gelösten Substanz in den beiden Flüssigkeiten und c_0 die Konzentration in der Gasphase ist,

$$\frac{c_1}{c_0} = \text{const} \quad \text{und} \quad \frac{c_2}{c_0} = \text{const}'.$$

Die Verteilung der Substanz zwischen beiden Lösungsmitteln ergibt sich nach dem Verteilungssatz von *Nernst* zu $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\text{const}}{\text{const}'} = \text{const}$. Das Verteilungsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ ist also konstant, es bleibt aber abhängig von c_0 , da c_1 und c_2 jedes für sich von c_0 abhängig ist. Man kann also schreiben:

$$\begin{aligned} c_1 &= f_1(p, T, c_0) \\ c_2 &= f_2(p, T, c_0). \end{aligned}$$

Allgemein besitzt jedes beliebige Gas, das nur eine Molekülart enthält, eine Zustandsgleichung, die in der verallgemeinerten Form geschrieben werden kann. $F(p, T, c) = 0$. Das gilt aber nicht nur von Gasen, sondern für alle Phasen, d. h. alle diejenigen Zustandsgebiete, die sich scharf voneinander abgrenzen lassen.

Bei Systemen mit mehreren Molekülarten oder Komponenten muß entsprechend jede Phase eine Zustandsgleichung besitzen, bei der die Temperatur T , der Druck p und die Konzentrationen c jeder der einzelnen Komponenten miteinander in Beziehung stehen. Sind also beispielsweise k Komponenten und im ganzen n Phasen in einem System vorhanden, so entstehen n Zustandsgleichungen und in jeder sind die Größen der Zustandsgleichung p , T und c vorhanden, und zwar die Konzentrationen c aller k Komponenten. Man kann also schreiben:

$$\begin{aligned} F^1(p, T, c_1^1, c_2^1 \dots c_k^1) &= 0, \\ F^2(p, T, c_2^2, c_2^2 \dots c_k^2) &= 0, \\ F^n(p, T, c_1^n, c_2^n \dots c_k^n) &= 0. \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. *Eggert*, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig 1926. S. 239.

Die oberen Indices 1 bis n bezeichnen die betrachtete Phase, die unteren 1 bis k beziehen sich auf die beteiligten Komponenten. Es handelt sich hier um n Gleichungen, d. h. soviel Gleichungen, wie Phasen vorhanden sind, mit in jedem Falle $k + 2$ Variablen, nämlich Anzahl der Komponenten $+ p + T$. Aus der Theorie der Funktionen mehrerer Variablen geht hervor, daß höchstens ebensoviel unabhängige Gleichungen zwischen den Variablen bestehen können, als unabhängige Variable gegeben sind. Es muß also im Höchsthalle sein $n = k + 2$. Sind weniger Gleichungen des Systems vorhanden, so sind noch willkürliche Beziehungen zwischen den Variablen verfügbar, bezeichnet man diese mit f , so ist $n + f = k + 2$. Die Anzahl der willkürlichen Beziehungen f bezeichnet *Gibbs* mit Freiheiten oder Freiheitsgrade.

Phasen $+ Freiheitsgrade = Bestandteile + 2$. Ist z. B. nur eine Phase vorhanden, so ergibt sich aus der Gleichung bei einer Molekulart, daß 2 Freiheiten verfügbar sind, das System ist divariant. Zwischen den 3 Variablen der Zustandsgleichung p , T und v sind 2 Festsetzungen frei wählbar, um das System zu definieren. Sind 2 Phasen vorhanden, so ist nach der Phasenregel nur eine Freiheit offen, das System ist univariant. Den 2 Phasen entsprechen 2 Gleichungen:

$$\begin{aligned} F^1(p, T, c_1) &= 0, \\ F^2(p, T, c_2) &= 0. \end{aligned}$$

Die Größen c_1 und c_2 stehen aber auch unter sich in Beziehung, so daß c_2 durch c_1 eliminiert werden kann und 2 Gleichungen mit nur 3 Variablen entstehen:

$$\begin{aligned} F'^1(p, T, c_1) &= 0, \\ F'^2(p, T, c_1) &= 0. \end{aligned}$$

Neben diesen beiden Beziehungen bleibt, um das System eindeutig zu gestalten, nur eine Freiheit offen. Wird p oder T festgesetzt, so ist damit die andere Variable auch festgelegt.

Sind 3 Phasen vorhanden, so bleibt keine Freiheit offen, das System ist nonvariant. Es entstehen 2 Zustandsgleichungen mit zusammen 3 Variablen. Auch hier bestehen gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Komponenten.

Die Phasenregel, der Ausdruck für die algebraische Forderung, daß $k + 2$ unabhängige Variable durch ebenso viele unabhängige Beziehungen $n + f$ eindeutig verknüpft sind, gilt auch für chemisch veränderliche Systeme, jedoch mit dem formalen Unterschiede von den Systemen ohne chemischen Umsatz, daß bei Gegenwart chemischer Gleichgewichte alle Konzentrationsvariablen bezüglich der aus dem Massenwirkungsgesetz folgenden voneinander unabhängigen Beziehungen mitzuzählen sind. Diese, d. h. die Größen k_c , treten in ihrer Summe in die Gleichung ein. Bezeichnet man die Summe der unabhängigen Gleichgewichtskonstanten mit g , so ist

$$n + g + f = k + 2.$$

Für die heterogene Reaktion $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ist z. B. im Gleichgewichtsfalle $k = 3$, nämlich CaCO_3 , CaO und CO_2 , ferner $n = 3$, zwei feste

und die Gasphase, und $g = 1$, es ist also $3 + 1 + f = 5$, sie ist also univariant. Durch vorgeschriebene Temperatur oder den Druck ist das System eindeutig festgelegt.

Bei der Gleichgewichtsreaktion $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich $3 + 1 + f = 4 + 2$. Das System ist also divariant.

Beim Wasserdampfgleichgewicht $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ ist $k = 3$, $n = 1$ und $g = 1$, es ergibt sich also ein System mit 3 Freiheitsgraden. Werden von den Variablen $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{H_2} , C_{O_2} , p und T drei nach Belieben festgelegt, so ist damit der Wert der anderen beiden bestimmt.

Die Phasenregel findet bei der Untersuchung chemischer Gleichgewichtsreaktionen Anwendung, da sie die Einflußgrößen des Gleichgewichtsfalles eindeutig kennzeichnet. Je nach der Zahl der Freiheitsgrade wird die entsprechende Zahl der Variablen festgelegt, um die übrigen eindeutig zu machen. Ihre Anwendung wird nur dann erschwert, wenn durch den Umsatz neue Phasen entstehen oder die Zahl der in Betracht kommenden Komponenten nicht zu erkennen ist.

Der Einfluß der Zustandsgrößen der für den Betrieb des Hochofens verwendeten Luft auf das Raumbgewicht¹⁾.

Die dem Hochofen zur Verbrennung des Kohlenstoffs zugeführte Luft wird von den Gebläsemaschinen der Umgebung ihres Standorts entnommen, und zwar durchweg in der Beschaffenheit, in der sie sich gerade befindet. Da ihr Zustand unter den klimatischen und atmosphärischen Einflüssen in stetem Wechsel begriffen ist, der von der Maschine angesaugte Rauminhalt annähernd gleich bleibt, so ist das geförderte Luftgemisch bei gleicher Arbeitsweise der Maschine veränderlich und diese Veränderlichkeit erstreckt sich sowohl auf kurze wie auf lange Zeiträume.

Setzt man zur Ermittlung der Einflußgrößen den Luftdruck konstant, so sind Volumen und Temperatur die Veränderlichen, und zwar gilt die einfache Beziehung von $P \cdot V = R \cdot T$ ausgehend, bei konstantem Druck P und veränderlicher Temperatur T die Veränderung des Volumens V in zwei Vergleichsfällen T_1 und T_2 $P V_1 = R \cdot T_1$ und $P \cdot V_2 = R \cdot T_2$ $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$.

Da aber bei gleichem Ansaugvolumen der Maschine das Volumen gleich bleibt, ändert sich das Luftgewicht von G_1 nach G_2 und es ist:

$$\frac{P \cdot \frac{V}{G_1}}{T_1} = \frac{P \cdot \frac{V}{G_2}}{T_2}$$

oder

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{G_2}{G_1},$$

oder auch

$$G_1 = \frac{T_2}{T_1} \cdot G_2.$$

¹⁾ Vergl. A. Wagner, Stahleisen 40 (1920), S. 1397.

Ändert sich beispielsweise die Temperatur der Luft im Laufe des Jahres von -10°C auf $+30^{\circ}\text{C}$, so ist:

$$G_1 = \frac{303}{263} \cdot G_2 = 1,152 G_2,$$

d. h., ist bei der Lufttemperatur von $+30^{\circ}$ das angesaugte Luftgewicht $= 1$, so ist es bei -10° unter sonst gleichen Bedingungen 1,15, also um 15 Proz. schwerer. Natürlich bedeutet für den Hochofen die Erhöhung des Luftgewichtes eine größere Sauerstoffzufuhr je Zeiteinheit und eine Steigerung der Betriebgeschwindigkeit des Ofens. Soll der Betrieb mit gleicher Betriebsgeschwindigkeit gehen, so ist eine entsprechende Regelung der Umdrehungszahl der Maschine vorzunehmen. Die Gebläsmaschine arbeitet dadurch mit verschieden gutem Wirkungsgrad. Arbeitet die Maschine mit voller Belastung, so läßt sich bei niedriger Temperatur der Außenluft eine höhere Leistung des Hochofens erreichen.

Ändert sich bei konstantem Volumen der Luftdruck und die Temperatur, so steigt mit zunehmendem Druck die Dichte der Luft. Ist diese im ersten Falle γ bei der Temperatur T und dem Drucke p und im Vergleichsfalle γ_1 bei der Temperatur T_1 und dem Drucke p_1 , so ist:

$$\frac{p}{\gamma T} = \frac{p_1}{\gamma_1 T_1} \quad \text{oder} \quad \gamma = \gamma_1 \frac{p}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T}.$$

Setzt man beispielsweise $p = 760$ mm Q.-S. und $T = 273^{\circ}$ abs., so ist $\gamma = 1,293$ kg/cbm. Setzt man weiter als Beispiel $p_1 = 750$ mm Q.-S. und $T_1 = 298^{\circ}$ abs., so ist $\gamma_1 = \gamma \cdot \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1} = 1,169$ kg/cbm.

Außer diesen beiden Einflußgrößen, Temperatur und Luftdruck, spielt noch die Feuchtigkeit der Luft eine Rolle. Die gleichzeitige Einwirkung aller drei wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\gamma_1 = \gamma \cdot \frac{T}{T_1} \cdot \frac{p_1 - \vartheta}{p}.$$

Darin ist wieder $\gamma = 1,293$ kg/cbm, $T = 273^{\circ}$ abs., $p = 760$ mm Q.-S.; $\vartheta = \frac{\text{relative Feuchtigkeit}}{100} \cdot \text{Wasserdampfspannung}$. Ist beispielsweise $T_1 = 298^{\circ}$ abs., $p_1 = 750$ mm Q.-S. und die relative Feuchtigkeit 80 Proz., so ist:

$$\vartheta = \frac{80}{100} \cdot 12,6 = 10,08$$

und

$$\gamma_1 = 1,293 \cdot \frac{273}{298} \cdot \frac{750 - 10}{760} = 1,153 \text{ kg/cbm,}$$

bei trockener Luft unter sonst gleichen Bedingungen dagegen 1,168 kg/cbm. Die in beiden Fällen je Kubikmeter Luft geförderte freie Sauerstoffmenge fällt durch den Feuchtigkeitsgehalt von 0,3483 kg auf 0,3389 kg, also um 2,7 Proz. Zur Berechnung dieses Wertes ist bei trockener Luft die Sauer-

stoffmenge $\frac{1,168 \cdot 23}{77} = 0,3483$. Bei der feuchten Luft 1,153 abzüglich dem Wassergewicht von $\frac{22,85 \cdot 80}{100} = 18,28 \text{ g} = 1,135$, $\frac{1,135 \cdot 23}{77} = 0,3389$. Der Wasserdampfgehalt der Luft bei verschiedenen Temperaturen bei Sättigung, sowie der Sättigungsdruck sind aus Zahlentafel 14 zu ersehen. Man bezeichnet den Dampfdruck als absolute Feuchtigkeit. Die relative Feuchtigkeit ist das Verhältnis der jeweilig vorhandenen Feuchtigkeit in Gramm je Kubikmeter zur Feuchtigkeitsmenge im gesättigten Zustande bei derselben Temperatur, ausgedrückt in Hundertteilen.

Zahlentafel 14.

Temperatur °	Sättigungs- druck mm Q.-S.	Wasserdampf- gehalt g/cbm	Temperatur °	Sättigungs- druck mm Q.-S.	Wasserdampf- gehalt g/cbm
— 10	2,1	2,4	+ 12	10,46	10,61
— 9	2,27	2,48	+ 13	11,16	11,28
— 8	2,46	2,68	+ 14	11,91	11,99
— 7	2,66	2,89	+ 15	12,70	12,75
— 6	2,88	3,11	+ 16	13,54	13,54
— 5	3,11	3,36	+ 17	14,42	14,38
— 4	3,37	3,62	+ 18	15,36	15,26
— 3	3,64	3,90	+ 19	16,35	16,18
— 2	3,94	4,20	+ 20	17,39	17,16
— 1	4,26	4,53	+ 21	18,49	18,19
± 0	4,60	4,87	+ 22	19,66	19,27
+ 1	4,94	5,21	+ 23	20,89	20,40
+ 2	5,30	5,57	+ 24	22,18	21,59
+ 3	5,69	5,96	+ 25	23,55	22,85
+ 4	6,10	6,36	+ 26	24,99	24,16
+ 5	6,53	6,79	+ 27	26,50	25,54
+ 6	7,00	7,25	+ 28	28,10	26,99
+ 7	7,49	7,74	+ 29	29,78	28,51
+ 8	8,01	8,25	+ 30	31,55	30,10
+ 9	8,57	8,79	+ 31	33,40	31,77
+ 10	9,16	9,36	+ 32	35,36	33,52
+ 11	9,79	9,97			

Der Einfluß des Wasserdampfes im Gebläsewind auf den Hochofenprozeß stellt sich rein rechnerisch folgendermaßen dar:

1 kg Wasser im Gebläsewind verbraucht zur Erwärmung von 700°
auf 1800° 662 kcal
und zur Zerlegung nach der Gleichung $C + H_2O = CO + H_2$. 1562 „
Zusammen 2224 kcal

Um diesen Verbrauch durch Wärmeerzeugung auszugleichen,
müssen 0,914 kg C
aufgewandt werden, dazu kommt die gleiche Menge Kohlenstoff,
die zur Zerlegung von 1 kg H_2O dient, also im wasserfreien Wind
auch Wärme erzeugt hätte 0,666 kg C
Kohlenstoffmehraufwand = 1,580 kg C

Durch den C-Mehraufwand entsteht ein Windmehrbedarf von
 $9,08 - 3,83 = 5,25$ kg Wind

1 kg Wasser liefert bei Zersetzung $0,11$ kg H_2
 oder rund $1,25$ cbm H_2 ,

der sich den Gichtgasmenen zumischt.

Läßt sich also beispielsweise durch irgendwelche Maßnahmen die Feuchtigkeit des Gebläsewindes von $11,8$ auf $9,4$ g je Kubikmeter oder von $10,0$ auf $7,9$ g je Kilogramm, also um $2,1$ g vermindern, so hat das rein rechnerisch folgende Wirkung. Für eine kurze Überschlagsrechnung betrage je 100 g Roheisen die Windmenge 400 kg, der C-Verbrauch 90 kg und die Gichtgasmenge 600 cbm.

Zahlentafel 15.

	I	II	Unterschied
Wassergehalt der Luft	10,0	7,9	2,1 g/kg
Wassermenge in 400 kg Wind	4,00	3,16	0,84 kg
Wärmemehraufwand	8896	7028	1868 kcal
Kohlenstoffmehrbedarf	6,32	4,99	1,33 kg
Kohlenstoffmehrbedarf in Proz.	7,0	5,5	1,5 Proz.
Windmehrbedarf	21,00	16,59	4,41 kg
Windmehrbedarf in Proz.	5,25	4,15	1,1 Proz.
Erzeugte Wasserstoffmenge	0,44	0,35	0,09 kg
Erzeugte Wasserstoffmenge	5,00	3,95	1,05 cbm
Ungefähre Wasserstoffmenge im Gichtgas	0,83	0,66	0,17 Proz.

Diese Rechnung zeigt, daß eine Verschiebung der Feuchtigkeitsgehalte des Gebläsewindes innerhalb solcher Grenzen, die praktisch durch besondere Maßnahmen vielleicht erreicht werden könnten, eine Beeinträchtigung des Hochofenprozesses nur in geringem Maße zur Folge haben wird. Allerdings werden in dieser Rechnung die Wirkungen des Wassers auf den Hochofenprozeß nicht erschöpfend zum Ausdruck gebracht. Wohl werden die Wärmeverluste durch Zufuhr neuen Brennstoffes ausgeglichen, aber dadurch erhöhen sich gleichzeitig die im Gestell in Reaktion tretenden Stoffmengen und verursachen ein Absinken der Temperatur. War bei vorliegenden Ofenverhältnissen für die Herstellung einer bestimmten Eisensorte bereits eine zu tiefe Gestelltemperatur vorhanden — etwa bei geringer Koksqualität — so kann ein weiteres Absinken der Temperatur ganz außerordentlich nachteilig wirken. Ist dagegen für die Herstellung eines Si-armen Roheisens eine reichlich hohe Gestelltemperatur vorhanden, so wird sich ein ungünstiger Einfluß eines normalen Verhältnissen entsprechenden Feuchtigkeitsgehaltes der Luft kaum bemerkbar machen. Die Frage über den Einfluß der Windfeuchtigkeit auf den Hochofenprozeß kann daher nicht allgemeingültig beantwortet, sondern muß von Fall zu Fall geprüft werden.

Die Wärmeerzeugung und der Wärmeaustausch im Hochofen.

Die Temperaturen vor den Formen des Hochofens und ihre Abhängigkeit von Winderwärmung, Kokssatz und Koksbeschaffenheit.

Die Wärmemengen werden, wie bei jeder Feuerung, auch im Hochofen durch Verbrennung von Brennstoff mit Luft gewonnen. Es ist daher anständig, diesen Teil des Hochofenschmelzens mit einer gewöhnlichen Feuerung zu vergleichen. Wenn beim Hochofen die Verbrennung nur unvollständig erfolgt, so ist diese Erscheinung für den Vergleich ohne Belang, auch die Form der Feuerung ist belanglos, solange es sich nur um die Ermittlung der theoretischen Verbrennungstemperatur handelt. Allerdings spielen sich in der Formebene noch metallurgische Vorgänge ab, die bei einer anderen Feuerung nicht auftreten. Sie beeinflussen zweifellos die Temperatur; da sie aber teils wärmeverbrauchend — Reduktionen —, teils wärmeerzeugend — Wiederverbrennung von Eisen — sind, sich also teilweise in ihrer Wirkung aufheben, können sie nicht von großem Einfluß sein. Sie sind daher bei den weiteren Betrachtungen außer acht gelassen. Es ist ferner zu beachten, daß sich im Gestell des Hochofens in mehr oder weniger großen Mengen Kohlenoxyd befindet; daher muß die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, daß es an der Verbrennung teilnimmt.

Für die rechnerische Ermittlung der Verbrennungstemperatur ist zweifellos auch hier die bekannte Gleichung $t = \frac{W}{G \cdot c_p}$ anwendbar, wenn es gelingt, für die einzelnen Faktoren der Gleichung brauchbare Werte zu ermitteln, und mit der Einschränkung, daß nur die theoretischen Temperaturen festgestellt werden, die von den wirklichen um das Maß des pyrometrischen Wirkungsgrades abweichen.

Die Verhältnisse bei gewöhnlichen Feuerungen sind von *Bansen*¹⁾ eingehend untersucht worden. Dort wird darauf hingewiesen, daß allgemein zur Erhöhung einer Verbrennungstemperatur der Zählerwert der bekannten Temperaturgleichung wachsen oder der Nennerwert kleiner werden muß. Eine Vergrößerung der Brennstoffmengen bleibt unwirksam. Einfluß kann nur eine vom Nenner gänzlich unabhängige oder unproportional abhängige Vergrößerung des Zählerwertes haben, sei es durch Anwendung von hochwertigeren Brennstoffen oder durch Zuführung größerer fühlbarer Wärmemengen. Der Nenner ist nur beeinflussbar durch die Veränderlichkeit des Gewichtes der Ballaststoffe. Bei der gewöhnlichen Feuerung sind nur die Rauchgase Ballaststoffe, die Brennstoffasche kommt schon im Heizwert zum Ausdruck, kann also im Nenner nicht noch einmal erscheinen.

Bei der Hochofenfeuerung findet, wie schon erwähnt, die Verbrennung des Kohlenstoffs nur zu Kohlenoxyd statt, auch besteht die Möglichkeit, daß im Ofen vorhandenes Kohlenoxyd in Berührung mit der Gebläseluft zu Kohlendioxyd verbrennt, zumal die Wärmetönung und die Verbrennungs-

¹⁾ *Bansen*, *Stahleisen* 1922, 16. Febr., S. 245—253; 23. Febr., S. 291—297; 9. März, S. 370—375; 16. März, S. 423—426.

geschwindigkeit des Kohlenoxyds größer sind als bei Kohlenstoff. Im Hochofen ist ferner der Brennstoff mit Erzen und Zuschlägen vermischt, also mit als Ballaststoffe zu wertenden unverbrennlichen Körpern, die ebenso temperaturerniedrigend wirken, wie wenn bei einer gewöhnlichen Feuerung eine Sandschüttung aufgegeben wird. Schließlich ist nicht außer acht zu lassen, daß alle Stoffe, die von der Gicht bis zur Brennzone gelangen, auf diesem Wege einen hohen Grad der Vorwärmung angenommen haben und dadurch die Verbrennungstemperatur steigern.

Bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen, die Verbrennung beeinflussenden Größen muß berücksichtigt werden, daß sowohl der Koks als auch der Möller auf dem Wege von der Gicht bis zur Rast Änderungen in der Zusammensetzung und im Gewicht erleiden.

Der aufgegebene Möller erfährt bis zur Brennzone Veränderungen, nämlich neben dem Verlust an Feuchtigkeit und Kohlensäure den eines mehr oder weniger großen Teils des Sauerstoffes seiner Oxyde. Der Gewichtsverlust durch Auswurf ist nicht berücksichtigt, so daß sich das Möllergewicht vor den Formen ergibt als Unterschied aus dem Möllergewicht an der Gicht und den verlorenen Mengen Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff. Daraus geht hervor, daß der bis zu den Formen erreichte Grad der Reduktion die Menge der Ballaststoffe beeinflusst, also auch Einfluß auf die Höhe der Temperatur vor den Formen ausüben muß. Wie groß jeweilig der Reduktionsgrad bis zu den Formen gediehen ist, läßt sich schwerlich zahlenmäßig feststellen: um daher eine rechnerische Grundlage zu bekommen, sind die unter normalen Verhältnissen möglichen Grenzfälle angenommen worden. Innerhalb dieser Grenzen bewegt sich die Wirklichkeit. Die eine dieser Grenzen ist gegeben mit der Annahme, daß alle Eisenoxyde der Erze bei ihrem Durchgang bis zur Brennzone zu Eisenoxydul reduziert sind. Als umgewandeltes Erzeugnis des Möllers erscheint dann eine eisenoxydulhaltige Kalksilicatschlacke, deren Gewicht aus dem Möller bestimmbar ist. Die zweite Grenze ist durch die Möglichkeit gekennzeichnet, daß die Reduktion bis auf den Eisenoxydulgehalt der Schlacke bereits vollständig bis zu metallischem Eisen vor sich gegangen ist. Daneben ist noch eine kieselsäurehaltige Schlacke vorhanden, deren Gewicht in gleicher Weise wie vorher bestimmt werden kann.

Der Koks verliert seine Feuchtigkeit und die noch in ihm enthaltenen flüchtigen Bestandteile und tritt nur mit seinem Gehalt an Kohlenstoff und Asche vor die Formen. Aber außer dem Kokskohlenstoff tritt noch weiterer Kohlenstoff, aus dem katalytischen Zerfall des Kohlenoxyds im Schacht herrührend, auf. Diese Mengen sind, da ihre Gewichte nicht einwandfrei ermittelt werden konnten, nicht weiter berücksichtigt worden in der Annahme, daß durch den Kohlenstoffverlust im Gichtstaub und ebenso aus einem gewissen Kohlenstoffverbrauch durch direkte Reduktion im Schacht ein gewisser Ausgleich wohl anzunehmen ist.

An brennbaren Stoffen befinden sich vor den Formen neben dem Koks noch gewisse Mengen Kohlenoxyd, die aus der im Gestell sich vollziehenden direkten Reduktion von Metalloxydulen und Kieselsäure entstehen. Die

Mengen ergeben sich aus der Roheisenanalyse und dem bis zu den Formen erzielten Reduktionsgrad. In Verbindung mit den vorhin genannten beiden Grenzfällen läßt sich demnach auch hier die Menge des vor den Formen befindlichen Kohlenoxyds für beide Grenzfälle ermitteln. Für beide Fälle mit gleicher Gültigkeit ergibt sich die Folgerung, daß der Satz an verbrennendem Koks (Brennkoks) gleich ist der Gesamtkoksmenge, vermindert um die zur Reduktion im Gestell verbrauchte Koksmenge (Reduktionskoks). Der Reduktionskoks belastet also die Brennzone ohne Wärmeerzeugung und muß daher als Ballaststoff betrachtet werden. Der Brennkokssatz wird erniedrigt und die feste Ballaststoffmenge wird erhöht um das Gewicht des zur Kohlung des Eisens aufgewendeten Kokses (Kohlungskoks). Es ist dabei für die Ermittlung des Brennkokssatzes gleichgültig, ob die Kohlung über oder erst unter den Formen erfolgt, nicht aber für die Bestimmung der Ballastmengen. Für den letzteren Fall gilt, daß die Kohlung erst nach der Entstehung der Metalle beginnt, also im Falle Eisenoxydul vor den Formen, unterhalb derselben, und im Falle Eisen vor den Formen, schon oberhalb.

Es bleibt schließlich noch zu erörtern übrig, ob und in welchem Maße sich das im Gestell entwickelte Kohlenoxyd an der Verbrennung beteiligt. Tatsächlich sind ja bei Versuchen gewisse Kohlensäuremengen vor den Formen festgestellt worden¹⁾, namentlich im Anfang des Verbrennungsvorganges sind größere Mengen vorhanden. Wie groß diese zweckmäßig für die Berechnung angenommen werden können, ist schwer zu sagen. Daher müssen hier zwei mögliche Grenzfälle zu Hilfe genommen werden. Als erster Grenzfall kommt in Frage, daß der Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennt und die gesamte entwickelte Kohlenoxydmenge unverbrannt bleibt, sie muß dann unmittelbar den Abgasen als Ballaststoff zugerechnet werden. Die zweite Grenze ist dadurch gezogen, daß das Kohlenoxyd restlos verbrennt und die entstandene Kohlensäure als Ballaststoff hinzutritt. Die Grenzfälle für das Mischungsverhältnis der beiden vorhandenen Brennstoffe Koks und Kohlenoxyd sind also einmal 0 Proz. Kohlenoxyd und 100 Proz. Koks zu CO, das andere Mal soviel Prozente Koks zu CO und Kohlenoxyd zu CO₂, wie dem Satz Brennkoks und den entwickelten Mengen Kohlenoxyd entsprechen.

Die so aufgestellten Grenzfälle ergeben in übersichtlicher Zusammenstellung folgendes Bild:

Fall Ia. Gekennzeichnet durch die Anwesenheit einer eisenoxydulhaltigen Kalksilikatschlacke als Reduktionserzeugnis vor den Formen.

Verbrennliche Stoffe: Koks = Gichtkoks - H₂O - flüchtige Bestandteile;
CO = CO aus Reduktionen des FeO, MnO, SiO₂ im Gestell.

Verbrennende Stoffe: Brennkoks = Koks wie vor - Reduktionskoks -
Kohlungskoks. CO wie vor.

Ballaststoffe: Schlacke = Gesamtmöller an der Gicht - CO₂ - H₂O - O₂.
Ballastkoks = Reduktionskoks + Kohlungskoks. Abgase: CO aus verbranntem Koks, CO₂ aus verbranntem CO, N₂ aus Luft.

¹⁾ *Niedt u. Lewin: Metallurgie 1911, S. 515ff.*

Wärmegehalt: gebundene Wärme: aus verbranntem Koks zu CO. CO zu CO₂; fühlbare Wärme: der zugeführten Luft, des CO, des Gesamtkoks, der Schlacke.

Fall Ib. Gekennzeichnet durch die Anwesenheit einer eisenoxydulhaltigen Kalksilikatschlacke als Reduktionserzeugnis vor den Formen.

Verbrennliche Stoffe: Koks = Gichtkoks - H₂O - flüchtige Bestandteile; CO aus Reduktion des FeO, MnO, SiO₂.

Verbrennende Stoffe: Brennkoks = Koks wie vor - Reduktionskoks - Kohlungskoks.

Ballaststoffe: Schlacke = Gesamtmöller an der Gicht - CO₂ - H₂O - O₂. Ballastkoks = Reduktions- + Kohlungskoks. Abgabe: CO aus verbranntem Koks, CO aus Reduktion im Gestell, N₂ aus Luft.

Wärmegehalt: gebundene Wärme: aus verbranntem Koks zu CO, fühlbare Wärme: der Verbrennungsluft, des CO, des Gesamtkoks, der Schlacke.

Fall II. Gekennzeichnet durch die Anwesenheit von metallischem Eisen als Reduktionserzeugnis vor den Formen.

Verbrennliche Stoffe: Koks = Gichtkoks - H₂O - flüchtige Bestandteile - Kohlungskoks.

Verbrennende Stoffe: Brennkoks = Koks wie vor.

Ballaststoffe: Fe + Mn entsprechend Roheisenanalyse. Schlacke = Gesamtmöller - CO₂ - H₂O - O₂ - [Fe + Mn]. Abgabe: CO aus verbranntem Koks, N₂ aus Luft.

Wärmeeinheiten. Gebundene Wärme: aus verbranntem Koks zu CO, fühlbare Wärme: der Verbrennungsluft, Brennkoks, Fe + Mn, Schlacke.

Der Heizwert des Kokes ist rechnerisch aus dem zwischen 80 und 90 Proz. veränderlichen Kohlenstoffgehalt ermittelt worden. Da zwischen dem Heizwert und dem Kohlenstoff eine nahezu geradlinige Beziehung besteht, kann mit genügender Genauigkeit der Kohlenstoffgehalt dem Heizwert proportional gesetzt werden. Bei den Berechnungen müssen Heizwertziffern ermittelt werden unter der Voraussetzung,

daß der Kohlenstoff nur zu Kohlenoxyd verbrennt, wie aus nebenstehender Tabelle hervorgeht.

C-Gehalt des Kokes	C zu CO (2440 kcal)	C zu CO ₂ (8140 kcal)
80 Proz.	0,8 · 2440 = 1952	0,8 · 8140 = 6512
90 „	0,9 · 2440 = 2196	0,9 · 8140 = 7326

Der fühlbare Wärmegehalt der die Verbrennung beeinflussenden Stoffe ist in bekannter Weise berechnet. Der Vorwärmungsgrad der Luft ist innerhalb der beim Hochofen meist üblichen Grenzen von 600 bis 800° C veränderlich angenommen, der des aus dem Gestell aufsteigenden Kohlenoxyds mit 1400° gleich der Temperatur der Schlacke im Gestell, und schließlich der der fixen Brenn- und Ballaststoffe mit 1600°, etwa um 100° niedriger als die tatsächliche Temperatur vor den Formen.

Die spezifischen Wärmen sind den Neumannschen Tabellen entnommen, für Eisen und Schlacke stehen nur unzureichende Angaben zur Verfügung, es ist daher für Eisen der Wert von 0,2 und für Schlacke 0,3 angenommen, ohne Berücksichtigung der Veränderung durch Temperaturschwankungen.

Zahlentafel 16. Berechnungsfall Ia: Berechnung von Luftbedarf,

C im Koks an der Gicht Proz.	Koks- satz an der Gicht kg/t Eisen	Je kg Roheisen												
		Verbrennung						Ballaststoffe						
		von Misch- brennstoff			theoretischer Luftbedarf			Verbrennungserzeugnisse und						
		CO	Koks 83,25 Proz. C 83,17 Proz. C	CO zu CO ₂	C zu CO	Summe	CO zu CO ₂			C zu CO			Summe	
							CO ₂	N ₂	Abgas	CO	N ₂	Abgas	CO	CO ₂
kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	
80 90	900	0,506			2,435	3,633								
		0,511			2,914	4,112				0,986	1,874	2,860	0,986	
									1,180	2,243	3,423	1,180		
	1000	0,594			2,858	4,056								
		0,630			3,393	4,591				1,157	2,200	3,357	1,157	
									1,374	2,612	3,986	1,374		
	0,484		1,198				0,761	0,920	1,681					0,761
1100	0,683			3,287	4,485									
	0,719			3,872	5,070				1,330	2,530	3,860	1,330		
									1,568	2,981	4,549	1,568		
1200	0,771			3,710	4,908									
	0,808			4,351	5,549				1,502	2,856	4,358	1,502		
									1,762	3,350	5,112	1,762		

Zur Vereinfachung der Rechnungen sind auch hier, wie üblich, die Gewichte der Verbrennungsluft, Verbrennungsprodukte und Abgase für 1 kg Brennstoff mit wechselndem Kohlenstoffgehalt ermittelt. Da es sich durchweg um lineare Veränderungen handelt, können in graphischen Darstellungen alle Werte, nach Berechnung von 2 Kurvenpunkten, festgestellt werden.

Berechnung der Einzelfälle.

Die für die Berechnung der Sonderfälle erforderlichen Zahlen sind in willkürlicher Wahl aus *Mathesius*¹⁾ dem Beispiel C entnommen. Eine Be-

¹⁾ *Mathesius*, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens S. 236.

Ballaststoffen, Gesamtwärmegehalt, Flammentemperatur.

Abgasmenge		Je kg Roheisen										Flammen- temperatur									
		Ballaststoffe				Wärmeeinheiten						Summe	80 Proz.	85 Proz.	90 Proz.						
		N ₂ kg	Abgas kg	Ballastkoks kg	Schlacke kg	gebundene Wärme		fühlbare Wärme													
CO zu CO ₂ WE	C zu CO WE					Luft	Gesamtkoks t = 1600° c _p = 0,4477	CO t = 1400° c _p = 0,272	Schlacke t = 1600° c _p = 0,3	Summe WE											
				Vor- wärmung ° C	Wärme- inhalt WE	WE					WE	WE									
2,794 3,163	4,541 5,104						600	545 617				4747 5023	2133	2127	2122						
							1028 1230	700								641 725	571 573	4843 5131	2170	2165	2159
								800								735 832		4937 5238	2208	2203	2197
3,120 3,532	5,038 5,667						600	608 689				5051 5361	2134	2127	2121						
							1206 1432	700								716 810	634 637	5159 5482	2172	2166	2159
								800								821 929		5264 5601	2213	2208	2203
3,450 3,901	5,541 6,230	0,29 0,259	2,581	1180			600	673 761			184	1239	2137	2131	2124						
							1387 1635	700								791 894	697 701	5478 5833	2176	2169	2163
								800								908 1026		5595 5965	2217	2210	2204
3,776 4,270	6,039 6,793						600	736 832				5666 6037	2140	2133	2126						
							1566 1837	700								866 979	761 765	5796 6184	2179	2172	2165
								800								993 1123		5923 6328	2222	2215	2208

rücksichtigung der Dissoziation der Kohlensäure bei hohen Temperaturen unterblieb.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in 3 Zahlentafeln zusammengestellt¹⁾. Der Rechnungsfall Ia hat zur Voraussetzung, daß die Eisenoxyde nur bis zur Stufe FeO reduziert vor die Formen gelangen, und daß eine gewisse Menge CO zu CO₂ verbrennt. Beide Annahmen sind natürlich willkürlich. Man kann sie als angenähert gültig betrachten, wenn man das Gebiet in der Nähe der Blasformen im Auge hat. Der Fall Ib, der nicht mit dem Auftreten von Kohlensäure rechnet, kann demgegenüber als die Temperaturberechnung

¹⁾ Vgl. Hochofenausschuß-Bericht VDE. Nr. 59.

Zahlentafel 17. Berechnungsfall Ib: Ermittlung von Luftbedarf, Gesamtballaststoffen, Gesamtwärmegehalt, Flammentemperatur.

C im Koks an der Gicht Proz.	Koksatz an der Gicht kg/t Eisen	Je kg Roheisen												Summe Brennst. SummeBallastst.								
		Ballaststoffe				Wärmeinheiten				Flammen- temperatur				Summe Ballaststoffe								
		gasförmig		fix		Luft		fühlbare Wärme		80 Proz. C		85 Proz. C		90 Proz. C		kg	° C					
		Verbren- nungs- erzeugnisse	Summe	Koks	Schlacke	° Vorwär- mung	Wärme- inhalt	Koks	CO	im Koks	im Koks	im Koks	im Koks	80 Proz. C	90 Proz. C							
CO	N ₂	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg					
900	0,506	2,435	0,986	1,874	3,341					600	365	437				1803	1815	1827	0,081	0,080	6,215	6,747
	0,541	2,921	1,180	2,243	3,907	1028	1230			700	430	571				1838	1852	1866				
1000	0,594	2,858	1,157	2,200	3,811					600	429	509				1826	1837	1848	0,089	0,086	6,712	7,310
	0,630	3,393	1,374	2,612	4,470	1206	1432			700	504	634				1864	1876	1889				
80					0,484	0,290	2,581			800	579	687				1901	1915	1930	0,095	0,091	7,215	7,873
	90					0,259			800	687	881			184	1239	1846	1857	1868				
1100	0,683	3,287	1,330	2,530	4,314					600	493	581				1887	1899	1912	0,101	0,095	7,215	7,873
	0,719	3,872	1,568	2,981	5,033	1387	1635			700	580	697				1926	1940	1955				
1200	0,771	3,710	1,502	2,856	4,842					600	557	636				1864	1874	1884	0,101	0,095	7,713	8,436
	0,808	4,351	1,762	3,350	5,596	1566	1837			700	654	761				1907	1919	1931				
										800	751	881				1949	1962	1976				

am Ende der Verbrennungszone angesehen werden unter der Voraussetzung gleichen Reduktionsgrades. Der Fall II ist dem Fall Ib gleichgeordnet, er gibt die Verbrennungstemperaturen am Ende der Verbrennungszone wieder unter der Annahme, daß der Reduktionsgrad in der Formebene schon 100 Proz. beträgt. Diese 3 Rechnungsfälle, die in den Zahlentafeln 1, 2 und 3 wiedergegeben sind, schließen wohl die Wirklichkeit in sich ein. Je nach den Betriebsverhältnissen, der Stoffbeschaffenheit und der zu erzeugenden Roh-eisensorte liegt die Wirklichkeit in der Nähe eines dieser Fälle.

Beim Vergleich der berechneten Temperaturen sind einige Abhängigkeiten bemerkenswert. Von allen Einflüssen wirkt der Grad der erzielten Reduktion am stärksten auf die Temperatur. Das ist darauf zurückzuführen, daß mit dem Sauerstoffabbau sich das Verhältnis Summe Brennstoff zu Summe Ballaststoff stark ändert. Die Steigerung der Verbrennungstemperatur bei Erhöhung der Windtemperatur um je 100° liegt im Rechnungsbeispiel zwischen 34° und 60° . Die Windvorwärmung wird bei höherem Koksatz und Kohlenstoffgehalt und bei besserem Reduktionsgrade wirksamer. Die Temperatursteigerung für je 100 kg Koks je Tonne Eisen beträgt in den Grenzfällen 30° bzw. 8° . Daraus geht also hervor, wie wenig man durch dieses Mittel in der Lage ist, die Gestelltemperatur zu steigern. Die Temperatursteigerung bei Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Koks von 80 auf 90 Proz. beläuft sich in den Grenzfällen zwischen 33° und 5° . Für die Praxis muß bei dieser Auswertung der Rechnungsergebnisse beachtet werden, daß bei Änderung einer Größe auch die anderen Einflüsse eine Verschiebung erfahren, in einem Maße, das nicht abgeschätzt werden kann. Es sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß die durch vorstehende Rechnung gefundenen Temperaturen nur bedingt richtig sind, da einige Voraussetzungen gemacht werden mußten, deren Richtigkeit im voraus nicht übersehen werden konnte, wofür zum Teil auch einwandfreie Werte nicht bekannt sind.

Die Windführung bei Hochöfen.

Der Gebläsewind gelangt vorgewärmt durch die Düsen (Formen) in den Hochofen, setzt sich mit Brennstoffen der Beschickung um und durchstreicht, in Gas umgewandelt, wärmeabgebend die Beschickungssäule bis zum Austritt aus der Gicht. Auf dem Umfang eines hohen Haufwerks Brennstoff, durchmischt mit nichtbrennbaren Bestandteilen, wird an verhältnismäßig wenigen Punkten, den Formenöffnungen, im unteren Teil ein Windstrom einblasen, der die Verbrennung des Brennstoffes bewirkt. Es liegt hier offenbar der Fall einer Feuerungsart vor, der dadurch eine Erweiterung erfährt, daß mit der Feuerung Vorgänge stofflicher Umwandlung zwangläufig verbunden sind, insofern als die zugemischten nichtbrennbaren Bestandteile in einer in technischer Hinsicht quantitativ gewollten Umsetzung verändert werden. Daraus geht hervor, daß, wenn die letzteren, nach Menge und Umfang genau festgelegten Reaktionen durch technische und auch durch wirtschaftliche Forderungen gegeben sind, auch die ersteren damit festliegen. Vom feuerungstechnischen Standpunkt ist die so skizzierte Wärmeerzeugung

im Hochofen höchst unvollkommen, und die auf diesem Gebiete der Feuerungstechnik sonst vorliegenden Erkenntnisse befriedigen die hier vorliegende Forderung, in einer Feuerung eine bestimmte Wärmeerzeugung und eine bestimmte Temperatureinstellung zu erreichen, in viel vollkommenerer Weise. Aber es mag mit der Eigenart eines Schachtofens zusammenhängen, daß die heutigen feuerungstechnischen Erfahrungen hier nicht ohne weiteres ausgenutzt werden können. Um so mehr sollte es aber Aufgabe sein, über die Vorgänge in der Feuerung eines Schachtofens und das Verhalten des Luft- bzw. Gasstromes in physikalischer Hinsicht in der Beschickungssäule Aufschluß zu erlangen.

Die eindeutige Berechnung der physikalischen Vorgänge beim Durchströmen des Windes bzw. des Gases durch die Düsen und durch die Beschickungssäule ist insofern nur angenähert möglich, als die Verhältnisse dieser Stoffsäule im Einzelfalle nicht leicht zu erfassen sind und dieselben auch beim Durchgang durch den Ofen wiederholten Änderungen unterliegen. Schwieriger wird die Aufgabe noch, wenn die Frage gestellt wird, unter welchen Bedingungen die Windführung am wirtschaftlichsten ist. Unter Windführung muß hier allgemein die Art der Windzufuhr zum Brennstoff in räumlicher Anordnung, der Menge und der Windpressung nach, verstanden werden. Wenn auch die chemischen Vorgänge bei der Umwandlung der Eisenverbindungen und ihrer Begleiter für den technischen Erfolg des Verfahrens das Wesentlichste sind, so können doch die mechanischen und dynamischen Einwirkungen der Stoffe wegen ihres zwangläufigen Zusammenhanges zu ersteren bei den Untersuchungen nicht außer acht gelassen werden.

Auch bei der Oxydation des Brennstoffes im Schachtofen zum Zwecke der Wärmeerzeugung spielen diese Verhältnisse eine Rolle, um so mehr als sie nicht nur in rein feuerungstechnischer Hinsicht die Kenngrößen bestimmen, sondern ihrerseits auch die metallurgischen Vorgänge beeinflussen, die ebenfalls wieder besonderen technischen und wirtschaftlichen Bedingungen unterstehen. Wegen der technischen Notwendigkeit, die metallurgischen Vorgänge in einem ganz bestimmten, vorgeschriebenen Umfange verlaufen zu lassen, und der unmittelbaren Abhängigkeit dieses Verlaufes von Wärmeerzeugung und Temperaturhöhe, wird diesen Forderungen um so eher entsprochen, je gleichmäßiger die Wärmeerzeugung in allen Teilen der Feuerung vorstatten geht, wenn Brennstoff und Luft in weitgehender Unterteilung durchmischt und bis zur endgültigen Verbrennung in dauernder, inniger Berührung miteinander bleiben. Bei einer einseitigen, lokalen Einwirkung eines Luftstromes auf den Brennstoff gelangen nur die in dem Bereich des Luftstromes liegenden brennbaren Bestandteile zur Verbrennung, die Wärmeerzeugung ist örtlich begrenzt, die einzelnen Stellen des Verbrennungsraumes haben verschieden hohe Temperaturen. Auch bei Verwendung eines schwachen Luftstromes ist der Sauerstoffgehalt desselben schnell verbraucht, so daß dadurch die Wärmeerzeugung örtlich begrenzt ist und im Feuerungsraum unregelmäßig bleibt. Die Luftmenge muß also der Größe der Feuerung angemessen sein.

Die Beschickungssäule bietet dem durchströmenden Gasstrom einen gewissen Widerstand. Die Überwindung dieses Widerstandes bedingt eine Energiezufuhr, die in der Bewegungsenergie der Luftströme und ihrer Arbeitsfähigkeit aus Expansion bei gleichzeitiger Wärmeaufnahme im Verbrennungsraum enthalten sein muß. Die dem Ofenraum zugeführte Luft muß also einen gewissen Betrag von Bewegungsenergie und Expansionsfähigkeit besitzen. Wie groß aber die Eintrittsgeschwindigkeit bzw. Eintrittsenergie bei einem guten Verlauf des Hochofenprozesses sein muß, ist bisher nicht entschieden worden. Qualitativ lassen sich aber 3 Fälle, bei denen die kinetische Energie des in den Ofen eintretenden Luftstromes verschieden ist, unter Annahme stets gleichbleibender Luftmenge kennzeichnen.

Ist die Eintrittsgeschwindigkeit der Luft gering, so wird der Luftstrom aus seiner Strömungsrichtung beim Austritt aus den Düsen schnell abgelenkt und nimmt diejenige Richtung an, die dem größten Druckgefälle im Ofen entspricht, er folgt den zusammenhängenden größten Hohlräumen der Beschickungssäule, und da diese zwischen Beschickungsstoffen und Ofenwandung liegen, geht der Gasstrom in der Hauptsache an der Ofenwand nach oben, um so mehr, je geringer die Gasmenge ist. In begrenzten Teilen des Feuerungsraumes, in der Nähe der Düsen, findet nur Verbrennung und Wärmeerzeugung statt, erhebliche Temperaturunterschiede im Verbrennungsraum sind die Folge.

Ist die kinetische Energie des aus den Düsen ausströmenden Luftstromes sehr groß, so dringen einzelne Ströme in den Hohlräumen der Beschickung weit vor, ohne von ihrer ursprünglichen Richtung erheblich abgelenkt zu werden. Die einzelnen Sauerstoffteile des Luftstromes kommen zum Teil erst spät mit den Brennstoffoberflächen in Berührung und Umsetzung. Die Verbrennung wird mehr in das Innere der Brennstoffschicht getragen, um so mehr, je größer die sekundlich zugeführte Luftmenge ist. Dieser Vorgang wird noch dadurch verstärkt, daß diejenigen Luftteile, die unmittelbar auf feste Brennstoffstücke aufprallen, die ihnen innewohnende Geschwindigkeitsenergie in Druck umsetzen. Dadurch wird ein Abströmen der Gase in alle Hohlraumkanäle der Beschickung begünstigt. Die Verbrennung und Wärmeerzeugung wird bei diesen Verhältnissen nach der Mitte der Brennstoffsäule verschoben, sie ist dort größer als am Rande derselben, die Temperatur in der Mitte ist höher als am Rande. Der Unterschied ist um so bedeutender, je mehr einzelne Luftströme unzerteilt nach dem Innern gelangen, da diese aus der heißeren Umgebung Wärme aufnehmen, die Beschickung in der Nähe der Düsen kaltblasen.

Wenn dagegen die kinetische Energie der einströmenden Luft größer als im ersten Falle angenommen und kleiner als im zweiten ist, so müssen Verhältnisse erzielbar sein, bei denen die Wärmeerzeugung über den ganzen Brennstoffquerschnitt so gleichmäßig ausfällt, wie es bei der Eigenart der räumlichen Anordnung der Düsen, der Dicke der Brennstoffsäule und der Beschaffenheit der verwendeten Brennstoffe nur möglich sein kann.

Es kommt also darauf an

1. wie groß die Luftmenge (G_{sec}) ist, die in der Zeiteinheit der Brennstoffsäule zugeführt wird, und

2. mit welcher Geschwindigkeit w der Wind aus den Düsen in dieselbe eintritt.

Von beiden Größen hängt die kinetische Energie der eintretenden Luftströme ab. Es ist $E = \frac{m \cdot w^2}{2} = \frac{G_{\text{sec}} \cdot w^2}{2 \text{ g}}$ in mkg/sec für G_{sec} in kg/sec und w in m/sec. Wie zu erkennen ist, hat die Eintrittsgeschwindigkeit die größere Bedeutung, da sie in der zweiten Potenz auftritt.

Der Luftüberdruck in den Windzuführungsraum muß so groß sein, daß die Reibungswiderstände im Ofen und der Gasdruck in der Gichtgasleitung überwunden werden. Nimmt man den Überdruck als gegeben an, so muß der Durchmesser und die Zahl der Düsen so gewählt werden, daß 1. die Zuführung einer ausreichenden Luftmenge in der Zeiteinheit, 2. die Erreichung einer angemessenen Geschwindigkeit der in die Brennstoffsäule eintretenden Luftströme gewährleistet ist.

Die das Problem einschließenden Einflußgrößen sind zusammengefaßt folgende: physikalische Beschaffenheit der Beschickungssäule, physikalische und chemische Eigenart des Brennstoffes, Strömungswiderstand der Beschickung, Ofendurchmesser, Zahl der Düsen, Querschnitt derselben, Windmenge und Strömungsgeschwindigkeit derselben beim Austritt aus den Düsen.

Zur Beurteilung der Windführungsbedingungen sollen die Beziehungen zwischen der sekundlich zugeführten Luftmenge, der Geschwindigkeit und der kinetischen Energie der Luft beim Eintritt in die Brennstoffsäule klar gestellt werden.

Die sekundliche Luftmenge G_{sec} , deren Zustand durch die Größen p , v , T gekennzeichnet ist, ströme mit der Geschwindigkeit w aus dem gesamten Düsenquerschnitt F , dann ist:

$$F \cdot w = G_{\text{sec}} \cdot v,$$

oder

$$w = \frac{G_{\text{sec}} \cdot v}{F}.$$

w ist also dem Düsenquerschnitt umgekehrt proportional. Da G_{sec} von der Leistung des Ofens abhängig ist und diese durch andere technische Bedingungen vorgeschrieben wird, so kann G_{sec} als gegeben betrachtet werden, und w und $\frac{G_{\text{sec}}}{F}$ sind die Veränderlichen.

Setzt man $\frac{G_{\text{sec}}}{F} = q$, und zwar in g/sec je Quadratcentimeter Düsenquerschnitt $\left(\frac{1000 \text{ g}}{100000 \text{ qcm/sec}}\right)$, so ist $w = 10 \cdot q \cdot v$.

Aus der Zustandsgleichung der Gase $p \cdot v = R \cdot T$ lassen sich für alle in Frage kommenden Werte von p und T die v -Werte berechnen, und daraus ergibt sich der Wert für w für beliebige Werte von q .

Die kinetische Energie E und die Ausdehnungsarbeit A unter Wärmeaufnahme der Luft beim Eintritt in den Ofenraum wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$L = E + A = \frac{w^2}{2g} + \int_{v_a}^{v_c} p v \text{ je kg Luft.}$$

v_a = Anfangsvolumen der Luft, v_c = Endvolumen der Gase, p ist der mittlere Druck im p, v Diagramm für die gesamte Ausdehnung und abhängig von Druck und Temperaturverlauf im Ofenraum. Die Ausdehnungsarbeit ist um so größer, je größer der Anfangsdruck der Luft, je kleiner das spezifische Anfangsvolumen v_a und je größer das Endvolumen v_c der abgehenden Gase ist.

Es ergeben sich also für die Kennzeichnung der Windführung 4 Beziehungen. Das spezifische Volumen der Luft ist

$$v = \frac{R \cdot T}{p} \text{ in cbm/kg,} \quad (1)$$

die Strömungsgeschwindigkeit der Luft beim Eintritt in den Ofenraum ist

$$w = 10 q v \text{ in m/sec.} \quad (2)$$

Die kinetische Energie des Luftstromes beim Eintritt in den Ofenraum ist

$$E = \frac{w^2}{2g} \text{ für 1 kg Luft in mkg/sec} \quad (3)$$

und das Arbeitsvermögen des in den Ofenraum eintretenden Luftstromes

$$L = E + A. \quad (4)$$

Es sei zunächst einmal die Größenordnung dieser wichtigen Kenngrößen unter Zugrundelegung der heute üblichen Betriebsverhältnisse bestimmt, um auf dieser Grundlage zur Bestimmung günstigster Werte zu gelangen. Der in den Ofen eintretende Windstrom hat eine Temperatur zwischen 600 und 1000° bei einem Druck von 1,5 bis 2,1 ata, das spezifische Volumen der Luft ist dann v in cbm/kg beim Eintritt in den Ofen.

Zahlentafel 19.

Bei einem Druck von p kg/qcm abs.	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
ist v für $t = 600^\circ \text{C}$. .	1,711	1,604	1,509	1,426	1,351	1,283	1,222
700° . .	1,907	1,788	1,682	1,589	1,505	1,430	1,362
800° . .	2,103	1,971	1,855	1,752	1,660	1,577	1,502
900° . .	2,299	2,155	2,029	1,916	1,815	1,724	1,642
1000° . .	2,495	2,339	2,201	2,079	1,970	1,871	1,782

Zur Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit ist zunächst der Strömungsquerschnitt und die sekundliche Windmenge festzulegen. Die Zahl der Düsen (Formen) eines Hochofens schwankt üblicherweise zwischen 6 und

12, ferner sind lichte Durchmesser von 180 und 210 mm wohl am meisten in Anwendung. Daraus ergeben sich folgende Gesamtdüsenquerschnitte in Quadratmetern.

Zahlentafel 20.

Zahl der Düsen	6	8	10	12
Durchmesser 18 cm	0,152681	0,203575	0,254469	0,305362
21 „	0,207816	0,277088	0,346360	0,415632

Die sekundliche Windmenge schwankt in außerordentlich weiten Grenzen, da die Erzeugungsfähigkeit der Hochöfen heute weit auseinanderliegt. Nimmt man dieselbe zwischen 200 und 800 t in 24 St. an, so kann man die sekundlichen Windmengen zwischen 6 und 30 kg eingrenzen.

Bei einer sekundlichen Windmenge von 6 kg und einem Düsendurchmesser von 18 cm ist die Strömungsgeschwindigkeit w in m/sec bei einem mittleren statischen Druck von 1,6 ata und einer

Zahlentafel 21.

Temperatur von	600°	700°	800°	900°	1000°
6 Formen . . .	630,338	702,641	774,556	846,864	919,253
8 „ . . .	463,102	516,226	569,061	622,185	675,309
10 „ . . .	378,199	421,584	464,732	508,117	551,501
12 „ . . .	315,167	351,321	387,278	423,432	459,585

Unter denselben Bedingungen bei einem mittleren statischen Druck von 1,8 ata ist die Geschwindigkeit w in m/sec

Zahlentafel 22.

Temperatur	600°	700°	800°	900°	1000°
6 Formen . . .	560,384	624,439	688,494	752,942	816,997
8 „ . . .	411,710	458,771	505,832	553,182	600,242
10 „ . . .	336,229	374,662	413,095	451,764	490,197
12 „ . . .	280,192	312,219	344,247	376,471	408,499

Unter denselben Bedingungen bei einem mittleren statischen Druck von 2 ata ist die Geschwindigkeit w in m/sec

Zahlentafel 23.

Temperatur	600°	700°	800°	900°	1000°
6 Formen . . .	504,188	561,956	619,723	677,491	735,258
8 „ . . .	370,424	402,865	445,306	497,748	540,189
10 „ . . .	302,512	337,173	371,833	406,493	441,154
12 „ . . .	252,094	280,978	309,862	338,745	367,629

Bei den unter vorstehenden Bedingungen errechneten Zahlen werden in einigen Fällen schon die Schallgeschwindigkeiten überschritten, diese kommen daher nicht mehr in Frage. Die Schallgeschwindigkeiten sind entsprechend der Gleichung $w_3 = \sqrt{g \cdot k \cdot R \cdot T}$, worin $g = 9,81$, $k = 1,41$ und $R = 29,4$ ist bei

600°	700°	800°	900°	1000°
595	630	660	690	720 m/sec.

Dadurch lassen sich nach oben die möglichen Geschwindigkeiten begrenzen.

12 Formen von 21 cm Weite, einer Pressung 2,1 ata und einer Temperatur von 660° würden eine Luftmenge von 20,237 kg/sec mit einer Geschwindigkeit von 646,822 m/sec liefern, das wäre unter den angenommenen Verhältnissen ein Höchstwert. Größere Luftmengen ließen sich nur fördern unter Annahme größeren Blasquerschnitts, sei es bezüglich Formendurchmessers oder Formenzahl, höherer Pressung, geringerer Windtemperatur.

In gleicher Weise sind unter Zugrundelegung der höchstmöglichen Geschwindigkeiten bei Drucken von 1,6 bzw. 2,1 ata und Windtemperaturen von 600° bzw. 1000° C die Gesamtluftmengen berechnet und die gesamte kinetische Energie dieser strömenden Luft.

Zahlentafel 24.

Düsen- weite	Düsen- zahl	Winddruck 1,6 ata				Winddruck 2,1 ata			
		Temperatur 600° Geschwindigkeit 595 m/sec		Temperatur 1000° Geschwindigkeit 720 m/sec		Temperatur 600° Geschwindigkeit 595 m/sec		Temperatur 1000° Geschwindigkeit 720 m/sec	
		geförderte Gesamt- luftmenge kg/sec	kinetische Energie mkg/sec	geförderte Gesamt- luftmenge kg/sec	kinetische Energie mkg/sec	geförderte Gesamt- luftmenge kg/sec	kinetische Energie mkg/sec	geförderte Gesamt- luftmenge kg/sec	kinetische Energie mkg/sec
21	12	15,418	2782,037	12,794	3380,433	20,237	3651,582	16,793	4437,050
21	10	12,848	2318,304	10,662	2817,115	16,864	3042,955	13,994	3697,497
21	8	10,278	1854,571	8,529	2253,534	13,491	2434,328	11,195	2957,945
18	12	11,327	2043,853	9,400	2483,670	14,868	2682,795	12,338	3259,949
18	10	9,439	1703,182	7,833	2062,636	12,390	2235,662	10,282	2716,712
18	8	7,551	1362,509	6,266	1655,603	9,912	1788,530	8,225	2173,211
18	6	5,663	1021,836	4,700	1241,835	7,434	1341,397	6,169	1629,974

Aus vorstehender Zahlentafel ist zu ersehen, daß bei den gegebenen Voraussetzungen die sekundlich geförderte Luftmenge bis annähernd 17 kg steigen kann. Die Geschwindigkeit ist dann aber so hoch, daß im Interesse einer wirtschaftlichen Lieferung der Luft durch die Düsen und Formen mit größeren Querschnitten gearbeitet werden müßte.

Berechnet man die E -Werte der vorstehenden Zahlentafel für den Luftstrom einer einzelnen Düse, so erhält man folgende Zahlen, geordnet nach steigenden E -Werten.

Zahlentafel 25.

Düsenweite cm	Luft- geschwindigkeit m/sec	Luftmenge kg/sec	Lufttemperatur ° C	Luftdruck ata	Kinetische Energie mkg/sec
18	595	0,944	600	1,6	170,318
18	720	0,783	1000	1,6	206,963
18	595	1,239	600	2,1	223,566
21	595	1,285	600	1,6	231,830
18	720	1,028	1000	2,1	271,671
21	720	1,066	1000	1,6	281,711
21	595	1,686	600	2,1	304,295
21	720	1,399	1000	2,1	369,750

Die vorstehenden Werte sind Höchstwerte, die praktisch nicht erreicht werden. Um nun noch niedrigste Werte, die etwa vorkommen können, festzustellen, sei angenommen, daß nach den ersten obigen Beispielen ein sekundliches Luftgewicht von 6 kg bei einer Temperatur von 600° durch 6 Formen in den Ofen strömen. Dann ist die Strömungsgeschwindigkeit (Zahlentafel 22 und 23) je nach dem Winddruck zwischen den Werten 504,188 und 560,384. Die Strömungsenergie des aus einer Form austretenden Luftstromes ist dann

$$129,564 \text{ bis } 160,056 \text{ mkg/sec.}$$

Damit ergäben die obigen Voraussetzungen und Berechnungen einen unteren Wert $E = 130 \text{ mkg/sec}$ und eine obere Grenze bei etwa $E = 370 \text{ mkg/sec}$.

Der Wind tritt in einem bestimmten Zustande, der durch die Größen p_a , v_a , T_a gegeben ist, in den Ofenraum ein, durchdringt die Beschickungssäule in deren zusammenhängenden Hohlräumen, nimmt an stofflichen Umwandlungen teil und verläßt schließlich, in Gas umgewandelt, den Ofen an der Gicht. Das abziehende Gas sei durch die Größen p_c , v_c , T_c gekennzeichnet. Würde der Luft- bzw. Gasstrom vom Zustande p_a , v_a , T_a bis zu dem Endzustand p_c , v_c , T_c adiabatisch verlaufen, d. h. so, daß der Luft bzw. dem Gas keine Wärme aus der Umgebung zugeführt und daß auch keine Reibung bei der Strömung auftreten wird, so würde die Zustandsänderung entsprechend der Zustandsgleichung für adiabatische Ausdehnung verlaufen

$$p_a \cdot v_a^k = p_c \cdot v_c^k.$$

Daraus folgt

$$p_a \cdot v_a = R \cdot T_a \quad \text{und} \quad v_a = \frac{R T_a}{p_a},$$

$$v_c = v_a \sqrt[k]{\frac{p_a}{p_c}},$$

$$T_c = T_a \left(\frac{p_c}{p_a} \right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Tatsächlich ist aber der Zustandsübergang verwickelter. Der aus den Düsen in den Ofenraum eintretende Luftstrom prallt auf die Brennstoffsäule, dringt in die Zwischenräume der einzelnen Stücke ein, sich in eine Anzahl von Einzelströmen verteilend, und gelangt in das Innere des Haufwerks.

Da der eintretende Luftstrom kälter ist als die Beschickung, tritt eine Wärmeübertragung auf denselben ein. Gleichzeitig setzt aber auch die Oxydation des Brennstoffes ein, und die dadurch freiwerdende Wärme wird zunächst an die gegenüber der Beschickung viel kältere Luft übertragen. Die Verbrennungsgase bleiben im Gasstrom. Da die Verbrennung auf der Mantelfläche des Luftstrahles stattfindet, so wird derselbe durch eine sauerstoffärmere Schicht eingehüllt, bis diese Mantelschicht durch die Reibung an den Brennstoffstücken zerstört wird. Durch die Entstehung und Aufnahme gasförmiger Verbrennungserzeugnisse ändert sich das Gewicht und spezifische Volumen des Gasstromes. Das Gewicht wird um den umgesetzten Kohlenstoff größer. Gleich beim Austritt des Luftstromes aus der Düse besitzt er die größte Geschwindigkeit, aber hier herrscht auch die größte Reibung zwischen Luft und Beschickung. Daher wird auch hier die Oxydation am lebhaftesten sein, wenn sie nicht infolge zu hoher Geschwindigkeit und des damit verbundenen starken Wärmeentzugs verzögert wird. Es wäre denkbar, daß bei ermitteltem Luftgewicht und der Zusammensetzung des Gases in verschieden großen Abständen von der Einströmungsstelle der Temperaturverlauf im Gasstrom, sein Volumen und sein Gewicht berechnet werden könnten.

Die kinetische Strahlenenergie des in die Brennstoffsäule eintretenden Luftstromes nimmt voraussichtlich wegen der Querschnittsvergrößerung unmitttelbar vor der Form ab. Da die Summe des statischen und dynamischen Druckes gleich bleibt, steigt also bei Abnahme des dynamischen Druckes der statische. Tritt nun der Gasstrahl in die Zwischenräume des nicht ganz unnachgiebigen Haufwerks ein, so findet durch die Steigerung des statischen Druckes auf dem Wege in die Kanäle eine Angleichung des statischen Gasdruckes an den statischen Druck der umgebenden Stoffe, soweit man sich hier dieser Vorstellung bedienen kann, statt, die Stoffe werden etwas zurückgedrängt, und dadurch erweitert sich der Stromquerschnitt. Durch die starke Wärmeaufnahme im ersten Teil des Strömungsverlaufes tritt eine Volumenvergrößerung ein, somit erfolgt ein erhebliches Ansteigen der Geschwindigkeit. Diesem Anstieg steht aber eine große Reibungsarbeit entgegen, die um so größer ist, je größer die Geschwindigkeit wird, so daß auch ein Teil der hinzukommenden Energie durch Anstieg des statischen Druckes sich auswirken kann. Der ursprünglich im zugeführten Luftstrom enthaltene Energiebetrag wird durch eine Raumarbeit verändert.

Die Arbeitsfähigkeit des Luftstrahles wird auf dem Wege in das Innere der Beschickung in Reibungsarbeit, umgesetzt, und es käme darauf an, zu wissen, auf welcher Wegstrecke beide Werte sich ausgeglichen haben. Die Arbeitsfähigkeit des Luftstromes war durch den Ausdruck $E = \frac{G_{\text{sec}}}{2g} \cdot w^2$ bestimmbar, die Größe der Raumzunahme und der Wärmeaufnahme des Gasstromes ließe sich wahrscheinlich durch Messungen und Rechnung ermitteln, sie wäre, wenn t_B die Temperatur der umgebenden Beschickung, t_G die Temperatur des Gases und c_p dessen mittlere spezifische Wärme wäre, $Q = G_{\text{sec}} \cdot c_p (t_B - t_G)$.

Würde der Gasstrom auf seinem Wege keine Reibung erzeugen, eine adiabatische Zustandsänderung erfahren, so würde die Strömungsgeschwindigkeit aus der Wärmeaufnahme entsprechend dem zunehmenden spezifischen Gasvolumen, infolge des abnehmenden statischen Druckes, ansteigen. Die Volumenenergie setzte sich in Strömungsenergie um, und zwar wäre der kinetische Energiezuwachs in einem Strömungsabschnitt mit der Anfangsgeschwindigkeit w_a und der Endgeschwindigkeit w_1 $E_1 = \frac{G_{\text{sec}}(w_1^2 - w_a^2)}{2g}$.

Andererseits würde bei einem reibungslosen Strömungsverlauf die aus der durch Oxydation aufgenommenen Wärme herrührende Energiezunahme ausnahmslos in Strömungsenergie umgewandelt. Ließe sich dieser Betrag für sich berechnen, so ergäbe sich daraus die am Ende der gedachten Weglänge erreichte Geschwindigkeit w_2 , und es wäre die kinetische Energiezunahme $E_2 = \frac{G_{\text{sec}}(w_2^2 - w_a^2)}{2g}$. Die gesamte Zunahme an kinetischer Energie auf diesem Wege ist dann:

$$E_{\text{gesamt}} = E_1 + E_2 = \frac{G_{\text{sec}}}{2g} (w_1^2 - w_a^2) + \frac{G_{\text{sec}}}{2g} (w_2^2 - w_a^2).$$

Auf diese Weise könnte man die von dem Gasstrom auf einzelnen Weglängen entwickelte Arbeit L aus den kinetischen Energiebeträgen E , E_1 und E_2 und dem statischen Arbeitsvermögen A berechnen, wenn genügend zuverlässige Meßergebnisse vorlägen. Wegen der auf dieser Weglänge auftretenden Reibungsarbeit, zu der noch, infolge Fortbewegung fester Beschickungsstoffe durch den Gasstrom, ein Betrag Bewegungsarbeit kommt, tritt eine Geschwindigkeitsverminderung des Gasstromes ein, bis der gesamte Betrag der Reibungsarbeit gleich dem Arbeitsvermögen des Gases ist. Die Reibungsgrößen lassen sich bei der verwickelten Gestalt der Strömkanäle nicht leicht ermitteln. Auswertbare Unterlagen liegen noch nicht vor. Die Ermittlung der Eindringtiefe der Gasströme infolge ihrer kinetischen Energie ist für die Beurteilung des Hochofenganges von großer Wichtigkeit.

Die Beziehung zwischen Wärmeinhalt und Temperatur des Heizgasstromes und dem Wärmebedarf der Beschickungsstoffe im Hochofen.

Die Erreichung der notwendigen Höchsttemperatur in der Formenebene setzt voraus, daß die hier zur Verbrennung von Kohlenstoff erzeugte Wärmemenge genügend groß ist und gleichzeitig die Verbrennungstemperatur über der Höchsttemperatur der Beschickungsstoffe liegt, damit ein ausreichender Anteil der gesamt entstehenden Wärme auf die Beschickungsstoffe übergeht. Es besteht also eine bestimmte Beziehung zwischen der erzeugten Wärmemenge, der bei der Verbrennung erzielten Gastemperatur und dem Wärmebedarf der Beschickungsstoffe zur Aufheizung auf ihre Höchsttemperatur.

Die erzeugte Wärmemenge ist von der zur Verbrennung gelangenden Kohlenstoffmenge und der Windmenge, die Höchsttemperatur der Beschickungsstoffe von ihrer Menge und Art abhängig, außerdem aber auch von der Temperatur, mit der sie in den Verbrennungsraum eintreten. Die durch Verbrennung erzeugten Wärmemengen teilen sich, so lange ein Temperaturunterschied vorhanden ist, den Beschickungsstoffen mit. Die aus dem Verbrennungsraum abziehenden Gase müssen einen so großen Wärmeinhalt haben, daß die ausreichende Vorwärmung der Beschickungsstoffe und die für stoffliche Umwandlungen benötigten Energiebeträge sowie die Wandverluste aus ihm gedeckt werden. Das gilt nicht nur insgesamt genommen, sondern ist auch in allen Höhenlagen des Hochofens Erfordernis. Voraussetzung ist auch für diese Aufgaben, daß überall ein gewisses Temperaturgefälle vorhanden ist.

An einem Beispiel soll annäherungsweise berechnet werden, wie der Wärmehaushalt in den verschiedenen Ofenzonen beschaffen ist.

Folgende einfachen Betriebsverhältnisse seien Ausgangspunkt der Berechnung, die auf 1 kg Roheisen bezogen wird. Sie sind in einem Minettebetrieb ermittelt. Die Analyse eines zu erzeugenden Thomasroheisens sei 3,6 Proz. C, 0,45 Proz. Si, 1,22 Proz. Mn, 1,82 Proz. P und 92,91 Proz. Fe. Das Ausbringen betrage 32,3 Proz. aus feuchtem Möller. Der Wassergehalt der Erze betrage 9,1 Proz., der Kohlensäuregehalt 4,3 Proz., der Koksverbrauch sei je 100 kg Roheisen 96 kg, der Aschegehalt des Kokes sei 11,3 Proz., der Wassergehalt 9,5 Proz., der Gehalt der Gichtgase an Kohlenoxyd sei 28 Proz., der Gehalt der Gichtgase an Kohlensäure 13,6 Proz., die durchschnittliche Windtemperatur betrage 740° C, die Gichtgastemperatur sei im Mittel 120° C.

Die dem Hochofen je kg Roheisen zugeführte Kohlenstoffmenge ist:

$$\frac{0,96 [100 - (11,3 + 9,5)]}{100} = 0,76032 \text{ kg.}$$

Von dieser Kohlenstoffmenge gehen 0,036 kg in das Roheisen über, die übrigen Mengen $0,76032 - 0,036 = 0,72432$ kg werden vergast und befinden sich im Gichtgas, teils im Kohlenoxyd, teils in der Kohlensäure, wenn Verluste im Gichtstaub nicht beachtet werden.

Zu diesem Kohlenstoff treten noch die aus Carbonaten der Beschickung stammenden Mengen. Da das Ausbringen 32,3 Proz. beträgt, ist die je kg Roheisen benötigte Erzmengung $\frac{100}{32,3} = 3,096$ kg, darin sind 4,3 Proz. CO₂ enthalten, also $\frac{4,3}{100} \cdot 3,096 = 0,133127$ kg CO₂ entsprechend 0,036307 kg C und 0,0968196 kg O₂.

Die gesamten im Gichtgas enthaltenen Kohlenstoffmengen sind also $0,72432 + 0,036307 = 0,760627$ kg.

Die im Gichtgas enthaltene Wasserdampfmenge ist aus den Erzen

$$\frac{100 \cdot 9,1}{32,3 \cdot 100} = 0,28173 \text{ kg,}$$

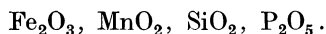
aus dem Koks

$$\frac{0,96 \cdot 9,5}{100} = 0,09120 \text{ kg,}$$

zusammen

$$= 0,372930 \text{ kg Wasser.}$$

Um die in den Gichtgasen enthaltenen Sauerstoffmengen bestimmen zu können, muß vorausgesetzt werden, daß nur folgende Verbindungen durch Reduktion Sauerstoff abgeben:



Die Menge der durch Reduktion umgesetzten Stoffe ergibt sich aus der Roheisenanalyse:

0,9291 kg Fe	stammen aus 1,3270 kg Fe_2O_3	und liefern 0,39790 kg O_2	
0,0122 „ Mn	„ „ 0,01930 „ MnO_2	„ „ 0,00710 „ „	
0,0045 „ Si	„ „ 0,00964 „ SiO_2	„ „ 0,00514 „ „	
0,0182 „ P	„ „ 0,04168 „ P_2O_5	„ „ 0,02348 „ „	
0,9640 kg	1,39762 kg	0,43362 kg	

Rechnet man zu dieser durch Reduktion aus den Erzen gewonnenen Sauerstoffmenge noch die aus den Carbonaten der Erze stammende Sauerstoffmenge, so ist die Gesamtmenge $0,43362 + 0,09682 = 0,53044 \text{ kg O}_2$.

Diese Sauerstoffmengen finden sich im Gichtgas an Kohlenstoff gebunden wieder, außerdem sind darin die aus dem Gebläsewind stammenden Mengen enthalten. Letztere lassen sich auf Grund bilanzmäßiger Beziehungen berechnen. Schreibt man zunächst die Kohlenstoffbilanz auf, so ist die im Koks zugeführte Kohlenstoffmenge C_k , zuzüglich der in den Carbonaten der Erze enthaltenen C_{erz} in dem Kohlenoxyd $(\text{CO})_g$ und der Kohlensäure $(\text{CO}_2)_g$ des Gichtgases sowie im Roheisen C_{Fe} nachzuweisen, also in einer Gleichung ausgedrückt, wie *Mathesius*¹⁾ sie schreibt:

$$C_k + C_{\text{erz}} = \frac{3}{7} (\text{CO})_g + \frac{3}{11} (\text{CO}_2)_g + C_{\text{Fe}}.$$

Setzt man das Gewichtsverhältnis $\frac{(\text{CO}_2)_g}{(\text{CO})_g} = m$, so ist $(\text{CO})_g = \frac{1}{m} (\text{CO}_2)_g$ und man kann die erste Gleichung schreiben:

$$\begin{aligned} C_k + C_{\text{erz}} - C_{\text{Fe}} &= \frac{3}{7} \cdot \frac{1}{m} (\text{CO}_2)_g + \frac{3}{11} (\text{CO}_2)_g \\ &= 3 (\text{CO}_2)_g \cdot \left(\frac{11}{77m} + \frac{7}{77m} \right) \\ &= \frac{3}{77m} (\text{CO}_2)_g \cdot (11 + 7m). \end{aligned}$$

¹⁾ *Mathesius*: Die phys. und chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens, Leipzig 1915, S. 228.

Daraus ergibt sich:

$$(\text{CO}_2)_g = \frac{77 m}{3} \cdot \frac{C_k + C_{\text{erz}} - C_{\text{Fe}}}{11 + 7 m}.$$

Andererseits befindet sich der in dem Gebläsewind zugeführte Sauerstoff O_e im Gichtgas an Kohlenstoff gebunden wieder, dazu der aus der Reduktion der Beschickungsstoffe freigewordene Sauerstoff O_b . Es ist also

$$O_e = \frac{4}{7} (\text{CO})_g + \frac{8}{11} (\text{CO}_2)_g - O_b, \quad \text{da } (\text{CO})_g = \frac{1}{m} (\text{CO}_2)_g \text{ ist,}$$

wird:

$$O_e = \frac{4 \cdot (\text{CO}_2)_g \cdot (11 + 14 m)}{77 m} - O_b.$$

Setzt man den vorher berechneten Wert von $(\text{CO}_2)_g$ hier ein, so erhält man

$$O_e = \frac{4(11 + 14 m)(C_k + C_{\text{erz}} - C_{\text{Fe}})}{3(11 + 7 m)} - O_b.$$

Nach den gegebenen Zahlen ist:

$$\frac{(\text{CO}_2)_g}{(\text{CO})_g} = \frac{13,6}{28,0} \cdot m = 0,486 m = 0,486 \cdot 1,5714 = 0,7637.$$

$$C_k = 0,76032 \text{ kg}, \quad C_{\text{erz}} = 0,036307 \text{ kg}, \quad C_{\text{Fe}} = 0,036 \text{ kg},$$

$$C_k + C_{\text{erz}} - C_{\text{Fe}} = 0,760627 \text{ kg}.$$

$$O_e = 0,91223 \text{ kg}, \quad \text{Stickstoffmenge } 3,05399 \text{ kg}, \quad \text{Luftmenge } 3,96622 \text{ kg}.$$

$$(\text{CO}_2)_g = 0,91212 \text{ kg}, \quad (\text{CO})_g = 1,19435 \text{ kg}.$$

Dieser Windsauerstoff verbrennt Kohlenstoff zu Kohlenoxyd

und benötigt	0,68417 kg C
Die Reduktion von 0,00964 kg SiO_2 und 0,04168 kg P_2O_5	
braucht	0,02146 „ „
0,0122 kg Mn werden aus 0,0157 kg MnO reduziert und	
brauchen	0,00266 „ „
0,0157 kg MnO werden aus 0,01929 kg MnO_2 reduziert, ent-	
sprechend	0,00266 „ „
Für diese Reduktion und die Verbrennung werden	0,71095 kg C
verbraucht. Vorhanden sind $C_k - C_{\text{Fe}} =$	0,72432 „ „
so daß zur weiteren direkten Reduktion von Eisenoxyd	0,01337 kg C
zur Verfügung sind, diese reduzieren 0,08022 kg FeO.	
Aus diesen Umwandlungen entstehen zusammen:	1,69008 kg CO
Die indirekte Reduktion hat folgenden Umfang: 1,3270 kg	
Fe_2O_3 werden mit CO zu FeO reduziert, sie verbrauchen	
0,23222 kg CO und liefern	0,36492 kg CO_2
dabei entstehen 1,1943 kg FeO. $1,1943 - 0,08022 = 1,11408$	
FeO werden ebenfalls mit CO reduziert, sie verbrauchen	
0,43325 kg CO und liefern	0,68083 „ „

Die beiden Gase müssen also in folgenden Mengen im Gichtgas sein:

	kg C	kg O ₂
CO ₂ : 0,36492 + 0,68083 + 0,13312 = 1,17887 kg . . .	0,32151	0,85736
CO: 1,69008 - (0,23222 + 0,43325) = 1,02461 kg . . .	0,43912	0,58549
	0,76063	1,44285

Gegenüberstellung:

$C_k + C_{\text{erz}} - C_{\text{Fe}} =$	0,760627 kg
Sauerstoff im Gebläsewind	0,91223 kg
Sauerstoff aus Reduktionen	0,4338 „
Sauerstoff aus Carbonaten	0,096819 „
Summe	1,44285 „
C im Gichtgas	0,76063 kg
Sauerstoff im Gichtgas an CO ₂ gebunden	0,85736 kg
Sauerstoff im Gichtgas an CO gebunden	0,58549 „
Summe	1,44285 kg

Nach Ermittlung der stofflichen Anteilmengen bei den einzelnen Umwandlungen läßt sich nun unter angenommenen Voraussetzungen der Hochofenvorgang wärmetechnisch berechnen und die jeweilig sich ergebende Temperatur des Gasstromes ermitteln. Es wird dabei angenommen, daß die Beschickungsstoffe auf bestimmte Temperaturhöhen erhitzt werden, auf denen Reaktionen stattfinden, die dazu benötigten Wärmemengen liefert der Heizgasstrom. Dieser muß also vor den Formen mit einem bestimmten Wärmeinhalt und bei einer bestimmten Temperatur entstehen.

Das den Hochofen mit 120° verlassende Gichtgas besteht aus 1,17887 kg CO₂, 1,02461 kg CO, 3,05399 kg N₂ und 0,37293 kg Wasserdampf, zusammen 6,24023 kg Gichtgas. Dessen Wärmeinhalt beträgt bei 120° insgesamt:

$$1,17887 \cdot 0,215 \cdot 120 + (1,02461 + 3,05399) \cdot 0,243 \cdot 120 + 0,37293 \cdot 536,5 = 30,414846 + 118,93197 + 13,0674672 + 200,076945 = 362,49123 \text{ kcal.}$$

Werden die Beschickungsstoffe auf 100° erhitzt, so nehmen sie folgende Wärmemengen auf, wenn die Anfangstemperatur 20° ist:

Erze (3,096 - 0,2817) · 0,222 (100 - 20) =	49,98130 kcal
Koks (0,96 - 0,09120) · 0,29 · (100 - 20) =	20,15616 „
Wasser (0,2817 + 0,09120) · (100 - 20) =	29,83440 „;
zusammen:	99,97186 kcal

Dieser Wärmebetrag ist dem Gas entzogen, so daß also vorher dessen Wärmeinhalt 362,49123 + 99,97186 = 462,46309 kcal war. Die Temperatur des Gases ist dann (t = gesuchte Temperatur): $1,17887 \cdot 0,215 \cdot t + (1,02461 + 3,05399) \cdot 0,243 \cdot t + 0,37293 \cdot 0,292 \cdot t = 262,38614$; $t = 193,8^\circ$.

Für die Verdampfung des Wassers werden $0,37293 \cdot 536,5 = 200,0769$ kcal vom Gas geliefert, sein Wärmeinhalt ist also vorher $462,46309 + 200,0769 = 662,5400$ kcal. Die Temperatur des Gases ist, bevor das Wasser verdampft

ist: $1,17887 \cdot 0,215 \cdot t + (1,02461 + 3,05399) \cdot 0,243 \cdot t = 662,5400$, $t = 532,3^\circ$.

Die Beschickungsstoffe werden, ohne daß sie sich verändern, auf 600° erhitzt, dabei nehmen sie folgende Wärmemengen auf:

Erze	$2,8142 \cdot 0,223 \cdot (600 - 100) =$	313,7904 kcal
Koks	$0,8688 \cdot 0,30 \cdot (600 - 100) =$	130,3200 „
zusammen		<u>444,1103 kcal</u>
die aus dem Gase stammen, dieses enthielt schon		662,5400 kcal
so das an dieser Stelle der Wärmeinhalt		<u>1106,6504 kcal</u>

beträgt, die Gastemperatur t ist demnach:

$$1,17887 \cdot 0,239 \cdot t + (1,02461 + 3,05399) \cdot 0,246 \cdot t = 1106,6504; t = 861,1^\circ.$$

Bei 600° Temperatur der Beschickungsstoffe werden die in den Erzen enthaltenen $1,3270$ kg Fe_2O_3 mit CO in FeO verwandelt, dabei wird ein Betrag von $417,9463$ kcal frei.

Die Beschickung besteht nach dieser Umwandlung aus:

Erze:	$2,8142 - 0,1327 = 2,6815$ kg,
Koks:	$0,8688$ kg,
Gase:	$1,17887 - 0,36492 = 0,81395$ kg CO_2
	$1,02461 - 0,23222 = 1,25683$ kg CO,
	$3,05399$ kg N_2 .

Die Gastemperatur ist hier:

$$0,81395 \cdot 0,215 t + (1,25683 + 3,05399) \cdot 0,243 \cdot t = 688,7037,$$

$$t = 563,3^\circ.$$

Bei der Erhitzung der Beschickungsstoffe von 600° auf 800° nehmen dieselben folgende Wärmemengen auf:

Erze:	$2,6815 \cdot 0,226 (800 - 600)$	$= 121,2038$ kcal
Koks:	$0,8688 \cdot 0,31 \cdot (800 - 600)$	$= 53,8656$ „
dazu ein Zuschlag für Wandverluste (geschätzt)		$= 150,000$ „
Gesamtwärmeinhalt der Gase ist also vorher		<u>$= 325,0694$ kcal</u>
		$+ 688,7037$ „
		$= 1013,7731$ „

und die Gastemperatur t ist

$$0,81395 \cdot 0,249 \cdot t + (1,25683 + 3,05399) \cdot 0,25 \cdot t = 1013,7731,$$

$$t = 791,8^\circ.$$

In diesem Temperaturgebiet wird die Kohlensäure aus den Carbonaten der Beschickung abgeschieden. Die beteiligten Stoffmengen ändern sich folgendermaßen: $0,133127$ kg CO_2 entsprechen $0,30256$ kg CaCO_3 .

Erze:	$2,6815 - 0,133127 = 2,54837$ kg,
Koks:	$= 0,8688$ „
CO_2 :	$0,81395 - 0,133127 = 0,68082$ „

Der Wärmearaufwand für diesen Vorgang beträgt 136,1520 kcal. Die Gastemperatur ist vorher:

$$0,68082 \cdot 0,249 \cdot t + (1,25683 + 3,05399) \cdot 0,25 \cdot t = 1149,9251, \\ t = 898,1^\circ.$$

Die Beschickungsstoffe werden von 800° auf 1200° erhitzt und nehmen folgende Wärmemengen auf:

Erze: 2,54937 · 0,242 (1200 — 800)	= 246,68221 kcal
Koks 0,8688 · 0,33 (1200 — 800)	= 114,68160 „
Dazu ein Zuschlag für Wandverluste	= 150,00000 „
Gesamtwärmehalt der Gase	511,36381 kcal
	+ 1149,9251 kcal

Die Gastemperatur ist vor Eintritt in diesen Abschnitt:

$$0,68082 \cdot 0,257 \cdot t + (1,25683 + 3,05399) \cdot 0,254 \cdot t = 1661,28891, \\ t = 1308,2^\circ.$$

In diesem Temperaturbereich werden 1,11408 kg FeO mit 0,43325 kg CO in 0,866506 kg Fe unter Verbrauch von 0,68082 kg CO₂ umgewandelt, dazu ist ein Wärmearaufwand von 118,28625 kcal notwendig. Die Stoffmengen sind folgende:

Eisen:	= 0,866506 kg,
Schlacke: 2,54837 — 1,11408 = 1,43429	„
CO ₂ : 0,68082 — 0,68082 = 0	
CO: 1,25683 + 0,43325 = 1,69008	kg

Die Gastemperatur vor dieser Umwandlung ist:

$$(1,69008 + 3,05399) \cdot 0,254 \cdot t = 1779,57516, \quad t = 1471,0^\circ.$$

Die Beschickung wird weiter auf 1600° erhitzt. Die Wärmearaufnahme ist:

Eisen: 0,866506 · 0,16 (1600 — 1200)	= 55,456384 kcal
Schlacke: 1,43429 · 0,25 (1600 — 1200).	= 143,42900 „
Koks: 0,8688 · 0,335 (1600 — 1200)	= 116,41920 „
dazu Wandverluste (geschätzt)	= 200,00000 „
Der Gesamtwärmehalt ist dann.	515,304584 kcal
	+ 1779,57516 kcal.

Die Gastemperatur ist bei Eintritt in dieses Gebiet:

$$(1,69008 + 3,05399) \cdot 0,257 \cdot t = 2294,87974, \quad t = 1882,2^\circ.$$

Durch Reduktion von 0,01929 kg MnO₂ zu MnO durch C werden 5,6407 kcal verbraucht.

Änderung der Stoffmengen:

Eisen	= 0,866506 kg
Schlacke 1,43429 — 0,0035 = 1,43079	„
Koks 0,8688 — 0,00266 = 0,86614	„
CO 1,69008 — 0,00621 = 1,68387	„

Reduktion von 0,00964 kg SiO₂ durch C benötigt 19,90746 kcal.

Änderung der Stoffmengen:

Eisen	0,866506	+	0,004498	=	0,871004	kg
Schlacke	1,43079	-	0,00964	=	1,42115	„
Koks	0,86614	-	0,00385	=	0,86229	„
CO	1,68387	-	0,00899	=	1,67488	„

Reduktion von 0,0416 kg P_2O_5 durch C benötigt 66,8946 kcal.

Änderung der Stoffmengen:

Eisen	0,871004	+	0,018198	=	0,889202	kg
Schlacke	1,42115	-	0,04168	=	1,37947	„
Koks	0,86229	-	0,01761	=	0,84468	„
CO	1,67488	-	0,04109	=	1,63379	„

Reduktion von 0,0157 kg MnO durch C benötigt 5,6407 kcal.

Änderung der Stoffmengen:

Eisen	0,889202	+	0,01216	=	0,901362	kg
Schlacke	1,37947	-	0,0157	=	1,36377	„
Koks	0,84468	-	0,00265	=	0,84203	„
CO	1,63379	-	0,00619	=	1,62760	„

Reduktion von 0,08022 kg FeO durch C benötigt 51,92863 kcal.

Änderung der Stoffmengen:

Eisen	0,901362	+	0,062393	=	0,963755	kg
Schlacke	1,36377	-	0,08022	=	1,28355	„
Koks	0,84203	-	0,01337	=	0,82866	„
CO	1,62760	-	0,03119	=	1,59641	„

Zur Berechnung der Gastemperatur vor Ablauf dieser zuletzt zusammen-
genommenen Umwandlungen werden die zugehörigen Wärmemengen zu
den schon vorher berechneten hinzugezählt:

$$2294,87974 + 5,6407 + 19,90746 + 66,8946 + 5,6407 + 51,92862 \\ = 2444,89182 \text{ kcal.}$$

Die Gastemperatur muß dann vorher sein:

$$(1,59641 + 3,05399) \cdot 0,263 \cdot t = 2444,89182, \quad t = 2000^\circ.$$

In dem vor den Formen durch Verbrennung entstehenden Kohlenoxydgas
sind 0,68417 kg C und 0,91223 kg O_2 enthalten.

In 0,82866 kg Koks sind 0,10849 kg Asche enthalten, außerdem gelangen
0,036 kg C in das Roheisen, so daß also zur Verbrennung $0,82866 - (0,10849 \\ + 0,036) = 0,68417$ kg zur Verfügung stehen. Diese Menge entspricht der-
jenigen im Kohlenoxydgas, das aus der Verbrennung stammt.

Vor den Formen sind 0,963755 kg Eisen, dazu kommt noch 0,036 kg
Kohlenstoff, so daß die Eisenmenge 1 kg beträgt.

Bei der durchschnittlichen Windtemperatur von 740° wird die Verbren-
nungstemperatur vor den Formen, wenn nur eine Verbrennung zu CO betrach-
tet wird

$$\frac{0,68417 \cdot 2416 + 3,96622 \cdot 0,243 \cdot 740}{(1,59641 + 3,05399) \cdot 0,254} = 2003^\circ.$$

Diese Temperatur stimmt mit der oben berechneten überein. Die Rechnung ergibt natürlich nur eine Übereinstimmung, wenn die Voraussetzungen derselben zutreffend sind. So konnten die Wandverluste innerhalb bekannter Größenordnung nur geschätzt werden.

In Fig. 10 ist der Temperaturverlauf des Heizgasstromes auf Grund der errechneten Zahlen dargestellt. Die Temperatur des Heizgasstromes nimmt stufenweise ab bis auf die Reduktion des Eisenoxyds mit Kohlenoxyd, hier erfährt der Gasstrom eine Temperatursteigerung.

In Wirklichkeit sind diese Stufen nicht so genau vorhanden, die Übergänge erfolgen vielmehr allmählich. Man kann teilweise an der Lage dieser Temperaturlinie feststellen, ob der Reaktionsverlauf auch tatsächlich so ist, wie in der Rechnung angenommen wurde. Beispielsweise findet die Reduktion des Eisenoxyds nach der Rechnung bei Gastemperaturen zwischen $861,3^\circ$ und $563,3^\circ$ statt. Die Konzentration der Gase nach dieser Reduktion ist $0,81395 \text{ kg CO}_2$ und $1,25683 \text{ kg CO}$. Vergleicht man, ob nach der Boudouardschen Gleichgewichtslinie bei der geringeren Temperatur des Gases von $563,3^\circ$ eine Reduktion des Eisenoxyds noch stattfinden kann, so ergibt sich durch Umrechnung ein Raumverhältnis von $55,56 \text{ CO}_2$ zu $44,44 \text{ CO}$, daß eine so weitgehende Kohlensäurebildung nicht stattfinden wird. Der Reduktionsvorgang wird also etwas verschoben. Die Möglichkeit besteht, daß dann Sinterungsvorgänge die Reduktion unterbinden. In diesem Falle ist der in der Abbildung gezeichnete Temperaturanstieg kleiner, dagegen der Temperatursprung bei der direkten Reduktion der Eisenoxyde, in der Abbildung bei 1200° gezeichnet, größer. In einem solchen Falle ist also eine höhere Anfangstemperatur des Heizgases erforderlich, da die übrigen Temperaturstufen sich nicht ändern und in vorliegendem Falle die Endtemperatur des Gases nicht mehr gesenkt werden kann. Es ist aus dem Beispiel zu ersehen, daß der Anteil an Kohlenoxyd-Reduktionen gewissen Zwangläufigkeiten unterliegt. An Hand einer so berechneten Linie des Temperaturverlaufes läßt sich der Zustand und die

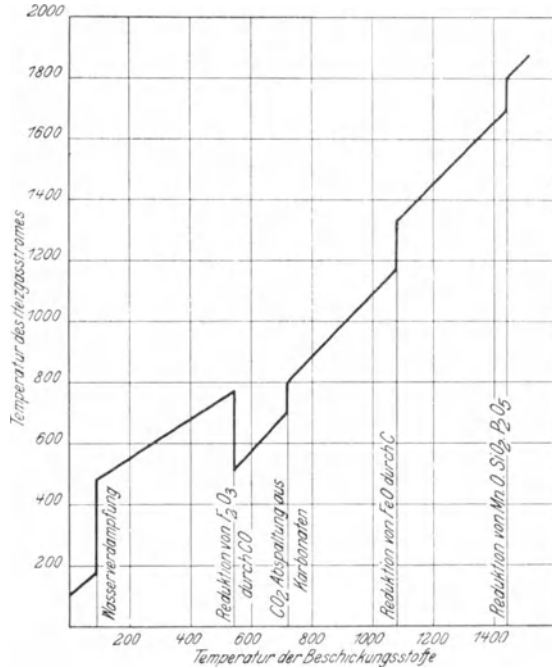


Fig. 10. Temperaturverlauf des Heizgasstromes im Hochofen.

Temperaturen der Beschickungsstoffe nicht mehr gesenkt werden kann. Es ist aus dem Beispiel zu ersehen, daß der Anteil an Kohlenoxyd-Reduktionen gewissen Zwangläufigkeiten unterliegt. An Hand einer so berechneten Linie des Temperaturverlaufes läßt sich der Zustand und die

Eigenart des Hochofenverfahrens einigermassen übersehen und bewerten, allerdings ist bei der ganzen Rechnung nicht berücksichtigt worden, daß sowohl durch die Reduktion von Kohlensäure als durch die Abspaltung von Kohlenstoff aus Kohlenoxyd weitere stoffliche Umwandlungen vorkommen, die das Bild verschieben. Über deren Umfang läßt sich nichts aussagen, da sie stark durch die Zeit beeinflußt werden.

Die Temperaturanforderungen in den einzelnen Höhenlagen des Hochofens.

In bezug auf die doppelte Aufgabe des Hochofens, Reduktion der Eisenoxyde und Trennung des so gewonnenen Eisens von der Gangart durch Schmelzen, kommen dem Hochofen auch zwei verschiedene Arbeitstemperaturen zu. Man kann auch hier, wie bei einem beliebigen Herdofenverfahren, von Arbeitstemperaturen sprechen, die, wenigstens theoretisch, jeder dieser beiden Teilaufgaben des Hochofens zugedacht werden müssen. Betrachtet man die Reduktion der Eisenoxyde, so ist bekannt, daß bei Erfüllung gewisser Bedingungen die Reduktion der Eisenoxyde bei etwa 600° fast restlos gelingt. Man könnte also für den ersten Teilprozeß des Hochofens diese Temperatur als seine Arbeitstemperatur bezeichnen. Die dafür zu erfüllenden Bedingungen sind genügend hohe Kohlenoxydkonzentration der Gasphase, feinste Zerkleinerung der festen Beschickungsstoffe, rasche Beseitigung der entstehenden Reaktionsgase und genügende Zufuhr von für endotherme Vorgänge benötigten Wärmemengen. Werden diese Bedingungen nicht gleichzeitig erfüllt, so findet nur in beschränktem Umfange der gewünschte Umsatz statt. In einem Flammofenbetriebe würde man die aufeinander einwirkenden Stoffe so lange auf der Arbeitstemperatur halten, bis die Reaktionen abgelaufen sind. Beim Schachtofenbetriebe ist jedoch die Ausnutzung des Zeiteinflusses in diesem Sinne nicht möglich. Die Beschickungsstoffe werden unmittelbar anschließend, um sie der Schmelzung zuzuführen, höher erhitzt. Die Schaffung der Bedingungen für die Reduktion ist gleichzeitig ein Teil der Vorbereitung für die Schmelzung. Nun wird allgemein die Überschreitung der günstigsten Reduktionstemperatur von 600° als belanglos betrachtet, da diejenigen Eisenoxyde, welche bis dahin nicht reduziert sind, bei den später auftretenden hohen Temperaturen sicher reduziert werden. Es ist jedoch durchaus möglich, daß bei späteren Reduktionen größere Energieaufwendungen gemacht werden müssen, zumal die nicht oder nur teilweise abgebauten Eisenoxyde bei höheren Temperaturen Verbindungen mit den Beschickungsstoffen eingehen oder Verschlackungen unterliegen, die nur bei höchsten Temperaturen und gerade da unter größeren Aufwendungen wieder zerlegt werden, ganz abgesehen davon, daß dann diese Aufwendungen gerade in dem Gebiete notwendig sind, in dem es auf eine hohe Arbeitstemperatur ankommt.

In bezug auf die zweite Aufgabe des Hochofens, der Schmelzung von Eisen, Gangart und Zuschlägen würden für die Schmelzung des Roheisens Temperaturen von 1200 bis 1300° zu nennen sein, der Schmelzpunkt der

Schlacken, wie sie der Hochofen liefert, liegt höher, etwa in dem Bereiche von 1400 bis 1500°. Auf diese Temperaturen müßte notgedrungen auch das Roheisen gebracht werden, und die Arbeitstemperatur im Schmelzraum des Hochofens wäre mit 1500° zu nennen. Wäre aber diese Temperatur die im Hochofen erzielte Höchsttemperatur, so würden die Schmelzerzeugnisse des Hochofens nicht diejenige Zusammensetzung haben, die sie tatsächlich besitzen, und die sie mit Rücksicht auf die Möglichkeit ihrer Weiterverarbeitung haben müssen. Die Schlacke besäße höhere Eisengehalte, wäre strengflüssig und zähe, das Eisen enthielte zu viel Schwefel. Die Schmelzstoffe müssen vielmehr vorübergehend auf eine noch höhere Temperatur gebracht werden, damit die gewünschten und von den Verbrauchern vorgeschriebenen Bedingungen in bezug auf ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit erfüllt werden können. Es liegt also über der genannten Endtemperatur von etwa 1500° im Ofen noch eine andere höhere, die mit der endgültigen Gestaltung der Güte der Erzeugnisse in unmittelbarer Beziehung steht. Beide Arbeitstemperaturen stehen miteinander in Verbindung, weil die Endtemperatur sich als Folge eines Abkühlungsvorganges aus der Höchsttemperatur ergibt. Ist letztere hoch, so wird auch bei sonst gleichen Verhältnissen die Endtemperatur hoch sein und umgekehrt. Da es aber in wirtschaftlicher Hinsicht kein Vorteil sein kann, die Schmelzerzeugnisse mit einer höheren Temperatur aus dem Ofen zu entlassen als nötig ist, so sollte man rückwärts von der Endtemperatur auf die Höchsttemperatur schließen und die Höchsttemperatur, soweit eine Einflußnahme möglich ist, nach dem Temperaturverlust von dem Raume der Höchsttemperaturen, also vor den Formen des Hochofens, bis zu den Abstichöffnungen der Schlacke bemessen. Der Temperaturabfall auf diesem Wege ist von der Weglänge, dem Umfange der auf diesem Wege stattfindenden wärmeverbrauchenden Reaktionen, der Aufenthaltszeit der Schmelzstoffe auf diesem Wege und dem Maße des Wärmeabflusses nach außen bzw. der Kühlwirkung der Gestellwandungen abhängig. Je stärker einzelne dieser oder alle Einflußgrößen auftreten, desto höher muß bei gleicher Endtemperatur die Temperatur vor den Formen sein. Es können also verschiedene Hochofen mit gleichen Temperaturen ihrer ausfließenden Schmelzerzeugnisse stark abweichende Höchsttemperaturen haben, wenn die genannten die Abkühlung beeinflussenden Größen, die teils baulicher, teils metallurgischer und betriebstechnischer Art sind, nicht übereinstimmen. Betriebstechnisch ergibt sich daraus folgende Einstellung des Ofenganges: die Temperaturhöhe vor den Formen wird so geregelt, daß die Temperatur der beim Abstich ausfließenden Schmelzstoffe eine notwendige Mindesthöhe nicht überschreitet. Der für die Erzielung der gewünschten Roheisenzusammensetzung zu regelnde Umfang der Gestellreaktionen, beispielsweise Reduktion der Eisensilicate, wird durch die Bemessung der Menge der beteiligten Stoffe im Möller geregelt. Ergibt sich bei der Reduktion wertvollerer Legierungsstoffe, z. B. der Manganoxyde, wegen niedriger Gestelltemperatur ein zu geringes Ausbringen, so ist die Endtemperatur um soviel höher zu halten, als im wirtschaftlichen Sinne die größeren Wärmeverluste in den Schmelz-

stoffen den Gewinn an Metall nicht überschreiten. Die höhere Endtemperatur wird hier durch eine höhere Gestelltemperatur erzielt. Gestatten bestimmte Betriebsverhältnisse die niedrigste zulässige Endtemperatur, so besteht die Gefahr einer Schwefelanreicherung im Roheisen, die durch Steigerung der Endtemperatur oder Änderung der Möllierzusammensetzung beseitigt werden kann. Eine höhere Endtemperatur kann hier durch Maßnahmen gegen die abkühlenden Einflußgrößen erreicht werden, die sowohl baulicher als auch betriebstechnischer Art sind. Daraus ergibt sich also, daß allgemein der Ofenbetrieb auf eine möglichst niedrige Endtemperatur, d. h. eine Temperatur der bei den Abstichen ausfließenden Schmelzstoffe, Schlacke und Roheisen, eingestellt werden soll, eine Temperatur, die noch störungsfrei den Abtransport oder die Weiterverarbeitung der Stoffe gestattet. Gewisse Anforderungen metallurgischer Art, Manganausbringen und Entschwefelung, bedingen eine höhere Endtemperatur. Der Grad der notwendigen Steigerung der Endtemperatur wird beim Mangan durch wirtschaftliche Erwägungen, beim Schwefel durch metallurgische Anforderungen der Verbraucher vorgeschrieben. Die gewünschte Endtemperatur wird durch entsprechende Einstellung der Höchsttemperatur vor den Formen und durch Beeinflussung der Abkühlung unter den Formen erreicht. Die Temperatur vor den Formen ergibt sich aus der dort zur Verfügung stehenden Brennstoffmenge in ihrem Verhältnis zur Schmelzstoffmenge, aus der Beschaffenheit des Brennstoffes, aus der Beschaffenheit der Verbrennungsluft und der Luftmenge im Verhältnis zur Größe der Brennstoffsäule. Durch Änderung dieser Einflußgrößen wird auch eine Änderung der Gestelltemperaturen herbeigeführt. Die unterhalb der Formen auftretenden abkühlenden Einflüsse sind schon genannt worden. Sie können von Fall zu Fall recht verschieden sein, und so ist es erklärlich, daß für gleiche Schmelzergebnisse beispielsweise der Brennstoffaufwand zur Erzielung der notwendigen Endtemperatur in Vergleichsfällen höher oder tiefer ist, weil die zugehörige Höchsttemperatur höher oder tiefer liegen muß, oder daß für gleiche Schmelzergebnisse der Brennstoffaufwand verschieden ist, weil die Endtemperatur in einem Falle höher ist als im anderen und diese Erscheinung nicht nur einen größeren Wärmeverlust der abfließenden Stoffe bedeutet, sondern auch eine höhere Gestelltemperatur in sich schließt.

Die Verhältnisse können also nun so aufgefaßt werden, daß man im unteren Teil des Hochofens 2 Arbeitstemperaturen annimmt, die eine ist die Höchsttemperatur vor den Formen und die andere die Endtemperatur der ausfließenden Schlacke. Die Höchsttemperatur ist diejenige, welche die Beschickungsstoffe überhaupt erreichen. Die Orte der beiden Arbeitstemperaturen liegen räumlich nicht weit voneinander entfernt, und die Endtemperatur wird von der Höchsttemperatur unmittelbar beeinflusst, steigt die letztere, so steigt auch die erste. Der Abstand beider Temperaturen ist allerdings verschieden und wird durch abkühlende Einflüsse geregelt, die Regelung kann in gewissem Umfange durch bauliche, betriebstechnische und metallurgische Maßnahmen erfolgen.

Infolge der gleichlaufenden Abhängigkeit der beiden Arbeitstemperaturen könnte man sich auf die Beobachtung der einen beschränken, wenn der Abstand beider ermittelt ist. Aus praktischen Gründen wäre es bequemer, die Endtemperatur laufend zu überwachen, und zu versuchen, sie auf die untere zulässige Grenze zu bringen. *J. E. Johnson*¹⁾ setzt schon eine untere Temperaturgrenze fest und nennt diese die kritische Temperatur. Auf Grund zahlreicher Messungen hat er sie zu 1510° ermittelt. Diese Temperatur muß erreicht werden. Oberhalb dieser Temperatur finden nur wenige metallurgische Vorgänge statt. Dazu ist es nicht nur erforderlich, daß durch den Verbrennungsvorgang vor den Formen so viele Wärmeeinheiten erzeugt werden, wie zur Deckung des Bedarfs für die Aufheizung der Beschickungsstoffe, der chemischen Umsetzungen und der Wandverluste nötig sind, sondern daß auch die Wärmemengen bei einer Temperatur zur Verfügung gestellt werden, die die Durchführung dieser Aufgaben zur Voraussetzung haben. Die Erfüllung der wärmetheoretischen Bedingungen ist auch beim Hochofenprozeß notwendig, diese sind

1. Der Betrag an durch die Umwandlung von Wärme geleistete Arbeit ist gleich dem Energieinhalt der verbrauchten Wärme.

2. Der von einer bestimmten Wärmemenge für einen Arbeitsvorgang ausnutzbare Anteil hängt von der Temperatur ab, bei welcher dieser Vorgang verläuft. Liegt diese Temperatur höher als die des Trägers der Wärmemenge, so ist der Anteil gleich Null. In bezug auf den Hochofen heißt das, für die Erzeugung eines Kilogramms Roheisen ist ein gewisser Wärmebetrag, ausdrückbar in Kilogrammcalorien, aufzuwenden, ein Teil dieses Wärmebetrages muß aber bei einer Temperatur zur Verfügung gestellt werden, die über der Höchsttemperatur liegt. Zwischen den Beschickungsstoffen im Gestell des Hochofens und dem Heizgase ist stets ein Temperaturgefälle vorhanden. Der Wärmeübergang ist um so größer, je größer das Temperaturgefälle ist. Man erzielt daher einen um so größeren Anteil der übergelassenen Wärme im Verhältnis zur gesamten erzeugten Wärme, je höher die Heizgastemperatur ist. Durch größeren Wärmeübergang infolge höheren Temperaturgefälles benötigt man eine geringere Gesamtwärmemenge in den Heizgasen, die gleichbedeutend mit einer geringeren Heizgasmenge ist. Ist Q der Betrag der infolge eines Temperaturunterschiedes zwischen dem Heizgas und den Beschickungsstoffen $T_1 - T_2$ abfließenden Wärmemenge, so ist $Q = k \cdot (T_1 - T_2)^n$, wobei k der Wärmeübergangskoeffizient ist und n eine Zahl, Größen, die von gegebenen Verhältnissen beeinflußt sind. Wird $T_1 - T_2 = 0$, so ist auch $Q = 0$, d. h., die erzeugten Wärmemengen können beliebig groß sein, ein Wärmeübergang findet trotzdem nicht statt. Steigert man durch geeignete Maßnahmen die Verbrennungstemperaturen, so wächst infolge eines höheren Temperaturgefälles der Betrag der ausnutzbaren Wärme im Gebiet der Höchsttemperaturen.

¹⁾ *J. E. Johnson*, Transactions of the American Institute of Mining Engineers 36 (1905), S. 454 ff.

Will man also den Ofengang durch laufende Beobachtung der Abstichttemperaturen der Schlacken überwachen, so muß man zunächst für die vorliegende Betriebsweise des Hochofens bei gegebener Roheisenanalyse den Temperaturabstand zwischen derjenigen vor den Formen, der Höchsttemperatur, und der Abstichttemperatur der Schlacke wissen. Eine solche Feststellung ist auch notwendig, wenn man die Betriebsverhältnisse verschiedener Hochofen miteinander vergleichen will. Sonst kommt man oft zu nicht auswertbaren Ergebnissen. Temperaturmessungen an Schlacken und Eisen während der Abstiche haben mitunter ergeben, daß entgegen der richtigen Überlegung graue Roheisensorten niedrigere Temperaturen zeigen als weiße, oder daß zumindest eine zu verallgemeinernde Beziehung zwischen Roheisenart und Temperatur des Abstiches nicht festzustellen ist¹⁾, oder auch, daß nicht immer bei dunklen Schlacken beim Abstich niedrigere Temperaturen gemessen werden als bei hellen Schlacken. Die Erscheinung ist aus dem jeweilig verschiedenen Temperaturunterschied im Gestell zwischen Höchsttemperatur und Abstichttemperatur zu erklären. Ist die erstere hoch, so kann in der Formenebene ein siliciumreiches Roheisen bei geeignetem Möller entstehen, sind aber dann die abkühlenden Einflüsse unter dieser Ebene groß, so fließt eine weiße Schlacke mit niedriger Temperatur aus, sind sie klein, so ist die Endtemperatur natürlich höher bei gleicher Eisenzusammensetzung, es sei denn, daß der Schwefelgehalt des Eisens im ersten Falle infolge der Wechselbeziehungen zwischen Schlacke und Eisen höher ist. Regelt man entsprechend an den abkühlenden Einflüssen, am leichtesten durch betriebstechnische Maßnahmen, so hat man in begrenztem Umfange die Einstellung des gewünschten Betriebsergebnisses in der Hand. Bei gleichbleibenden Betriebsverhältnissen sind dagegen die abkühlenden Einflüsse von gleichbleibender Größenordnung, und es ergeben die Endtemperaturen, wenn sie richtig ermittelt werden, ein zutreffendes Bild von den Gestellvorgängen.

Eine gewisse Abhängigkeit besteht noch zwischen der Temperatur der abfließenden Schlacke und der Abstichttemperatur des Roheisens. Letztere ist immer erheblich niedriger als die Schlackentemperatur. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Eisen an den Seitenwandungen und dem Boden des Ofens eine wärmeabgebende Oberfläche mit größerem Temperaturgefälle besitzt als die Schlacke, und daß das Wärmeleitvermögen des Eisens erheblich größer ist als das der Schlacke. Wenn im Verlauf eines Eisenabstiches die Schlacke aus der Öffnung mit austritt, so steigt merklich die Temperatur, dabei teilt sich die höhere Temperatur der Schlacke, da beide im Fließen sich berühren, zum Teil dem Eisen mit. Der Temperaturunterschied zwischen abfließender Schlacke und Absticheisen ist in erster Linie von der Aufenthaltsdauer des Eisens auf dem Boden des Ofens, von der Kühlwirkung der Ofensohle und von der Eisenmenge oder genauer von dem Verhältnis der Oberfläche derselben zu ihrem Inhalt abhängig. Es läßt sich also hier ebenfalls eine regelnde Beeinflussung der Temperaturunterschiede zwischen Schlacke und Eisen in begrenztem Umfange feststellen, die teils betriebs-

¹⁾ A. Michel, Dissertation. Breslau 1927.

technischer, teils baulicher Art ist. Die betriebstechnischen Maßnahmen würden beispielsweise in der Verminderung des Unterschiedes zwischen der Höchsttemperatur des Ofens und der Endtemperatur der Schlacke, in der Erhöhung der Betriebsgeschwindigkeiten und in der Abkürzung der Abstichpausen zu suchen sein. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß die kalkreichen Schlacken höhere Temperaturen beim Abstich zeigen als die siliciumreichen. Der Grund liegt darin, daß bei ersteren der Umfang der stark wärmeverbrauchenden Metallsilikatreduktion im Gestell infolge der geringen Konzentration dieses Stoffes im Möller klein sein muß und dadurch einer der wichtigsten abkühlenden Einflüsse im Gestell gering, außerdem darin, daß das Wärmeleitvermögen der kalkreichen Schlacken klein ist.

Wie es scheint, muß man bei Betrachtung der Abhängigkeit der Höchsttemperatur von der Endtemperatur auch dem Umstande Rechnung tragen, daß bei steigender Höchsttemperatur der Umfang an wärmeverbrauchenden Reaktionen schneller wächst, als an sich zu erwarten ist.

*Royster, Joseph und Kinney*¹⁾ stellten nämlich bei ihren Arbeiten an dem Versuchshochofen fest, daß bei steigender Temperatur vor den Düsen die Temperatur von Absticheisen und Schlacke etwas zurückgeht. Fig. 11 zeigt diese Beziehung.

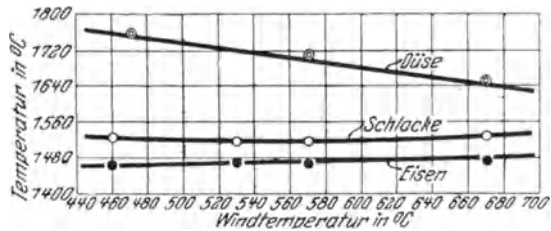


Fig. 11. Beziehung zwischen den Temperaturen vor den Formen und den Eisen und Schlackenabstichtemperaturen bei einem Versuchsofen.

Überblickt man die Abhängigkeiten, Einflüsse und möglichen Maßnahmen, so läßt sich wohl in angenäherter Weise feststellen, welche Untersuchungen zweckmäßig auszuführen sind, um Unzulänglichkeiten technischer und wirtschaftlicher Art zu beseitigen, und welches Überwachungssystem anzuwenden ist, um ein Höchstmaß von Sicherheit und Sparsamkeit zu erzielen.

Die Hochofen liegen heute noch in bezug auf ihren Koksverbrauch ziemlich weit auseinander. Eine wichtige Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß die Öfen mit hohem Koksverbrauch entweder nur mit großem Brennstoffaufwand die unerläßliche Höchsttemperatur erreichen können, oder daß sie eine ungewöhnlich hohe Gestelltemperatur erzeugen müssen. Im ersten Falle wird die Erreichung der notwendigen Temperaturhöhe durch schlechte Koksbeschaffenheit, unrichtige Bemessung der Windmenge und Windgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit usw. erschwert. Im zweiten Falle muß eine hohe Gestelltemperatur wegen des Einflusses eines starken Temperaturabfalles im Gestell oder einer notwendigen hohen Endtemperatur eingehalten werden. Daß die Gestelltemperatur für den Brennstoffaufwand ausschlaggebend ist, kann an einigen besonderen Betriebsfällen beobachtet werden. Es ist beispielsweise bekannt, daß bei Ferromanganöfen der Brennstoff-

¹⁾ *Royster, Joseph, Kinney, Stahleisen* 49 (1924), S. 795.

aufwand unverhältnismäßig hoch ist. Der Wärmearaufwand zur Reduktion der Manganoxjde liegt nicht viel höher als der bei den Eisenoxjden ($\text{Mn}_3\text{O}_4 = 1990$ kcal je kg Substanz gegen $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1650$ kcal). Im Ferromanganofen muß jedoch eine viel höhere Gestelltemperatur, nach eigenen Messungen vor den Formen etwa 300° höher als bei Gießereiroheisenbetrieben, erzeugt werden, damit die verschlackten Manganoxjde durch Kalk abgeschieden und reduziert werden. Die um so viel höhere Gestelltemperatur wird dadurch erreicht, daß das Mischungsverhältnis Brennstoff zu Schmelzstoff erheblich zugunsten des Brennstoffes verschoben wird. Bei den höheren Gestelltemperaturen sind auch die Wandverluste größer, die durch besondere Brennstoffmengen ausgeglichen werden müssen.

Bei den Roheisensorten, welche hohe Gestelltemperaturen erfordern, macht sich der Umstand störend bemerkbar, daß im Verbrennungsraum die Temperaturen nicht überall gleich hoch sind. Sie steigen vor den Formen bis zu Höchstwerten an und fallen in dem Maße, wie Kohlenoxjd aus der Kohlensäure entsteht, wieder stark ab. Entwickelt sich dieser Temperaturverlauf in der waagerechten Ebene, und das kann bei großen Gestellweiten der Fall sein, so befinden sich in dem Querschnitt der Formenebene vor den Formen Stellen mit höchster Temperatur und dementsprechend erheblich niedrigere Temperaturen in der Mitte des Ofens. Entsprechend werden auch die in den einzelnen Querschnittsteilen niedergehenden Beschickungsstoffe verschieden hoch aufgeheizt. Unterhalb der Formen muß dann ein annähernder Temperaturengleich stattfinden. Durch diese Verhältnisse kann die Endtemperatur erheblich beeinflußt werden. Zur Vermeidung zu großer Ungleichheiten in der Temperaturhöhe ist es erforderlich, daß Windmenge und Windpressung richtig eingestellt sind. Bei kleinen Gestelldurchmessern biegt der Gasstrom von den Formen ausgehend sehr schnell nach oben um. Die durch die Kohlensäurereduktion verursachte starke Temperatursenkung liegt dann mehr oder weniger weit über der Formenebene und ist dadurch unschädlich gemacht, daß die niedersinkenden Stoffe alle oder größtenteils durch das Gebiet der höchsten Temperaturen hindurchgehen müssen. Der Anteil ist verschieden, je nachdem Windmenge und Windgeschwindigkeit den inneren Ofenverhältnissen angepaßt sind. Ist die Windmenge zu groß, so befindet sich vor den Formen eine Zone, in der infolge hoher Geschwindigkeit die Verbrennung nur in geringem Umfange einsetzt, der Wind der Beschickung mehr Wärme entzieht als erzeugt wird. So haben also Öfen mit einer zu großen Windmenge einen hochliegenden Raum höchster Temperaturen, darunter in der Nähe der Formen einen kaltgeblasenen Raum und eine geringe Endtemperatur, oder wenn eine solche nicht statthaft ist, einen hohen Koksverbrauch. Ist die Windmenge richtig bemessen, so ist bei geringem Gestelldurchmesser die größte Temperaturhöhe in der Formenebene zu erzielen. Es eignen sich daher Öfen kleiner Abmessungen für die Herstellung von Ferromangan, Ferrosilicium und ähnlichen Legierungen besonders. Öfen mit weitem Gestell haben den Vorteil, wenn sie mit großen Windgeschwindigkeiten, also mit hoher Leistung, betrieben werden, daß der

Anteil kaltgeblasener Beschickungsstoffe vor den Formen im Vergleich zum Gesamtquerschnitt des Gestells nur klein ist. Bei engem Gestell wird, da bei großer Betriebsgeschwindigkeit die Verbrennungszone nach oben gedrückt wird, der Anteil kaltgeblasener Beschickungsstoffe in der Formenebene größer. Temperaturmessungen in solchen Öfen zeigen erst in der Rast ein starkes Abfallen von Höchsttemperaturen, hervorgerufen durch die Kohlensäure-reduktion im Anschluß an die Verbrennung, während bei Öfen mit weitem Gestell dieser selbe Temperaturabfall tiefer liegt. Betrachtet man diesen Vorgang von der Endtemperatur aus, so ergibt sich, daß bei den so betriebenen engen Öfen der Weg von den Punkten der Höchsttemperatur bis zur Endtemperatur länger ist, der Temperaturabfall also größer sein muß, als bei den Öfen mit weitem Gestell, die mit günstiger Geschwindigkeit betrieben werden. Muß in jedem Falle die Endtemperatur in gleicher Höhe liegen, so muß entsprechend in dem ersten Falle die Höchsttemperatur gesteigert werden. Dazu ist entweder die Erhöhung des Kokssatzes oder die Steigerung der Windvorwärmung, oder beide Maßnahmen sind gleichzeitig nötig. Mit der Erhöhung der Windtemperatur wird die schnelle Umsatzfähigkeit mit dem Kohlenstoff gesteigert, es wächst allerdings auch bei gleicher Windmenge die Strömungsgeschwindigkeit des Windes.

Die unvermeidliche Verschiedenheit der Gastemperatur ergibt in der Formenebene nicht eine einheitliche, sondern an den einzelnen Punkten verschiedene Höchsttemperatur. Beim Durchmischen dieser verschieden aufgeheizten flüssigen Stoffe während des Niedergehens ins Gestell entsteht eine mehr oder weniger ausgeglichene Bodentemperatur der Schmelze. Es ist aber wahrscheinlich, daß, je größer der Gestelldurchmesser ist, um so weniger eine Durchmischung stattfinden kann, solange nicht durch einen Abstich ein Durcheinanderfließen erfolgt. Die vor den Formen heruntergehenden Stoffe sind heißer als die zwischen zwei benachbarten Formen, wie die stärkeren Anfressungen der Ausmauerung unter den Formen deutlich erkennen lassen. Der Durchschnitt der Temperaturhöhen in jedem waagerechten Querschnitt des Gestelles muß zwischen der durchschnittlichen Endtemperatur und einer ebensolchen Höchsttemperatur liegen.

Die Abhängigkeit der Vorgänge im Hochofen von der Stückgröße der Beschickungsstoffe.

Beim Studium alter Schriften über die Hochofentechnik kann man wahrnehmen, daß jene alten Praktiker mit den mannigfaltigen Erscheinungen und Vorgängen des Hochofenbetriebes genau vertraut waren. Ihre Beobachtungen und Erfahrungen über das Verhalten der Beschickung im Hochofen, über die Eigenart der Beschickungsstoffe, über die Eigentümlichkeiten der Verbrennung und Schmelzung und über die Qualität der erzeugten Roheisensorten gehen bis in alle Einzelheiten. Sie wissen z. B. ganz genau, welche Erze für die Erzeugung eines bestimmten Roheisens günstig sind, und welche sich in geringerem Maße eignen. Ihnen ist bekannt, daß im Hochofen eine hohe Temperatur im Gestell erzeugt werden muß, und daß man das

erreicht, indem man das Gestell möglichst eng baut, das Feuer gewissermaßen zusammendrängt, daß man dagegen im Stückofen weniger hohe Temperaturen anwendet und daher ein weites Gestell benötigt. Sie wußten ferner, daß eine Beeinflussung des Ofenganges durch Regelung der Windzufuhr durch die Düsen derart möglich war, daß je nach dem Betriebszustande die Düsen weiter in den Ofen geschoben oder zurückgezogen wurden, daß man sogar mit verschiedenen Düsenquerschnitten arbeiten und durch diese Maßnahme die Windpressung regeln konnte. Jedenfalls war die Erkenntnis Allgemein- gut, daß gewisse Beziehungen zwischen Schmelzvorgängen, Gestellweite, Windmengen und Windpressung bestanden. *Karsten*¹⁾ schreibt 1827 darüber wörtlich: „Ohne eine zweckmäßige, nach der Wirksamkeit des Gebläses, nach der Eigenschaft der Erze und nach der Verbrennlichkeit der Kohlen eingerichtete Konstruktion des Schachtes und Gestelles und ohne eine der Beschaffenheit des Brennmaterials angemessene Geschwindigkeit der Gebläseluft ist ein unnötig hoher Kohlenaufwand beim Hochofenbetrieb nie zu vermeiden.“ Man ersieht daraus, wie genau man damals über den Zusammenhang vorwiegend mechanischer Vorgänge und Zustände im Hochofen unterrichtet war. Erklärlich ist dieser Zustand vielleicht dadurch, daß die damals genau beobachteten Erscheinungen des Ofenganges wegen der kleinen Ofeneinheiten viel empfindlicher hervortraten, und daß die Überwachung des Hochofenprozesses mehr auf Einzelheiten eingestellt war. Damals war die von einem einfachen Gebläse gelieferte Windmenge und Windpressung das Gegebene, die Ofenabmessungen mußten dem angepaßt werden.

Erst mit der Einführung der Dampfgebläse waren die Windmengen nicht mehr so eng begrenzt, und dadurch war, worauf auch *Johannsen*²⁾ hinweist, eine wichtige Vorbedingung für die bedeutende Vergrößerung der Hochöfen erfüllt. Allerdings haben noch andere Einflüsse vorgelegen, die eine Vergrößerung der Öfen veranlaßten. Nachdem die Verwendbarkeit von Koks erwiesen war, konnte Brennstoff in jeder beliebigen Menge zur Verfügung gestellt werden, im Gegensatz zur Holzkohle, deren ausreichende Beschaffung zunehmende Schwierigkeiten bereitete. Der Eisenbedarf wurde durch die Verbreitung der Dampfkraftmaschinen sehr stark gesteigert, und schließlich wurde die industrielle Entwicklung durch die Schaffung leistungsfähiger Transportmittel, Eisenbahn, Schifffahrt, am meisten gefördert.

Durch die Vergrößerung der Hochöfen ist zweifellos die unmittelbare Beobachtung des Hochofenprozesses insofern erschwert worden, als die verschiedenen Vorgänge und Erscheinungen nicht so augenfällig hervortraten und die Aufmerksamkeit durch neu erwachsende Aufgaben, wie Transportfragen und wirtschaftliche Angelegenheiten größeren Ausmaßes, von dem Hochofenprozeß abgelenkt wurde. Jedenfalls ist in der Folgezeit nicht mehr die klare Erkenntnis der Zusammenhänge der Betriebsgrößen des Hochofens wahrzunehmen. Die Hochofenpraxis entwickelte sich mehr nach der Richtung durch Anschauungen begründeter Erfahrung, man erblickte die

¹⁾ *Karsten*, Handbuch der Eisenhüttenkunde 1827, III, S. 139.

²⁾ *Johannsen*, Geschichte des Eisens 1925, S. 73.

Ursache des erfolgreichen Ofenbetriebes vorwiegend in der richtigen Wahl der inneren Abmessungen des Ofens und ließ die hiermit in Zusammenhang stehenden anderen Faktoren zu sehr außer acht. Es gab Rezepte für das Ofenprofil, die vielfach geheim gehalten wurden, und die man nur mit Widerstreben änderte. So hatte fast jeder Betrieb besondere Ofenabmessungen. Das Ergebnis der Erfahrungen aus jener Zeit war wohl, daß eine gewisse Abhängigkeit zwischen der Erzbeschaffenheit und dem Ofenprofil besteht, daß auch die erzeugte Roheisensorte hiermit im Zusammenhang steht, und daß der Ofengang bei einer gewissen Betriebsgeschwindigkeit am regelmäßigsten ist; über eine rein erfahrungsmäßige Bewertung dieser Vorgänge kam man aber nicht hinaus.

Erst die neue Hochofenpraxis, die durch wirtschaftlichen Zwang die Ansprüche an die Leistungsfähigkeit eines Hochofens derartig vermehrte, daß eine weitgehende Steigerung der bisherigen Betriebsgeschwindigkeit notwendig wurde, hat erzwungenermaßen das Aufeinandereinstellen der zusammenwirkenden Vorgänge des Ofens erbracht. So ist heute bekannt, daß eine Erweiterung des Ofenprofils möglich ist, wenn gleichzeitig die Windmenge und Windpressung entsprechend geändert wird. Erfreulicherweise ist, wie aus dem neueren in- und ausländischen Schrifttum ersichtlich, die Aufmerksamkeit auf die mechanischen Vorgänge im Ofen in erhöhtem Maße gelenkt worden, nachdem lange Zeit die Untersuchung und Erörterung der chemischen Prozesse viel zu sehr im Vordergrunde gestanden hat.

Bei Betrachtung des Hochofenprozesses muß man zwischen den chemischen Umsetzungen der aufeinander wirkenden Stoffe, die mehr oder weniger ohne willkürliche Beeinflussung vor sich gehen, und den vielfachen Vorgängen mechanischer Art unterscheiden, die die Bedingungen für einen günstigen Verlauf der Umwandlungsprozesse schaffen. Wenn beispielsweise die Reduktion der Eisenoxyde vornehmlich durch Kohlenoxyd erfolgen soll, so ist als Vorbedingung die Aufgabe zu erfüllen, daß das Kohlenoxyd mit der gesamten Menge Eisenoxyd unter den besten Reaktionsverhältnissen in Berührung kommt. Es ist nun bekannt, daß das bei dem bisherigen Betriebe des Hochofens nur sehr unvollkommen der Fall ist¹⁾, man hat den Reaktionsablauf viel zu sehr zufälligen Vorgängen preisgegeben, und daraus sind die starken Abweichungen der einzelnen Betriebsergebnisse bezüglich Brennstoffaufwand und Ofenleistung zu erklären. Aus dieser Erkenntnis ist ein Untersuchungsprogramm entstanden, das sich die Beobachtung der Beschickung und der Gase während des Durchsatzes zur Aufgabe macht, um die bisher vorliegenden qualitativen Bewertungen, die sich in der Erfahrung des Hochöfners bekunden, genauer festzustellen.

Man kann, den Hochofenprozeß nach diesen Gesichtspunkten betrachtet, die Bedingungen kennzeichnen, die zur Erzielung eines günstigen Verlaufes zu erfüllen sind. Zunächst ist es klar, daß dicke Erzstücke sowohl in der Erwärmung als auch in dem Angriff der Reduktionsgase gegenüber feinkörnigen Beschickungsstoffen sich nicht so schnell verändern, sondern im

¹⁾ *Diepschlag*, Stahl und Eisen 44 (1924), S. 430.

Rückstand bleiben. Es wäre daher erstrebenswert, dem Hochofen nur feinkörnige Schmelzstoffe zuzuführen. Die einzelnen Körner sind dann im Verhältnis zu ihrem Inhalt mit einer großen Oberfläche den Einflüssen der Heiz- und Reaktionsgase ausgesetzt und werden den von ihnen ausgelösten Veränderungen nur wenig nachhinken. Diese günstigste Beschaffenheit kann aber praktisch keine Anwendung finden, weil eine Beschickung aus Feinstoffen den Widerstand des Gasstromes derart vergrößert, daß die Gebläsewindpressung ein zulässiges Maß übersteigt, weil ein erheblicher Teil der Beschickung als Gichtstaub herausgeschleudert würde, und weil schließlich die meisten Erze in grobstückiger Form gewonnen werden und ihre weitgehende Zerkleinerung wirtschaftliche Möglichkeiten überschreiten würde. Immerhin ist eine Zerkleinerung grober Erzstücke vor der Begichtung erstrebenswert und wird auch zum Teil in der heutigen Hochofenpraxis durchgeführt. Es fragt sich nur, bis auf welche Korngrößen die Zerkleinerung erfolgen soll. Die Entscheidung wird sowohl von technischen als von wirtschaftlichen Gesichtspunkten beeinflußt und ist von Fall zu Fall verschieden. Gewisse Erze, namentlich Brauneisenerze, haben die Eigenschaft, bei der Erwärmung zu zerspringen. Wenn sie daher auch in Stücken dem Hochofen zugeführt werden, so verwandeln sie sich doch bald dadurch, daß sie Hydratwasser abgeben, in einen feinkörnigen Beschickungsstoff. In solchen Fällen ist weitgehende mechanische Zerkleinerung vor der Begichtung nicht nötig. Beruht jedoch der Zerfall auf dem Verlust der Kohlensäure aus Carbonaten, so tritt er erst in tieferen Zonen des Ofens ein, und darum ist es in diesem Falle möglich, daß die Beschickungssäule von hier bis zur Gicht wegen der Durchsetzung mit dicken Erzstücken ungleichmäßig vorgewärmt wird. Eine Vorzerkleinerung dicker Erzstücke erscheint dann vorteilhaft. Bei der Verwendung sehr harter Stückerze, beispielsweise zahlreicher Rot- und Magnetisenerze, die sich bei der Erhitzung nicht verändern, ist die Zerkleinerung grober Stücke notwendig. Der Grad der Zerkleinerung wird heute durch wirtschaftliche Bedingungen vorgeschrieben. Es läßt sich nicht zahlenmäßig angeben, welcher Gewinn bei der Erzeugung des Roheisens durch eine Zerkleinerung des Erzes erzielt wird, man muß lediglich darauf bedacht sein, daß sich die Erzbrechkosten in den Roheisengestehungskosten nicht ungünstig bemerkbar machen. Die Erzbrechkosten sind von der Stückgröße des Roherzes, sowie von der Härte und sonstigen Beschaffenheit desselben abhängig. Daraus geht hervor, daß für die verschiedenen Erzsorten auch verschieden hohe Erzzerkleinerungskosten in Ansatz gebracht und daß dieselben bei der Gesamtbewertung des Erzes berücksichtigt werden müssen. Technisch ist die Frage geklärt, die Entwicklung geht in Richtung einer zunehmenden Verkleinerung der Stückgrößen bis herunter zu den Abmessungen, die eine Gasundurchlässigkeit der Beschickungssäule zur Folge haben würde. Wirtschaftliche Unübersichtlichkeit der Erfolgsmöglichkeiten hemmt diesen Fortschritt.

Wenn die Erze auf eine bestimmte Korngröße vor der Verwendung im Hochofen zerkleinert werden sollen, so ist diese Aufgabe nur durchführbar,

so lange alle Erzbestandteile in grobstückiger Form geliefert werden. Wie aus den nachstehenden Beispielen hervorgeht, ist das jedoch nicht der Fall. Zur Bestimmung der Stückgröße einiger Erzsorten sind beispielsweise von *Lent*¹⁾ größere Proben durch aufeinanderfolgende Absiebungen in mehrere Korngrößengruppen geschieden und die Gewichtsanteile jeder Gruppe gewogen worden.

Gewichtsanteile Korngrößengruppe Korndurchm. mm	Erzsorte			
	Grängesberg	Roteisenerz	Kiruna D-Erz	Siegerländ. Rotspat
Größer als 100	23	38	8	4
80—100	6	4	8	4
60—80	12	2	10	5
40—60	2	2	12	8
20—40	15	23	18	15
10—20	6	7	12	13
0—10	36	24	32	51

Die Zahlen in Prozenten des Gesamtgewichtes der Erzproben geben ein anschauliches Bild von der Verteilung der Korngrößen im angelieferten Erz. Auch die allgemein als Stückerze angesprochenen Magnet- und Roteisenerzproben besitzen einen erheblichen Anteil an Feinbestandteilen. Eine Zerkleinerung auf eine einheitliche Stückgröße ist bei keiner der vorliegenden Erzsorten möglich, weil bei allen feinste Korngrößen in großer Menge vorhanden sind. Würde man beispielsweise als wünschenswerte einheitliche Korngröße 20 mm Korndurchmesser wählen, so würde ein großer Teil Feinerz entfallen, bei 10 mm Korngröße wäre dieser Anteil wohl schon kleiner, wie folgende Zahlen zeigen:

Entfall an Feinerz	Grängesberg	Roteisenerz	Kiruna D-Erz	Siegerländ. Rotspat
Bei 20 mm Durchm.	42	31	44	64
„ 10 „ „	36	24	32	51

In jedem Falle sind die Mengen ausfallenden Feinerzes jedoch so groß, daß sie nicht durch Absieben beseitigt werden können, ohne daß die Frage ihrer wirtschaftlichen Wiederverwendung geklärt ist.

Bei der Zerkleinerung der Stückerze entstehen unvermeidlich ebenfalls feine Bestandteile, die den Anteil an Gesamtfeinerz noch beträchtlich erhöhen können. Die Menge und die Feinheit der durch das Brechen der Stückerze entfallenden feinen Splitter und Staube ist von der Natur der Erze und dem Brechvorgang abhängig. Je nachdem das in den Erzen vorliegende festverwachsene Mineralkonglomerat aufgebaut ist, zerspringen die einzelnen Stücke in zahlreiche kleine und kleinste Teile, oder sie bleiben in wenigen größeren Stücken zusammen. Ebenso kommt es für dieses Verhalten darauf

¹⁾ *Lent*, Betriebsversuche Rheinische Stahlwerke.

an, ob der Brechvorgang auf einer zerdrückenden oder zerreibenden Beanspruchung beruht, wie er beispielsweise einerseits von dem Backenbrecher und andererseits von dem Kreiselbrecher ausgeübt wird. Auch der Grad der Beanspruchung der Erzstücke spielt bei der Zerkleinerung eine Rolle. Nach Untersuchungen beim American Institute of Mining and Metallurgical Engineers¹⁾ ist bei der Zerkleinerung heterogener Mineralien der Entfall an feinen Bestandteilen kleiner, wenn das Brechen stufenweise in mehreren Arbeitsgängen vor sich geht. Durch all diese Vorgänge bleibt schließlich der Entfall an Feinerz doch so groß, daß er schätzungsweise, unter Berücksichtigung der in obigen Beispielen mehrerer Erzsorten schon von Natur vorhandenen Feinerzbestandteile, nach dem Brechen insgesamt 50 Proz. und mehr ausmachen würde, d. h. nur die Hälfte der Erze könnte in gewünschter Stückgröße dem Hochofen zugeführt, die andere Hälfte müßte vor der Verwendung erst künstlich stückig gemacht werden. Ein Hochofenbetrieb, der die Hälfte oder noch mehr feiner Erzmengen durch besondere Verfahren stückig machen müßte, würde voraussichtlich eine derartige Erhöhung seiner Erzkosten erleiden, daß die durch solche Maßnahmen erzielten Betriebsvorteile nicht im gleichem Verhältnis ausgewiesen werden könnten. Daraus folgt, daß voraussichtlich der Betrieb eines Hochofens mit einer einheitlichen Erzstückgröße von 20 oder auch 10 mm Korndurchmesser in wirtschaftlicher Hinsicht nicht in Frage kommt. In der Bilanz stehen auf der Ausgabenseite die Kosten für die Zerkleinerung der Stückerze, sowie diejenigen für die Stückigmachung der Feinerze, demgegenüber stände ein Gewinn infolge eines geringeren Brennstoffaufwandes, der nicht genau gemessen werden kann, hinzu kommen unbestimmbare Gewinne infolge gleichmäßiger, qualitativer und quantitativer Eisenerzeugung. Der Versuch würde in wirtschaftlicher Hinsicht ein Wagnis darstellen.

Wenn hier die Gleichstückigkeit der Erze näher behandelt ist, so bezieht sich diese grundsätzliche Forderung in gleicher Weise auf den Koks, da die Koksstücke in Hinsicht auf die Eigenart der Beschickungssäule bezüglich der Vorwärmungsvorgänge ebenfalls in Betracht kommen. Beim Koks ist im allgemeinen der durch die Zerkleinerung entfallende Anteil an Kleinkoks mit Korndurchmessern unterhalb der gewünschten Größe kleiner als bei den Erzen. Trotzdem ist die Aufgabe hier noch schwieriger, weil der Kleinkoks für den Schachtofen keine Verwendung finden kann und ein minderwertiges Abfallerzeugnis sein würde.

Es wäre denkbar, daß man künftig den Hochofen mit noch kleineren Erzstückgrößen als die angegebenen Korndurchmesser von 20 oder 10 mm betreiben lernte. Der Anteil an ungeeigneten Feinerzen ginge dann erheblich herunter. Man hätte dann höhere Kosten für die Erzzerkleinerung und geringere für die Stückigmachung. Immerhin läge noch ein weiter Spielraum zwischen dem 10 mm-Korn und einer Größe, die mit dem Gasstrom als Gichtstaub abginge, wie folgendes Zahlenbeispiel zeigt. Ein unmittelbar neben

¹⁾ Rev. Mét. 23 (1926), S. 664.

dem Ofen im ersten Staubsammler aufgefangener Gichtstaub hatte die Zusammensetzung:

SiO ₂	14,20 Proz.	P ₂ O ₅	1,79 Proz.
FeO	11,25 „	Al ₂ O ₃	14,50 „
Fe ₂ O ₃	29,35 „	CaO	8,90 „
MnO	0,59 „	C	4,31 „

Seine Korngrößen, die durch aufeinanderfolgendes Absieben bestimmt wurden, lagen zwischen 0 und 0,5 mm Durchmesser, und zwar war der Gewichtsanteil jeder Absiebung:

Sieb Nr.	Korngrößen	Gewichtsanteil Proz.	Summe Gew. Anteil Proz.
1	Größer als 0,47 mm . . .	1,74	—
2	0,283—0,47 mm	7,60	9,34
3	0,195—0,283 „	17,50	26,84
4	0,163—0,195 „	23,78	50,62
5	0,122—0,163 „	21,88	72,50
6	0,093—0,122 „	9,81	82,31
7	Kleiner als 0,093 mm . .	17,69	100,00

Nach dem Untersuchungsergebnis werden erst Korngrößen von 0,3 mm Durchmesser und weniger in größeren Mengen als Gichtstaub abgeführt. Die Gefahr des Herausschleuderns der Beschickung wäre daher auch bei kleinen Korngrößen bis zu 0,3 mm herunter nicht bedeutend, wenn dieselben nur gleich sind. Eine andere Schwierigkeit würde indessen durch das starke Anwachsen des Strömungswiderstandes entstehen, daraus würden sich ungeeignet hohe Winddrucke ergeben, wenn nicht die Höhe der Beschickungssäule gleichzeitig verkleinert würde. Die Beschickungssäule kann aber um so niedriger gehalten werden, je gleichmäßiger und je schneller die Erwärmung der Beschickungsstoffe stattfindet. Die Erwärmung der Beschickung ist lediglich von der Verteilung des Heizgasstromes auf den Querschnitt und von der Stückgröße der Stoffe abhängig. Die gleichmäßige Verteilung der Heizgase wird durch gleichgroße Stückigkeit der Beschickungsstoffe begünstigt. Die Erwärmung der Beschickungsstoffe erfolgt um so schneller, je geringer die Stückgrößen oder je größer die Temperaturunterschiede zwischen Heizgasen und Beschickung in jedem waagerechten Querschnitt sind. Im Grenzfalle, bei unendlich kleinen Korngrößen, ist in jedem waagerechten Querschnitt der Temperaturunterschied zwischen Heizgas und Beschickungsstoffen gleich Null, d. h. es findet vollkommener Wärmeaustausch statt. Für diesen idealen Fall hat *Le Chatelier*¹⁾ den Temperaturverlauf bei den beteiligten Stoffen festgestellt. In Fig. 12 ist schematisch der hier in Frage kommende Beheizungsfall dargestellt.

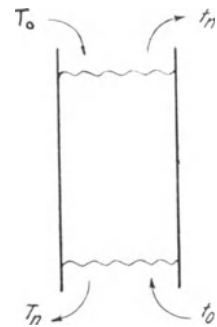


Fig. 12. Wärmeaustausch im Schacht-ofen (*Le Chatelier*).

¹⁾ Rev. Mét. 23 (1926), Nr. 11, S. 629.

In den Schacht gelangen in der Zeiteinheit P kg Schmelzstoffe mit der Temperatur T_0 , dieselben treten unten, wenn zunächst angenommen wird, daß sie in Menge und Zusammensetzung unverändert bleiben, mit der Temperatur T_n aus. Der Heizgasstrom tritt unten mit der Temperatur t_0 ein, seine Menge betrage p kg je Zeiteinheit. Unter der Voraussetzung, daß er im Schacht unverändert bleibt, tritt er oben in derselben Menge bei einer Temperatur t_n aus. Ist die mittlere spezifische Wärme der festen Stoffe im gesamten Temperaturbereich C und entsprechend die der Heizgase c , so ist, da die Summe der in den Schachtofen eintretenden Wärmemengen gleich der austretenden Wärmemengen ist, und vorausgesetzt, daß im Ofen durch chemische Umsetzungen oder andere Vorgänge kein Wärmeverbrauch oder Wärmegewinn auftritt, und daß keine Wandverluste vorhanden sind:

$$P \cdot C \cdot T_0 + p \cdot c \cdot t_0 = P \cdot C \cdot T_n + p \cdot c \cdot t_n. \quad (1)$$

Findet im Ofen ein Wärmeverbrauch Q statt, so ist:

$$P \cdot C \cdot T_0 + p \cdot c \cdot t_0 = P \cdot C \cdot T_n + p \cdot c \cdot t_n - Q. \quad (2)$$

Ist nun beispielsweise $P \cdot C = p \cdot c$, so ist

$$T_n = t_0 \text{ und } t_n = T_0.$$

Die Austrittstemperatur der festen Stoffe ist nach Gleichung (1) gleich der Eintrittstemperatur der Heizgase, und die Austrittstemperatur der Heizgase ist gleich der Eintrittstemperatur der festen Stoffe. Es hat also vollkommener Wärmeaustausch stattgefunden. Ist $P \cdot C > p \cdot c$, so ist aus Gleichung (1) ohne weiteres zu entnehmen, daß $T_n < t_0$ wird, da t_n nicht kleiner als T_0 werden kann, es ist demnach $t_n = T_0$.

Ist dagegen $P \cdot C < p \cdot c$, so kann T_n nicht größer als t_0 werden, es ist daher $T_n = t_0$ und $t_n > T_0$.

Die bildliche Darstellung dieser Beziehungen zeigt Fig. 13. Auf der unteren Geraden BG entspricht Punkt A der Beziehung $P \cdot C = p \cdot c$, nach links sind alle Wertverhältnisse $P \cdot C < p \cdot c$ maßstäblich aufgetragen, nach rechts alle Wertverhältnisse $P \cdot C > p \cdot c$. Die Senkrechte AD entspricht maßstäblich einem Temperaturabstand $t_0 - T_0$, indem die Waagerechte EF die Temperaturhöhe t_0 und die Waagerechte BG die Temperatur T_0 bezeichnet. Im Punkte A , in dem das Wertverhältnis $P \cdot C = p \cdot c$ herrscht, ist die Gichtgastemperatur $t_n = T_0$, sie ist also durch den Punkt A gekennzeichnet. Für alle Wertverhältnisse $P \cdot C > p \cdot c$ bleibt $t_n = T_0$, die Gichttemperatur fällt also mit der Strecke AG zusammen. Rechnet man für die verschiedensten Wertverhältnisse $P \cdot C < p \cdot c$ die Werte für t_n aus, indem man $T_n = t_0$ setzt, so ergibt sich für die Gichtgastemperatur eine Kurve AH , die zuerst steil ansteigt, dann flacher wird und DE im Unendlichen erreicht, d. h. ist der Wert der Heizgase $p \cdot c$ unendlich größer als der Wert $P \cdot C$ der festen Stoffe, so treten die Gichtgase mit der Eintrittstemperatur t_0 wieder aus. Rechnet man ebenfalls für alle Wertverhältnisse $P \cdot C > p \cdot c$ unter Einsetzung von $t_n = T_0$ die Werte für T_n aus, so

ergibt sich rechts von AD eine Kurve DK für T_n , die besagt, daß die Austrittstemperatur T_n der festen Stoffe um so kleiner wird, je größer $P \cdot C$ gegenüber $p \cdot c$ ist. Links von AD bleibt die Austrittstemperatur der festen Stoffe gleich der Eintrittstemperatur der Heizgase, während die Gichtgastemperatur von dem Anfangswert T_0 wächst. Rechts von AD bleibt die Gichtgastemperatur gleich der Eintrittstemperatur der festen Stoffe, dagegen sinkt die Austrittstemperatur der festen Stoffe. Der günstigste Betriebsfall entspricht dem Wertverhältnis $P \cdot C = p \cdot c$, hier findet vollkommener Wärmeaustausch statt. Wird $P \cdot C < p \cdot c$, so steigt sofort die Gichtgastemperatur stark an, wird $P \cdot C > p \cdot c$, so sinkt die Austrittstemperatur der festen Stoffe und unterschreitet leicht ein Maß, das für den jeweils vorliegenden Schachtofenbetrieb unanwendbar ist. Der Spielraum in dem Wertverhältnis

$P \cdot C$ zu $p \cdot c$ darf sich daher nur in sehr engen Grenzen um $P \cdot C = p \cdot c$ bewegen. Findet in dem Schachtofen ein Wärmeverbrauch entsprechend Gleichung (2) statt, so verschieben sich die Kurven der Fig. 13 etwas nach links, die gestrichelten Linien entsprechen den Verhältnissen der Gleichung (2). Die Art der Linien wird dadurch nicht verändert. Diese Darstellung gibt eine anschauliche Beziehung zwischen dem Wärmehalt der Heizgase, der Temperatur derselben und der Gichtgastemperatur. Allerdings ist eine rechnerische Anwendung auf den Hochofenprozeß nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich, da die Benutzung richtiger Werte für die spezifischen Wärmen und die Berücksichtigung der durch die Ofenvorgänge entstehenden Veränderungen schwierig ist. Die Benutzung kleiner Korngrößen als Beschickungsstoffe von Schachtofen ist möglich, wenn die Beschickungssäule nicht zu hoch ist, und wenn die Stoffe in einer einheitlichen Korngröße vorliegen. Die Stoffssäule kann niedriger gehalten werden, weil unter solchen Bedingungen die Erwärmung schneller vonstatten geht infolge der Kleinheit der Korngrößen und gleichmäßiger, infolge der Gleichstückigkeit und der dadurch verursachten guten Verteilung des Heizgasstromes. Die Beziehung zwischen dem Gaswiderstand und den Abmessungen der Beschickungssäule geht aus einer Gleichung hervor. Wenn P_1 der Anfangsdruck des Gasstromes und P_2 dessen Enddruck ist, ferner V das wahre Gasvolumen, H die Beschickungshöhe und F den Beschickungsquerschnitt

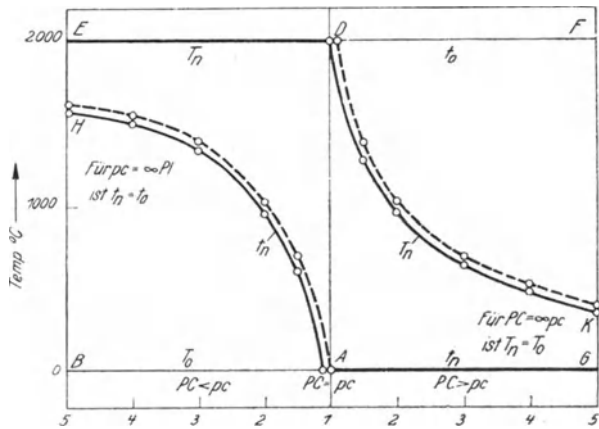


Fig. 13. Gichtgastemperatur in Abhängigkeit von der Beziehung $PC : pc$.

anschauliche Beziehung zwischen dem Wärmehalt der Heizgase, der Temperatur derselben und der Gichtgastemperatur. Allerdings ist eine rechnerische Anwendung auf den Hochofenprozeß nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich, da die Benutzung richtiger Werte für die spezifischen Wärmen und die Berücksichtigung der durch die Ofenvorgänge entstehenden Veränderungen schwierig ist. Die Benutzung kleiner Korngrößen als Beschickungsstoffe von Schachtofen ist möglich, wenn die Beschickungssäule nicht zu hoch ist, und wenn die Stoffe in einer einheitlichen Korngröße vorliegen. Die Stoffssäule kann niedriger gehalten werden, weil unter solchen Bedingungen die Erwärmung schneller vonstatten geht infolge der Kleinheit der Korngrößen und gleichmäßiger, infolge der Gleichstückigkeit und der dadurch verursachten guten Verteilung des Heizgasstromes. Die Beziehung zwischen dem Gaswiderstand und den Abmessungen der Beschickungssäule geht aus einer Gleichung hervor. Wenn P_1 der Anfangsdruck des Gasstromes und P_2 dessen Enddruck ist, ferner V das wahre Gasvolumen, H die Beschickungshöhe und F den Beschickungsquerschnitt

bedeutet, so kann man schreiben: $P_1 - P_2 = k \cdot V \cdot H / F$. k ist eine Zahlengröße, die in erster Linie von der Teilchengröße der Beschickung in der Weise abhängig ist, daß sie mit abnehmender Korngröße anwächst. Beim Hochofen ist die Beziehung zwischen Druckgefälle und Gasvolumen nicht linear, weil sich das Volumen infolge chemischer Vorgänge und der Abkühlung verändert. Die Zahl k muß durch Versuche ermittelt werden, sie ist allerdings nicht auf andere Versuchsfälle übertragbar, da ihr Wert nicht von den Korngrößen allein, sondern auch von der Gestalt der einzelnen Körner abhängt. Je nachdem sie angenäherte Kugelgestalt oder unregelmäßig geformte Oberflächen besitzen, sind die Hohlräume zwischen den Teilchen in der Beschickungssäule verschieden groß. Der freie Querschnitt ist am größten, wenn die einzelnen Stoffteile Kugelform besitzen, und nähert sich Null, wenn sie bei sonst gleichen Abmessungen kubische Form aufweisen, sie schichten sich dann so zusammen, daß keine Hohlräume entstehen. Die verschiedenen zerkleinerten Erzsorten besitzen unregelmäßige, zerklüftete Oberflächen, die sich entweder unter Bildung von größeren Hohlräumen zusammenschichten in Annäherung an den in der Kugelform vorliegenden günstigsten Fall oder sich, namentlich wenn sie infolge ihrer Struktur plättchenförmig ausgebildet sind, ohne erhebliche Hohlraumbildung zusammenlegen. Solche Stoffe zeigen ganz allgemein ein deutlich unterschiedliches physikalisches Verhalten. Die ersteren kann man als körnige, rieselnde Stoffe bezeichnen, sie zeigen eine gewisse Gesetzmäßigkeit ähnlich den Flüssigkeiten mit hoher innerer Reibung. Die anderen sind mehligte Stoffe, sie neigen zu Zusammenballungen und weisen nur einen geringen Unterschied zwischen dem scheinbaren und wahren spezifischen Gewicht auf. Mit dieser auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführenden Verschiedenartigkeit des Verhaltens in bezug auf den Widerstand des Gasstromes steht die Festlegung der unteren Grenze der Korngrößen für den Schachtofenbetrieb in unmittelbarem Zusammenhang. Nach der obigen Gleichung erhält durch diese Erscheinung der Faktor k seinen Wert, die Höhe H wird nach dem Wärmeaustauschvermögen, das mit den Korngrößen wieder in unmittelbarer Beziehung steht, bemessen, und die Querschnittsfläche F des Schachtofens nach der Heizgasmenge und dem Wertverhältnis $P \cdot C$ zu $p \cdot c$.

Das Druckgefälle ist insgesamt der Höhe der Beschickungssäule verhältnismäßig, aber umgekehrt dem Quadrate des Durchmessers proportional. Wächst beispielsweise bei konstanter Heizgasmenge p und einem Durchmesser der Beschickungssäule 1 das Wertverhältnis $P \cdot C : p \cdot c$, so verändert sich dieses durch Verdoppelung des Durchmessers zu $4 P \cdot C : p \cdot c$. Daraus geht der starke Einfluß des Durchmessers und einer Änderung desselben auf den Heizvorgang hervor. Es ist aber auch ersichtlich, in welchem Maße bei Veränderung des Ofendurchmessers die in der Zeiteinheit erzeugten Heizgasmenge dieser Veränderung angepaßt werden müssen, damit wieder ein günstiges Verhältnis $P \cdot C$ zu $p \cdot c$ erreicht wird. In gleichem Zusammenhang steht auch die Erscheinung der hohen Erzeugungsfähigkeit der Öfen mit weitem Gestell und großen Windmengen.

Wenn die Größe der Hohlräume für die Höhe des Strömungswiderstandes eine Rolle spielt, so ist zu beachten, daß die in den Erzen enthaltenen feinen und feinsten Bestandteile eine Verengerung und Verstopfung verursachen und daher ganz besonders auf die Gasdurchlässigkeit ungünstig einwirken. Es wäre daher angebracht, gerade diese Bestandteile vor der Verhüttung auszuscheiden. Bei Erzen, die nur geringe Mengenanteile dieser Feinstoffe haben, wie Rot- und Magneteisenerze, vielleicht auch Rostspate, erscheint es wirtschaftlich möglich, sie nach dem Brechen durch eine Windseparation von dem Staub zu befreien. Die Staube sind metallarm und geringwertig. Brauneisenerze, die im Hochofen schon durch die Erwärmung staubfein zerfallen, kommen für die hier angedeutete Betriebsweise nicht in Betracht, sie gehören zu den mulmigen Stoffen, die die Beschickungssäule stark verdichten.

Die Verteilung des Gasstromes und das Profil des Hochofens¹⁾.

Die mechanischen Vorgänge im Hochofen sind für den Erfolg des Prozesses von größerer Bedeutung als die chemischen und metallurgischen, da die letzteren keinen befriedigenden und wirtschaftlich günstigen Verlauf nehmen können, wenn die Vorbedingungen für die ersteren nicht richtig gestaltet sind. Es kommt, worauf schon in anderem Zusammenhang hingewiesen wurde, darauf an, daß die Beschickungsstoffe in gleichmäßig geschichteter Stückgröße über den ganzen Querschnitt des Ofens verteilt sind, und daß die im unteren Teil des Ofens entstehenden Heizgase in genügender Menge vorhanden sind, um eine ausreichende Beheizung der Beschickungsstoffe herbeizuführen. Die Begichtung der Beschickungsstoffe in gleichmäßiger Stückgröße ist eine Vorbedingung für die gleich starke Durchdringung der Beschickungssäule durch den Heizgasstrom. Die Menge des Heizgasstromes, die in der Zeiteinheit einen beliebigen waagerechten Querschnitt des Ofens durchströmt, ist von der vor den Formen aufzuwendenden Brennstoffmenge und von der Betriebsgeschwindigkeit des Ofens abhängig. Sie kann in weiten Grenzen schwanken. Von der in dem Ofen erzeugten Gasmenge hängen aber die Gasdrücke und die Gasgeschwindigkeiten in den einzelnen Teilen des Ofens ab. Je größer die Gasmengen sind, desto höher steigen auch unter sonst gleichen Verhältnissen die Gasdrücke. Technisch ist es durchaus möglich, den Gasdruck im Ofen beliebig zu steigern. Man kann allen Anforderungen, verursacht durch große Betriebsgeschwindigkeit des Ofens, kleinstückige Beschickung und große Ofenhöhe durch entsprechende Wahl der Gebläsemaschinenleistung weitgehend entgegenkommen. Jedoch muß beachtet werden, daß durch steigenden Gasdruck im Ofen das Gewicht der Beschickungsstoffe vermindert wird und durch diese Lastverminderung der Beschickungssäule, vermehrt um den Reibungswiderstand der Wandungen, das regelmäßige Niedersinken der Beschickungsstoffe Störungen und Hemmungen erfahren kann. Die an den Wandungen lagernden Stoffe werden aufgehalten, und die in der Mitte liegenden eilen vor. Die Folge ist eine ungleichmäßige Beheizung derselben, eine Staubbildung der zurückbleibenden

¹⁾ Vgl. *M. Pavloff*, Abmessungen von Hoch- und Martinöfen, Leipzig 1928.

Stoffe und eine Verdichtung, eine Verengung des wirksamen Ofenquerschnittes. Obgleich durch hohen Gasdruck im Ofen die Beschickungsstoffe halb getragen werden, aufgelockert sind, wodurch eine gute Durchdringung mit Gas begünstigt wird, kann doch bei Überschreiten einer gewissen Grenze das regelmäßige Niedergehen gestört werden.

Die Reibung der Beschickungssäule an den Wandungen des Ofens ist von der Beschaffenheit der Beschickungsstoffe, der Glätte der Ofenwandung, der Höhe des Ofens und dem Reibungswinkel abhängig. Es ist natürlich erstrebenswert, die Reibung an den Wandungen möglichst klein zu gestalten, da man dadurch ein Zurückbleiben der Randbeschickung vermeidet und die Ofenwandungen vor schnellem Verschleiß schützt. Aus diesem Grunde hat man den Schacht der Hochofen schwach konisch in der Weise gebaut, daß der untere Durchmesser größer als der obere ist. Man wählt einen Schachtwinkel, der gewöhnlich zwischen 78 und 85 Bogengraden liegt. Es ist aber die Frage, welche Neigung der Schachtwandungen die richtige ist. Wenn die durch die Gicht aufgegebenen Beschickungsstoffe beim Niedersinken im Ofen in allmählich sich vergrößernde Querschnitte gelangen, so rücken die außen lagernden Teile in den vergrößerten Raum, sofern sie von körniger oder hartstückiger Beschaffenheit sind. Es erfolgt dadurch eine Auflockerung der am Rande liegenden Stoffe, die um so mehr von der inneren Säule gegen die Wandungen gedrückt werden, je körniger sie sind. Solche Stoffe würden also so weit in den sich allmählich erweiternden Querschnitt des Ofens hereindrücken, als sie vermöge ihrer Stückigkeit und ihres Gewichtes zur Seite abrollen können. Der Grenzfall wäre erreicht, wenn der Steigungswinkel des Schachtes gleich dem natürlichen Böschungswinkel der Beschickungsstoffe ist. Der Böschungswinkel ist aber von Fall zu Fall verschieden und von der Natur der Beschickungsstoffe abhängig. Man kann indessen den Neigungswinkel des Schachtes in keinem Falle so klein nehmen, da dadurch die unteren Schachtquerschnitte sehr groß würden und eine gleichmäßige Durchdringung einer solchen Beschickungssäule mit Heizgas wegen ungenügender Gasmengen unmöglich wird. Infolgedessen muß man größere Neigungswinkel wählen. Es ist aber ersichtlich, daß die Reibungsdrucke von dem Böschungswinkel der Beschickungsstoffe abhängen. Sind die Stoffe beispielsweise überwiegend mulmig und mehlig, so besitzen sie einen Böschungswinkel nicht weit von 90°. In diesem Falle wird durch einen zu kleinen Neigungswinkel des Schachtes die Beschickung nur schwach gegen die Wandung gedrückt, es entstehen Spalten und Hohlräume an den Wandungen, der Heizgasstrom findet hier seinen geringsten Widerstand und strömt in der Hauptmenge nicht durch die Beschickung, sondern an den Wänden hoch. Es geht also daraus hervor, daß der richtige Schachtwinkel durch die Beschaffenheit der Beschickungsstoffe, insbesondere deren Böschungswinkel, bestimmt wird. Stoffe mit großem Böschungswinkel erfordern einen größeren Schachtwinkel als solche mit kleinem. Rechnerische Unterlagen lassen sich wohl schwerlich für diese Zusammenhänge geben, sie sind auch kaum auswertbar, zumal die Beschaffenheit der Beschickungsstoffe sich beim Niedergehen im Schacht allmählich in nicht bekannter Weise ändert.

Der obere Schachtdurchmesser ist durch die Aufgabe des Gichtverschlusses, die Beschickungssstoffe auf den ganzen Querschnitt in bezug sowohl auf Menge als auch auf Stückgrößen gleichmäßig zu verteilen, begrenzt. Mit Rücksicht auf eine gleichmäßige Strömung strebt man heute eine stärkere Randschüttung an. Bei den üblichen Bauweisen der Verschlüsse ist diese Bedingung um so schwieriger zu erfüllen, je größer die Durchmesser an der Gicht werden. Demzufolge ist festzustellen, daß man beim Bau moderner, sehr großer Öfen den oberen Ofendurchmesser nicht in demselben Maße vergrößert hat, wie die übrigen Abmessungen, und ein oberer Ofendurchmesser von 5,5 m wird daher selten überschritten.

An dieser Stelle möge auf das Verhältnis zwischen dem oberen Ofendurchmesser und dem Durchmesser der unteren Begichtungsglocke hingewiesen werden. Diese beiden Maße stehen insofern in wichtiger Beziehung zu einander, als hiervon der Grad der Verteilung der Beschickungsmengen und auch der verschiedenen Beschickungsstückgrößen abhängig ist.

Bis zu einem gewissen Grade ist eine ungleichmäßige Verteilung der Stückgrößen vorteilhaft, weil der Hohlraumanteil zwischen Beschickungssäule und Wandung bei völlig gleichmäßiger Vermischung der Stückgrößen größer ist als innerhalb der Stoffssäule. Es ist also mit Rücksicht auf eine gute Regelung des Heizgasstromes wünschenswert, wenn am Rande der Anteil der Feinstoffe etwas größer ist. Wird er jedoch zu groß, wie etwa bei zu großem Verschlusdurchmesser, so lagern am Rande der Stoffssäule nur Feinstoffe, während in der Mitte nur dicke Stücke liegen. Die Randgebiete können dadurch völlig gasundurchlässig werden, der Durchfluß des Heizgases wird unterbunden, die Wandungen bekommen Ansätze, die dann zeitweise zu erheblichen Störungen des Ofenbetriebes, erhöhten Brennstoffaufwendungen und verminderten Ofenleistungen führen, um so mehr als dabei der Koks vornehmlich in die Mitte fällt und am Rande Feinerz auf Feinerz liegt.

Ist der Durchmesser des Gichtverschlusses klein im Verhältnis zum oberen Ofendurchmesser, so fallen die Feinstoffe vornehmlich in die mittleren Teile des Ofenquerschnittes. Das Ergebnis ist eine dichte koksärmere Beschickung in der Mitte und eine stückige koksreichere Beschickung an den Wandungen des Ofens, der Hauptteil des Gasstromes geht an den Wandungen in die Höhe. Diese Teile der Stoffssäule werden schnell aufgeheizt, dagegen bleibt ein Kern in der Mitte kalt. Auch diese Ungleichmäßigkeiten müssen Störungen und hohe Brennstoffaufwendungen zur Folge haben. Es ist klar, daß solche Erscheinungen um so stärker hervortreten, je mehr Feinstoffe anteilig in der Beschickung vorhanden sind.

Der untere Durchmesser des Ofenschachtes ist durch die Höhe desselben gegeben, wenn oberer Schachtdurchmesser und Schachtwinkel festgelegt sind. Die Schachthöhe kann um so geringer sein, je kleinstückiger die Beschickung ist, und je vollkommener der Wärmeaustausch zwischen Heizgasstrom und Beschickungssstoffen stattfindet, je besser es also gelungen ist, eine ideale Verteilung der Stückgrößen beim Gichten herbeizuführen. Es kommt hier

lediglich auf den Heizvorgang an, da die im Schacht sich abspielenden chemischen Umsetzungen ohne großen Zeitaufwand vorstatten gehen, wenn nur die für dieselben notwendigen Bedingungen erst erfüllt sind. Zum Aufheizen größerer Erz- und Koksstücke ist dagegen ein gewisser Zeitaufwand erforderlich. Damit die Wärme bis ins Innere der Stücke vordringt, müssen sie eine gewisse Zeit dem heißen Gasstrom ausgesetzt werden. Die Zeit ist um so größer, je größer die Stücke sind, und je weniger sie zum Zerfallen neigen. Die Höhe des Ofenschachtes steht also mit der für die Vorbereitung der Erze notwendigen Zeit in Beziehung. Natürlich steht in der Durchsatzgeschwindigkeit des Ofens eine betriebstechnische Regelungsmöglichkeit zur Verfügung. Je mehr es aber gelingen wird, durch richtige Bauweise der Gichtverschlüsse eine richtige Verteilung der Stückgrößen im Ofen zu erreichen, und je mehr man mit feinstückigen Beschickungsstoffen arbeiten wird, desto niedriger wird man den Ofenschacht bauen können. Ist bei einem Ofen die Schachthöhe zu groß gewählt, so ist das Wärmegefälle zwischen Heizgas und Beschickung in jedem Querschnitt klein, eine stärkere Wärmeausnutzung wird durch die zu große Höhe kaum erzielt, der Fehler tritt also heiztechnisch nicht in die Erscheinung.

Durch die Höhe des Schachtes, den oberen Schachtdurchmesser und den Schachtwinkel ist der untere Schachtdurchmesser gegeben. Dieser Durchmesser steht aber in unmittelbarer Beziehung zu der den Ofen sekundlich durchströmenden Heizgasmenge. Diese soll in jedem Querschnitt einen solchen Wärmebetrag mit sich führen, daß eine entsprechende Aufheizung der Beschickung erfolgen kann. Wärmeinhalt des Heizgases und Wärmebedarf der Beschickung stehen in jedem Querschnittsabschnitt in Wechselwirkung. Je größer der Querschnitt, desto größer ist die Beschickungsmenge in solch einer Schicht im Verhältnis zur Gasmenge. Der größtmögliche Ofendurchmesser ist also von der Gasmenge und ihrem Wärmeinhalt abhängig. Es muß nun beachtet werden, daß die Gasmengen nicht in allen Abschnitten des Hochofens gleich groß sind. Die durch die Formen eingeblasene Luft verwandelt sich in Gas unter Volumenänderung, hervorgerufen sowohl durch chemische Umsetzungen als auch Temperaturänderungen. Der aufsteigende Gasstrom ändert fortwährend durch beide Ursachen seinen Rauminhalt. Nimmt man die Zahlen des früheren Rechnungsbeispiels¹⁾ als Unterlage, so strömen beispielsweise 3,07 kg Luft je kg Roheisen in den Ofen, die unter Berücksichtigung der Lufttemperatur und des Druckes einen tatsächlichen Rauminhalt von 6,69 cbm besitzen mögen. Nach abgeschlossener Verbrennung nehmen die Gase einen Raum von 24,67 cbm ein, der sich durch hinzutretendes Kohlenoxydgas, das aus direkten Reduktionen stammt, auf 25 cbm vergrößert. Durch Wärmeabgabe an die Beschickungsstoffe und Abkühlung auf 1471° sinkt der Wert auf 22,73 cbm. Durch die erste Kohlenoxydreduktion steigt der Rauminhalt wieder auf 29,47 cbm. Bei der Abkühlung des Gases auf 898° sinkt das Volumen auf 21,83 cbm, und durch Austreiben der Kohlensäure aus den Carbonaten der

¹⁾ Siehe S. 92.

Beschickung wird es 20,84 cbm. Bei einer Temperatur von 563° ist der Rauminhalt der Gasmenge noch 16,59 cbm, durch die Reduktion der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd steigt er aber wieder auf 24,20 cbm, um bei weiterer Abkühlung bis 532° auf 17,43 cbm zu fallen. Bei der Berechnung der Raumgehalte ist der ungefähr vorhandene Druckabfall berücksichtigt. Es geht aus den Zahlen hervor, daß das Gasvolumen trotz der Druckabnahme infolge des Temperaturabfalles abnimmt, daß aber zweimal eine Zunahme eintritt, weil neues Gas aus Reaktionen entsteht. Je nach den Reaktionsverhältnissen können diese Schwankungen verschieden sein. Unter sonst gleichen Verhältnissen üben solche Volumenänderungen ihren Einfluß auf das Druckgefälle in den einzelnen Ofenhöhen und somit auf die Gasverteilung aus. Hält man es für erstrebenswert, daß der Druckabfall in allen Teilen des Ofens möglichst gleich gehalten wird, so kann man die durch die Reduktionen verursachten Volumenvermehrungen durch die Profilgebung des Ofens in etwas ausgleichen. Steigt also in dem Rechnungsbeispiel das Gasvolumen in der Rast von 22,73 auf 29,47 cbm, so müßten sich die Querschnitte wie 1:1,3 oder die Durchmesser wie 1:1,14 verhalten. Nähme man einen unteren Durchmesser der Rast von 5 m an, so würde der obere 5,7 m betragen. Nun muß aber berücksichtigt werden, daß der Hohlraumanteil im oberen Teil der Rast und im unteren Teil des Schachtes wohl am kleinsten ist, da hier der größte Teil der Erze pulverförmig geworden ist, infolgedessen wird man zweckmäßig ein etwas größeres Verhältnis der Querschnitte als 1:1,3 wählen müssen. Der Volumenzuwachs im Schacht kann nicht durch eine erneute Ausbuchtung des Profils aufgenommen werden, da hier die Rücksicht auf die Wandreibung die Gestalt des Ofens bedingt. Jedoch macht man wohl bei großen und hohen Öfen im oberen Drittel des Schachtes einen Knick und nimmt für den unteren Teil des Schachtes einen größeren Schachtwinkel als im oberen. Diese stärkere Verjüngung des Schachtes im oberen Drittel wird notwendig, wenn man von den großen unteren Schachtquerschnitten auf einen geeigneten Gichtverschlußquerschnitt übergehen muß. Es kommt vielleicht auch in Betracht, daß gewisse Erze bei der ersten Erhitzung aufquellen und einen größeren Raum einnehmen.

In bezug auf die Profilgebung des oberen Ofenteiles kann also zusammengefaßt gesagt werden: Der obere Ofendurchmesser wird bedingt durch Rücksichten auf eine gute Verteilungsmöglichkeit der Beschickung durch die Einrichtungen des Gichtverschlusses, der untere Schachtdurchmesser durch die im Ofen vorhandene Heizgasmenge. Nebenbei kommt diese Rücksichtnahme auf die Heizgasmenge an sich auch für den oberen Schachtquerschnitt in Betracht. Die Schachthöhe wird von der aufzuwendenden Aufheizzeit für die Beschickung vorgeschrieben, ist also von der Beschaffenheit der Beschickungsstoffe abhängig. Ein gewisser regelnder Eingriff in diesen Vorgang ist in der Durchsatzgeschwindigkeit der Beschickung gegeben. Der Schachtwinkel steht schließlich mit dem Böschungswinkel der Beschickungsstoffe im Zusammenhang. Die Wandreibung soll möglichst klein sein, jedoch soll eine zu starke Randauflockerung vermieden werden. Es ergibt sich also,

daß die zeichnerischen Bezugsgrößen, Höhe, Durchmesser und Schachtwinkel, nicht unabhängig voneinander, daß aber die Einflüsse, welche ihre Größe bestimmen, verschiedenartig sind. Daher wird sich gewöhnlich nicht für jedes Profilmaß die günstigste Bedingung erfüllen lassen, sondern nur ein Bestwert zu erreichen sein. Alle maßgebenden Einflußgrößen in Zahlenwerte zu fassen und so eine allgemeingültige Rechnungsgrundlage zu schaffen, erscheint nicht möglich.

Zur Feststellung der Abmessungen des unteren Ofenteiles kommt es darauf an, die Rasthöhe, den Gestelldurchmesser und die Gestellhöhe irgendwie zu bestimmen. Vom unteren Teil des Schachtes an erfährt das Profil seit jeher nach unten eine Verjüngung. Diese Querschnittsverengung ist in der alten Hochofenpraxis sehr stark, neuerdings ist sie bedeutend geringer geworden, und sogar Vorschläge sind gemacht worden, auf eine solche ganz zu verzichten. Tatsächlich findet oberhalb der Formen eine starke Vergrößerung des Gasvolumens statt, hervorgerufen durch die Kohlenoxydbildung aus Reduktionen, daher erscheint es doch zweckmäßig, dieser Volumenvermehrung durch eine entsprechende Erweiterung des Querschnitts Rechnung zu tragen. Hinzu kommt noch, daß offenbar der freie Durchtrittsquerschnitt je Flächeneinheit in der Formebene erheblich größer ist als im unteren Teil des Schachtes, weil in diesem Abschnitt die Schmelzung der schmelzbaren Beschickungsstoffe stattfindet. Eine Zusammenziehung des Querschnittes ist daher eine sich anpassende Maßnahme. Natürlich führt eine zu starke Einschnürung zu Betriebsstörungen, deren Ursache ein unregelmäßiges Niedergehen der Stoffsäule und eine ungleichmäßige Beheizung im unteren Schacht ist. Im regelmäßigen Ofenbetriebe erhält die Stoffsäule dadurch ihre Bewegung von oben nach unten, daß oberhalb der Formen die Schmelzstoffe der Beschickung durch staubförmigen Zerfall und schließlich durch Schmelzung ihren Rauminhalt verkleinern, und daß im Bereich der Formen die Hauptmenge des Brennstoffes vergast wird. Finden diese Vorgänge an den betreffenden Stellen gleichmäßig auf dem ganzen Querschnitt statt, so rücken die Beschickungsstoffe auch in jedem Querschnitt überall mit gleicher Geschwindigkeit nach, vorausgesetzt, daß die Wandreibung nicht zu groß ist und hemmend auf die an der Wand lagernden Stoffe wirkt. Im Schacht wird das im allgemeinen nicht merklich hervortreten. Dagegen ist in einer eingeschnürten Rast die Reibung so groß, daß die Randbeschickung beim Niedergleiten aufgehalten wird. Die in der Mitte gelagerten Beschickungsteile eilen dann vor. Dieses Voreilen überträgt sich natürlich auf eine erhebliche Strecke auf dem Schacht. Die stärker in Bewegung befindlichen Stoffe werden aufgelockert, während die am Rande durch die starke Reibung festgehaltenen dichter werden. Daraus ergibt sich eine ungleichmäßige Verteilung des Heizgasstromes und eine schlechte Beheizung. Praktisch findet jedoch in der Formenebene nicht über den ganzen Querschnitt eine gleichstarke Koksverbrennung an allen Punkten statt. Liegt der Fall vor, daß die größere Koksmenge unmittelbar vor den Formen verbrennt und die Mitte in geringerem Maße an der Verbrennung teil hat, so wird ein stärkeres Nach-

sinken der Randbeschickung hervorgerufen und die an der Rastwandung stattfindende hemmende Wirkung der Reibung aufgehoben. Eine gewisse Einschnürung des Querschnitts in der Rast ist in diesem Falle nur nützlich, da sie eine Auflockerung in der Brennzzone verursacht und ein Vordringen der Gase zur Mitte begünstigt. Ist jedoch der Hauptanteil der Verbrennung in der Ofenmitte, so wird bei eingeschnürter Rast das Voreilen der mittleren Stoffsäule nur noch größer und die ungleichmäßige Beheizung verschlimmert. Über den Grad der zulässigen Querschnittsverengung in der Rast läßt sich außerdem nur sagen, daß er in einer Beziehung zur Schmelzstoffmenge der Beschickung steht, da, je mehr Schmelzstoffe im Verhältnis zum Koks, insbesondere je mehr schlackenbildende Stoffe vorhanden sind, desto größer auch die Volumenverminderung in der Rast ist. In der früheren Hochofenpraxis war die Größe des Rastwinkels nur in sehr engen Grenzen unterschiedlich. Man hat aber die Erfahrung gemacht, daß dem Rastwinkel nicht in gleicher Weise eine festumrissene Abhängigkeit zugewiesen werden kann, wie dem Schachtwinkel, da sich die Verhältnisse in der Rast durch betriebstechnische Maßnahmen, wie Betriebsgeschwindigkeit, Windtemperatur und Düsenanordnung, beeinflussen lassen.

Ebenso steht es auch mit der Höhe der Rast. Da in der Rast die Schmelzung durchgeführt werden soll, ist es möglich, in gewissen Grenzen durch Regelung der Betriebsgeschwindigkeit und durch Erzeugung bestimmter Gestelltemperaturen, etwa durch Änderung der Windtemperatur, sich baulichen Gegebenheiten anzugleichen. Zweifellos hat auch die Schmelzbarkeit der Schlacke eine Bedeutung bei Bemessung der Höhe der Rast.

Die neuere Hochofenpraxis hat bewiesen, daß die Weite des Gestelles in sehr weiten Grenzen veränderlich ist, es kommt nur darauf an, Gebläsewindmenge, Windpressung und Brennstoffbeschaffenheit derart einzustellen, daß in der Verbrennungszone eine gute Verteilung der Wärmeerzeugung auf den Ofenquerschnitt stattfindet. Je vollkommener dieses Ziel erreicht wird, desto günstiger und wirtschaftlicher sind die Ergebnisse des Ofenbetriebes. Aus betriebstechnischen Gründen baut man heute häufig sehr weite und tiefe Gestelle, weil dadurch das Fassungsvermögen für flüssiges Eisen und für Schlacke groß wird, wodurch der Abstichbetrieb eine Vereinfachung und Erleichterung erfährt. Natürlich muß schon deswegen die Gestellweite der sekundlich zugeführten Windmenge entsprechen, muß also zur Ofenleistung in einem direkten Verhältnis stehen, weil bei zu geringen Windmengen örtlich begrenzte Verbrennungszonen vor den Formen entstehen und bei zu großen die Verbrennung in die Rast getrieben wird. Hochofen, in welchen heiß erblasene Roheisensorten hergestellt werden, müssen kleinere Gestellweiten haben als Weißeisenöfen, weil bei ersteren eine höhere durchschnittliche Gestelltemperatur erzielt werden muß. Die Verbrennung findet dadurch in einem kleineren Raume statt, und die Temperaturunterschiede sind im Verbrennungsquerschnitt geringer.

Das Verhalten des Heizgasstromes ist für die Gestaltung des Ofenprofils von Bedeutung. Eine gleichmäßige Durchdringung der Beschickungssäule

in allen Höhenlagen ist für einen störungsfreien und wirtschaftlichen Ofenbetrieb Voraussetzung. Je unvollkommener diese ist, desto niedriger ist die Endaufheizung der Beschickungsstoffe, und desto höher ist die Gichtgas-

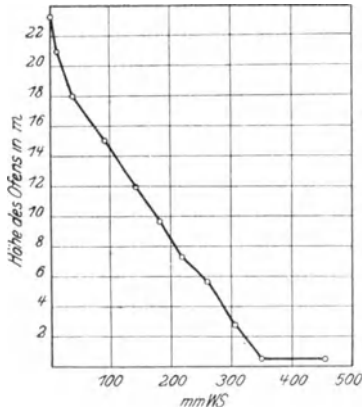


Fig. 14. Abfall des Gasdruckes in einem Hochofen bei normalem Betrieb (Johnson).

temperatur. Da sich das Gasvolumen ständig ändert, müssen ungleichmäßige Gasverteilungen durch unregelmäßigen Druckabfall im Ofen bemerkbar sein. In der Messung der Gasdrucklinie im Hochofen ist daher ein Mittel gegeben, Stauungen und sonstige Unregelmäßigkeiten zu beobachten. J. E. Johnson¹⁾ veröffentlicht solche Druckverlauf-

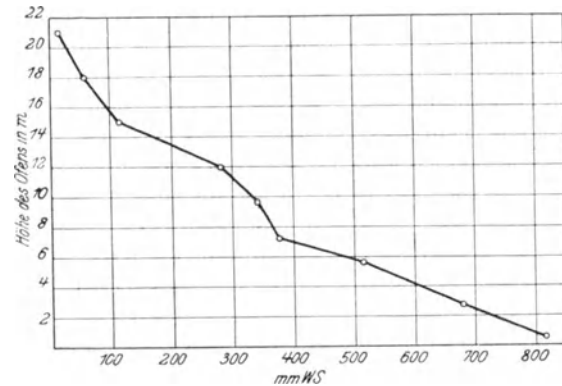


Fig. 15. Abfall des Gasdruckes in einem Hochofen bei gestörtem Betrieb (Johnson).

linien, die hier wiedergegeben werden. In Fig. 14 sind auf der Abszisse die Gasdrucke in mm-Wassersäule und auf der Ordinate die jeweilige Höhe der Meßstelle über der Formenebene dargestellt, die durch einen Linienzug verbundenen Punkte im Bildfeld zeigen die Gasdrucke an den entsprechenden Meßpunkten. Unmittelbar vor den Formen findet infolge der großen Raumvergrößerung ein plötzlicher Druckabfall statt. Dann aber verläuft der Druckabfall fast geradlinig bis in den oberen Teil des Schachtes, wo er allmählich immer geringer wird. Diese Druckabfalllinie wurde bei einem regelmäßig arbeitenden Ofen festgestellt. War der Ofengang aber gestört, so verlief die Drucklinie nicht so geradlinig, wie aus Fig. 15 zu ersehen ist. Im unteren Teil des Schachtes ist eine merkliche Stauung wahrzunehmen, wahrscheinlich hervorgerufen durch eine Verdichtung der Beschickungssäule infolge von starkem Erzzerfall und umfangreicher Kohlenstoffabscheidung. Wenn es gelingt, im laufenden Betriebe einwandfreie Druckgefällelinien zu ermitteln, so ist damit eine Möglichkeit gegeben, den Beheizungsprozess in seiner ganzen Ausdehnung zu überwachen. Eine Schwierigkeit besteht darin, die mittleren Druckhöhen in den einzelnen Meßlagen einwandfrei festzustellen. Es herrscht nicht in einem waagerechten Querschnitt an allen Punkten der gleiche Druck.

¹⁾ a. a. O. S. 155.

Ein praktisch mitunter angewendetes Verfahren, die Ausdehnung des Verbrennungsraumes vor den Formen festzustellen, besteht darin, daß man eine starke Rundeisenstange unmittelbar nach Abstellen des Windes durch eine Form waagrecht in die Beschickungssäule hineintreibt, bis sie die gegenüberliegende Wand erreicht. Nach etwa einer halben Minute zieht man sie schnell wieder heraus und kann nun an dem Erhitzungsgrad an den einzelnen Stellen der Stange unmittelbar auf die Größe der Temperaturunterschiede in diesem Querschnitt schließen. Das Verfahren ist für einen Querschnitt nur angenähert. Genaue Untersuchungen über die Temperaturverteilung vor den Formen werden durch direkte Temperaturmessungen mittels Pyrometern in gekühlten Zuführungsrohren angestellt. Sie sind genauer, aber zeitraubender, da für jede Eintauchtiefe eine besondere Messung gemacht werden muß.

Rechnerische Unterlagen für den Hochofenprozeß.

Beispiel einer Möllerberechnung.

Die Möllerberechnung stützt sich auf die Zusammensetzung des zu erzeugenden Roheisens einerseits und die zur Verfügung stehenden Eisenerze andererseits. Es soll die unter dem Namen Hämatit bekannte Roheisensorte erzeugt werden mit etwa folgender Zusammensetzung:

3,5 bis 4 Proz. C; 3 Proz. Si; 0,07 Proz. P; 1,2 Proz. Mn und 0,03 Proz. S.

Folgende Erze stehen zur Verfügung:

	Fe	Mn	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	H ₂ O
1. Sagunto	47,07	0,93	0,081	9,08	1,44	0,45	0,45	0,027	10,0
2. Roteisenerz	43,69	3,06	0,046	8,41	1,74	3,84	1,65	0,055	8,60
3. Kiesabbrände	59,45	0,08	0,009	8,66	1,49	0,80	0,70	0,34	0,50
4. Walzenschlacke	66,13	1,18	0,066	2,18	0,71	0,61	0,33	0,047	5,40

Die Analyse zeigt die Werte der feuchten Stoffe. Liegen die Analysenwerte der getrockneten Substanz vor, wie sie das Laboratorium gewöhnlich liefert, so müssen sie unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes umgerechnet werden.

Um die Mengenverhältnisse, unter denen vorstehende 4 Schmelzstoffe gemöllert werden sollen, bestimmen zu können, sind die Mangan- und Phosphormengen in den einzelnen Schmelzstoffen, bezogen auf 100 Gew.-Tl. Eisen festzustellen.

Schmelzstoff 1: Auf 47,07 Fe kommen 0,93 Mn und 0,081 P; auf 100 kommen $\frac{0,93 \cdot 100}{47,07} = 1,97$ Mn bzw. $\frac{0,081 \cdot 100}{47,07} = 0,173$ P.

Schmelzstoff 2: Auf 43,69 Fe kommen 3,06 Mn und 0,046 P; auf 100 kommen $\frac{3,06 \cdot 100}{43,69} = 7,00$ Mn bzw. $\frac{0,046 \cdot 100}{43,69} = 0,105$ P.

Schmelzstoff 3: Auf 59,45 Fe kommen 0,08 Mn und 0,009 P; auf 100 kommen $\frac{0,08 \cdot 100}{59,45} = 0,134$ Mn bzw. $\frac{0,009 \cdot 100}{59,45} = 0,015$ P.

Schmelzstoff 4: Auf 66,13 Fe kommen 1,18 Mn und 0,066 P; auf 100 kommen $\frac{1,18 \cdot 100}{66,13} = 1,78$ Mn bzw. $\frac{0,066 \cdot 100}{66,13} = 0,100$ P.

Berücksichtigt man, daß einerseits nicht die gesamte Manganimenge restlos ins Roheisen übergeht, sondern voraussichtlich nur 65 Proz., dagegen die Phosphormenge sich so gut wie restlos im Roheisen wiederfindet, so können auf 100 Gewichtsteile Eisen aus

Schmelzstoff 1:	$1,97 \cdot 0,65$	$= 1,28$	Gew.-Tl. Mn	und	$0,172$	Gew.-Tl. P
,,	2: $7,00 \cdot 0,65$	$= 4,55$,, Mn	,,	$0,105$,, P
,,	3: $0,134 \cdot 0,65$	$= 0,09$,, Mn	,,	$0,015$,, P
,,	4: $1,78 \cdot 0,65$	$= 1,16$,, Mn	,,	$0,100$,, P

kommen. Vergleicht man die in der Roheisenanalyse vorgeschriebenen Mn- und P-Gehalte mit vorstehenden Werten, so muß man zunächst die Mn- und P-Werte der Analyse auf den Fe-Gehalt des Roheisens umrechnen. Die Analyse ist:

3,8	Proz. C
3,0	,, Si
1,2	,, Mn
0,07	,, P
0,03	,, S
8,10	
	Proz.
91,90	,, Fe
100,00	
	Proz.

Die umgerechneten Werte von Mn und P sind dann:

$$\frac{1,2 \cdot 100}{91,9} = 1,306 \text{ Mn} \quad \text{bzw.} \quad \frac{0,07 \cdot 100}{91,9} = 0,076 \text{ P} .$$

Man ersieht nun, daß die Mn-Gehalte der Schmelzstoffe 1 und 4 den vorgeschriebenen angenähert entsprechen, der des Stoffes 2 ist zu hoch, der von 3 zu niedrig. Um zu dem in der Roheisenanalyse vorgeschriebenen Mangan-gehalt zu gelangen, ist es nötig, für die Stoffe 2 und 3 das Mengenverhältnis zu bestimmen. Wird zu diesem Mengenverhältnis Schmelzstoff 1 und 4 in beliebigen Mengen zugemischt, so bleibt bei diesem Beispiel der Mangan-gehalt fast unverändert, weil er in diesem schon den angestrebten Wert besitzt. Das Mischungsverhältnis von 2 und 3 muß betragen:

$$4,55 x + 0,09 (100 - x) = 100 \cdot 1,306 ,$$

x , der prozentuale Mengenanteil von Schmelzstoff 2 gegenüber 3 ist:

$$x = 27,264 .$$

Würde man die Schmelzstoffe 2 und 3 im Verhältnis 27,264 zu 72,736 mischen, so ergäbe diese Mischung einen Phosphorgehalt von:

$$27,264 \cdot 0,105 + 72,736 \cdot 0,015 = 100 \cdot y .$$

y , der Phosphorgehalt der Mischung, ist:

$$y = 0,03953 \text{ Proz.}$$

Um auf den vorgeschriebenen Phosphorgehalt von 0,076 zu kommen, muß zu Schmelzstoff 2 und 3 Schmelzstoff 1 oder 4 oder beide zugesetzt werden. Wird zunächst nur mit dem Zusatz von Erz 1 gerechnet, so ist dessen Anteil:

$$0,172 x + (100 - x) 0,03953 = 100 \cdot 0,076 ,$$

x , der Anteil von Erz 1, ist 27,53. Wird nur mit Zusatz von Schmelzstoff 4 gerechnet, so ist dessen Anteil:

$$0,100 y + (100 - y) 0,03953 = 100 \cdot 0,076 , \quad y = 60,311 .$$

Im vorliegenden Rechnungsbeispiel sollen alle 4 Schmelzstoffe Verwendung finden, dann können die Mengenanteile von 1 und 4 beliebig gewählt werden. Die endgültige Wahl hängt meistens von wirtschaftlichen Erwägungen ab oder auch von den verfügbaren Mengen der Stoffe. Hier sei willkürlich das Verhältnis zwischen Erz 1 und 4 zu 9:1 gewählt, dann ist der P-Gehalt der Mischung 1 und 4:

$$0,172 \cdot 90 + 0,10 \cdot 10 = 100 \cdot z .$$

z , der P-Gehalt der Mischung, ist 0,1648 Proz.

Um bei der Mischung sämtlicher 4 Stoffe auf 0,076 Proz. P zu kommen, ist 2 und 3 einerseits und 1 und 4 andererseits im folgenden Verhältnis zu mischen:

$$0,165 x + (100 - x) 0,03953 = 100 \cdot 0,076 , \quad x = 29,113 .$$

Daraus folgt Erz (1 + 4) = 29, Erz (2 + 3) = 71.

Die Mölleranteile der 4 Schmelzstoffe in abgerundeten Zahlen sind demnach:

Schmelzstoff 1: Sagunto	26,0	Proz.
„ 2: Roteisenstein	19,0	„
„ 3: Kiesabbrände	52,0	„
„ 4: Walzenschlacke	3,0	„
	100,0	Proz.

Der Rechnungsgang hat gezeigt, daß die Ergebnisse, wie in allen Fällen, bei denen es sich um eine größere Zahl von Schmelzstoffen handelt, mehrdeutig sind.

Bei einer Mehrdeutigkeit des Ergebnisses ist der Wert des Möllers in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht zu untersuchen. Im vorstehenden Beispiel sind die Mengen der Schmelzstoffe 1 und 4 unter sich frei veränderlich, sollte daher einer derselben bei Kalkmangel in der Gesamtmischung einen größeren Kalkgehalt aufweisen als der andere, so ist sein Mengenanteil höher einzusetzen. Bei Schmelzstoff 1 und 4 hat 4 höheren Kalkgehalt, sein Anteil

wäre daher groß zu wählen, wenn dem nicht entgegensteht, daß er für die Verhüttung nicht in beliebigen Mengen zur Verfügung steht, wie es bei Walzenschlacken häufig zutrifft, oder ein zu großer Mengenanteil Störungen des Ofenganges hervorrufen könnte. Schließlich ist bei der Wahl der frei veränderlichen Mengenanteile zu untersuchen, wie hoch der Preis für die Einheit Metall in den beteiligten Stoffen ist.

Die Gewichtsanteile der durch die Erzanalysen gegebenen Elemente in 100 kg eines Möllers der vorberechneten Zusammensetzung sind nun folgende:

	Erz kg	Fe	Mn	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	H ₂ O	Sa.
1	26,0	12,238	0,242	0,0211	2,36	0,375	0,117	0,117	0,0070	2,60	18,08
2	19,0	8,301	0,581	0,0087	1,60	0,330	0,728	0,313	0,0105	1,635	13,50
3	52,0	30,914	0,042	0,0047	4,50	0,775	0,416	0,364	0,1770	0,260	37,45
4	3,0	1,984	0,035	0,0020	0,065	0,022	0,018	0,010	0,0014	0,162	2,30
	100,0	53,437	0,900	0,04	8,525	1,502	1,279	0,804	0,1959	4,657	71,33

Von den vorstehenden Gewichtsmengen finden sich folgende Stoffe und Mengen im erzeugten Roheisen wieder:

$$\text{Fe} = 53,44 \text{ kg}$$

$$\text{Mn (65 Proz.)} = 0,585 \text{ ,, (0,900 - 0,585 = 0,315 Mn, entspr. 0,407 MnO)}$$

$$\text{P} = 0,04 \text{ ,,}$$

$$\frac{54,065 \text{ kg}}{100,00 \text{ Proz.}} = 93,17 \text{ Proz.} = 54,065 \text{ kg}$$

$$\text{Si} = 3,00 \text{ ,,} = \frac{3,0 \cdot 54,065}{93,17} = 1,74 \text{ ,,}$$

$$\text{C} = 3,80 \text{ ,,} = \frac{3,8 \cdot 54,065}{93,17} = 2,21 \text{ ,,}$$

$$\text{S} = 0,03 \text{ ,,} = \frac{0,03 \cdot 54,065}{93,17} = 0,017 \text{ ,,}$$

$$\frac{58,032 \text{ kg}}{100,00 \text{ Proz.}}$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Roheisenanalyse:

$$\text{Fe} = \frac{53,44 \cdot 100}{58,032} = 92,09 \text{ Proz.}$$

$$\text{Mn} = \frac{0,585 \cdot 100}{58,032} = 1,01 \text{ ,,}$$

$$\text{P} = \frac{0,04 \cdot 100}{58,032} = 0,07 \text{ ,,}$$

$$\text{Si} = 3,00 \text{ ,, (3,00 Proz. = 1,74 kg Si entspricht 3,73 kg SiO}_2\text{)}$$

$$\text{C} = 3,80 \text{ ,,}$$

$$\text{S} = 0,03 \text{ ,,}$$

$$\frac{100,00 \text{ Proz.}}$$

Der Mangengehalt liegt etwas tiefer als der vorgeschriebene, weil angenommen wurde, daß er im Erz 1 und 4 den gewünschten Wert besitzt. Tatsächlich ist er also etwas niedriger. Eine nochmalige Umrechnung ist jedoch nicht vorgenommen, weil das tatsächliche Ausbringen des Mangans im voraus nicht bekannt ist und erst durch den Betriebsversuch ermittelt wird.

Auf 100 kg Erzmöller entfallen nach obigen Zahlen 58,032 kg Roheisen. 100 kg Roheisen benötigen daher $\frac{100 \cdot 100}{58,032} = 172,32$ kg Erze.

Das Erzausbringen beträgt 58,032 Proz. Der Koksverbrauch werde zu 95 kg je 100 kg Roheisen angenommen. Die Koksanalyse ist:

11 Proz. Asche; 9 Proz. H_2O ; 2,2 Proz. CH_4 ; 0,8 Proz. H_2 und 77 Proz. C.

Die Zusammensetzung der Koksasche ist:

11 Proz. FeO ; 44 Proz. SiO_2 ; 33 Proz. Al_2O_3 ; 3,6 Proz. CaO ; 4,4 Proz. MgO ;
0,8 Proz. S; 0,33 Proz. P.

Mit dem Koks werden dann folgende Stoffmengen dem Ofen je 100 kg Roheisen zugeführt:

$$\frac{9,0 \cdot 95}{100} = 8,55 \text{ kg } H_2O$$

$$\frac{2,2 \cdot 95}{100} = 2,09 \text{ ,, } CH_4$$

$$\frac{0,8 \cdot 95}{100} = 0,76 \text{ ,, } H_2$$

$$\frac{77,0 \cdot 95}{100} = 73,15 \text{ ,, } C$$

$$\frac{11,0 \cdot 95}{100} = 10,45 \text{ ,, Asche,}$$

diese enthalten:

$$\frac{11,0 \cdot 10,45}{100} = 1,15 \text{ kg } FeO$$

$$\frac{44,0 \cdot 10,45}{100} = 4,60 \text{ ,, } SiO_2$$

$$\frac{33,0 \cdot 10,45}{100} = 3,45 \text{ ,, } Al_2O_3$$

$$\frac{3,6 \cdot 10,45}{100} = 0,37 \text{ ,, } CaO$$

$$\frac{4,4 \cdot 10,45}{100} = 0,46 \text{ ,, } MgO$$

$$\frac{0,8 \cdot 10,45}{100} = 0,08 \text{ ,, } S$$

$$\frac{0,33 \cdot 10,45}{100} = 0,03 \text{ ,, } P.$$

Aus Erzen und Koksasche ergeben sich folgende Schlackenmengen:

SiO ₂ :	14,663 + 4,60 - 6,415 =	12,848 kg = 51,70 Proz.
Al ₂ O ₃ :	2,583 + 3,45 =	6,033 „ = 24,28 „
CaO:	2,200 + 0,37 = 2,570 kg	} 6,263 „ = 24,02 „
MgO:	1,383 + 0,46 = 1,843 „	
FeO:	= 1,15 „	
MnO:	= 0,700 „	
		25,144 kg = 100,00 Proz.

In der obigen Rechnung ist der Einfachheit halber angenommen worden, daß die Eisenoxyde der Eisenerze restlos reduziert und die der Koksasche nicht reduziert werden, sondern in die Schlacke gehen. Tatsächlich ist eine solche Unterscheidung der Eisenoxyde nach ihrer Herkunft nicht begründet, in der Größenordnung entsprechen aber die so der Schlacke zugerechneten Eisenmengen den Betriebsverhältnissen.

Die Zusammensetzung einer solchen Schlacke entspricht nicht derjenigen einer brauchbaren Hochofenschlacke. Sie enthält zu viel Kieselsäure und zu wenig Kalk. Der Kalk muß durch Zuschlag ergänzt werden.

Der zur Verfügung stehende Kalkstein hat folgende Zusammensetzung: 52,1 Proz. CaO; 1,4 Proz. SiO₂; 0,6 Proz. Al₂O₃; 0,5 Proz. MgO; 0,9 Proz. FeO; 3 Proz. H₂O; 41,5 Proz. CO₂.

Die Menge des zuzuschlagenden Kalksteines läßt sich berechnen, indem die Menge der in den Schlackenbildnern enthaltenen Kieselsäure zur Menge der Basen in ein Verhältnis gebracht wird, wie es in Hochofenschlacken zur Erzielung einer guten Schmelzbarkeit notwendig ist. Dieses Verhältnis betrage Kieselsäure zu Basen wie 33 zu 48. Dann müssen zu 12,848 kg SiO₂ $\frac{12,848 \cdot 48}{33} = 18,688$ kg Basen gehören, vorhanden sind schon 5,970, also müssen 12,718 kg Basen zugesetzt werden. In 1 kg Kalkstein sind 0,521 + 0,005 + 0,009 = 0,535 kg Basen enthalten. Der Kalksteinzusatz ist also $\frac{12,718}{0,535} = 23,772$ kg Kalkstein.

Außer diesem Zuschlag ist noch eine Zugabe von CaO zu berücksichtigen zur Bindung des Schwefels in der Beschickung. Die zu verschlackende Schwefelmenge ist:

aus Erzen	0,337 kg
davon gelangen ins Roheisen . .	0,029 „
in die Schlacke	0,308 kg
aus der Koksasche stammen	0,080 „
	zusammen 0,388 kg.

1 kg Schwefel wird durch $\frac{56}{32} = 1,75$ kg CaO als CaS gebunden. Der Schwefel erfordert demnach $0,388 \cdot 1,75 = 0,679$ kg CaO, die $\frac{0,679}{0,521} = 1,303$ kg Kalkstein entsprechen.

Der Kalksteinzusatz ist also $23,77 + 1,303 = 25,075$ kg. Dieser enthält $25,075 \cdot 0,014 = 0,351$ kg SiO_2 , die ebenfalls im Verhältnis 33 zu 48 mit CaO versetzt sein muß. $\frac{0,351 \cdot 48}{33} = 0,510$ kg CaO oder $\frac{0,510}{0,521} = 0,980$ kg

Kalkstein zur Bindung der Kieselsäure der 25,075 kg Kalksteinzuschlag. Da der erneute Zuschlag wiederum 0,01 kg SiO_2 mit sich bringt, muß er noch etwas erhöht werden, und zwar wird die Erhöhung bis auf den Betrag von 1 kg Kalkstein vorgenommen.

Der gesamte Kalksteinzuschlag ist also:

zur Bindung des Kieselsäureüberschusses aus	
Erzen und Koksasche	23,772 kg
zur Bindung des Schwefels der Beschickung	1,303 „
zur Bindung der Kieselsäure des Kalksteines	1,000 „
zusammen	26,075 kg

Die sich ergebenden Schlacken haben folgende Zusammensetzung:

	Einzelgewichte	Gesamtgewichte	v. H.
SiO ₂ aus Erzen	8,248		
„ Koksasche	4,600		
„ Kalkstein	0,365	13,213	33,47
Al ₂ O ₃ „ Erzen	2,583		
„ Koksasche	3,450		
„ Kalkstein	0,156	6,189	15,68
CaO „ Erzen	2,200		
„ Koksasche	0,370		
„ Kalkstein	13,585		
An Schwefel übergegangen	0,679	15,476	
MgO aus Erzen	1,383		
„ Koksasche	0,460		
„ Kalkstein	0,130	1,973	
FeO „ Erzen	—		
„ Koksasche	1,150		
„ Kalkstein	0,235	1,385	
MnO „ Erzen		0,700	19,534
CaS		0,467	1,36
P ₂ O ₅ in der Koksasche (0,03 kg P)		0,070	
Gesamte Schlackenmenge		39,473	

Das Erzausbringen betrug 58,032 Proz.

Das Ausbringen aus Erz und Kalkstein, also das Möllerausbringen, ist:

$$\frac{58,032 \cdot 100}{(100 + 26,075)} = 46,03 \text{ Proz.}$$

Die in der Möllerberechnung ermittelten Stoffmengen lassen sich als Grundlage zu einer Stoffbilanz verwerten. Zu diesem Zweck ist die Ermittlung der den Erzbestandteilen durch Reduktion entzogenen Sauerstoffmengen notwendig.

Erzsorte	Menge kg	O ₂ -Bin- dung	O ₂ -Menge	O ₂ Gesamt	O ₂ Gesamt
1	26,0	Fe ₂ O ₃	$\frac{172 \cdot 12,238 \cdot 48}{100 \cdot 111,68} = 9,115$		
2	19,0	Fe ₂ O ₃	$\frac{172 \cdot 8,301 \cdot 48}{100 \cdot 111,68} = 6,194$		
3	52,0	Fe ₂ O ₃	$\frac{172 \cdot 30,914 \cdot 48}{100 \cdot 111,68} = 23,015$		
4	3,0	Fe ₃ O ₄	$\frac{172 \cdot 1,984 \cdot 64}{100 \cdot 167,52} = 1,332$	39,656	
1 bis 4	100,0	Mn ₂ O ₃	$\frac{172 \cdot 0,9 \cdot 48}{100 \cdot 109,86} = 0,676$		
		abzüglich O ₂ in 0,700 MnO	= 0,158	0,518	
1 bis 4	100,0	P ₂ O ₅	$\frac{172 \cdot 0,04 \cdot 80}{100 \cdot 62,08} = 0,088$	0,088	40,262
1 bis 4	100,0	SiO ₂	$\frac{172 \cdot 3,73}{100}$ kg SiO ₂ reduziert		3,422
		Aus 0,679 kg CaO zur Sulfidbildung			0,195
					43,879

1. Die von den stofflichen Umwandlungen erfaßten Sauerstoffmengen werden an Kohlenstoff gebunden, und zwar teils als CO, teils als CO₂. Die Sauerstoffmengen sind:

1. Sauerstoff aus Reduktionsvorgängen O_{red},
2. Sauerstoff aus Carbonaten in der Beschickung O_{Carb},
3. Sauerstoff aus dem Gebläsewind O_{wi}.

Bezeichnet x die CO-Menge und y die CO₂-Menge im Gichtgas, so ist:

$$O_{\text{red}} + O_{\text{Carb}} + O_{\text{wi}} = \frac{1}{4}x + \frac{8}{11}y.$$

O_{red} = 25,36 kg je 58,032 kg Roheisen, oder 43,879 kg je 100 kg Roheisen.

In 18,87 kg Kalkstein je 58,032 kg Roheisen oder $\frac{18,87 \cdot 100}{58,032}$ kg Kalkstein

je 100 kg Roheisen mit 41,5 Proz. CO₂ sind $\frac{18,07 \cdot 41,5}{58,032} = 13,494$ kg CO₂

oder 9,814 kg Sauerstoff und 3,680 kg C.

Es ist also:

$$43,879 + 9,814 + O_{\text{wi}} = \frac{1}{4}x + \frac{8}{11}y,$$

$$53,693 + O_{\text{wi}} = \frac{1}{4}x + \frac{8}{11}y.$$

2. Der aus dem Koks stammende Kohlenstoff C_{Koks} + der aus Carbonaten stammende C_{Carb}, vermindert um den in das Roheisen übergehenden C_{Roh}, findet sich im Gichtgas teils als CO, teils als CO₂ wieder. Es ist also je 100 kg Roheisen:

$$C_{\text{Koks}} + C_{\text{Carb}} - C_{\text{Roh}} = \frac{3}{7}x + \frac{3}{11}y.$$

Je 100 kg Roheisen werden 95 kg Koks mit 77 Proz. C verwendet.

$$\frac{95 \cdot 77}{100} = 73,15, C_{\text{Coks}} = 73,15 \text{ kg}.$$

Aus den Carbonaten stammen 3,680 kg C.

In 100 kg Roheisen gehen 3,8 kg Kohlenstoff, $C_{\text{Roh}} = 3,8$.

$$73,15 + 3,680 - 3,80 = \frac{3}{7} x + \frac{3}{11} y.$$

$$73,03 = \frac{3}{7} x + \frac{3}{11} y.$$

Die beiden Ableitungen ergeben 2 Gleichungen mit 3 Unbekannten, ist also eine dieser 3 Größen O_{wi} oder x oder y bekannt, oder wird sie gewählt, so sind die beiden anderen eindeutig bestimmt.

Die Sauerstoffmenge im Gebläsewind O_{wi} kann auch durch die Windmenge selbst ausgedrückt werden, da $O_{\text{wi}} = \frac{\text{Windmenge} \times 23}{100}$ gesetzt werden kann.

Es besteht auch eine unmittelbare Beziehung zur Gichtgasmenge, da die in derselben enthaltene Stickstoffmenge gleich derjenigen in der Windmenge ist. Um eine weitere Durchführung der Rechnung möglich zu machen, werde angenommen, daß die dem Hochofen je 100 kg Roheisen zugeführte Luftmenge 300 kg betrage. Dann ist die darin enthaltene Sauerstoffmenge

$$\frac{300 \cdot 23}{100} = 69 \text{ kg}$$

und die Stickstoffmenge 231 kg.

Ferner ist

$$73,03 = \frac{3}{7} x + \frac{3}{11} y$$

und

$$53,514 + 69,0 = \frac{4}{7} x + \frac{8}{11} y.$$

Aus beiden Gleichungen entsteht $\frac{3}{7} x = 73,03 - \frac{3}{11} y$.

$$53,514 + 69 = 97,373 + \frac{4}{11} y.$$

$$y = 69,138$$

$$x = 126,406.$$

Die Gichtgaszusammensetzung ist folgende:

CO	= 126,406 kg	entsprechend	29,44 Gew.-Proz.
CO ₂	= 69,138 „	„	16,10 „
N ₂	= 231,000 „	„	53,80 „
H ₂	= 0,760 „	„	0,18 „
CH ₄	= 2,090 „	„	0,48 „
Gichtgasmenge (trocken)	429,394 kg		100,00 Gew.-Proz.

Die im Gichtgas abgeführte Wasserdampfmenge stammt aus der Feuchtigkeit der Beschickungsstoffe, und zwar:

aus den Erzen	$\frac{4,657 \cdot 172,318}{100}$	= 8,025 kg
aus dem Koks.	$\frac{95 \cdot 9}{100}$	= 8,550 „
aus dem Kalkstein.	$\frac{26,075 \cdot 3}{100}$	= 0,782 „
	zusammen	17,357 kg.

Daraus ergibt sich Menge und Zusammensetzung des feuchten Gichtgases.

CO = 126,406 kg	entsprechend	28,30 Gew.-Proz.
CO ₂ = 69,138 „	„	15,47 „
N ₂ = 231,000 „	„	51,70 „
H ₂ = 0,760 „	„	0,17 „
CH ₄ = 2,090 „	„	0,47 „
H ₂ O = 17,357 „	„	3,89 „

Gichtgasmenge	446,751 kg	100,00 Gew.-Proz.
(feucht)		

Rechnet man die Gewichtsanteile der Gichtgasmenge in Raumteile um, so erhält man folgende Werte:

$$\text{CO} \cdot 30,44 \text{ Vol.-Proz.}; \text{CO}_2 = 10,60 \text{ Proz.}; \text{N}_2 = 55,50 \text{ Proz.}; \\ \text{H}_2 = 2,59 \text{ Proz. und CH}_4 = 0,87 \text{ Proz.}$$

Die Stoffbilanz ist nun wie folgt: je 100 kg Roheisen:

Zugang		Abgang	
Erze	172,318 kg	Roheisen	100,000 kg
Koks	95,000 „	Schlacke	39,473 „
Kalkstein	26,075 „	Gichtgas	446,751 „
Gebälsluft	300,000 „	Unstimmigkeit	7,169 „
	593,393 kg		593,393 kg

Die Unstimmigkeit ergibt sich aus den unvollständigen Analysen von Erzen und Koks, sowie aus Ungenauigkeiten der Rechnung.

Die je 100 kg Roheisen zugeführte Windmenge enthält 69 kg O₂. Diese bindet bei der Verbrennung von C zu CO $\frac{69 \cdot 3}{4} = 51,75$ kg C. Die im Koks zugeführte Kohlenstoffmenge ist $\frac{95 \cdot 77}{100} = 73,15$ kg C. Zur Aufkohlung des Roheisens werden hiervon 3,80 kg benötigt, so daß zur Reduktion noch

$$73,15 - (51,75 + 3,80) = 17,60 \text{ kg}$$

zur Verfügung stehen. Die Verwendung von Kohlenstoff und Sauerstoff gestaltet sich also folgendermaßen:

Vor den Formen		Im Ofenschacht		Im Gichtgas	
C	O ₂	C	O ₂	C	O ₂
51,75	69,00	17,60	43,879	73,030	122,514
		3,80		2,951	7,870

Von dem durch Reduktion freiwerdenden Erzsauerstoff werden $\frac{17,60 \cdot 4}{3}$
 = 23,467 kg unmittelbar an Kohlenstoff gebunden. Der Anteil der direkten Reduktion beträgt somit:

$$\frac{23,467 \cdot 100}{43,879} = 53,5 \text{ Proz.}$$

43,879 - 23,467 = 20,412 kg Sauerstoff werden an CO gebunden. Dazu werden $\frac{20,412 \cdot 7}{4} = 35,721$ kg CO benötigt, die 56,132 kg CO₂ liefern.

Wärmebilanz, bezogen auf 100 kg Roheisen.

	kcal	Proz.
Einnahmen:		
Verbrennung von C zu O:		
Vor den Formen 51,750 · 2470	125752,500	40,64
Bei der direkten Reduktion 17,60 · 2430	42768,000	13,82
Reduktion durch CO unter Bildung von CO ₂		
$(43,879 - 23,467) \frac{28}{16} \cdot 2431$	86802,030	28,05
Fühlbare Wärme des Gebläsewindes bei einer Temperatur von 700° C 300,000 · 700 · 0,25	52500,000	16,97
Verbrennung von Mn zu MnO $\frac{0,542 \cdot 100}{58,032} \cdot 1652$	1615,760	0,52
	309438,290	100,00
Ausgaben:		
Wärme zum Schmelzen und Überhitzen der Roheisenlegierung (350 kcal je kg) 350 · 100	35000,000	11,31
Wärme zum Schmelzen und Überhitzen der Schlacken (550 kcal je kg) 39,473 · 100 · 550	21710,100	7,01
Fe reduziert aus Fe ₂ O ₃ 88,499 · 100 · 1789	158324,700	51,18
Fe „ „ Fe ₃ O ₄ 3,412 · 100 · 1585	5408,000	1,75
Mn „ „ Mn ₂ O ₃ 1,548 · 100 · 2060	3188,900	1,03
Si „ „ SiO ₂ 3,0 · 6750	20250,000	6,55
P „ „ P ₂ O ₅ 0,07 · 5957	417,000	0,13
Austreiben von CO ₂ aus den Carbonaten 13,494 · 1026	13844,800	4,46
Verdampfen der Feuchtigkeit der Beschickung und Überhitzen auf Gichtgastemperatur 17,357 · 606 + 17,357 · 80 · 0,5	11212,600	3,62
Kühlwasserverluste (3000 l Wasser je 100 kg Roheisen) Temperaturerhöhung des Wassers 10° C 3000 · 10	30000,000	9,69
Wandverluste	10082,190	3,27
	309438,290	100,00

Der Heizwert des feuchten Gichtgases ist je kg Gas:

$$\begin{array}{r} \text{Heizwert der brennbaren Gase} \quad \frac{28,30 \cdot 2430}{100} = 697,690 \text{ kcal} \\ \frac{0,17 \cdot 34500}{100} = 58,650 \text{ ,,} \\ \frac{0,47 \cdot 12000}{100} = 56,400 \text{ ,,} \\ \hline \text{Heizwert des kg Gases} \quad 802,740 \text{ kcal.} \end{array}$$

Auf Grund der vorliegenden Zahlen läßt sich eine Wärmebilanz berechnen, allerdings nur unter den weiteren willkürlichen Annahmen einer Windtemperatur von 700° und einer Gichtgastemperatur von 180° C.

Die Stoffmengenberechnungen im praktischen Hochofenbetriebe.

Die Praxis gestattet die Berechnung der stofflichen Umsetzungen und Bedürfnisse im Hochofen auf Grund der vorliegenden Erfahrungen in vereinfachter Weise durchzuführen unter Vernachlässigung einer Reihe von Nebenwerten und Einflußgrößen. Diese überschlägigen und abgekürzten Verfahren sind immer anwendbar, wenn die Nebeneinflüsse nicht wesentlich verändert werden.

Die Möllerberechnung gestaltet sich im laufenden Betriebe im allgemeinen recht einfach, indem ein auf Erfahrungen fußendes Rechnungsverfahren angewendet wird. Nach einem älteren Verfahren von *Mrázek* bestimmte man die Sauerstoffmengen, die in den Erzen einerseits, gebunden an schlackenbildende Elemente, Säuren darstellten, andererseits diejenigen, die in der Verbindung Basen sind. War das Verhältnis 1:1, so hatte man es mit dem Singulosilikat zu tun und bei einem Verhältnis 2:1 mit einer Bisilikatschlacke. Eine Silizierungsstufe wurde nach der Erfahrung als feststehend angenommen, und man konnte daraus die Menge der erforderlichen Zuschläge berechnen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Der Erzmöller enthalte

	Säuresauerstoff	Basensauerstoff
76,404 kg Fe_2O_3		
8,525 ,, SiO_2 , darin sind	3,983 kg	—
1,502 ,, Al_2O_3 , ,, ,,	—	0,795 kg
1,279 ,, CaO , ,, ,,	—	0,914 kg
zusammen	3,983 kg	1,709 kg.

Soll die Silizierungsstufe 0,8 sein, so ist

$$\frac{0,8}{1,0} = \frac{3,983}{(1,709 + x)}$$

$x = 3,270$ kg Basensauerstoff, der noch zugesetzt werden muß, er entspricht 11,445 kg CaO oder 20,437 kg CaCO_3 . Bei diesem Verfahren wird also Al_2O_3 als Base behandelt, was ja bei den Verhältnissen im Schmelzfluß nicht zutrifft.

Häufiger angewendet wird das Verfahren von *Platz*. Hier werden nicht die Sauerstoff-, sondern die aus dem Möller sich ergebenden Gewichtsmengen an Säuren der Summe der Basen gegenübergestellt, und das Verhältnis beider Mengen ergibt die Schlackenziffer p . Die Größe dieser Zahl ergibt sich aus der Erfahrung. Al_2O_3 wird als Säure angesehen, zu den Basen wird außer CaO auch MgO , MnO und FeO gerechnet, die Sulfide CaS , MnS werden nicht berücksichtigt. Es ist also
$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{FeO}} = p.$$
 Die Werte von p liegen je nach der zu erzeugenden Roheisensorte zwischen 0,8 und 1,4. Dieses Rechnungsverfahren ist gegenüber dem erstgenannten einfacher. Eine weitere Vereinfachung wendet *Blum* an, der die Tonerde überhaupt nicht berücksichtigt. Das mag angängig sein, wenn die Tonerdemenge bei den Mölleränderungen sich nur unwesentlich verschiebt. Natürlich hat die Schlackenziffer dann einen anderen Wert, als vorher genannt.

Wendet man die Rechnungsweise von *Platz* auf ein Beispiel an unter Verwendung der oben benutzten Zahlen, so ist

$$\frac{8,525 + 1,502}{1,279 + x} = 0,8,$$

wenn p mit 0,8 angenommen wird und x der Mangel an Basen ist. $x = 11,255$ kg. Nimmt man als Base CaO , so entspricht der Wert dem Zusatz von 20,087 kg CaCO_3 .

Die zuverlässigste Methode zur Ermittlung der Möllierzusammensetzung ist das von *Mathesius*¹⁾ ausgearbeitete graphische Verfahren. *Mathesius* bezeichnet als die wichtigsten Schlackenbildner, deren Mengen in erster Linie den Schmelzpunkt der Schlacken ausmachen, die 3 Komponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 . Ihr jeweiliges Mischungsverhältnis läßt sich in einem Dreieckschaubild in jedem Mengenverhältnis darstellen. In einem gleichseitigen Dreieck liegen in den Eckpunkten die 3 Reinkomponenten CaO , SiO_2 und Al_2O_3 . Die Seiten des Dreiecks geben jedes Mischungsverhältnis zweier jeweilig durch dieselben verbundenen Komponenten von 0 bis 100 wieder. Jeder Punkt in der Dreiecksfläche entspricht einem Mischungsverhältnis aller 3 Komponenten. Die Konzentration jeder Komponente in einer solchen Mischung kann ausgemessen werden. Zeichnet man nämlich von den Ecken des Dreiecks Senkrechte auf die gegenüberliegenden Seiten und teilt diese Höhenlinie in 100 Teile, so liegen die Mengenanteile jeder Komponenten in vom Hundert auf Parallelen zu den jeder Reinkomponenten gegenüberliegenden Dreiecksseiten im Abstände in von Hundertteilen von den Seiten gerechnet. Bei jeder Mischung dieser 3 Komponenten müssen zahlenmäßig die Mengenanteile so ausgedrückt werden, daß sie die Summe 100 ergeben. Die den Konzentrationen jeder der 3 Komponenten entsprechenden Parallelen zu den Dreiecksseiten schneiden sich in einem Punkte. Zur Ermittlung eines

¹⁾ *Mathesius*, Die physikal. und chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens (1916) S. 199.

Konzentrationspunktes einer beliebigen Mischung ist daher die Einzeichnung zweier Parallelen ausreichend.

Das Verfahren der graphischen Möllerberechnung wird am besten an Hand eines Beispiels erläutert.

Für einen Roheisenmöller sollen folgende 4 Erze Verwendung finden:

	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Erz 1	47,07	9,08	1,44	0,45	0,45
„ 2	43,69	8,41	1,74	3,84	1,65
„ 3	59,45	8,66	1,49	0,80	0,70
„ 4	66,13	2,18	0,71	0,61	0,33

Die für einen gängigen Möller erforderlichen Anteile werden zeichnerisch festgestellt. Zu diesem Zwecke müssen die Schlackenbildner SiO₂, Al₂O₃, CaO und MgO sich auf 100 ergänzend umgerechnet werden. Das geschieht durch den Ansatz $\frac{\text{SiO}_2 \cdot 100}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}$, dabei bedeuten SiO₂, Al₂O₃ usw. die Analysenwerte. Die umgerechneten Werte sind:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO + MgO	Summe
Erz 1	79,51	12,61	3,94	3,94	7,88	100,00
„ 2	53,77	11,13	24,55	10,55	35,10	100,00
„ 3	74,34	12,79	6,86	6,01	12,87	100,00
„ 4	56,92	18,54	15,92	8,62	24,54	100,00

Bei Anwendung der Rechnung werden die beiden Verbindungen CaO und MgO als gleichwertig betrachtet.

Trägt man auf den Dreieckshöhen die den Ecken zugehörigen Zahlenwerte von SiO₂, Al₂O₃ und CaO + MgO mit einem auf 100 gehenden Maßstab von der Grundlinie an auf und zieht durch diese Parallele zu den Grundlinien, so erhält man einen Schnittpunkt, der das Mischungsverhältnis der Schlackenbildner in den Erzen kennzeichnet. Man bezeichnet diese Punkte als Schlackenpunkte der Erze (Fig. 16).

Eine derartige bildliche Kennzeichnung der Schlackenpunkte ist von erheblichem praktischen Wert bei der Beurteilung der Erze. Man kann nämlich aus der Lage eines solchen Punktes ersehen, ob das Erz eine für den Hochofenprozeß geeignete Schlacke bildet. Die Zusammensetzung der Hochofenschlacken ist in allen Betrieben durchaus gleichartig, die Mengen der 3 Komponenten SiO₂, Al₂O₃ und CaO schwanken nur innerhalb gewisser Grenzen und liegen, auf die Dreiecksfläche umgerechnet, in einem Gebiet, das in dem Schaubilde schraffiert gezeichnet ist. Liegen die Schlackenpunkte von Erzen innerhalb dieses Gebietes, so können solche Erze als selbstgängige angesprochen werden. Ist das aber nicht der Fall, so sind diese Erze für sich nicht verhüttbar. Sie müssen mit Zuschlägen vermischt werden. In vorliegendem Beispiel sind die 4 Erze für sich nicht verhüttbar. Aus der Lage ihrer Schlackenpunkte

geht aber auch hervor, daß sie auch nicht in Mischungen untereinander verhüttbar sind. Sie haben alle einen Kieselsäureüberschuß und können nur durch Zusatz von Kalk in das Gebiet von brauchbaren Schlacken hereingebracht werden. Die Menge des aufzuwendenden Kalkes wird ebenfalls auf graphischem Wege bestimmt. Zu diesem Zwecke muß in gleicher Weise wie bei den Erzen der Schlackenpunkt des Kalkes aus den Analysenzahlen ausgerechnet und eingezeichnet werden. Er sei bei K in Fig. 16. Verbindet man nun Punkt K mit dem Schlackenpunkte eines der eingezeichneten Erze, so gehen die Verbindungslinien durch das Gebiet der brauchbaren Schlacken, d. h., bestimmte Mischungen des Erzes mit einer gewissen Kalkmenge müssen eine brauchbare Hochofenschlacke ergeben. Verbindet man z. B. Erz 3 mit Punkt K , so geht diese Verbindungslinie durch das Schlackengebiet. Wählt man auf der Linie in diesem Gebiet einen Punkt S , so geben die Abschnitte $KS:3S$ die Mengenverhältnisse Erz zu Kalk in vom Hundert, wenn $KS + 3S$ maßstäblich gleich 100 ist. Will man nicht ein Erz, sondern mehrere verhütten, so stellt man zuerst das Mischungsverhältnis der Erze unter sich dar. Man verbindet beispielsweise die Schlackenpunkte der Erze 1 und 4 und teilt diese Linie in einem gewünschten Verhältnis, diesen Punkt kann man dann mit dem Schlackenpunkte des Kalkes ver-

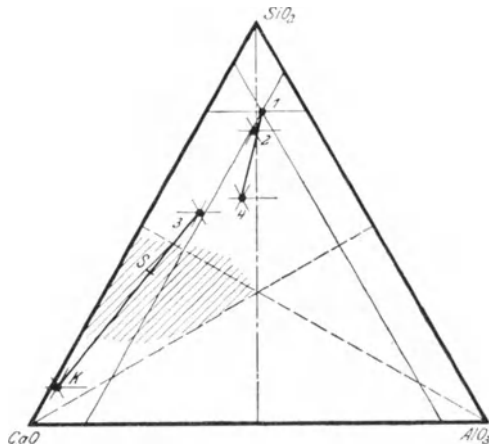


Fig. 16. Beispiel einer graphischen Möllerbe- rechnung nach Mathesius.

binden und so verfahren, wie mit einem einzigen Erz. Bei mehreren Erzen teilt man zuerst die Mengenverhältnisse der Erze unter sich durch Aufteilung der Verbindungslinien in nach technischen oder wirtschaftlichen Gesichtspunkten gewählten Mengenverhältnissen. Es ist so leicht möglich, jedes Erz in diese graphischen Ermittlungen einzubeziehen. Um Eisenerze nach ihrem Werte beurteilen zu können, ist es empfehlenswert, auf Grund der Analyse den Schlackenpunkt zu berechnen und in das Dreiecksschaubild einzutragen. Die Lage dieses Punktes ermöglicht in übersichtlicher Weise festzustellen, ob das Erz selbstgänglich ist, ob es in Mischung mit anderen zur Verfügung stehenden Erzen verhüttbar wird, ob Zuschlagstoffe für seine Verhüttung herangezogen werden müssen, und wie groß die Menge der Zuschläge sein wird.

Bei dem Verfahren liegt insofern eine Ungenauigkeit vor, als gewisse schlackenbildende Bestandteile der Erze nicht berücksichtigt werden. Beispielsweise bewirken Alkalien eine Herabsetzung des Schlackenschmelzpunktes in beträchtlichem Ausmaße. Die Erfahrung hat aber bisher gelehrt,

daß die Anwendung dieses Verfahrens in der Praxis von zuverlässiger und befriedigender Genauigkeit ist. Das Gebiet der brauchbaren Schlacken zusammensetzungen, das in dem Schaubild angezeigt ist, ist ein solches niedriger Schmelzpunkte der 3 Schlackenkomponenten. Eine weitere Erniedrigung der Schmelztemperaturen durch die Gegenwart von Flußmitteln, wie Alkalien, kann für den Schmelzbetrieb keinen ungünstigen Einfluß ausüben.

O. von Keil¹⁾ hat in einer Untersuchung über die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der verschiedenen Möllerberechnungsverfahren festgestellt, daß in den meisten Fällen die mit den Faustformeln errechneten Ergebnisse für die Praxis genügen, und daß nur bei wesentlichen Änderungen des Möllers, d. h. bei neuen Erzverhältnissen, nur das Verfahren von *Mathesius* immer verlässliche Werte gibt.

Die Schichtung der Gichten und das Satzgewicht.

Das Gewicht der Erz- und Koksgichten ist nach allen Erfahrungen von gewissem Einfluß auf einen wirtschaftlichen Ofenbetrieb. Es erscheint indessen schwierig, den Einfluß des Satzgewichtes auf den Ofengang genau festzustellen, da mit Änderung des Satzgewichtes auch die Art der Schüttung sich ändert und abweichende Betriebsergebnisse geradeso auf Abweichungen in der regelmäßigen Aufheizung zurückgeführt werden können wie auf die Einflüsse der geringeren und größeren Schichtdicken der aufgegebenen Stoffe. Vom transporttechnischen Standpunkt ist die Förderung möglichst großer Erz- und Koksgewichte in einem Fördergefäß entsprechend großen Fassungsvermögens erstrebenswert, da dadurch der Anteil an Totlast im Verhältnis zur Nutzlast klein gemacht werden kann. Heute schwanken die Satzgewichte für die Erze etwa zwischen 5 und 25 t, also in sehr weiten Grenzen. Selbstverständlich stehen sie mit den Schachtquerschnitten in unmittelbarer Beziehung.

In der gesamten Hochofenpraxis ist nie der Versuch gemacht worden, eine gleichmäßige Mischung von Erzen und Brennstoff herzustellen und diese dem Ofen zuzuführen in der Annahme, daß dadurch der beste Austausch zwischen wärmeführendem Gas und wärmeverbrauchenden festen Stoffen stattfindet, und daß gleichzeitig alle Kohlenstoff benötigenden Reaktionen unter günstigen Vorbedingungen vonstatten gehen können. Eine solche Mischung würde wahrscheinlich eine sehr dichte, wenig gasdurchlässige Beschickungssäule ergeben mit schlechter Gasverteilung, ferner würde die Reduktion der Eisenoxyde durch die vielfache unmittelbare Berührung derselben mit Kohlenstoff direkt statt mit Kohlenoxyd vor sich gehen, was mit Rücksicht auf eine gute Brennstoffausnutzung nicht wünschenswert ist. Die getrennte Begichtung von Schmelzstoffen und Brennstoff liefert dagegen eine Schichtung, in der abwechselnd eine lockere Lage reich an Hohlräumen mit einer schweren, wenig durchlässigen sich befindet. Diese Erzlagen sind um so dichter, je mehr feine und grobe Bestandteile miteinander gemischt

¹⁾ Hochofenausschuß VDE, Nr. 62.

sind. Die feinen Bestandteile legen sich in die von den groben gebildeten Hohlräume und verkleinern sie oder verstopfen sie vollständig.

*J. E. Johnson*¹⁾ teilt darüber einen praktischen Versuch mit, der hier wiedergegeben wird. In einen Kasten von 1 cbm Inhalt wurde ein Eisenerz gefüllt, das vorher so weit zerkleinert war, daß es durch eine 7,6 cm große Öffnung hindurchfällt. Diese Erzmenge wurde dann mit 2 Sieben abgeseibt, von denen das erste 22,22 mm, das zweite 4 mm Maschenweite besaß. Es entstanden so drei verschiedene Erzkorngrößenklassen. Das spezifische Gewicht des festen Erzstückes wurde im Laboratorium bestimmt. Die Gewichts- und Raumbestimmungen der Klassen hatten folgende Ergebnisse:

Gewicht von 1 cbm zerkleinertem, aber ungesiebttem Erz . . . 2286 kg
 Gewicht von 1 cbm festem, porenfreiem Erz (spez. Gew. 3,45) . 3450 „
 Rauminhalt von 2286 kg Erz, wenn poren- und hohlraumfrei . 0,663 cbm
 Hohlräume in 1 cbm zerkleinertem, ungesiebttem Erz 0,337 „

Anteilmäßig ist die Größe der Hohlräume 33,7 Proz.

Nach der Absiebung:

	Grobes	Mittleres	Feines	Gesamt
Gewicht in Proz. der Gesamtmenge	33,0	32,9	34,1	100,0
Gewicht in kg	754,4	752,1	779,5	2286,0
Rauminhalt porenfreien Erzes in cbm	0,219	0,218	0,226	0,663
Durch Messung bestimmter Rauminhalt	0,380	0,404	0,367	1,151
(Gesamthohlräume in cbm)				0,488
Hohlräume in Proz.	42,4	46,0	38,4	42,4

Der Hohlraumanteil ist also bei den zerkleinerten und geseibten Erzmenngen 42,4 Proz. gegenüber 33,7 Proz. bei dem zerkleinerten, ungesiebtten Erze. Das bedeutet eine Vergrößerung des Hohlraumanteiles von 20,5 Proz. Der Bearbeiter zieht aus dieser Tatsache eine praktische Schlußfolgerung. Es scheint nach den Ergebnissen dieses Versuches richtiger, bei einer gegebenen Erzbeschickung nicht die einzelnen Korn- und Stückgrößen eines Erzes oder einer Mischung von Erzen miteinander zu mischen, oder da sie gewöhnlich durchmischt angeliefert werden, sie so zu belassen, sondern durch Absieben einzelne Korngrößenklassen abzuschneiden und diese in einzelnen Schichten in den Hochofen zu bringen. Bei allgemein grobstückiger Erzbeschaffenheit wird eine solche Maßnahme nicht dringend notwendig sein. Wenn jedoch die Beschickung zum größeren Teil aus feinen sandigen Erzen besteht und daneben eine kleinere Menge Stückerze gegeben sind, so kann man vorteilhaft zuerst das Stückerz auf die Koksschicht gichten und dann das Feinerz darauflegen. Man schafft so eine Aufnahmeschicht für das Feinerz und verhindert, daß es durch die Koksschicht abrieselt und voreilt. Am vorteilhaftesten wird es immer sein, einen Ofen nur mit einer Korngrößenklasse zu beschicken.

¹⁾ a. a. O. S. 285.

Die Korngrößenwahl kommt nicht nur für die Erzschiicht, sondern auch für die Koksschiicht in Betracht. Wenn in bezug auf die Erze im praktischen Betriebe eine unvermeidliche Abhängigkeit von ihrer Stückigkeit gegeben ist, da sie nun einmal Erzeugnisse der Natur sind, kann man beim Koks schon eher auf eine gute und gleichmäßige Stückigkeit hinwirken. Die Koksschiicht ist daher die eigentlich gasdurchlässige und gasverteilende Schicht, die ihre Beschaffenheit bis in die unteren Teile des Ofens nicht wesentlich verändert. Sie soll daher nicht von zu geringer Dicke sein. Andererseits erfordert eine dicke Koksschiicht eine entsprechend starke Erzschiicht, da Erz- und Koks menge in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Je dicker die Erzschiicht ist, desto eher können die Hohlräume durch Feinstoffe verstopft werden. Zu leichte Gichten ergeben keine vollständige Bedeckung des ganzen Ofenquerschnittes. Nimmt man an, daß eine gleichmäßige Schüttung auf den Querschnitt einigermaßen erzielt wird, wenn eine Schichtdicke von $\frac{1}{3}$ m erreicht wird, so kann man die Beschickungsmengen berechnen. Beispielsweise sei der obere Schachtdurchmesser 5,5 m, dann ist sein Querschnitt 23,75 qm, das Raummetergewicht der Erze betrage 2200 kg, dann würden in einer Schicht von 0,33 m Dicke $23,75 \cdot 0,33 \cdot 2,2 = 17,24$ t Erz liegen. Ist im Möller das Verhältnis Koks zu Erz gleich 1:2,5, so kommen auf 17,24 t Erz 6,9 t Koks, diese füllen, wenn das Raummetergewicht 0,48 t ist, 14,36 cbm aus. Daraus ergibt sich eine Schichthöhe von 0,6 m für den Koks. Der Koks liegt also in dickerer Schicht als das Erz, um so mehr, je größer das Raummetergewicht der Erze ist. Die Mindestdicke der Erzschiicht muß um so größer gewählt werden, je größer der Ofenquerschnitt ist, da in demselben Maße die Schwierigkeiten der Verteilung über den Querschnitt steigen.

Die Beziehungen zwischen den Beschickungsverhältnissen des Hochofens und der Zusammensetzung des Gichtgases.

Bezeichnet man in einer auf 100 sich ergänzenden Analyse eines Gichtgases, bestehend aus N_2 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O und CH_4 , mit den Buchstaben die Raumgehalte der einzelnen Gase, so ist:

$$N_2 + CO_2 + CO + H_2 + H_2O + CH_4 = 100. \quad (1)$$

Sind von den 6 Summanden 5 bekannt, so ist schon dadurch die Gleichung eindeutig, man kann sie auf 5 Summanden umrechnen und erhält neue Werte derselben, die wiederum die Gleichung ergeben:

$$CO_2' + CO' + H_2' + H_2O' + CH_4' = 100.$$

Auf dieser Grundlage hat *M. J. Seigle*¹⁾ die Beziehungen zwischen Gaszusammensetzung, Beschickungs- und Luftverhältnissen ermittelt. Die Berechnungen nehmen auf 1 kg Kohlenstoff Bezug, das an der Gicht aufgegeben wird. Folgende Bezeichnungen werden bei den Rechnungen verwendet:

V = das Volumen des trockenen Gebläsewindes mit 21 Proz. O_2 und 79 Proz. N_2 ;

¹⁾ *M. J. Seigle*, Rev. Métall. **18** (1921), S. 81 und Rev. Métall. **19** (1922), S. 11.

- W = das Volumen des mit dem Gebläsewind eingeführten Wasserdampfes;
 CH_{4K} = „ „ durch den Koks eingeführten CH_4 ;
 CO_{2K} = „ „ Kohlensäure in den Carbonaten der Beschickung;
 O_{2r} = „ „ Sauerstoff, durch Reduktion von den Verbindungen mit Fe, Mn, Si, P befreit;
 U = das Gichtgasvolumen einschließlich Feuchtigkeit;
 R = das Roheisengewicht;
 C_R = der Kohlenstoffgehalt des Roheisens.

Alle Raumgrößen sind auf $0^\circ C$ und 760 mm Druck berechnet.

Es lassen sich eine Reihe von Zusammenhängen obiger Größen ermitteln. Stellt man für einige im System verwendeten Stoffe Gleichungen auf, indem man die dem Ofen zugeführten Mengen denjenigen gegenüberstellt, die den Ofen verlassen, so erhält man beispielsweise für Sauerstoff:

$$\frac{21}{100} \cdot V + CO_{2K} + O_{2r} + \frac{W}{2} = \frac{U}{100} \left(CO_2 + \frac{CO}{2} + \frac{H_2O}{2} \right), \quad (2)$$

für Stickstoff:

$$79 \cdot V = N_2 \cdot U. \quad (3)$$

Wasserstoff aus der Windfeuchtigkeit:

$$W = \frac{U}{100} (H_2 + H_2O). \quad (4)$$

Kohlenwasserstoff CH_4 :

$$CH_{4K} = \frac{U}{100} \cdot CH_4. \quad (5)$$

Kohlenstoff (außer in CH_4): Von der aufgegebenen Kohlenstoffmenge lösen sich $\frac{C_R \cdot R}{100}$ im Eisen, zur Vergasung gelangen daher $\left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100}\right)$. In einem Volumen CO_{2K} sind $\frac{CO_{2K}}{1,86}$ Gewichtsteile Kohlenstoff enthalten.

$$\left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100}\right) + \frac{CO_{2K}}{1,86} = U \frac{CO_2 + CO}{100} \cdot \frac{1}{1,86}. \quad (6)$$

Rechnet man in den Gleichungen (3) und (4) V und W aus und setzt diese Werte in (2) ein, so erhält man:

$$\frac{21 \cdot U \cdot N_2}{7900} + CO_{2K} + O_{2r} + \frac{U(H_2 + H_2O)}{200} = \frac{U}{100} \left(CO_2 + \frac{CO}{2} + \frac{H_2O}{2} \right),$$

$$\frac{U}{200} \left(2 CO_2 + CO + H_2O - H_2 - H_2O - \frac{21 \cdot 2 \cdot N_2}{79} \right) = CO_{2K} + O_{2r}.$$

Setzt man:

$$N = 100 - CO_2 - CO - H_2 - H_2O - CH_4,$$

so folgt:

$$U = \frac{200 (CO_{2K} + O_{2r})}{2,532 CO_2 + 1,532 CO - 0,468 H_2 + 0,532 (H_2 + CH_4) - 53,164}. \quad (7)$$

Berechnet man aus Gleichung (6) den Wert für U , so erhält man:

$$U = \frac{186}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,54 \text{CO}_{2K} \right). \quad (8)$$

Es ergeben sich so 2 Gleichungen über die Gichtgasmenge, die übereinstimmen müssen.

Setzt man die beiden Ausdrücke (7) und (8) gleich, so entsteht eine etwas verwickelte Beziehung zwischen Gichtgaszusammensetzung und Ofengrößen, die von *Seigle* in die einfache Form gebracht ist:

$$(4,76 - M) \text{CO}_2 + (2,88 - M) \text{CO} - 0,88 \cdot \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 = 100. \quad (9)$$

Diese Form wird gewonnen, wenn, vorausgesetzt, daß das Gichtgas frei von Sauerstoff ist, der Wert für M bedeutet:

$$M = \frac{\text{CO}_{2K} + \text{O}_{2r}}{\frac{21}{79} \cdot 1,86 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,54 \text{CO}_{2K} \right)} = \frac{\text{CO}_{2K} + \text{O}_{2r}}{0,495 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,54 \text{CO}_{2K} \right)}. \quad (10)$$

Bemerkenswert an der Gleichung (9) ist, daß die Zahlengrößen nur von der Zusammensetzung der Luft abhängig sind.

$$\frac{100}{21} = 4,76, \quad 1 + \frac{79}{2 \cdot 21} = 2,88, \quad \frac{79}{2 \cdot 21} - 1 = 0,88.$$

Wenn die Analyse des trockenen Gichtgases vorliegt, so behält die Gleichung (9) ihre Gültigkeit, H_2O wird gleich Null, und die Werte der anderen Gasbestandteile verschieben sich, auf 100 ergänzend, entsprechend.

Würde der Hochofen keine Erzbeschiekung haben, würde also CO_{2K} und O_{2r} gleich Null, so hieße die Gleichung (9)

$$4,76 \text{CO}_2 + 2,88 \text{CO} - 0,88 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 = 100.$$

Diese Gleichung ist die eines Gaserzeugers mit sauerstofffreiem Gas. Enthält das Generatorgas außerdem Sauerstoff, so lautet die Gleichung:

$$4,76 (\text{O}_2 + \text{CO}_2) + 2,88 \text{CO} - 0,88 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_4 = 100.$$

Ist m das Volumen Wasserdampf in cbm je cbm Gebläseluft, so ist $V \cdot m$ die mit der Luft eingeführte Feuchtigkeitsmenge W_1 , es ist also auch $V \cdot m = \frac{U \text{H}_2}{100}$ und $\text{H}_2 = \frac{V}{U} \cdot 100 m$, oder unter Benutzung von Gleichung (3)

$$\text{H}_2 = \frac{\text{N}_2}{79} \cdot 100 m.$$

Ist beispielsweise der Stickstoffgehalt im Gichtgas 52 Vol.-Proz., hat die Gebläseluft eine Temperatur von 0°C und ist mit Feuchtigkeit gesättigt, so ist $\text{H}_2 = \frac{52}{79} \cdot 100 \cdot 0,0059 = 0,389$ Proz., unter denselben Voraussetzungen bei 30°C $\text{H}_2 = \frac{52}{79} \cdot 100 \cdot 0,037 = 2,44$ Proz. Man ersieht daraus, wie stark der Wasserstoffgehalt im Gichtgas von der Menge der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit abhängig ist.

Ist die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, so ist die in der Luft enthaltene Feuchtigkeitsmenge:

Temperaturen ° C	- 10	± 0	5	10	15	20	25	30
cbm H ₂ O in 1 cbm Luft	0,0028	0,0059	0,0084	0,0115	0,0157	0,021	0,028	0,037
Gewicht von 1 cbm trockener Luft	1,300	1,253	1,230	1,208	1,188	1,167	1,148	1,128

Die thermische Seite der obigen Beziehungen läßt sich ebenfalls in einfacher Weise ableiten.

Bezeichnet man mit

p_g den Betrag an gebundener Wärme in 1 cbm Gichtgas,

P denjenigen der Gichtgasmenge U cbm,

Q diejenige Wärmemenge, die im Hochofen durch Oxydation von Kohlenstoff frei wird, bezogen auf 1 kg an der Gicht aufgegebenen Kohlenstoff,

p_L die von der Gebläseluftmenge V zugeführte Wärmemenge,

s die von der Gichtgasmenge U fortgeführte Wärmemenge,

S den als fühlbare Wärme von Roheisen und Schlacke entführten Wärmebetrag,

r die zur Reduktion, Zerlegung der Carbonate und Verdampfung der in der Beschickung enthaltenen Feuchtigkeit notwendige Wärme und

Z die durch Strahlung und Leitung verlorengelenden Wärmemengen,

so ergibt sich folgende Beziehung:

$$Q + p_L = (S + r) + s + Z. \tag{11}$$

Je kg aufgegebenen Kohlenstoff nehmen $\left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100}\right)$ an der Wärmeerzeugung im Hochofen teil. Wird der Heizwert je kg Kohlenstoff gleich 8080 kcal gesetzt, so ist:

$$P + Q = 8080 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100}\right).$$

Durch Einsetzen in die Gleichung (11) erhält man:

$$8080 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100}\right) + p_L = P + (S + r) + s + Z. \tag{12}$$

Der Heizwert eines cbm Gichtgases ergibt sich aus der Summe der Einzelheizwerte jedes im Gichtgas enthaltenen brennbaren Gases multipliziert mit ihren Mengen:

1 cbm CO liefert bei der Verbrennung zu CO ₂	3039 kcal	
1 „ H ₂ „ „ „ „ „	2570 „	(unt. Heizw.)
1 „ CH ₄ „ „ „ „ „	8585 „	„ „ „
	und H ₂ O	

Es ist also:

$$p_G = (3039 \cdot \text{CO} + 2570 \text{H}_2 + 8585 \text{CH}_4) \cdot \frac{1}{100} \text{ kcal.}$$

Da $P = p_G \cdot U$ ist, kann aus dieser Beziehung der je kg C im Gichtgas gebunden abgehende Wärmebetrag ermittelt werden. Setzt man für U den Wert der Gleichung (7) oder (8) ein, so werden in der Berechnung die Gichtgas- bzw. Ofenverhältnisse berücksichtigt.

Die fühlbare Wärme des Gichtgases U ist, wenn seine mittlere spezifische Wärme c_G und seine Temperatur t bekannt ist:

$$s = c_G \cdot t \cdot U. \quad (13)$$

Die vom Gebläsewind eingeführte Wärme ist, wenn dessen spezifische Wärme c_L und Temperatur T gegeben sind:

$$p_L = c_L \cdot T \cdot V. \quad (14)$$

Der in Gleichung (11) erscheinende Ausdruck $(S + r)$ ist in seinem Werte veränderlich und hängt von einer Reihe von Ofenverhältnissen ab, wie Metallgehalt der Erze, Reduktionsverlauf, Roheisenart usw. Nimmt man an, daß bei gleicher Beschickung des Hochofens, aber verschiedenen Windtemperaturen der Wert der Größe $(S + r)$ der durch Reduktionen freigemachten Sauerstoffmenge O_2 verhältnismäßig ist, so kann man schreiben $(S + r) = K \cdot O_{2r}$, wobei K eine von den Erzverhältnissen abhängige Größe ist. Vergleicht man die Verarbeitung ein und desselben Erzes zur Erzeugung verschiedener Roheisensorten, so kann man annehmen, daß die Summe $(S + r)$ einem Werte $K_1 O_{2r}$ bei der einen Roheisensorte entspricht, wobei die Größe K_1 einen beliebigen Wert haben kann und bei der zweiten, der Vergleichsroheisensorte einem Werte $K_2 \cdot O_{2r}$. Unter sich werden voraussichtlich die Größen K_1 und K_2 nur wenig auseinanderliegen.

Vereinfacht man die bisher entwickelten Beziehungen durch die Annahme, daß die Gichtgase keinen Wasserstoff, keinen Wasserdampf und kein Methan enthalten, dieselben also nur aus Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, derart, daß $N_2 + CO_2 + CO = 100$ ist, so kann man die Ofenverhältnisse unmittelbar in Beziehung zu den Gehalten an CO_2 und CO bringen.

Die Gleichung (9) vereinfacht sich zu:

$$(4,76 - M) CO_2 + (2,88 - M) CO = 100. \quad (15)$$

Die Größe M wird:

$$= \frac{CO_{2K} + O_{2r}}{0,495 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,54 CO_{2K} \right)}. \quad (16)$$

Die Zahl der Bezugsgrößen wird entsprechend kleiner, und es ergibt sich die Möglichkeit, die Gichtgasbeziehungen in bildlicher Darstellung wiederzugeben.

Zur Erläuterung sind Zahlenbeispiele berechnet und gegenübergestellt.

Je kg Roheisen enthalte die Beschickung 0,0827 cbm CO_2 in Carbonaten. Durch Reduktion wird an Sauerstoff frei:

$$\frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 56} \cdot R, \quad O_{2r} \approx \frac{0,43 \cdot R}{1,437} = 0,30 \cdot R.$$

Der Koksatz betrage in einem Falle 1200 kg je 1000 kg Roheisen und im anderen Falle 800 kg. Dann ist:

Fall 1	Fall 2
C-Gehalt im Koks 73,15 Proz.	73,15 Proz.
Roheisenmenge	
$R_1 = \frac{1000}{1200 \cdot 0,7315} = 1,13921 \text{ kg}$	$R_2 = \frac{1000}{800 \cdot 0,7315} = 1,70881 \text{ kg}$
CO_{2K} ist 0,09421 cbm	0,14132 cbm
O_{2r} „ 0,34176 „	0,51264 „
$\frac{C_R \cdot R_1}{100} = 0,04329$	$\frac{C_R \cdot R_2}{100} = 0,064935$

Diese Zahlen können zur Berechnung der Größe M in der Gleichung (16) benutzt werden.

$$M_1 = \frac{0,094117 + 0,34176}{0,49443 (0,95671 + 0,0446)} = 0,880381,$$

$$M_2 = \frac{0,094117 + 0,51264}{0,49443 (0,93506 + 0,0763)} = 1,213514.$$

Die Gleichung (15) erhält mit diesen Zahlenwerten den Ausdruck:

$$3,8796 \text{ CO}_2 + 1,9996 \text{ CO} = 100, \quad (17)$$

$$2,5465 \text{ CO}_2 + 1,6665 \text{ CO} = 100. \quad (18)$$

Die beiden Gleichungen (17) und (18) ergeben in der graphischen Darstellung je eine Gerade (Fig. 17). Zur Bestimmung der Schnittpunkte dieser Geraden mit den Koordinaten und damit der Bestimmung der Geraden werden wechselnd die Werte von CO_2 und CO gleich Null gesetzt. Es ergibt sich

die Gerade D_1	die Gerade D_2
$\text{CO}_2 = 0, \quad \text{CO} = \frac{100}{1,9996} = 50,0100,$	$\text{CO}_2 = 0, \quad \text{CO} = \frac{100}{1,6665} = 60,006,$
$\text{CO} = 0, \quad \text{CO}_2 = \frac{100}{3,8796} = 25,7758,$	$\text{CO} = 0, \quad \text{CO}_2 = \frac{100}{3,5465} = 28,1968.$

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem, in dem auf der Abscisse die CO -Werte von 0 bis 100 und auf der Ordinate die CO_2 -Werte von 0 bis 100 aufgetragen werden, können die vorstehenden Werte CO und CO_2 auf den Achsen eingezeichnet werden, und es ergeben sich so durch Zeichnen der Verbindungslinien zwei Geraden D_1 und D_2 durch die Verbindung der zusammengehörenden Punkte, die den Gleichungen (17) und (18) entsprechen. Bemerkenswert ist, daß die Geraden nicht parallel laufen. Für die gleiche Menge CO_2 aus Carbonaten entsprechen alle Fälle mit einem größeren Werte von O_{2r} als Fall 1 Punkten auf Geraden, die oberhalb D_1 liegen, und mit geringeren Werten unterhalb D_1 . Die Schnittpunkte der Geraden D_1 und D_2 mit der Ordinate entsprechen den CO_2 -Gehalten dieser Gichtgase nach der Verbrennung ohne Luftüberschuß.

Die Darstellung setzt allerdings voraus, daß c_R und o_{2r} gleichbleiben, darin liegt eine Ungenauigkeit, denn tatsächlich werden sich beide Werte etwas ändern, da dieselben in erster Linie temperaturabhängig sind und mit wachsendem Kokssatz steigen.

Da die Summe der Einzelgehalte Stickstoff, Kohlensäure und Kohlen-

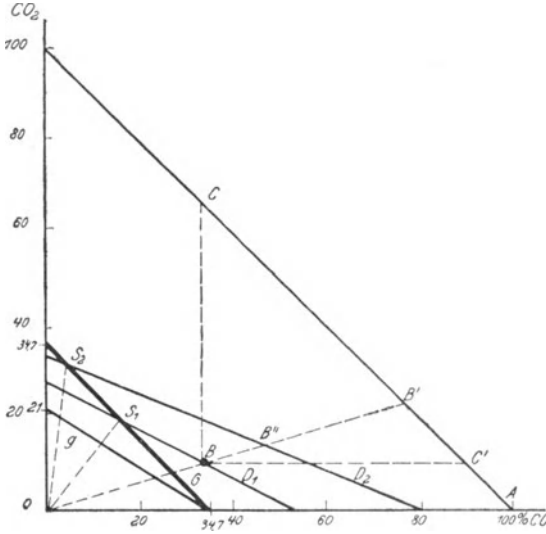


Fig. 17.

oxyd in vorliegendem Falle immer gleich 100 ist, entspricht in der bildlichen Darstellung (Fig. 17) die Linie AA' , die durch die Hundertteilung beider Achsen geht, der Gleichung

$$N_2 + CO_2 + CO = 100.$$

Nimmt man beispielsweise auf der Geraden D_1 den Punkt B an, so entspricht sowohl die Gerade BC als auch BC' , die parallel den Koordinatenachsen laufen, dem zu B gehörenden Stickstoffgehalt. Die Gehalte an Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd können aus der Lage des Punktes B abgelesen werden. Die zu diesen

Werten von CO_2 , CO und N_2 gehörenden von V , U und O_{2r} lassen sich aus den früheren Gleichungen ableiten. Nach Gleichung (8) ist unverändert:

$$U = \frac{186}{CO_2 + CO} \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,537 CO_{2K} \right). \quad (8)$$

Daraus folgt mit Hilfe der Gleichung (3) und der vereinfachten Gleichung (1):

$$V = \frac{186}{79} \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,537 CO_{2K} \right) \left(\frac{100}{CO_2 + CO} - 1 \right). \quad (19)$$

Sondert man aus Gleichung (15) M aus, so ist:

$$M = \frac{4,76 CO_2 + 2,88 CO - 100}{CO_2 + CO}. \quad (20)$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (16) ein und sondert O_{2r} aus, so ist:

$$O_{2r} = 0,495 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,537 CO_{2K} \right) \cdot \frac{4,76 CO_2 + 2,88 CO - 100}{CO_2 + CO} - CO_{2K}. \quad (21)$$

Die thermische Auswertung des Ergebnisses folgt ohne weiteres aus dem früheren. Da nur noch ein brennbares Gas als vorhanden angenommen ist,

wird der Heizwert je cbm Gichtgas $p = \frac{3039 \text{ CO}}{100}$ und der Heizwert des je kg Kohlenstoffs erzeugten Gases U ist:

$$P = pU = \frac{3039}{100} \cdot 186 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,537 \text{ CO}_{2K} \right) \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}}. \quad (22)$$

Der Wärmeinhalt der Gasmenge U ist also abhängig von den Werten CO_2 , CO , C_R , R und CO_{2K} . Setzt man voraus, daß der Einfluß der drei letztgenannten Größen gegenüber CO_2 und CO untergeordnet ist, so ergibt sich die Hauptabhängigkeit aus dem Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}}$ oder $\frac{1}{1 + \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}}$, also dem Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$.

Stellt man das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = i$ graphisch dar (Fig. 17), so sind alle Strahlen, die vom Koordinatenanfangspunkt O in das Diagrammfeld gehen, geometrische Orte der Werte von i (OB'). Je größer der Winkel dieser Strahlen mit der Abscisse ist, um so größer ist der Wert von i .

Es gibt nun einen in wirtschaftlicher Hinsicht günstigsten Betriebszustand eines Hochofens, der als Gruners Ideal bezeichnet wurde und dadurch gekennzeichnet ist, daß der gesamte aus Erzen durch Reduktion freigemachte Sauerstoff an CO gebunden wird, und daß dieses so entstandene oder aus der Zerlegung von Carbonaten hervorgegangene CO_2 nicht nachträglich durch Kohlenstoff wieder reduziert wird. Dieser Fall, der ein Grenzfall ist, ergibt für das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ einen Höchstwert $i_0 = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$.

Die aus dem Sauerstoff der Erze O_{2r} stammende Sauerstoffmenge, auf diese Weise an Kohlenoxyd gebunden, liefert die doppelte Menge, also 2 O_{2r} , Kohlensäure. Die gesamte aus der Gicht austretende Kohlensäuremenge wäre $2 \text{ O}_{2r} + \text{CO}_{2K}$. Das Volumen Kohlenoxyd, welches nur der Verbrennung vor den Formen entstammte, würde $\left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} \right) \cdot 1,86$ betragen, davon würden zur Reduktion 2 O_{2r} verbraucht.

Es ist also

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = i_0 = \frac{2 \text{ O}_{2r} + \text{CO}_{2K}}{\left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} \right) 1,86 - 2 \text{ O}_{2r}} \quad (23)$$

der Ausdruck des Grunerschen Ideals.

In dieser Gleichung läßt sich O_{2r} durch die Gleichung (21) ausscheiden, dadurch ist also dieser Grenzfall durch CO_2 , CO , C_R , R und CO_{2K} bestimmbar unter den vereinfachenden allgemeinen Voraussetzungen. Der Wert von i_0 ist, wie aus Gleichung (23) ersichtlich, stark von O_{2r} abhängig, steigt O_{2r} , so nimmt der Wert des Zählers zu und der des Nenners gleichzeitig ab. i_0 wird unbestimmt, wenn $\text{O}_{2r} = \frac{1,86}{2} \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} \right)$ ist. Aus der Kennzeichnung des Grunerschen Ideals ist ohne weiteres zu ersehen, daß der Wert von i_0 um so

größer ist, je niedriger der vor den Formen verbrennende Anteil Kohlenstoff ist, also je geringer der Kokssatz ist.

Wenn man in der Gleichung (23) O_{2r} aussondert und in (21) einsetzt, so erhält man eine neue Gleichung, die bemerkenswert wird, wenn man $CO_{2K} = 0$ setzt, also voraussetzt, daß die Beschickung keine Carbonate enthält. Es wird dann $CO_2 + CO = \frac{100}{2,88} = 34,7$, die Gleichung einer Geraden G , die in das Koordinatenfeld (Fig. 17) eingetragen, beide Achsen im Abstand 34,7 schneidet. Der Schnittpunkt der Geraden G mit der Abszisse entspricht einer Gaszusammensetzung bei der Vergasung reinen Kohlenstoffs mit trockener Luft.

Auch die Gleichung $4,76 CO_2 + 2,88 CO = 100$, die aus Gleichung (15) entsteht, wenn $M = 0$ ist, d. h. wenn alle besonderen Hochofenwerte O_{2r} , CO_{2K} , R und C_R Null werden, stellt eine Gerade g in Fig. 17 dar. Sie schneidet die Ordinate im Punkte $\frac{100}{4,76} = 21$ und die Abszisse im Punkte $\frac{100}{2,88} = 34,7$. Der Schnittpunkt der Geraden g mit der Ordinate entspricht der Verbrennung reinen Kohlenstoffs mit trockener Luft.

So lassen sich die Vorgänge der Vergasung und Verbrennung mit den Hochofenverhältnissen vergleichen. Bei vollständiger Vergasung entsteht ein Gas mit 34,7 Proz. CO. Wird im Hochofen ein Teil des so erzeugten CO zur Reduktion, zur Bindung von O_{2r} , verwendet, so wird jeder Raumteil CO durch einen gleich großen CO_2 ersetzt. Die Summe der Raumteile $CO_2 + CO$ bleibt gleich 34,7. Je größer daher der Wert von O_{2r} ist, desto größer wird der Betrag an CO_2 bis zu dem Höchstwert von 34,7, der jedoch nicht erreicht werden kann. Die Gerade $OB B'$ schneidet die beiden Hochofengeraden D_1 und D_2 in B und B'' . B und B'' haben dasselbe Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$. Sie liegen oberhalb der Geraden G , weil zu der Vergasung ein Betrag O_{2r} hinzukommt, und zwar ist er im Verhältnis zur vergasteten Menge verschieden groß. Das ideale Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ im Sinne von *Gruner* würde die Tangente des Winkels S_1OA für D_1 und S_2OA für D_2 sein, wobei S_1 und S_2 die Schnittpunkte von D_1 bzw. D_2 mit C sind. Aus der Lage der Punkte S_1 und S_2 zu B und B'' geht hervor, daß die beiden Rechnungsfälle, obgleich sie ein gleich großes wirkliches Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ haben, ein sehr verschiedenes ideales $\frac{CO_2}{CO}$ haben, und wie weit das wirkliche von dem idealen entfernt ist.

Da tatsächlich niemals im Hochofen die Reduktion der Metalloxyde nach dem Ideal von *Gruner*, d. h. nur durch Kohlenoxyd, sondern auch durch Kohlenstoff erfolgt, wäre es wertvoll festzustellen, in welchem Umfange die Reduktion auf dem ersten Wege, dem indirekten über CO, und in welchem Umfange auf dem zweiten, dem direkten Wege mit Kohlenstoff verläuft.

Würde die gesamte Sauerstoffmenge O_{2r} von Kohlenoxyd aufgenommen, so wäre das daraus entstehende CO_2 gleich $2O_{2r}$, hinzu käme die Carbonat-

kohlensäure CO_{2K} . Die Summe $2\text{O}_{2r} + \text{CO}_{2K}$ entspräche der Kohlensäuremenge im Gichtgas $\frac{U \cdot \text{CO}_2}{100}$, wenn nicht die im Ofen entstehende Kohlensäure zum Teil nachträglich durch Kohlenstoff wieder reduziert würde. Da durch diese CO_2 -Reduktion wieder Kohlenstoff verbraucht wird, ist insgesamt betrachtet der Kohlenstoffaufwand so groß, wie wenn die Reduktion der Erze durch Kohlenstoff erfolgt wäre. Es ist also die direkte Reduktion C_d :

$$\begin{aligned} C_d &= \frac{1}{1,86} \left(2\text{O}_{2r} + \text{CO}_{2K} - \frac{U \cdot \text{CO}_2}{100} \right) \\ &= \frac{2\text{O}_{2r} + \text{CO}_{2K}}{1,86} - \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} + 0,54 \text{CO}_{2K} \right) \frac{\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}}{1 + \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}} \end{aligned} \quad (24)$$

Der durch indirekte Reduktion verbrauchte Kohlenstoff ist:

$$C_{\text{ind}} = 1 - \frac{C_R \cdot R}{100} - C_d \quad (25)$$

Es geht aus den Gleichungen hervor, daß der Anteil an direkter Reduktion wächst, wenn die je kg aufgegebenen Kohlenstoff vorhandene Menge O_{2r} steigt, ferner wenn die Gichtgasmenge, d. h. die Menge vergasten Kohlenstoffs, und der Kokssatz zunimmt.

Aus den Gleichungen (24) und (25) lassen sich die Anteile C_d und C_{ind} berechnen, wenn die die Gleichungen enthaltenen Größen gegeben oder bekannt sind.

Benutzt man die Rechnungsfälle, deren Zahlenwerte schon vorher angegeben wurden, so ergibt sich aus Gleichung (8) der Wert von U , und zwar:

$$\begin{aligned} \text{Fall 1:} \quad U &= \frac{186}{50,010 + 25,7758} (0,9567 + 0,0446) \\ &= 2,45749 \text{ cbm,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fall 2:} \quad U &= \frac{186}{60,006 + 28,1968} (0,93506 + 0,0763) \\ &= 2,1327 \text{ cbm.} \end{aligned}$$

Je kleiner der Kokssatz, desto geringer ist die Gichtgasmenge. Unter Benutzung von Gleichung (24) ergibt sich:

$$\begin{aligned} C_d &= \frac{1}{1,86} (0,68352 + 0,09421 - 0,63344) \\ &= 0,7757 \text{ kg,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_d &= \frac{1}{1,86} (1,02528 + 0,14132 - 0,60136) \\ &= 0,3039 \text{ kg.} \end{aligned}$$

Aus Gleichung (25) folgt:

$$\begin{aligned} C_{\text{ind}} &= 0,95671 - 0,7757 \\ &= 0,18101 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{ind}} &= 0,93506 - 0,3039 \\ &= 0,63117 \text{ kg.} \end{aligned}$$

Auch hier ist sichtbar: je kleiner der Kokssatz, desto geringer der Anteil an direkter Reduktion; dabei muß hier beachtet werden, daß in dem Werte C_d nicht nur die Umwandlung der Oxyde unter Einwirkung von Kohlenstoff, sondern auch die nachträgliche Reduktion von CO_2 durch Kohlenstoff enthalten ist. Stofflich sind direkte Reduktion der Metalloxyde und Reduktion der Kohlensäure gleichwertig, thermisch jedoch nicht. Die Trennung dieser beiden Vorgänge und damit die Bestimmung des Umfanges der direkten Reduktion der Metalloxyde ist rechnungsmäßig nicht möglich, weil das Gesetz über den Ablauf dieser Reaktionen nur qualitativ hier anwendbar ist.

Betrachtet man den Hochofenvorgang als einen besonderen Fall der Kohlenstoffvergasung, bei dem nach der Vergasung durch andere chemische Vorgänge, Reduktionen, zusätzliche Mengen von CO_2 und CO hinzukommen, so lassen sich die vorkommenden Grenzfälle feststellen.

Ist die Zusatzgasmenge $\text{CO}_2 + \text{CO} = 0$, so handelt es sich um einen reinen Gaserzeugerbetrieb, $O_{2r} = 0$, $\text{CO}_{2K} = 0$, $R = 0$ und die möglichen Gehalte an CO_2 und CO im Gichtgase liegen auf der Linie g in Fig. 17, die der Gleichung $4,76 \text{CO}_2 + 2,88 \text{CO} = 100$ entspricht.

Der andere Grenzfall ist durch die Linie AA' gekennzeichnet. Hierbei ist der Stickstoffgehalt des Gichtgases gleich Null (elektrischer Hochofen), und es gilt die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{CO} = 100$. Die gesamte Sauerstoffmenge im Gichtgas stammt von O_{2r} und CO_{2K} .

Zwischen beiden Grenzfällen liegt der der Geraden G entsprechende besondere Fall, der nach der Kennzeichnung des Grunerschen Ideals die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{CO} = 34,7$ hat, der in noch genauerer Weise das Gebiet der möglichen Fälle eingrenzt, da diese Gerade nicht unterschritten werden kann.

Die so eingegrenzte Fläche des Bildfeldes zwischen G und AA' besitzt in Wirklichkeit aber nur eng begrenzte Gebiete, in denen die Punkte der Gichtgaszusammensetzungen liegen, da für das Zustandekommen der Gas-mengen CO_2 und CO infolge des Reaktionsablaufes Wärmeeinflüsse ausschlaggebend sind, die in den Berechnungen nicht erfaßt sind. Die thermische Zwangsläufigkeit der stofflichen Umwandlungen führt das Verfahren immer in einem engen Raume aus.

Die Punkte, welche die Gehalte des Gichtgases an CO_2 und CO anzeigen, liegen

beim Gaserzeuger auf der Geraden g in der Nähe der Abscissenachse,
beim Hochofen in der Nähe des Punktes B ,

beim elektrischen Hochofen, wenn keine Windzufuhr stattfindet, auf der Geraden AA' etwa zwischen den Punkten $B'C'$.

Die Gehalte an Stickstoff im Gichtgas können aus der Fig. 17 abgelesen werden. Sie betragen im ersten Falle die Strecke $100 - 34,7$ oder nahe dabei, im zweiten Falle BC und im dritten Null.

In der Fig. 17 ist die Lage der Geraden D_1 und D_2 durch die in den beiden Rechnungsfällen gegebenen Größen bestimmt, sie wird sowohl von dem Werte O_{2r} als auch CO_{2K} beeinflusst, wie aus Gleichung (16) zu ersehen ist,

Um zu ermitteln, welchen Einfluß der Wert O_{2r} auf die Lage der Geraden D ausübt, sei einmal angenommen, daß $CO_{2K} = 0$ ist, und daß der kleine Betrag $\frac{C_r R}{100}$ vernachlässigt werden darf. Es ist dann nach Gleichung (21):

$$O_{2r} = 0,495 \frac{4,76 CO_2 + 2,88 CO - 100}{CO_2 + CO}.$$

Ferner war früher festgestellt, daß $O_{2r} = 0,30 \cdot R$ oder, wenn man den Koksatz E zugrunde legt, $E = \frac{1000}{R} = \frac{900}{O_{2r}}$ ist.

Für einen Punkt auf einer Geraden D , dessen Koordinate den Werten $CO_2 = 9$ und $CO = 29$ entspricht, wird der Wert

$$\begin{aligned} O_{2r} &= 0,495 \frac{4,76 \cdot 9 + 2,88 \cdot 29 - 100}{9 + 28} \\ &= 0,35265 \text{ cbm,} \end{aligned}$$

und

$$E = \frac{300}{0,35265} = 850,700 \text{ kg.}$$

Für den Schnittpunkt der Geraden G mit der Ordinate bei 34,7 ist $CO = 0$, und für eine Gerade D , welche hier die Ordinate trifft, ist:

$$O_{2r} = \frac{4,76 \cdot 34,7 - 100}{34,7} \cdot 0,495 = 0,92968 \text{ cbm}$$

und

$$E = \frac{300}{0,92968} = 322,691 \text{ kg.}$$

Für diese Gerade D wäre das Grunersche Ideal erreicht. Die Neigung der zahlreichen Geraden D zur Abscisse wird um so geringer, je größer O_{2r} wird. Je höher also der Wert O_{2r} wird, desto mehr rückt die Gerade D über G nach oben und wird flacher.

Die bisherigen Berechnungen lassen erkennen, daß es wohl möglich ist, einen bestimmten Betriebszustand eines Hochofens rechnerisch oder bildlich darzustellen und die Abhängigkeit einzelner Bezugsgrößen voneinander zu bestimmen; die weitere Frage, die für die Praxis viel wichtiger ist, wie denn die Abhängigkeiten sich gestalten, wenn eine oder gleichzeitig mehrere Bezugsgrößen verändert werden, ist noch nicht gelöst. Es muß bedacht werden, daß die sämtlichen stofflichen Umsetzungen im Hochofen in erster Linie von Wärmeeinflüssen beherrscht werden, die in den Berechnungen kaum beachtet wurden, in zweiter Linie von räumlichen Zuständen, die auch nicht in der Rechnung ausgewertet sind.

Bei allen Versuchen, durch Änderung einer Rechnungsgröße die Verschiebung der übrigen festzustellen, muß berücksichtigt werden, daß die die stofflichen Wandlungen verursachenden Wärmemengen nur dann sich auswirken, wenn sie oberhalb einer bestimmten Temperatur gegeben sind. Die in den Rechnungen ermittelten Wärmebeträge sind daher nicht immer als gleichwertig zu betrachten. Ein stofflicher Umsatz kann das eine Mal erfolgen, das andere Mal unterbleiben, auch wenn die Rechnung in beiden Fällen

die erforderlichen Wärmebeträge ausweist. Dasselbe kann der Fall sein, wenn die räumliche Lagerung der sich verbindenden Stoffe zu einander oder ihre physikalischen Oberflächeneigenschaften verschieden sind. Da diese Einflußgrößen schwerlich zahlenmäßig zu erfassen sind, müssen auch alle den Zustand ändernden Berechnungen einschränkend gewertet werden. *M. J. Seigle*¹⁾ hat unter vereinfachenden Voraussetzungen Berechnungen angestellt über die Beziehungen der Ofengrößen und zwei unabhängige Gleichungen ermittelt, nämlich nach der früheren Gleichung (15):

$$\left(4,76 - \frac{O_{2r}}{0,495}\right) \text{CO}_2 + \left(2,88 - \frac{O_{2r}}{0,495}\right) \text{CO} = 100$$

und nach der Gleichung (11)

$$\begin{aligned} \left(8080 - 30,4 \cdot 186 \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}}\right) + 0,32 \cdot T \frac{186}{79} \left(\frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{100} - 1\right) \\ = K \cdot O_{2r} + \left(0,32 \cdot t \cdot \frac{186}{\text{CO}_2 + \text{CO}}\right) + Z. \end{aligned}$$

Bei einem gegebenen Betriebszustand sind die in beiden Gleichungen vorkommenden Größen bekannt, wenn man als Betrag der Wandverluste einen bestimmten Wert wählt, es ergibt sich dann die von den Erzverhältnissen abhängige Größe K .

Vergleicht man nun mit einem genau gekennzeichneten Betriebszustand einen zweiten, der zwar dieselbe Beschickung und dieselbe Roheisensorte hat, jedoch eine höhere Windtemperatur und infolgedessen zum Ausgleich einen geringeren Koksatz, dann ändern sich natürlich die auf 1 kg Kohlenstoff bezogenen Rechnungsgrößen CO_2 , CO , O_{2r} , T und t , jedoch können K und Z als gleichbleibend betrachtet werden, vorausgesetzt, daß die Betriebsgeschwindigkeit nicht verändert wird.

Im ersten Falle verbraucht der Ofen 1000 kg Kohlenstoff je 1000 kg Roheisen, der CO_2 -Gehalt des Gichtgases sei 9 Proz., die Gichtsgastemperatur $t = 200^\circ$, die Windtemperatur $T = 400^\circ$ und die Wandwärmeverluste $Z = 500$ kcal, dann ist:

$$O_{2r} = \frac{300}{1000} = 0,30,$$

der Wert

$$M = \frac{O_{2r}}{0,495} = 0,606,$$

ferner

$$(4,76 - 0,606) \text{CO}_2 + (2,88 - 0,606) \text{CO} = 100,$$

$$4,154 \text{CO}_2 + 2,274 \text{CO} = 100,$$

$$4,154 \cdot 9 + 2,274 \text{CO} = 100,$$

$$\text{CO} = \frac{100 - 37,386}{2,274} = 27,534,$$

$$\text{CO}_2 + \text{CO} = 36,534, \quad \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = 0,327.$$

¹⁾ *M. J. Seigle*, Rev. Métallurgie **19** (1922), S. 28.

Entsprechend dem Vorgang in Fig. 17 läßt sich nun dieser Betriebszustand in einer Geraden D bildlich darstellen.

Für $\text{CO}_2 = 0$ wird $\text{CO} = \frac{100}{2,274} = 43,975$

und für $\text{CO} = 0$ wird $\text{CO}_2 = \frac{100}{4,154} = 24,073$.

Der auf D liegende Punkt A hat die Koordinaten $\text{CO}_2 = 9$ und $\text{CO} = 27,534$.

Wird nun für den Vergleichsfall durch Erhöhung der Windtemperatur der je 1000 kg Roheisen verbrauchte Kohlenstoff auf 900 kg vermindert, so wird:

$$O'_{2r} = \frac{300}{900} = 0,333,$$

$$M' = \frac{0,333}{0,495} = 0,676,$$

ferner

$$(4,76 - 0,673) \text{CO}'_2 + (2,88 - 0,673) \text{CO}' = 100,$$

$$4,087 \text{CO}'_2 + 2,207 \text{CO}' = 100.$$

Für

$$\text{CO}'_2 = 0 \text{ wird } \text{CO}' = \frac{100}{2,207} = 45,310$$

und für

$$\text{CO}' = 0 \text{ wird } \text{CO}'_2 = \frac{100}{4,087} = 24,467.$$

Der veränderte Betriebszustand wird durch eine Gerade D_1 gekennzeichnet, die über der Geraden D liegt.

Um zu ermitteln, welche Temperatur T' der Wind unter vorstehendem veränderten Kokssatz haben muß, seien drei besondere Annahmen gemacht.

1. Der CO-Gehalt sei derselbe wie im ersten Fall, $\text{CO} = 27,534$. Der Betriebspunkt B_1 auf der Geraden D_1 liegt senkrecht über A (Fig. 18). Es ist dann:

$$\text{CO}'_2 = \frac{100 - 2,207 \cdot 27,534}{4,087} = 9,599,$$

$$\text{CO}'_2 + \text{CO}' = 37,133, \quad \frac{\text{CO}'_2}{\text{CO}'} = 0,3486.$$

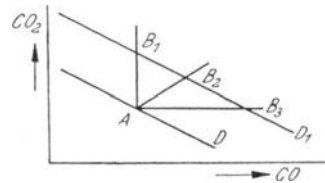


Fig. 18.

Aus der Temperaturgleichung ergibt sich dann T'_1 :

$$T'_1 = \frac{0,333 K + 1,603 t'_1 - 3387,3}{1,276}.$$

2. Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ sei unverändert 0,327. Der Betriebspunkt liegt dann auf D_1 im Punkte B_2 .

Aus der Gleichung $4,087 \text{ CO}'_2 + 2,207 \text{ CO}' = 100$ folgt:

$$\text{CO}_2 = 9,228, \quad \text{CO} = 28,221, \quad \text{CO}_2 + \text{CO} = 37,449, \quad \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = 0,327,$$

$$T'_2 = \frac{0,333 K + 1,603 t'_2 - 3319}{1,253}.$$

3. Der CO_2 -Gehalt sei unverändert 9 Proz. Der Betriebspunkt liegt dann auf D_1 bei B_3 , und es ist:

$$\text{CO}_2 = 9 \text{ Proz.}, \quad \text{CO} = 28,644, \quad \text{CO}_2 + \text{CO} = 37,644, \quad \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = 0,314,$$

$$T'_3 = \frac{0,333 K + 1,603 t'_3 - 3277}{1,246}.$$

Berechnet man, wie angenommen, im Betriebsfalle $T = 400^\circ$ und $t = 200^\circ$ den Wert für K , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} 8080 - 30,4 \cdot 186 \cdot \frac{27,534}{36,534} + 0,32 \cdot 400 \cdot \frac{186}{79} \left(\frac{100}{36,534} - 1 \right) \\ = 0,3 K + 0,32 \cdot 200 \cdot \frac{186}{36,534} + 500, \end{aligned}$$

$$K = 11720,657 \text{ kcal.}$$

Nimmt man weiter an, daß in dem zweiten Betriebsfalle mit dem verminderten Kokssatz von 900 kg der Wert für K derselbe bleibt, so müßte der durch den geringeren Kohlenstoffverbrauch eintretende Wärmemangel durch eine Temperaturerhöhung des Windes ausgeglichen werden. Dieser Temperaturunterschied $T' - T$ bei $K = 11720 \text{ kcal}$ und $T = 400^\circ$ beträgt

im Falle 1:

$$T'_1 - T = \frac{0,333 \cdot 11720 + 1,603 t'_1 - 3387,3}{1,276} - 400 = 1,256 t'_1 + 4,1,$$

im Falle 2:

$$T'_2 - T = \frac{0,333 \cdot 11720 + 1,603 t'_2 - 3319}{1,253} - 400 = 1,279 t'_2 + 66,06,$$

im Falle 3:

$$T'_3 - T = \frac{0,333 \cdot 11720 + 1,603 t'_3 - 3277}{1,246} - 400 = 1,286 t'_3 + 102,39.$$

Nimmt man dagegen als Betriebsfall eine Windtemperatur von 800° an, bei einer Gichtgastemperatur von 200° , so ist $K = 13466 \text{ kcal}$. Bei dem verminderten Kokssatz von 900 kg ist dann eine Erhöhung der Windtemperatur erforderlich

im Falle 1:

$$T''_1 - T = \frac{0,333 \cdot 13466 + 1,603 t''_1 - 3387,3}{1,276} - 800 = 1,256 t''_1 + 59,6,$$

im Falle 2:

$$T''_2 - T = \frac{0,333 \cdot 13466 + 1,603 t''_2 - 3319}{1,253} - 800 = 1,279 t''_2 + 127,9,$$

im Falle 3:

$$T_3'' - T = \frac{0,333 \cdot 13466 + 1,603 t_3'' - 3277}{1,246} - 800 = 1,286 t_3'' + 168,8.$$

Setzt man die Gichtgastemperatur mit 200° ein, so erhält man:

Notwendige Erhöhung der Windtemperatur bei Verminderung des Kohlenstoffbedarfs von 1000 auf 900 kg	Bei gleichbleibender Gichtgastemperatur von 200° und einer ursprünglichen Windtemperatur von		
	400°	800°	
Fall 1	$T_1', T_1'' - T$	255	310
Fall 2	$T_2', T_2'' - T$	322	385
Fall 3	$T_3', T_3'' - T$	360	426

Bei einer Verminderung des Kokssatzes steigt bei verringerter Gichtgasmenge der CO₂-Gehalt, während der CO-Gehalt kleiner wird. Daraus geht hervor, daß von den drei Rechnungsfällen die letzte Annahme, Fall 3, nicht in Frage kommt, sondern daß die Wirklichkeit bei B₁ und B₂ liegt. Die Verminderung des Kokssatzes um den genannten Betrag machte also eine Erhöhung der Windtemperatur um 255 bis 322° notwendig, wenn sie ursprünglich 400° betrug, und um 310 bis 385°, wenn sie 800° war. Die Zahlen zeigen auch, daß bei einer höheren ursprünglichen Windtemperatur die notwendige Temperatursteigerung größer sein muß als bei einer niedrigen Windtemperatur. Bei einer niedrigen Windtemperatur wirkt eine Erhöhung derselben viel stärker auf den Kohlenstoffverbrauch, als wenn die Windtemperatur schon hoch ist. Bei der Berechnung der Zahlen war angenommen, daß die Gichtgastemperatur unverändert bleibt, darin liegt eine Ungenauigkeit, an die gedacht werden muß.

Unter den vereinfachenden Annahmen, daß das Gichtgas nur aus CO₂, CO und N₂ besteht, wurde die grundlegende Beziehung der Gichtgasbestandteile in der Gleichung (9) festgelegt:

$$(4,76 - M) \text{CO}_2 + (2,88 - M) \text{CO} = 100.$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung war, daß CO₂ + CO = 100 - N₂ und ferner die Zusammensetzung der Gebläseluft 21 Proz. Sauerstoff und 79 Proz. Stickstoff ist. Die Größe M war:

$$\frac{\text{CO}_{2K} + \text{O}_{2t}}{0,495 \left(1 - \frac{C_R \cdot R}{100} - 0,54 \text{CO}_{2K} \right)}.$$

Besitzt die Luft eine andere Zusammensetzung, derart, daß der Sauerstoffgehalt beliebig O₂ ist, jedoch so, daß darin immer O₂ + N₂ = 100 ist, so wird die Gleichung (9):

$$\left(\frac{100}{\text{O}_2} - M \right) \text{CO}_2 + \left(\frac{100 + \text{O}_2}{2 \cdot \text{O}_2} - M \right) \text{CO} = 100,$$

und M wird, wenn O_{2r} mit $\frac{300}{E}$ wieder eingesetzt ist, $\frac{300(100 - \text{O}_2)}{1,86 \cdot \text{O}_2 \cdot E}$.

In dieser Form können die Gleichungen für verschiedene Sauerstoffgehalte des Gebläsewindes ausgenutzt werden. Betrage z. B. bei einem Kohlenstoffverbrauch von 800 kg je 1000 kg Roheisen der Sauerstoffgehalt der Gebläseluft 21 Proz., so wird

$$\left(4,76 - \frac{300(100 - 21)}{1,86 \cdot 21 \cdot 800}\right) \text{CO}_2 + \left(2,88 - \frac{300(100 - 21)}{1,86 \cdot 21 \cdot 800}\right) \text{CO} = 100,$$

$$4,00 \text{CO}_2 + 2,12 \text{CO} = 100,$$

26 Proz., so wird

$$\left(\frac{100}{26} - \frac{300(100 - 26)}{1,86 \cdot 26 \cdot 800}\right) \text{CO}_2 + \left(\frac{100 + 26}{2 \cdot 26} - \frac{300(100 - 26)}{1,86 \cdot 26 \cdot 800}\right) \text{CO} = 100,$$

$$3,272 \text{CO}_2 + 1,85 \text{CO} = 100.$$

Für den idealen Ofengang nach *Gruner* ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{2 \cdot 21}{100 + 21} \cdot 100 = \frac{4200}{121} = 33,7, \quad \frac{2 \cdot 26}{100 + 26} \cdot 100 = \frac{5200}{126} = 41,3.$$

Es war $i_0 = \frac{2 O_{2r}}{1,86 - 2 O_{2r}}$ und $O_{2r} = \frac{300}{E}$, wenn die Erze nur Fe_2O_3 als Oxydstufe des Eisens enthalten. Daraus folgt

$$i_0 = \frac{600}{1,86 \cdot E - 600}.$$

Im vorliegenden Falle also:

$$i_0 = \frac{600}{1,86 \cdot 800 - 600} = 0,675 = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}, \quad \text{CO}_2 = 0,675 \text{CO}.$$

In obige Gleichungen eingesetzt ergibt sich

$$\begin{array}{rcl} 4,00 \cdot 0,675 \text{CO} + 2,12 \text{CO} = 100 & 3,272 \cdot 0,675 \text{CO} + 1,85 \text{CO} = 100 & \\ 5,62 \text{CO} = 100 & 2,208 \text{CO} + 1,85 \text{CO} = 100 & \\ \text{CO} = 17,8 & & \text{CO} = \frac{100}{4,058} = 24,64 \\ \text{CO}_2 = 12,0, & & \text{CO}_2 = 16,63. \end{array}$$

Die Gichtgaszusammensetzung läßt sich also für den Idealfall berechnen. Es liegt jedoch kein rechnerischer Anhalt dafür vor, wie weit der Betrieb von diesem entfernt ist, auch ist keine Handhabe gegeben, inwieweit sich der Koksverbrauch durch die Zugabe des Sauerstoffs zum Gebläsewind vermindert.

*M. Derclaye*¹⁾ hat jedoch auf Grund seiner Hochofenuntersuchungen einen gewissen Anhalt für die Größenordnung dieser Änderungen gefunden.

Für den Fall, daß der Sauerstoffgehalt der Gebläseluft 100 Proz. ist, wird die Gleichung einer Geraden *D* entsprechend der Fig. 17 $1,00 \text{CO}_2 + 1,00 \text{CO} = 100$. Die Gleichung der Geraden D_{100} schneidet die beiden Koordinaten

¹⁾ *M. Derclaye*, Rev. Métallurgie **20** (1923) S. 830.

im Punkte 100. Die Gerade entsprechend dem Ideal von Gruner G_{100} fällt mit D_{100} zusammen.

An Hand dieser Formeln läßt sich nun für jedes Gramm Sauerstoffzugabe zu 1000 g normaler Luft der Gewinn an reinem Kohlenstoff berechnen. In Zahlentafel 26 sind eine Reihe von Sauerstoffzugaben zu gewöhnlicher Luft und die dadurch erzielten Ersparnisse an Kohlenstoff wiedergegeben.

Zahlentafel 26.

O ₂ -Zugabe in Gramm zu 1000 g Luft	Gehalt der Luft an Sauerstoff	Ersparnis an reinem Kohlenstoff je Tonne Roheisen	Kohlenstoffbedarf je Tonne Roheisen	Größe der Kohlenstoffersparnis bei Steigerung des Sauerstoffgehaltes um je 10 Proz. kg
g	Vol.-Proz.	kg	kg	
0	21	0	800	
75	26	115	685	
150	30	136	614	186
350	40	285	515	99
650	50	350	450	65
1100	60	393	407	43
1500	70	423	377	30
3300	80	443	357	20
8000	90	461	339	18
∞	100	478	322	17

In Zahlentafel 27 sind die Gichtgasmengen und deren Zusammensetzung wiedergegeben. Die Einzelwerte sind nach den vorhergehenden Unterlagen berechnet, die Gichtgasmenge ist $\frac{186}{\text{CO}_2 + \text{CO}}$, die Größe $\text{O}_{2r} = \frac{300}{M}$, der CO₂-Gehalt ist $\frac{2 \text{O}_{2r}}{U}$, der CO-Gehalt ist $100 - \text{N}_2 - \text{CO}_2$, und der Stickstoffgehalt ist $\frac{100 - (\text{CO}_2 + \text{CO})}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \cdot 1,86$.

Die Gichtgaszusammensetzung würde sein $\text{CO}_2 = 100$, $\text{CO} = 0$, und es wäre

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = i_0 = \frac{100}{0} = \infty.$$

Andererseits war

$$i_0 = \frac{600}{1,86 \cdot E - 600} \quad \text{oder} \quad \frac{2 \text{O}_{2r}}{1,86 - 2 \text{O}_{2r}}.$$

Für $i_0 = \infty$ wird $1,86 - 2 \text{O}_{2r} = 0$, daraus folgt $\text{O}_{2r} = 0,93$. Ferner ist für $i_0 = \infty$, $1,86 \cdot E - 600 = 0$, daraus ergibt sich $E = 322$ kg.

Wenn man den normalen Kohlenstoffverbrauch beim Betriebe mit gewöhnlicher Luft mit 800 kg einsetzt, so ist die gesamte Ersparnis an Kohlenstoff, wenn man mit dem Sauerstoffgehalt der Gebläseluft heraufgeht, bis auf 100 Proz., $800 - 322 = 478$ kg.

Derclaye hat für die Kohlenstoffersparnis eine Erfahrungsformel entwickelt von der Form $G = \frac{B \cdot x}{A + x}$. Darin sind A und B konstante Werte, und x ist in Gramm ausgedrückt die zugegebene Sauerstoffmenge auf 1000 g normaler Luft.

Für $x = \infty$, d. h. beim Betriebe mit reinem Sauerstoff, ist die Gesamt-ersparnis 478 kg. Schreibt man die Gleichung in folgender Form:

$$G = \frac{B}{\frac{A}{\infty} + 1},$$

so ist:

$$478 = \frac{B}{\frac{A}{\infty} + 1} = B.$$

Dadurch ist die Größe B bestimmt. Um auch A zu bestimmen, geht *Derclaye* davon aus, daß der Gewinn an Wärmemengen beim Übergang vom Betriebe mit gewöhnlicher Luft zu einem solchen mit reinem Sauerstoff 1024 kcal betragen soll. Diese ersparten Wärmemengen entsprechen einem Gewinn von 478 kg Kohlenstoff, so daß also jede ersparte Wärmeeinheit 0,467 kg Kohlenstoff gleichzusetzen ist. *Derclaye* hat dann auch berechnet, daß eine Summe $x = 100$ g Sauerstoff eine Ersparnis von 305 kcal erbringt, das würde gleichbedeutend sein mit $305 \cdot 0,467 = 142$ kg Kohlenstoff. Es ergäben sich also die Werte in diesem Falle

$$142 = \frac{478 \cdot 100}{A + 100},$$

daraus folgt

$$A = 239.$$

Der Ausdruck für den Gewinn an Kohlenstoff wäre unter diesen Bedingungen

$$G = \frac{478 \cdot x}{239 + x}.$$

Zahlentafel 27.

Sauerstoffgehalt im Wind Vol.-Proz.	Aus Erzen reduzierter Sauerstoff O_2 cbm	Gehalt an $CO_2 + CO$ im Gichtgas cbm	Gehalt an Stickstoff im Gichtgas Vol.-Proz.	Stickstoffmenge im Gichtgas cbm	Gichtgasmenge gesamt cbm	CO_2 -Gehalt im Gichtgas Vol.-Proz.	CO -Gehalt im Gichtgas Vol.-Proz.	Ideales Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ im Gichtgas
21	0,375	34,7	65,3	3,50	$1,86 + 3,50 = 5,36$	14,0	20,7	0,68
26	0,438	41,3	58,7	2,65	$1,86 + 2,65 = 4,51$	19,4	21,9	0,89
30	0,488	46,1	53,9	2,17	$1,86 + 2,17 = 3,03$	24,2	21,8	1,10
40	0,582	57,1	41,9	1,40	$1,86 + 1,70 = 3,26$	35,7	21,4	1,66
50	0,666	86,6	33,4	0,93	$1,86 + 0,93 = 2,79$	47,7	18,9	2,52
60	0,734	75,0	25,0	0,55	$1,86 + 0,55 = 2,41$	60,1	14,9	4,03
70	0,796	82,1	17,7	0,40	$1,86 + 0,40 = 2,26$	70,4	11,9	5,88
80	0,840	88,8	11,2	0,24	$1,86 + 0,24 = 2,10$	80,0	8,8	9,09
90	0,885	94,7	5,3	0,10	$1,86 + 0,10 = 1,96$	90,3	4,4	20,50
100	0,930	100,0	0,0	0,00	$1,86 + 0,00 = 1,86$	100,0	0,0	∞

Man kann sehen, daß bis zu einer Sauerstoffanreicherung von 26 Proz. der praktische Fall sich dem idealen nähert, darüber hinaus aber wird der Abstand wieder größer. Eine stärkere Sauerstoffanreicherung würde also in diesem Sinne keine Verbesserung erbringen. Durch eine Sauerstoffanreicherung auf 26 Proz. würde man nach Zahlentafel 26 etwa 115 kg Kohlenstoff sparen, bei weiterer Sauerstoffzugabe würde man sich jedoch nicht mehr dem i_0 -Werte weiter nähern können. Darin besteht überhaupt der Gewinn, daß durch die geringere Stickstoffverdünnung der Gase die Reduktion etwas näher zur Gleichgewichtslage der Umsetzungen herangebracht wird. Das Maß muß jedoch in engen Grenzen bleiben. Das Ziel könnte auch durch eine Steigerung des Gesamtgasdruckes erreicht werden. In den Gichtgasen wird unter Umständen eine Verminderung der Wärmeverluste erzielt, da die Mengen kleiner werden. Man muß berücksichtigen, daß durch die Sauerstoffzugabe dem Ofen keine neue Wärmezufuhr ersteht, sondern daß lediglich die Vorteile in einer größeren Dichte der reagierenden Gase, in einer höheren Verbrennungstemperatur vor den Formen und in einer geringeren Gichtgasmenge zu suchen sind. Diese Vorteile bedingen bei einem guten Ofengang eine gesteigerte Betriebsgeschwindigkeit, und darin liegt ein besonderes Merkmal.

Die Bewertung der Ofenleistung.

Es ist praktisch von einigem Belang, die tatsächliche Leistung eines Hochofens mit einer Zahl eindeutig zum Ausdruck zu bringen, einmal um die Möglichkeit zu haben, den Ofen eines Betriebes mit demjenigen eines anderen vergleichen zu können, und ferner, um einen Maßstab zu besitzen im Hinblick auf die Möglichkeit einer Leistungssteigerung. Die Schwierigkeiten eines solchen Vergleichs- und Bewertungsverfahrens sind beim Hochofen erheblich. Nimmt man beispielsweise als einfachsten Fall die Nennung der täglich oder stündlich erzeugten Roheisenmenge, so gibt eine solche Zahl nur beschränkt einen Maßstab für die Ofenleistung; sie ist bei sonst gleichen Verhältnissen groß oder klein, je nachdem das Erz- oder Möllerausbringen entsprechend ist. Außerdem läßt eine solche Zahl keine Beziehung zu irgendwelchen Ofenabmessungen erkennen.

Einen besseren Anhalt über die Leistung des Hochofens liefert das Verfahren, die stündlich erzeugte Roheisenmenge auf das Kubikmeter nutzbaren Ofenraums zu berechnen, wie es *Mathesius*¹⁾ gemacht hat. Hierbei ist eine Beziehung zwischen Erzeugung und Ofengröße hergestellt. Bei Anwendung dieses Verfahrens erhält man indessen sehr weit auseinanderliegende Werte, ohne die Berechtigung einer solchen Streuung aus den allgemeinen Ofenverhältnissen ableiten zu können. Außerdem findet bei diesem Verfahren die Berücksichtigung des Möllerausbringens ebenfalls nicht statt. Das Verfahren würde voraussichtlich zu besseren Ergebnissen führen, wenn es gelänge, als nutzbaren Ofenraum nur diejenige Kubikmeterzahl zu ermitteln, in deren Raum für den Ofenprozeß nutzbare stoffliche Umsetzungen statt-

¹⁾ *W. Mathesius*, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens, S. 236.

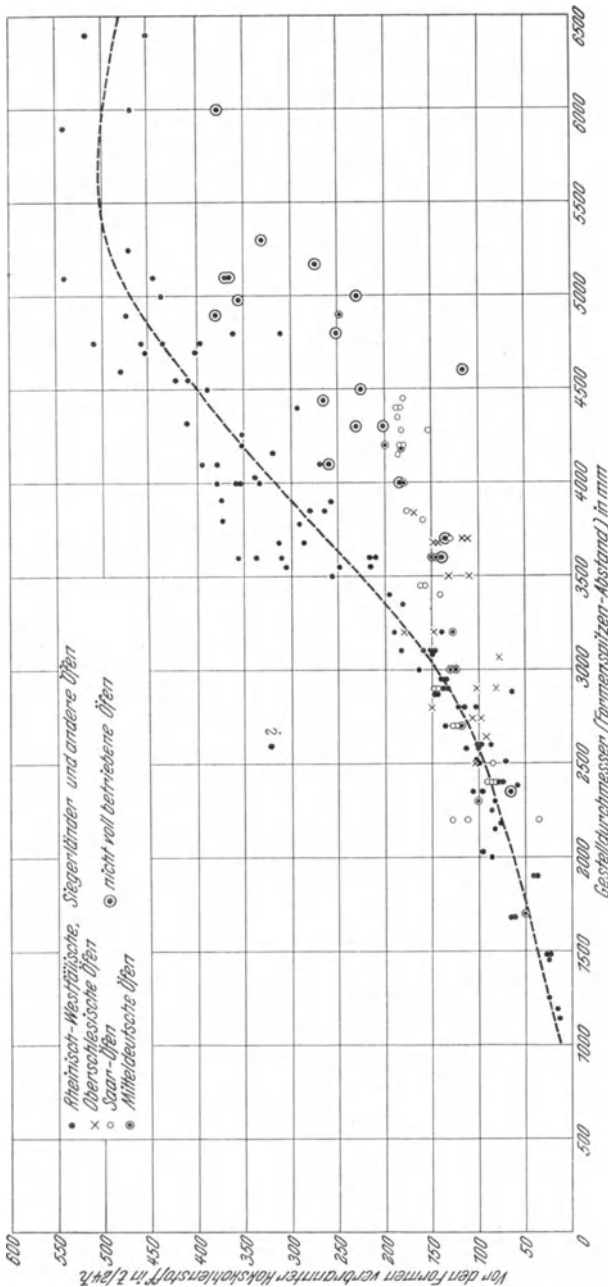


Fig. 19. Verbrennungsleistung von 173 Hochofen in Abhängigkeit vom Gestelldurchmesser. (St. u. E. 49.)

finden. Tatsächlich ist wohl in keinem Hochofen jedes Kubikmeter Füllung an stofflichen Umwandlungen beteiligt, vielmehr sind immer mehr oder weniger große tote Räume vorhanden, in denen sich außer einem Wärmeaustausch weiter nichts ereignet. Diese Räume können unter Umständen sehr groß sein und erstrecken sich vornehmlich von dem mittleren bis unteren Teil des Schachtes und zur Rast. Im Einzelfalle erscheint es wohl möglich, durch Bestimmung der Gaszusammensetzung die Ausdehnung eines solchen Raumes ungefähr festzulegen; im allgemeinen sind die Schwierigkeiten jedoch zu groß, um daraus eine brauchbare Betriebsmethode zur Bestimmung der Ofenleistung abzuleiten.

Unter Berücksichtigung solcher Schwierigkeiten

den wahren nutzbaren Ofenraum zu ermitteln, kann man auf den Ofenraum als Bezugsgröße verzichten, denselben vielmehr zum größten Teil als den Vorbereitungsraum betrachten und folgern, daß für die Ofenleistung

der Schmelzraum des Ofens, also die Größe des Gestelles, entscheidend ist. Man sucht demzufolge zu ermitteln, wieviel Eisen oder Eisen und Schlacke zusammen in der Zeiteinheit auf den Quadratmeter Boden bezogen geschmolzen werden. Ein Mangel besteht auch hier wieder darin, daß das Möllerausbringen nicht verwertet wird. Streuungen sind auch deswegen zu erwarten, weil die Schmelzleistung nicht an allen Punkten des Querschnittes gleich groß ist; vor den Formen ist sie größer als zwischen je zwei benachbarten und in der Mitte des Ofens. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Schmelzleistung dieser Art auch von dem Koksverbrauch je Tonne Erzeugung abhängig ist in dem Sinne, daß mit steigendem Koksverbrauch diese Leistung herabgeht. In den nachstehenden Zahlentafeln sind die je Stunde erzeugten Roheisenmengen auf das Quadratmeter Herdfläche berechnet. Die Werte liegen innerhalb weiter Grenzen.

Unter Vermeidung der Schwierigkeit, in der Leistungsziffer des Hochofens das Möllerausbringen und den Kokssatz zu berücksichtigen, hat man ganz davon Abstand genommen, die Eisenerzeugung als Grundlage des Maßstabes zu nehmen. Man betrachtet den Unterofen als Feuerung und stellt fest, wie groß die Verbrennungsleistung des Ofens in der Zeiteinheit ist, d. h. wieviel Kilogramm Koks vor den Formen verbrannt wird. Diesen Wert hat man dann zu der Größe des Feuerungsraumes in Beziehung gesetzt. *G. Eichenberg*¹⁾ hat die Verbrennungsleistung von 173 untersuchten Hochöfen durch Umfrage erhalten und diese Werte in Beziehung zum Gestelldurchmesser gesetzt. Das Ergebnis wird in Fig. 19 veranschaulicht. Die einzelnen Punkte liegen so, daß daraus wohl eine Neigung zu erkennen ist, und zwar in dem Sinne, daß mit größer werdendem Gestelldurchmesser auch die Verbrennungsleistung steigt. Erst bei großen Gestelldurchmessern hört die Zunahme der Verbrennungsleistung auf. Das dürfte damit erklärt werden können, daß bei diesen Gestellweiten der innere Kern der Koksäule nicht an der Verbrennung teilnimmt, also nicht mehr zum Verbrennungsraum gehört. Die Streuung der Punkte ist auch bei diesem Verfahren noch groß, und man kann wohl nicht allgemein sagen, daß die Betriebe, deren Punkte unterhalb der Linie liegen, eine schlechte Verbrennungsleistung haben, zumal hier Koksbeschaffenheit und Windtemperatur auch einen Einfluß ausüben. Immerhin scheint das Verfahren brauchbarer zu sein als die früheren.

In der nachstehenden Zusammenstellung²⁾ sind eine Anzahl von Angaben über Hochöfen gemacht worden, die einige Ofenabmessungen, die Beschickung mit Erzen, Zuschlägen und Koks, die Erzeugung von Roheisen, Schlacken und Gichtgas nebst Analysen enthalten. Sie sind nach steigender Schmelzleistung je Quadratmeter Herdfläche geordnet und sollen in erster Linie Unterlagen für Vergleichsstudien bieten.

¹⁾ *G. Eichenberg*, *Stahleisen* 49 (1929), S. 1195

²⁾ *E. C. Evans, F. I. Baily*, *The Iron and Coal Tr. Rev.* 1928, S. 700.

	1	2	3	4	5
A Ofennummer					
B Ofenabmessungen:					
Gesamthöhe m	27,30	24,40	21,33	20,40	21,33
Gestelldurchmesser „	4,25	3,50	3,05	2,75	3,80
Oberer Rastdurchmesser „	5,95	6,40	5,65	5,00	6,10
Rasthöhe „	3,95	4,05	3,95	4,70	3,05
C Roheisen:					
Erzeugung je Tag t	215,7	152,4	58,5	66,7	130,5
Sorte	Stahl	Stahl	Stahl	Hämatit	Gießerei
Zusammensetzung:					
C	—	—	3,40	—	3,28
Si	—	0,80	0,60	2,60	3,57
Mn	1,00	1,60	1,40	—	0,30
P	1,60	1,69	1,05	—	1,55
S	0,08	0,07	0,08	—	0,005
D Koks: Verbrauch je t Roheisen . . kg	1214	1588	1525	—	1588
Zusammensetzung:					
C	84,96	79,0	80,0	—	83,7
Asche	10,32	11,8	12,0	—	10,1
Feuchtigkeit	3,49	8,5	7,5	—	4,8
Schwefel	1,32	—	—	—	—
E Kalksteinverbrauch je t Roheisen . . .	628,7	—	—	247	715,5
F Erzverbrauch je t Roheisen . . . kg	2225	3504	3155	1710	2530
G Gebläsewind:					
Temperatur °C	463,6	454	482	815	650
Pressung atü	0,66—0,7	0,7	0,25 0,28	0,35	0,45—0,7
H Schlacke: Erzeugung je t Roheisen kg	930	1512	1235	360	1134
Zusammensetzung:					
SiO ₂	30,50	32,0	30,3	28,0	32,35
CaO	45,00	44,0	44,8	50,0	41,50
Al ₂ O ₃	16,50	16,5	16,2	15,0	19,55
MgO	4,50	3,5	2,5	—	3,55
S	2,10	—	—	2,3	—
FeO	0,60	1,5	2,0	—	0,64
MnO	0,80	2,0	2,0	—	—
J Gas: Zusammensetzung:					
CO ₂	10,5	7,0	7,5	—	7,46
CO	29,5	30,8	28,0	—	30,00
H ₂	2,5	4,1	1,3	—	1,48
N ₂	57,5	58,1	63,2	—	61,06
Temperatur °C	—	160	230	—	140
Möllerausbringen	35,0	28,5	31,7	51,0	30,8
kg Eisen je qm Herdfläche und Stunde	660,3	835,6		491,1	477,12

afel 28.

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
19,50	20,40	25,80	21,65	24,40	20,10	19,20	21,65	21,95	19,80	19,35
3,05	2,75	3,65	3,35	3,95	3,05	3,50	3,35	3,65	3,05	3,35
7,30	5,00	7,00	5,65	6,75	5,18	6,00	5,65	6,10	5,05	6,10
5,65	4,70	4,70	4,10	5,00	6,40	3,85	4,10	3,85	5,35	5,00
85,6 Gießerei	66,7 Gießerei	130,5 Stahl	112,5 Gießerei	159,2 Gießerei	94,3 Gießerei	125,7 Stahl	116,1 Stahl	141,2 Gießerei	101,6 Stahl	129,0 Gießerei
—	—	—	3,55	3,70	—	4,00	3,00	3,25	2,50	—
1,5—2,5	2,08	0,75	3,10	2,80	3,0	0,80	1,20	3,04	2,03	3,4
—	—	1,50	0,81	0,75	0,35	2,70	1,65	0,21	1,88	—
—	—	1,20	1,43	1,00	1,6	0,33	1,69	1,63	2,31	—
—	—	0,065	0,026	0,04	0,03	0,054	0,058	0,008	0,097	0,02
1416	—	1461	1588	1209	1395	1094	1424	1558	1263	1842
83,0	—	81,0	790	85,0	81,0	80,5	82,0	77,2	84,5	81,5
11,0	—	11,0	12,5	9,0	10,5	15,0	10,0	10,1	11,0	10,2
4,0	—	7,5	8,0	3,0	6,0	6,0	7,0	10,3	4,0	5,7
1,5	—	—	—	0,95	1,5	—	—	1,3	—	1,3
724,5	—	—	604,5	478,8	856,8	495	—	674	107	408
2286	—	3642	4206	2743	2794	2621	3225	3948	2900	2645
677	815	455	650	705	677	700	593	635	718	593
0,52	0,35	0,63	0,42	0,42	0,35—0,42	0,32—0,40	0,35—0,42	—	0,42	0,60
1310	371	1260	1361	1058	1058	806	1134	1361	1147	1008
29,0	28,0	31,0	27,9	30,50	30,50	—	34,1	30,30	32,0	26,67
43,0	50,0	43,0	46,6	36,50	39,65	—	43,1	41,86	43,0	43,53
21,0	15,0	18,5	18,5	—	21,00	—	14,8	18,24	18,4	21,90
5,0	—	—	2,5	6,90	2,53	—	1,2	6,69	4,1	3,50
—	2,3	—	—	1,85	2,20	—	—	1,78	—	—
—	—	—	1,2	—	1,00	—	1,9	—	—	—
—	—	—	0,4	—	0,37	—	1,75	—	1,6	—
—	—	7,0	10,4	9,4	—	9,5	8,25	7,96	5,0	6,45
—	—	30,0	26,9	30,1	—	30,0	28,50	29,04	29,0	29,80
—	—	2,5	3,1	2,5	—	2,9	2,00	2,71	2,2	4,10
—	—	60,5	59,7	58,0	—	—	61,25	59,95	63,8	59,65
—	—	120	120	—	—	200	163	—	130	330
33,2	—	27,5	20,8	31,0	27,4	32,1	31,0	21,0	33,2	32,7
489,22	470,57	518,0	531,46	538,90	538,10	551,31	548,47	560,42	580,0	611,30

A	Ofennummer	17	18	19	20	21	22
B	Ofenabmessungen:						
	Gesamthöhe m	23,50	23,50	27,30	26,80	24,40	25,00
	Gestelldurchmesser „	3,35	3,35	4,25	4,45	3,35	3,45
	Oberer Rastdurchmesser „	5,80	5,80	5,95	7,85	6,00	6,50
	Rasthöhe „	3,65	3,65	3,95	5,90	5,80	4,50
C	Roheisen:						
	Erzeugung je Tag t	130,6	130,6	215,7	238,7	136,4	149,6
	Sorte	Stahl	Stahl	Stahl	Gießerei	Stahl	Stahl
	Zusammensetzung:						
	C	3,00	3,00	—	—	—	—
	Si	0,75	0,75	—	2,0—3,5	1,21	0,578
	Mn	2,50	2,00	1,00	0,6—0,8	1,86	1,125
	P	2,25	2,25	1,60	0,7—1,7	1,80	1,814
	S	0,08	0,08	0,08	0,01—0,03	0,036	0,07
D	Koks: Verbrauch je t Roheisen . . kg	1310	1422	1214	1294	1512	1078
	Zusammensetzung:						
	C	82,00	83,00	84,96	85,0	78,5	86,0
	Asche	10,0	10,00	10,32	9,0	13,6	11,3
	Feuchtigkeit	5,0	5,0	3,49	4,0	7,5	1,0
	Schwefel	2,0	2,0	1,32	—	—	—
E	Kalksteinverbrauch je t Roheisen . . .	857	665	628,7	—	55,8	—
F	Erzverbrauch je t Roheisen . . . kg	2606	2373	2225	2794	3317	3515
G	Gebälsewind						
	Temperatur °C	482	455	580	827	370	682
	Pressung atü	0,50	0,50	0,16 bis 0,7	—	0,5	—
H	Schlacke: Erzeugung je t Roheisen kg	1462	1309	930	806	1431	907
	Zusammensetzung:						
	SiO ₂	30,10	31,10	30,5	34,0	30,0	31,89
	CaO	45,28	45,60	45,0	40,5	43,0	42,34
	Al ₂ O ₃	14,44	13,08	16,5	17,5	19,0	17,39
	MgO	2,77	2,95	4,5	—	3,0	—
	S	—	—	2,1	—	—	1,17
	FeO	0,77	0,42	0,6	0,4	2,5	1,29
	MnO	1,58	1,49	0,8	0,3	1,0	1,60
J	Gas: Zusammensetzung:						
	CO ₂	9,0	9,0	10,5	9,0	6,0	12,87
	CO	28,0	28,0	29,5	29,5	30,0	27,86
	H ₂	3,0	3,0	2,5	3,0	4,6	3,67
	N ₂	60,0	60,0	57,5	56,0	58,4	55,60
	Temperatur °C	—	—	—	120—160	152	152
	Möllerausbringen	28,9	32,9	35,0	36,0	29,6	28,4
	kg Eisen je qm Herdfläche und Stunde	616,96	616,96	628,93	637,02	644,36	667,38

(Fortsetzung).

23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
26,80	21,65	23,80	21,65	19,35	19,35	25,45	24,50	27,00	23,15	24,00	21,65	16,90
4,50	3,35	4,40	3,35	3,35	3,35	4,10	3,95	3,95	3,80	3,75	3,35	3,05
7,85	6,10	7,20	6,10	6,10	6,10	6,60	6,55	6,40	6,10	4,30	6,10	4,90
5,90	4,10	5,95	4,10	5,00	5,00	4,60	4,40	3,50	3,25	5,00	4,10	5,00
238,7 Gießerei	137,9 Stahl	249,5 Stahl	141,5 —	142,1 Stahl	144,7 Gießerei	217,7 Stahl	203,2 Stahl	203,2 Gießerei	188,7 Stahl	193,6 Gießerei	152,4 Stahl	126,3 Hämatit
85,0	3,00	—	—	—	—	3,10	4,00	3,50	3,40	4,00	3,70	—
2,0—3,5	1,25	0,45	0,78	1,2	3,25	1,31	1,60	2,25	1,00	2,30	1,50	2,71
0,6—0,8	1,56	1,20	0,177	—	—	1,40	1,53	0,60	1,00	0,42	1,56	0,99
0,7—1,7	1,75	1,78	1,22	—	—	2,27	0,368	1,40	1,25	0,08	1,58	0,05
0,01—0,03	0,06	0,05	0,068	0,068	0,02	0,10	0,038	0,08	0,10	0,02	0,041	0,03
1293	1414	987	1706	1267	1600	1062	1068	1170	1160	1071	1285	1100
85,0	82,0	86,0	81,0	77,0	81,0	86,0	83,5	86,0	80,0	81,1	84,2	84,78
9,0	10,0	10,5	11,0	10,8	10,0	10,0	9,5	9,0	12,0	9,8	10,0	10,09
4,0	7,0	3,0	7,0	9,5	5,7	3,5	5,0	4,5	7,5	6,6	4,0	1,07
—	—	—	—	1,2	1,3	—	—	—	—	—	—	0,62
—	—	—	504	391	347	188	282	—	655	370	—	390
2794	3207	3434	2768	2712	2794	1915	1945	2971	2286	1834	2661	1981
827	550	750	537	655	650	760	705	707	538	718	505	700
—	0,42	—	0,42	0,6	0,6	0,77	0,6	0,45	0,65	0,7	0,45	0,35
802,4	bis 0,45 1134	957,6	1260	1008	1008	857	605	1416	bis 0,7 1109	725	1134	437
34,0	32,8	29,5	30,0	29,27	28,23	33,2	28,10	32,0	32,0	—	32,80	30,0
40,5	43,8	42,0	48,0	41,49	41,81	38,2	38,64	36,0	40,0	—	45,10	41,94
17,5	14,8	18,0	13,7	20,24	23,16	18,0	19,34	28,0	18,0	—	15,50	16,73
—	1,6	—	4,2	3,5	3,50	5,4	5,29	—	7,0	—	2,25	5,44
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,15
0,4	1,9	1,0	1,4	—	—	1,4	1,67	—	0,5	—	0,91	0,77
0,3	1,6	1,7	1,0	—	—	2,2	0,93	—	1,8	—	1,16	0,48
9,0	8,65	13,0	10,4	10,0	9,3	7,6	9,0	9,5	11,0	7,2	8,65	11,0
29,5	28,65	26,0	27,5	28,7	29,1	30,4	32,0	29,5	28,0	32,6	28,65	28,7
3,0	3,0	3,0	1,5	2,5	2,8	2,7	0,8	1,0	3,0	1,4	3,00	3,0
56,0	59,7	58,0	60,6	58,7	58,9	59,3	58,2	60,0	58,0	58,2	59,7	57,3
120—160	140	64	120	156	237	363	208	257	186	200	141	—
35,8	31,2	29,1	30,6	32,2	31,8	47,5	44,9	33,6	34,0	45,4	37,6	42,2
625,70	651,45	653,82	668,41	671,30	683,60	682,73	687,84	687,84	690,0	711,60	720,0	720,9

A	Ofennummer	36	37	38	39	40	41	42	43
B	Ofenabmessungen:								
	Gesamthöhe m	25,90	26,20	17,00	24,00	20,75	20,40	22,55	16,90
	Gestell Durchmesser „	3,05	3,65	2,45	4,10	2,60	3,15	3,80	3,05
	Oberer Rastdurchmesser „	7,75	5,70	5,50	7,30	4,85	6,50	5,70	5,50
	Rasthöhe „	8,45	4,40	3,75	4,45	3,50	4,70	5,00	3,40
C	Roheisen:								
	Erzeugung je Tag t	129,1	187,5	83,5	229,5	98,0	149,6	213,0	131,3
	Sorte	Gießerei	Gießerei	Gießerei	Gießerei	Stahl	Gießerei	Hämatit	Hämatit
	Zusammensetzung:								
	C	3,39	—	3,50	3,70	3,50	4,00	—	—
	Si	2,12	2,35	2,75	2,50	0,90	3,00	2,13	1,05
	Mn	0,55	0,75	1,55	0,70	1,90	0,70	1,19	1,63
	P	1,59	1,20	0,95	0,70	2,10	0,70	0,056	—
	S	0,063	0,07	0,022	0,025	0,08	0,028	0,036	0,042
D	Koks: Verbrauch je t Roheisen kg	1241	1203	1332	1361	1310	1158	1224	1134
	Zusammensetzung:								
	C	84,66	87,20	75,58	78,0	76,0	78,5	82,72	82,01
	Asche	12,93	9,21	13,62	10,0	15,0	9,5	11,27	12,50
	Feuchtigkeit	1,71	3,00	5,33	10,0	5,0	11,0	3,82	3,10
	Schwefel	1,00	0,90	1,77	—	—	—	1,08	0,69
E	Kalksteinverbrauch je t Roheisen	781	406	—	—	504	277	347	414
F	Erzverbrauch je t Roheisen . kg	4092	2195	2910	2748	2261	2273	1970	1970
G	Gebälsewind:								
	Temperatur °C	646	700	732	674	650	750	677	670
	Pressung atü	0,45	0,45	0,31	0,45	0,42	0,45	0,56	0,30
H	Schlacke: Erzeugung je t Roheis. kg	1755	756	931	1008	1260	625	535	549
	Zusammensetzung:								
	SiO ₂	31,46	31,13	27,60	—	31,0	—	27,24	30,80
	CaO	33,61	43,95	48,10	—	42,0	—	39,53	48,90
	Al ₂ O ₃	24,96	18,53	17,56	—	16,0	—	16,25	11,60
	MgO	7,30	3,83	1,65	—	—	—	7,46	5,86
	S	—	1,79	2,78	—	—	—	3,19	2,62
	FeO	0,24	1,00	—	—	—	—	0,96	0,42
	MnO	0,93	0,54	0,50	—	3,0	—	1,03	0,99
J	Gas: Zusammensetzung:								
	CO ₂	7,5	8,29	9,40	6,1	8,0	6,0	7,0	8,25
	CO	30,5	30,61	30,80	30,0	31,0	33,0	31,1	30,50
	H ₂	1,0	3,29	—	2,7	2,1	—	2,8	3,15
	N ₂	61,0	57,81	—	61,2	58,9	—	59,1	58,10
	Temperatur °C	—	—	—	—	208	—	—	263
	Möllerausbringen	—	38,0	34,3	36,4	36,2	39,2	43,1	42,0
	kg Eisen je qm Herdfläche u. Stde.	736,8	744,1	745,0	724,4	776,4	775,48	782,97	749,43

(Fortsetzung).

44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
17,35	22,85	18,50	24,10		24,70	24,40	25,00	24,00	24,40	24,00	24,00
4,50	3,35	3,10	4,00	4,00	3,95	3,80	3,20	3,75	3,80	3,80	3,50
6,15	6,40	5,20	7,32	7,00	6,40	6,15	5,80	7,30	6,15	7,30	6,15
3,70	3,05	3,80	4,40	5,00	3,50	4,10	3,80	5,00	4,10	5,00	4,90
303,3 Stahl	170,5 Hämatit	145,1 Gießerei	249,4 Hämatit	249,5 Stahl	257,6 —	243,0 Hämatit	173,0 Hämatit	243,4 Hämatit	24,67 Hämatit	245,5 Stahl	209,6 Stahl
4,00	3,9—3,6	3,70	3,70	—	—	3,80	3,86	4,00	3,80—3,95	4,00	—
0,32	2,0—4,70	2,00	2,80	0,45	1,68	2,50	2,29	2,06	1,5—3,5	1,95	0,36
3,87	—	1,30	0,90	1,00	0,73	0,90	1,73	0,77	0,5—0,75	4,05	1,40
0,147	—	0,103	0,09	1,85	0,98	0,025	0,046	0,07	0,18—0,02	0,06	2,18
0,042	—	0,07	0,03	0,05	0,084	0,016	0,036	0,026	0,01—0,02	0,02	0,07
1138	1172	1059	1260	1235	1011,6	1147,5	1020,6	1091,2	1058,4	1109,2	912,6
82,1	82,5	80,0	78,0	83,5	81,3	88,00	83,49	80,6	87,0	81,3	79,87
8,6	9,0	11,0	10,0	9,0	8,89	8,75	10,78	8,6	9,0	8,8	10,45
7,6	6,0	7,0	10,0	5,0	7,48	2,13	4,00	8,3	3,0	7,4	7,10
—	1,2	—	—	—	1,15	1,12	1,05	—	—	—	1,16
450	532	252	—	—	378	668	339	328	252	436	—
2398	1905	1778	2668	—	2210	1814	2012	2235	1778	2352	2484
740	705	650	674	827	732	650	650	705	650	643	940
0,54	0,52	0,50	0,45	—	0,63	—	0,42 bis 0,5	0,65	0,07—0,08	0,75	—
661	668	554	655	1109	857	605	554	867	756	967	580
—	—	36,4	—	30,25	30,16	31,50	29,75	—	32,0	—	28,97
—	—	42,2	—	45,56	38,92	54,00	41,60	—	51,0	—	45,22
—	—	12,8	—	15,57	19,58	8,85	16,50	—	10,9	—	16,83
—	—	2,4	—	3,00	7,29	3,10	5,00	—	3,4	—	4,46
—	—	—	—	1,12	—	2,30	2,00	—	—	—	1,56
—	—	0,6	—	1,00	0,70	—	—	—	0,5	—	1,00
—	—	1,6	—	2,52	0,75	—	2,00	—	0,7	—	2,13
5,3	8,68	11,0	6,1	13,0	7,3	9,75	11,9	10,3	9,6	10,9	12,0
34,3	29,70	28,0	30,0	27,9	29,5	29,80	25,7	29,0	30,0	28,5	26,0
2,2	1,42	3,0	2,7	1,1	1,8	2,00	2,6	1,6	1,9	1,5	—
58,2	60,00	58,0	61,2	58,0	61,4	58,45	59,8	58,5	58,5	58,7	—
—	—	186	—	160	—	—	—	200	187	160	—
35,1	41,0	49,2	37,4	—	38,6	40,3	42,5	39,0	49,2	35,8	40,2
795,01	805,43	804,36	827,36	827,36	872,63	893,25	896,78	894,72	906,85	902,44	908,21

A	Ofennummer	56	57	58	59	60	61	62
B	Ofenabmessungen:							
	Gesamthöhe m	24,00	26,80	24,00	26,50	16,90	22,20	22,85
	Gestell Durchmesser . . . „	3,95	5,50	3,75	4,10	3,05	3,35	3,45
	Oberer Rastdurchmesser . . „	6,55	6,70	7,30	6,10	5,50	5,85	6,45
	Rasthöhe „	4,40	3,35	5,00	3,25	3,40	4,70	4,75
C	Roheisen:							
	Erzeugung je Tag t	268,5	533,2	256,3	304,8	173,0	210,5	234,5
	Sorte	—	—	Stahl	Gießerei	—	Stahl	Stahl
	Zusammensetzung:							
	C	3,99	—	3,85	3,80	—	—	—
	Si	1,79	0,97	0,75	1,75	0,93	0,7—1,25	0,32
	Mn	1,16	0,18	3,43	1,25	1,78	1,75—2,25	1,36
	P	—	0,244	0,18	0,06	—	1,25—1,50	2,17
	S	0,058	0,044	0,02	0,05	0,043	0,08—0,04	0,06
D	Koks: Verbrauch je t Roheisen kg	983,2	881,1	1038,6	946,8	1044,0	1134,0	906,7
	Zusammensetzung:							
	C	83,38	84,9	81,3	84,0	87,27	79,0	80,49
	Asche	10,19	10,3	8,8	11,5	8,75	10,7	10,58
	Feuchtigkeit	4,40	—	7,4	4,0	1,48	8,0	6,24
	Schwefel	1,04	0,76	—	—	0,80	1,45	1,17
E	Kalksteinverbrauch je t Roheisen	302	353	461	331	338	328	—
F	Erzverbrauch je t Roheisen kg	1930	1996	2509	2280	1941	2311	2484
G	Gebälsewind:							
	Temperatur °C	760	550	510	760	705	593	800
	Pressung atü	0,66	—	0,7	0,7	0,3	0,66	—
					bis 0,85			
H	Schlacke: Erzeugung je t Roheis. kg	604	398	1210	554	450	1057	580
	Zusammensetzung:							
	SiO ₂	31,26	34,8	—	33,0	30,10	31,0	28,65
	CaO	41,30	45,7	—	42,5	50,00	42,0	46,39
	Al ₂ O ₃	14,70	14,1	—	13,0	11,43	16,0	16,64
	MgO	4,05	2,3	—	6,5	5,79	2,0	4,03
	S	2,47	1,66	—	—	2,51	2,5	1,56
	FeO	1,67	0,35	—	—	0,35	1,5	1,00
	MnO	1,23	1,20	—	—	1,32	—	1,95
J	Gas: Zusammensetzung:							
	CO ₂	9,8	11,7	11,3	12,5	9,50	10,0	12,00
	CO	29,1	26,5	28,7	23,0	29,70	28,0	26,00
	H ₂	1,4	3,2	1,2	2,0	2,19	3,0	—
	N ₂	59,7	58,6	58,5	62,5	58,61	59,0	—
	Temperatur °C	—	117	160	163	297	163	—
	Möllerausbringen	44,8	42,5	33,6	38,3	43,9	37,8	40,2
	kg Eisen je qm Herdfläche u. Stde.	908,88	940,38	942,23	955,89	988,80	994,42	1016,12

(Fortsetzung).

63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
24,10	—	25,60	20,10	26,50	21,30	27,40	27,15	24,40	21,33	24,40	25,90
3,75	5,20	2,60	3,40	4,70	4,50	5,20	5,20	4,90	4,45	4,90	5,00
7,30	—	—	6,50	6,00	7,30	6,70	6,50	6,70	7,30	6,70	7,75
5,00	—	—	5,65	3,45	4,35	3,70	3,50	3,70	4,40	3,70	4,25
276,5 Stahl	526,3 Stahl	136,5 Hämatit	239,2 Gießerei	479,0 Gießerei	440,0 Stahl	591,0 —	615,4 Stahl	554,4 —	486,1 Stahl	607,4 —	700,0 Stahl
3,50	—	3,90	3,60	—	3,50	—	—	—	3,50	—	3,40
0,29	1,18	2,75	2,47	1,8	0,26	1,29	0,81	1,14	0,42	1,37	0,35
1,64	1,68	1,40	0,77	0,9	1,55	0,65	1,38	0,73	1,60	0,71	1,35
2,24	0,225	0,04	0,97	0,07	2,05	0,095	—	0,084	1,82	0,084	2,10
0,06	0,041	0,04	0,031	0,03	0,092	0,049	0,034	0,03	0,113	0,031	0,065
935,5	995,8	1040	1210,5	931,5	987,7	931,5	1065,1	851,4	987,7	858,1	1109,2
80,0	84,9	85,99	82,4	85,07	80,6	85,3	70,0	86,2	81,3	86,2	79,0
10,8	10,3	9,48	8,5	9,00	8,6	13,2	21,5	12,0	8,8	12,0	10,0
6,7	—	3,24	7,7	5,00	8,3	—	7,5	—	7,4	—	9,0
—	0,76	1,29	—	0,90	—	1,2	—	0,98	—	0,98	—
164	339	340	214	353	123	589	658	403	156	361	—
2126	1824	1763	2375	1905	2387	2027	2116	1702	1613	1763	2258
602	640	537	762	650	618	552	624	510	607	527	640
0,55	—	0,45	0,50	0,9	0,60	—	—	—	0,7	—	0,7
625	405	403	599	630	675	625	704	443	605	407	1008
—	33,7	29,65	—	31,86	—	35,0	29,65	33,7	—	32,6	—
—	44,2	38,18	—	42,00	—	48,3	28,67	46,5	—	46,5	—
—	15,3	13,89	—	16,23	—	13,0	19,71	15,4	—	15,7	—
—	3,8	14,79	—	7,25	—	2,2	17,90	3,2	—	2,3	—
—	1,68	2,92	—	—	—	1,74	—	1,22	—	1,3	—
—	0,39	—	—	—	—	—	2,06	0,9	—	0,95	—
—	1,69	0,57	—	—	—	—	1,11	0,61	—	0,43	—
9,7	12,4	—	5,99	11,53	7,0	12,9	10,7	12,7	7,5	13,2	7,85
29,6	26,8	—	33,21	27,15	32,6	25,2	29,4	25,8	31,9	26,4	29,00
1,8	3,5	—	2,02	2,16	2,0	2,6	1,0	2,6	1,8	2,3	2,00
58,6	57,3	—	58,49	59,25	58,3	59,3	—	58,9	58,4	59,0	61,15
160	155	—	—	—	282	142	—	125	183	102	—
43,7	46,2	47,5	38,6	44,3	39,9	38,2	44,0	47,5	44,0	47,8	44,3
1016,40	1044,24	1081,27	1111,36	1141,73	1153,33	1172,62	1221,03	1237,28	1274,17	1355,56	1486,20

Zusammenstellung einiger chemischer Reaktionen und ihrer Wärmetönungen.¹⁾

Zahlentafel 29.

Reaktion	Molekulargewichts- verhältnisse	Wärmetönungen in kcal				Be- mer- kungen Heizwert
		je kg Mol Verbindung	je kg Ver- bindung	je kg Aus- gangs- element	je cbm Gas	
$C_{\text{Amorph}} + O_2 = CO_2$	12 + 32 = 44	96960	2202	8080	4328	
$C_{\beta\text{-Graphit}} + O_2 = CO_2$		94270		7856		
$C_{\alpha\text{-Graphit}} + O_2 = CO_2$		93980		7832		
$C_{\text{Amorph}} + \frac{1}{2} O_2 = CO$	12 + 16 = 28	28880	1030	2470	1288	
$C_{\beta\text{-Graphit}} + \frac{1}{2} O_2 = CO$		26190				
$C_{\alpha\text{-Graphit}} + \frac{1}{2} O_2 = CO$		25900				
$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	28 + 16 = 44	68080	1547	2431	3039	
$C_{\beta\text{-Graphit}} + 2 H_2 = CH_4$	12 + 4 = 16	17130	je kg C	je kg H ₂	je cbm CH ₄	
$C_{\text{Amorph}} + 2 H_2 = CH_4$		19820	1652	4955	885	
$2 C_{\beta\text{-Graphit}} + 2 H_2 = C_2H_4$	24 + 4 = 28	— 16200			je cbm C ₂ H ₄	
$2 C_{\text{Amorph}} + 2 H_2 = C_2H_4$		— 10820	— 451	— 2705	— 483	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	2 + 16 = 18	68380 57580		33919 28650	3050 2570	oberer unterer
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$	16 + 64 = 44 + 36	213900	je kg CH ₄ {	13368	9549	oberer
		192300		12018	8585	unterer
$C_2H_4 + 3 O_2 = 2 CO_2 + 2 H_2O$	28 + 96 = 88 + 36	341500	je kg C ₂ H ₄ {	12196	15245	oberer
		319900		11425	14281	unterer
Schwere Kohlen- wasserstoffe $H_2 = 2 H$	2 = 1 + 1	— 100000	je kg H ₂	— 50000	17000 4466	unterer
$Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$	55,8 + 16 = 71,8	65700		915	1178	
$2 Fe + 1 \frac{1}{2} O_2 = Fe_2O_3$	111,7 + 48 = 159,7	200000		1251	1789	
$3 Fe + 2 O_2 = Fe_3O_4$	167,5 + 64 = 231,5	265700		1147	1585	
$Mn + \frac{1}{2} O_2 = MnO$	54,9 + 16 = 70,9	90800		1281	1652	
$Mn + 2 O_2 = Mn_3O_4$	164,8 + 64 = 228,8	327000		1430	1985	
$3 Mn + O_2 = Mn_3O_4$	54,9 + 32 = 86,9	126000		1450	2295	

¹⁾ Nach C. Schwarz, Archiv Eisenhüttenw. 1 (1927/28), 525.

Zahlentafel 29 (Fortsetzung).

Reaktion	Molekulargewichts- verhältnisse	Wärmetönungen in kcal				Be- mer- kungen
		je kg Mol Verbindung	je kg Ver- bindung	je kg Aus- gangs- element	je cbm Gas	
$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	$167,5 + 12 = 179,5$	- 15 100	- 84,2	- 90,2	je kg C - 1259	
$3\text{Mn} + \text{C} = \text{Mn}_3\text{C}$	$164,8 + 12 = 176,8$	+ 12 190	+ 69	+ 74	+ 1015	
$3\text{Ni} + \text{C} = \text{Ni}_3\text{C}$	$176,0 + 12 = 188,0$	- 394 000	- 2097	- 2340	- 32800	
$\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$	$40,1 + 24 = 64,1$	14 100	+ 220	+ 352	+ 588	
$\text{Ca} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2$	$40,1 + 38 = 78,1$	289 400	3705	7216	—	
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	$28 + 32 = 60$	191 000	3170	6750	—	
$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$	$28 + 12 = 40$	2 000	49,7	70,7	je kg C 167	
$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$	$28 + 76 = 104$	306 200	2936	10 820	—	
$2\text{P} + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_3$	$62,1 + 80 = 142,1$	369 900	2604	5957	—	
$3\text{Fe} + \text{P} = \text{Fe}_3\text{P}$	$167,5 + 31 = 198,5$	—	—	—	—	sehr klein
$3\text{Mn} + \text{P} = \text{Mn}_3\text{P}$	$164,8 + 31 = 195,8$	430	2,2	2,6	je kg P 13,9	
$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	$32,1 + 32 = 64,1$	69 390	1083	2162	—	
$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$	$55,8 + 32,1 = 87,9$	23 070	263	414	je kg S 720	krystal- lin
$\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$	$54,9 + 32,1 = 87,0$	62 900	723	1145	1950	
$\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$	$40,1 + 32,1 = 72,2$	94 300	1307	2353	2940	
$\text{Mg} + \text{S} = \text{MgS}$	$24,3 + 32,1 = 56,4$	79 400	1407	3265	2475	
$\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}$	$58,7 + 16 = 74,7$	51 000 ± 700	869	877	—	
$2\text{Cr} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	$104 + 48 = 152$	267 800	1761	2572	—	
$\text{Cr} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CrO}_3$	$52 + 48 = 100$	140 000	1400	2692	—	
$2\text{V} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_3$	$102 + 48 = 150$	302 000 ± 10 000	2012	2960	—	
$2\text{V} + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_5$	$102 + 80 = 182$	437 000 ± 7000	2400	4290	—	
$\text{W} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{WO}_3$	$184 + 48 = 232$	196 500	847	1066	—	
$\text{Mo} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MoO}_3$	$96 + 48 = 144$	181 500	1260	1890	—	
$2\text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	$54,2 + 48 = 102,2$	375 800	3677	6933	—	
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	$48,1 + 32 = 80,1$	215 600	2690	4480	—	
$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	$90,6 + 32 = 122,6$	177 400	1446	1960	—	
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	$100,1 = 56,1 + 44$	- 42 600	- 426	- 760	je kg Base je kg Säure - 969	
$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$	$84,3 = 40,3 + 44$	- 25 740	- 305	- 639	- 585	
Dolomit : CO_2 -Aus- treibung					- 766	
$\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$	$115,8 = 71,8 + 44$	- 24 500	- 211,5	- 341	- 557	
$\text{MnCO}_3 + \text{MnO} + \text{CO}_2$	$114,9 = 70,9 + 44$	- 10 840	- 94	- 153	- 246	

Zahlentafel 29 (Fortsetzung).

Reaktion	Molekulargewichts- verhältnisse	Wärmetönungen in k/cal				Be- mer- kungen
		je kg Mol Verbindung	je kg Ver- bindung	je kg Aus- gangs- element	je cbm Gas	
Wasseraustreibung aus Hydraten		76 kcal	je kg H ₂ O	je kg Base	je kg Säure	je kg P
P ₂ O ₅ + 4 CaO = Ca ₄ P ₂ O ₉	142,1 + 224,3 = 366,4	160 800	439	717	1131	2590
P ₂ O ₅ + 3 CaO = Ca ₃ P ₂ O ₈	142,1 + 168,3 = 310,4	159 600	514	949	1123	2572
P ₂ O ₅ + 3 MgO = Mg ₃ P ₂ O ₈	142,1 + 120,9 = 263,0	115 200	438	953	811	1855
SiO ₂ + FeO = FeSiO ₃	60,0 + 71,9 = 131,9	5 900	45	82	98	% SiO ₂ 45,6
SiO ₂ + 2 FeO = Fe ₂ SiO ₄	60,0 + 143,7 = 203,7	22 120	109	154	367	29,6
Ca + ½ O ₂ = CaO	40 + 16 = 56	145	2,6	3,6	—	—
SiO ₂ + MnO = MnSiO ₃	60,0 + 70,9 = 130,9	7 700	59	108	128	46,0
2 SiO ₂ + 3 MnO = Mn ₃ Si ₂ O ₇	120,0 + 212,8 = 332,8	16 160	49	76	134	36,2
SiO ₂ + CaO = CaSiO ₃	60,0 + 56,1 = 116,1	17 400	150	310	289	51,8
SiO ₂ + 2 CaO = CaSiO ₄	60,0 + 112,1 = 172,1	28 400	165	253	471	35,0
SiO ₂ + 3 CaO = Ca ₃ SiO ₅	60,0 + 168,2 = 228,2	28 700	125	171	476	26,4
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ = SiAl ₂ O ₅	60,0 + 102,2 = 162,2	— 12 000	— 73,9	je kg Al ₂ O ₃ — 117,5	— 199	37,1
2 SiO ₂ + Al ₂ O ₃ = Si ₂ Al ₂ O ₇	120,0 + 102,2 = 222,2	14 900	67	146	124	54,0
2 SiO ₂ + 3 CaO + Al ₂ O ₃ = Si ₂ Ca ₃ Al ₂ O ₁₀	120,0 + 168,2 + 102,2 = 390,4	38 200	98	141	317	30,7

Aus den Zahlenreihen ist zu erkennen:

1. Die spezifischen Wärmen nehmen mit steigendem C-Gehalt zu.
2. Die spezifischen Wärmen nehmen in festem Zustande mit steigender Temperatur zu.
3. Beim Erreichen der Temperaturgebiete, in denen Modifikationsänderungen des Eisens liegen, erfolgt ein stärkeres Ansteigen der spezifischen Wärmen.
4. Beim Übergang von der festen in die flüssige Phase erfolgt in den Werten der spezifischen Wärmen ein Sprung zu höheren Zahlen.
5. In der flüssigen Phase nehmen die Werte der spezifischen Wärmen mit steigender Temperatur nicht mehr zu.

Zahlentafel 30. Spezifische Wärmen¹⁾ von Eisenkohlenstofflegierungen bei höheren Temperaturen²⁾.

C-Gehalt	0,04 Proz. ³⁾	0,09 Proz.	0,224 Proz.	0,30 Proz.	0,54 Proz.	0,61 Proz.	0,795 Proz.	0,92 Proz.	0,994 Proz.	1,285 Proz.	1,41 Proz.	1,575 Proz.	2,84 Proz. ⁴⁾	4,22 Proz. ⁴⁾
100°	0,1102	0,1108	0,1113	0,1113	0,1125	0,1142	0,1153	0,1159	0,1162	0,1173	0,1181	0,1190	0,1248	0,1308
200°	0,1133	0,1140	0,1143	0,1148	0,1149	0,1157	0,1160	0,1180	0,1185	0,1195	0,1200	0,1205	0,1270	0,1341
300°	0,1175	0,1181	0,1193	0,1200	0,1207	0,1217	0,1230	0,1230	0,1230	0,1233	0,1240	0,1250	0,1301	0,1373
400°	0,1226	0,1225	0,1229	0,1233	0,1248	0,1253	0,1255	0,1256	0,1260	0,1273	0,1275	0,1278	0,1325	0,1401
500°	0,1280	0,1268	0,1273	0,1278	0,1282	0,1286	0,1298	0,1301	0,1300	0,1310	0,1318	0,1323	0,1370	0,1455
600°	0,1347	0,1350	0,1354	0,1355	0,1361	0,1368	0,1373	0,1375	0,1380	0,1383	0,1391	0,1398	0,1430	0,1482
700°	0,1436	0,1430	0,1432	0,1436	0,1443	0,1446	0,1450	0,1451	0,1456	0,1460	0,1467	0,1471	0,1504	0,1530
710°	—	0,1441	0,1441	0,1443	0,1451	0,1454	0,1459	0,1461	0,1463	0,1468	0,1475	0,1475	0,1507	—
730°	—	0,1482	0,1520	0,1540	0,1595	0,1615	0,1653	0,1674	0,1671	0,1670	0,1673	0,1673	0,1663	—
750°	0,1494	0,1504	0,1540	0,1555	0,1615	0,1631	0,1648	0,1656	0,1653	0,1666	0,1661	0,1666	0,1660	—
770°	—	0,1532	0,1560	0,1578	0,1630	0,1639	0,1640	0,1644	0,1646	0,1650	0,1653	0,1663	0,1661	—
800°	0,1578	0,1588	0,1620	0,1646	0,1645	0,1636	0,1620	0,1625	0,1625	0,1640	0,1643	0,1654	0,1656	0,1649
850°	0,1645	0,1650	0,1678	0,1673	0,1648	0,1644	0,1624	0,1612	0,1604	0,1604	0,1625	0,1640	0,1651	—
900°	0,1682	0,1691	0,1678	0,1668	0,1647	0,1639	0,1620	0,1607	0,1606	0,1600	0,1600	0,1630	0,1649	0,1712
990°	0,1687	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000°	—	0,1689	0,1676	0,1669	0,1646	0,1640	0,1622	0,1608	0,1602	0,1579	0,1561	0,1600	0,1644	0,1748
1100°	0,1699	0,1689	0,1676	0,1670	0,1650	0,1645	0,1629	0,1616	0,1610	0,1590	0,1575	0,1564	0,1590	0,1776
1150°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1791
1200°	0,1696	0,1690	0,1693	0,1676	0,1657	0,1650	0,1635	0,1618	0,1600	0,1584	0,1575	0,1559	—	0,2192
1250°	—	0,1691	0,1685	0,1674	0,1660	0,1657	0,1638	0,1620	0,1610	0,1592	0,1577	0,1564	—	0,2188
1300°	0,1698	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2187
1400°	0,1725	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1500°	0,1727	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1570°	0,2177	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1600°	0,2178	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1630°	0,2177	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Mittlere spezifische Wärmen. ²⁾ Ermittelt von Saburo Umino, Science Rep. Tohoku Imp. University Serie I, 15, Nr. 5 (1926).
³⁾ Schmelzpunkt 1520° C. ⁴⁾ Schmelzpunkt 1169° C.

Betrachtet man die von dem gleichen Verf. ermittelten wahren spezifischen Wärmen, so ergibt sich im Umwandlungsgebiet der festen Phase ein stärkeres Ansteigen und Wiederabfallen der spezifischen Wärmen, ebenso ein Sprung in den Werten bei der Verflüssigung. In der flüssigen Phase ändern sie sich nicht mehr.

Zahlentafel 31. Wahre spezifische Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur °C	0,04 Proz. C	4,22 Proz. C	Temperatur °C	0,04 Proz. C	4,22 Proz. C
100	0,113	0,131	900	0,170	0,198
200	0,121	0,139	990	0,173	—
300	0,132	0,148	1000	—	0,202
400	0,144	0,159	1050	—	—
500	0,159	0,172	1100	0,176	0,207
600	0,178	0,187	1150	—	—
700	0,215	0,207	1200	0,180	0,215
750	0,251	—	1250	—	0,215
800	0,273	0,194	1300	0,182	—
850	0,262	—	1350	—	0,215
			1400	0,186	—
			1500	0,188	—
			1570	0,222	—
			1600	0,222	—
			1630	0,222	—

Die Schmelzwärmen dieser beiden Eisenkohlenstofflegierungen haben folgende Werte, denen von *Wüst*¹⁾ früher ermittelte gegenübergestellt sind:

	Werte von <i>Umino</i>	<i>Wüst</i>	
Legierung 0,04 Proz. C . . .	69,20	49—40	kcal/kg
Legierung 4,22 Proz. C . . .	47,00	59 (4,35% C)	kcal/kg

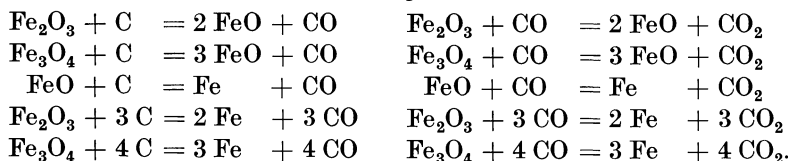
Das chemische Verhalten der Eisenoxyde.

Die Reduktion der Eisenoxyde.

Die Zerlegung der Eisenoxyde im Hochofen ist die eigentliche Aufgabe des Hochofenprozesses und daher auch von jeher Gegenstand eingehender Studien gewesen. Die Eisenoxyde werden unter der Einwirkung eines kräftigen Reduktionsmittels, Kohlenstoff, bei höheren Temperaturen zerlegt, und an sich wäre es keine schwierige Aufgabe, die Bedingungen dieses Vorganges zu erforschen, wenn nicht einerseits im Hochofen Wärmeerzeugung und Reduktion zusammengelegt wären und andererseits durch die stoffliche und räumliche Anordnung eine Reihe von Nebenerscheinungen und Umsetzungen unvermeidlich aufträten, die den Einblick in den Ablauf der Reduktionsvorgänge erschweren. Es kommt noch hinzu, daß die Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff in mehreren Mengenverhältnissen im Hochofen nebeneinander auftreten. Die Beschickungsstoffe können sowohl die Verbindung Fe_2O_3 als auch Fe_3O_4 enthalten, aus denen beiden durch teilweise Reduktion FeO gebildet werden kann. Als Reduktionsmittel wirkt sowohl der Kohlenstoff unmittelbar als auch sein Erzeugnis unvoll-

¹⁾ *Wüst*, VDI. Forschungsarbeiten Nr. 204 (1918).

ständiger Verbrennung CO. Somit ergeben sich eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, die in folgenden Gleichungen veranschaulicht werden können:



Bei der ersten Gruppe von Reaktionen dient der Kohlenstoff, der im Hochofen ja überall zugegen ist, unmittelbar als Reduktionsmittel, man nennt sie direkte Reduktionen, während bei der zweiten Gruppe der Kohlenstoff zuerst durch unvollständige Verbrennung vergast wird und dann erst auf die Eisenoxyde einwirkt. Daher stammt die Bezeichnung indirekte Reduktionen. Der Ablauf der direkten Reduktionsvorgänge wird außer von den chemischen sehr stark von physikalischen Größen beeinflusst. Die Ergebnisse müssen daher durch Versuche stark gestützt werden. Die Vorgänge bei der indirekten Reduktion sind dagegen auch theoretisch eingehend zu erfassen.

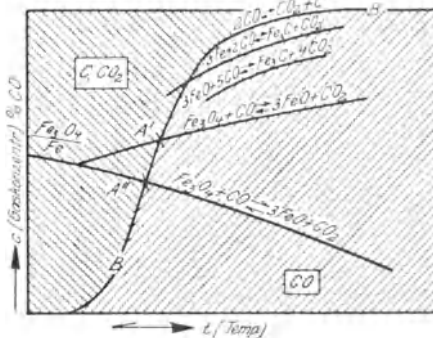
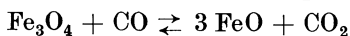


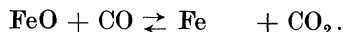
Fig. 20. Gleichgewichtslinien, $p = \text{konst.}$ (Isobare).

Während die Reaktionsgleichungen lediglich Reaktionsmöglichkeiten und den Anteil der Stoffmengen darstellen,

zeigen sie nichts über die Reaktionsbedingungen. Über zwei der wichtigsten Reaktionen geben aber die Untersuchungen von *Baur* und *Glaessner* Aufschluß, denen es erstmalig gelang, die Gleichgewichtsbedingungen folgender zwei Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen:



und



Die Ergebnisse sind wiederholt nachgeprüft worden und werden gewöhnlich in einem Schaubild als zwei Gleichgewichtskurven in Abhängigkeit von der Temperatur und der CO/CO₂-Konzentration dargestellt. Die Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse bei der Reduktion etwa von Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ bietet experimentell erhebliche Schwierigkeiten, die Ergebnisse weisen schon bei niedrigen Temperaturen große Streuungen auf. Untersuchungen sind daher wegen der Ungenauigkeiten in größerem Umfang nicht ausgeführt worden. In Fig. 20 sind die beiden *Baur*- und *Glaessner*'schen Gleichgewichtslinien dargestellt. Die untere, sich mit steigenden Temperaturen schwach absenkende Linie gibt das Gleichgewicht der Umwandlung von Fe₃O₄ in FeO oder umgekehrt an. Sie besagt, daß auf jedem beliebigen Punkte derselben eine Reaktion weder nach der Seite von FeO noch nach Fe₃O₄ stattfindet, wenn bei der diesem Punkte zugehörigen auf der Abszisse ab-

lesbaren Temperatur die Zusammensetzung der Gasphase dem zugehörigen Abschnitt auf der Ordinate entspricht. Wenn also beispielsweise über einem Bodenkörper, bestehend aus Fe_3O_4 oder FeO oder einem Gemisch beider Oxyde bei einer Temperatur von 850°C , die Zusammensetzung der Gasphase 25 Proz. CO und 75 Proz. CO_2 ist, so findet bei konstanter Temperatur eine Veränderung weder des Bodenkörpers noch der Gasphase statt. Das System befindet sich im Gleichgewicht. Wird aber dann der Volumenanteil des CO , etwa durch Zugabe von neuem Gas, größer als 25 Proz., so erfolgt eine Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO , so lange, bis entweder durch diesen Vorgang, der ja eine CO_2 -Entwicklung zur Folge hat, der Gehalt an CO wieder auf 25 Proz. herabgedrückt ist, oder bis der Bodenkörper kein Fe_3O_4 mehr enthält. Oder wird z. B. der Bodenkörper einem ununterbrochenen Gasstrom von der unveränderlichen Zusammensetzung 25 Proz. CO und 75 Proz. CO_2 bei einer Temperatur von 850°C ausgesetzt, so findet keine Veränderung des Bodenkörpers statt; senkt man jedoch unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Temperatur, so wird in dem Bodenkörper etwa enthaltenes FeO zu Fe_3O_4 oxydiert, der CO_2 -Gehalt der Gasphase verringert sich dadurch entsprechend. Die Lage der Gleichgewichtslinie zeigt also, daß Fe_3O_4 zur Reduktion bei niedrigen Temperaturen höhere Konzentrationen von CO haben muß als bei hohen. Im Hochofen liegen die Verhältnisse jedoch so, daß in den Zonen der niedrigen Temperaturen die größten CO_2 -Konzentrationen sind, sie sind also der frühzeitigen Reduktion des Fe_3O_4 nicht günstig.

Die Gleichgewichtslage für die Reduktion von FeO zu Fe ist aus der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve zu ersehen. Aus dem Verlauf dieser Linie ist zu entnehmen, daß mit steigender Temperatur die CO -Konzentration zunehmen muß, wenn eine Reduktion des FeO erfolgen soll. Die Lage beider Gleichgewichtslinien zeigt ferner, daß Fe_3O_4 unter Einwirkung von einem Gasgemisch, bestehend aus 60 Proz. CO und 40 Proz. CO_2 , bei einer Temperatur von 650° zu Fe reduziert wird, wenn selbstverständlich die Einwirkungsdauer genügend groß ist, dagegen bei 850° nur zu FeO ; außerdem, daß metallisches Eisen in einem Gasgemisch, bestehend aus beispielsweise 30 Proz. CO und 70 Proz. CO_2 , bei 650°C zu Fe_3O_4 , dagegen bei 850°C zu FeO oxydiert wird.

An Hand dieser festgelegten Gleichgewichtsbedingungen und der daraus abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten ließen sich nun die Reaktionsvorgänge, wie sie im Hochofen für die Reduktion der Eisenoxyde vorliegen, einigermaßen übersehen. Jedoch treten im Hochofen unvermeidlich bei der Einwirkung der Reduktionsmittel auf die Eisenoxyde eine Reihe von Nebenreaktionen auf, die das Bild verwischen und viel weniger übersichtlich gestalten. Eine der wichtigsten, im Hochofen nicht ausschaltbaren Reaktionen ist die unter der Bezeichnung Boudouardsche Reaktion bekannte Umwandlung entsprechend der Gleichung $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Da im Hochofen diese drei Stoffe vorhanden sind, ist die Möglichkeit ihrer wechselseitigen Einwirkung gegeben. Betrachtet man daher das Bild mit den beiden Baur- und Glaessnerschen Gleichgewichtskurven und nimmt an, daß außer den Eisenoxyden noch

als weiterer Bodenkörper der Kohlenstoff hinzutritt, so kann man die Boudouardsche Gleichgewichtskurve noch in das Bildfeld einzeichnen. An sich haben die Eisenoxydgleichgewichte nichts mit dem Boudouardschen zu tun. Die Gasphase unterliegt jedoch beiden Einflüssen.

Betrachtet man z. B. ein System mit Fe_3O_4 und C als Bodenkörper und einem Gasgemisch von CO und CO_2 bei der Temperatur von anfänglich 600°C , so ist bei einem Gesamtdruck der Gasphase von einer Atmosphäre Gleichgewicht vorhanden, wenn die Zusammensetzung der Gasphase dem Abstand des Schnittpunktes der Boudouard-Linie mit der Senkrechten auf der Abscisse im Punkte 600° von der Abscisse entspricht. Steigert man nun langsam die Temperatur, ohne den Gasdruck zu verändern, so findet eine Kohlenoxydbildung gemäß $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ nach Maßgabe des Verlaufs der Boudouard-Kurve statt. Wird der Schnittpunkt der Boudouard-Kurve mit der unteren Baur- und Glaessnerschen erreicht und überschritten — unter den gegebenen Druckbedingungen bei 647°C —, so beginnt die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO und findet so lange statt, wie Fe_3O_4 vorhanden ist. In diesem Punkte sind beide Reaktionen im Gleichgewicht. Nach dem Verbrauch des Fe_3O_4 beginnt mit weiterer Temperatursteigerung erneut die Entwicklung von CO entlang der Boudouard-Kurve bis zum Schnittpunkt derselben mit der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve, der bei dem gegebenen ständig gleichbleibenden Druck bei 685°C liegt. In diesem Punkte sind die beiden Reaktionen $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ und $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ im Gleichgewicht, die eine erzeugt CO und die andere verbraucht CO. Eine Änderung der Gaszusammensetzung findet so lange nicht statt, wie noch FeO als Bodenkörper vorhanden ist. Wenn dagegen FeO verschwunden ist, bleibt als Bodenkörper $\text{Fe} + \text{C}$, beide Stoffe treten bei Steigerung der Temperatur in Reaktion. Der Kohlenstoff liefert entsprechend dem Verlauf der Boudouard-Kurve CO nach der Gleichung $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, das Eisen bildet Eisen-carbid. Es geht aus diesem Zusammentreffen zweier Gleichgewichte hervor, daß in allen Fällen, in denen die Zusammensetzung der Gasphase und die Höhe der Temperatur Punkte rechts von der Boudouard-Kurve ergeben, Kohlenstoff des Bodenkörpers verbraucht wird unter Bildung von CO. Ist dann die Konzentration der Gasphase derart, daß sie unterhalb der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve liegt, so wird etwa als Bodenkörper vorhandenes Fe_3O_4 zu FeO reduziert. Liegt dagegen die Konzentration der Gasphase entsprechend Punkten oberhalb der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve, so werden die Oxyde des Bodenkörpers zu Fe reduziert. In allen diesen Fällen bedeutet die Gegenwart von Kohlenstoff als Bodenkörper die Vermehrung der CO-Mengen, sobald größere CO_2 -Mengen auftreten, und damit Begünstigung der reduzierenden Wirkung der Gase. Demgegenüber bedeuten alle Fälle, bei denen Gaszusammensetzung und Temperatur Punkte links von der Boudouard-Kurve geben, eine Abscheidung von Kohlenstoff entsprechend $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ und eine Vermehrung der Kohlensäure. Die reduzierende Wirkung der Gase gegenüber den Eisenoxyden erfährt dadurch eine Schwächung. Deshalb sind die Baur- und Glaessnerschen Kurven, soweit sie links

von der Boudouardschen liegen, nicht eindeutig. Je nach Gasmenge und Gaszusammensetzung erfolgt hier Reduktion der Eisenoxyde.

An Hand der Phasenregel lassen sich die Geltungsbereiche der Gleichgewichte, wie *Brinckmann*¹⁾ ausgeführt hat, bestimmen. Links von der Boudouard-Kurve besteht CO_2 neben CO . Hier sind 3 Komponenten Fe , C , O und 4 Phasen Fe_3O_4 , FeO , C und Gas bzw. FeO , Fe , C und Gas. Da die gegenseitigen Einwirkungen druckabhängig sind, müssen von 3 Freiheitsgraden Druck, Temperatur und Konzentration 2 festgelegt werden, damit die dritte eindeutig wird. Nach der Phasenregel wäre dann $F = n + 2 - P$ und entsprechend $F = 3 + 2 - 4$, also ein univariantes System. Da aber der Druck schon festgelegt ist (1 Atm), so ist das System nonvariant, d. h. die 4 Phasen können nur bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Konzentration der Gasphase bestehen, also in den Schnittpunkten der Boudouard-Kurve mit den beiden Baur- und Glaessnerschen. Die von *Baur* und *Glaessner* ermittelten Gleichgewichtspunkte links von der Boudouard-Kurve sind demnach instabil. Wenn trotzdem diese Kurven ermittelt werden konnten, so liegt es wohl an der geringen Zerfallsgeschwindigkeit des CO bei den niedrigen Temperaturen, die hier vorhanden sind²⁾. Die beiden Schnittpunkte sind also die Temperaturgrenzpunkte, bei denen bei gegebenem Druck 3 Phasen koexistieren können. Da die Lage der Boudouard-Kurve im Gegensatz zu den beiden Baur- und Glaessnerschen druckabhängig ist und je nach dem Druck der Gasphase eine verschiedene Lage in der Figur hat, würde bei verschiedenen Drucken eine Schar von Schnittpunkten mit den beiden Baur- und Glaessnerschen Kurven entstehen, die, miteinander verbunden, die Raumkurve des univarianten Gleichgewichtes ergeben.

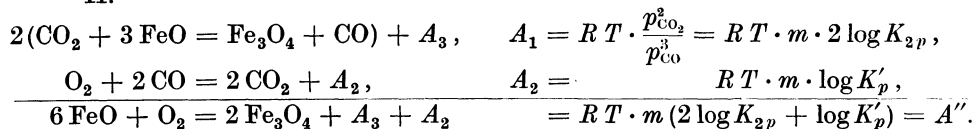
Aus den experimentellen Befunden lassen sich sowohl die Gleichgewichtskonstanten als auch die Sauerstoffdrücke für die Gleichgewichte und die Wärmetönungen der Eisenoxyde berechnen. Zur Ermittlung der letzteren kann man sowohl die homogene Gleichgewichtsreaktion des Kohlensäurezerfalls entsprechend der Gleichung $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$, als auch die Gleichung der Wasserdampfdissoziation heranziehen nach $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$. Wählt man die erstere und schreibt die Reaktionen alle exotherm, bedeutet A den Betrag der „Änderung der freien Energie“, p_{CO_2} , p_{CO} , p_{O_2} die Teildrucke der entsprechenden Gase, K_p die Gleichgewichtskonstanten bei unverändertem Druck, so addiert man folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & 2(\text{CO}_2 + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{CO}) + A_1, \\ & \text{O}_2 + 2 \text{CO} = 2 \text{CO}_2 + A_2, \\ \hline & 2 \text{Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{FeO} + A_1 + A_2, \\ & A_1 = R \cdot T \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} = R \cdot T \cdot \ln K_{3p}^2 = R T \cdot m \cdot 2 \log K_{3p}, \\ & A_2 = R \cdot T \cdot \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = R \cdot T \cdot m \cdot \log K'_p, \\ \hline & A_1 + A_2 = R \cdot T \cdot m (2 \log K_{3p} + \log K'_p) = A'. \end{aligned}$$

¹⁾ *Fr. Brinckmann*, Dissertation. Breslau 1923.

²⁾ Vgl. *Tamann*, Heterogene Gleichgewichte. Braunschweig 1924. S. 102.

II.



Durch geeignete Kombination der Konstanten der homogenen und heterogenen Gasgleichgewichte lassen sich auch die Sauerstoffdrucke der Eisenoxyde berechnen¹⁾. Die Konstante K_p der CO_2 -Bildung aus CO und O_2 ergibt durch Multiplikation mit dem Quadrat der Konstanten K_p des heterogenen Kohlendäuregleichgewichtes über Metall und einem seiner Oxyde unmittelbar den Sauerstoffdruck des Oxydes. Der Dissoziationsdruck des Oxydes ist gleich dem Sauerstoffteildruck des CO_2 und CO -Gasgemisches, das sich über dem Oxyd-Metall-Bodenkörper im Gleichgewicht befindet. Es ist demnach:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}^2}.$$

Daraus folgt:

$$p_{3\text{O}_2} = K_{3p}^2 \cdot K'_p$$

für das System FeO , Fe , C

$$p_{2\text{O}_2} = K_{2p}^2 \cdot K'_p$$

für das System Fe_3O_4 , FeO , C

$$\text{und } p_{4\text{O}_2} = K_{4p}^2 \cdot K'_p$$

für das System Fe_3O_4 , Fe , C .

Zur zahlenmäßigen Ausrechnung der Sauerstoffdrucke sind die Werte von *Eastman*²⁾

nachgerechnet, von *K. Hofmann* Werte angewendet worden, die die Briggschen Logarithmen der Konstanten K_2 , K_3 und K_4 geben.

$$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}} \log K_2 = - \frac{1645}{T} + 1,935,$$

$$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}} \log K_3 = + \frac{949}{T} - 1,140,$$

$$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}} \log K_4 = + \frac{261}{T} - 0,325.$$

¹⁾ *K. Hofmann*, Dissertation T. H. Breslau 1924.

²⁾ *Eastman*, Journ. Am. Chem. Soc. **44** (1922), S. 975.

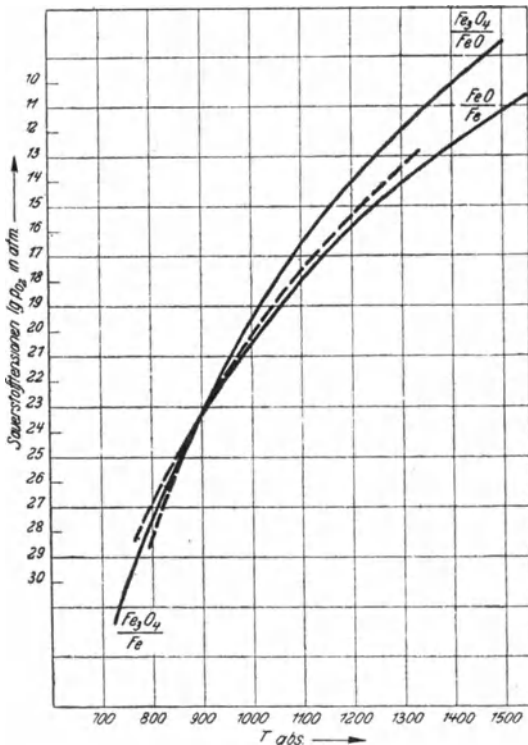


Fig. 21. Sauerstofftensionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Als Konstanten des homogenen Gasgleichgewichtes K' werden die Werte nach Bjerrum¹⁾ verwendet. Allerdings sind dort die Konzentrationskonstanten K_c angegeben, die hier, da die Rechnung mit K_p -Werten durchgeführt

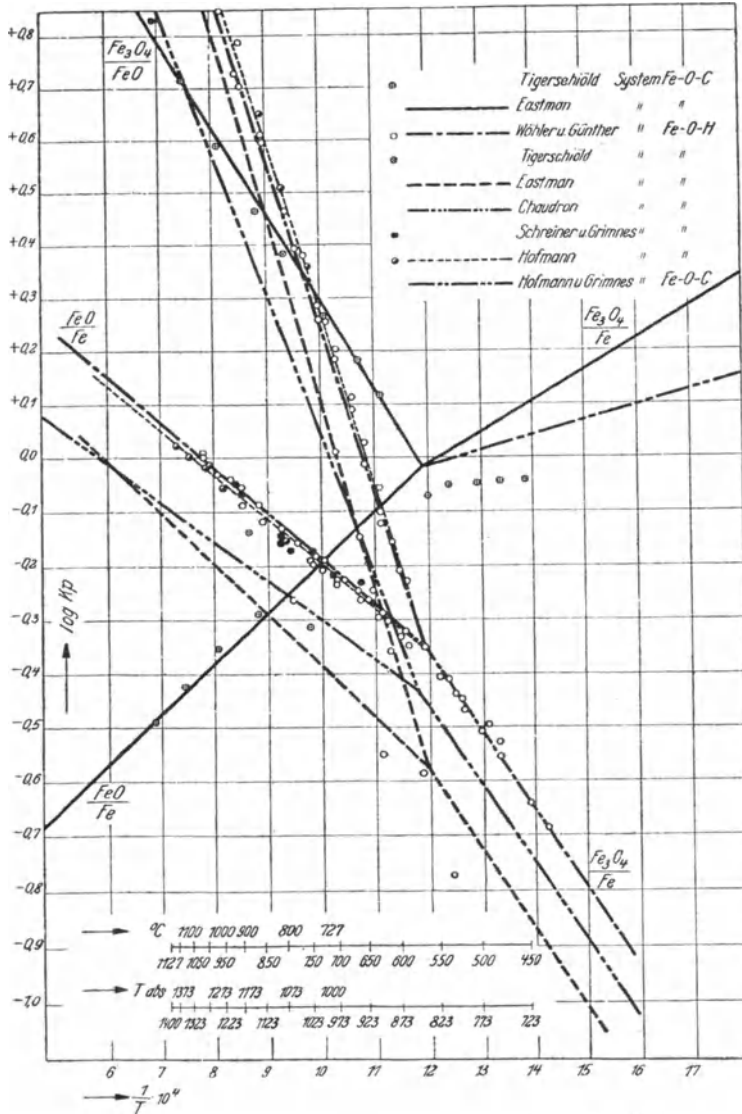
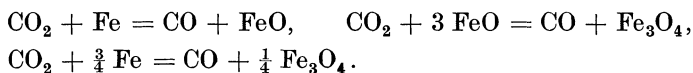


Fig. 22. $\log K$ -Werte, Ergebnisse verschiedener Bearbeiter.

wird, nicht ohne weiteres anwendbar ist. Bei Reaktionen, die unter Änderung der Molzahl verlaufen, wie es hier bei dem homogenen Kohlensäuregleichgewicht der Fall ist, unterscheidet sich K_c von K_p um den Faktor $(R \cdot T)^{\Delta n}$,

¹⁾ Bjerrum, Ztschr. phys. Chemie **79** (1912), S. 543.

wenn Δn den Überschuß der Molzahlen der reagierenden Stoffe über die der Reaktionserzeugnisse darstellt¹⁾. In vorliegendem Falle ist $\Delta n = 3 - 2 = 1$ also $K'_p = K'_c R \cdot T$. Bei den heterogenen Reaktionen ist dagegen $K_c = K_p$, da dieselben ohne Änderung der Molzahl verlaufen. Es ist nämlich.



Die Sauerstoffteildrucke sind in Fig. 21 dargestellt.

Die Gleichgewichtskonstanten der heterogenen Reaktionen werden am übersichtlichsten in der Weise bildlich dargestellt, daß man die Gleichgewichtskonstanten als Briggsche Logarithmen in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur aufzeichnet. Diese logarithmischen Konstanten liegen sämtlich auf Geraden, die der Reaktionsisochere

van 't Hoff's $\log K = -\frac{Q}{1,571T} + C$ entsprechen.

In Fig. 22 sind auf der Ordinate die $\log K_p$ -Werte aufgetragen und auf der Abszisse die Temperaturwerte in $\frac{1}{T} \cdot 10^4$. Es sind die Ergebnisse einer

Reihe von Bearbeitern, deren Namen in dem Bilde enthalten sind, verwertet. Für das System Fe, O, C sind die Werte von *Tigerschjöld*, *Eastman* und *Hofmann*, die schon genannt wurden, eingetragen. Zum Vergleich ist auch das System Fe, O, H hier herangezogen, wie es bearbeitet wurde von *Wöhler* und *Günther*²⁾, von *Tigerschjöld*³⁾, *Eastman*⁴⁾, *Chaudron*⁵⁾, *Schreiner* und *Grimmes*⁶⁾ und von *K. Hofmann*⁷⁾. Die Werte dieses Systems weichen, wie aus der Figur zu ersehen ist, noch etwas voneinander ab, jedoch soll zu diesen Unstimmigkeiten, da sie für den Hochofenprozeß keine besondere Bedeutung haben, weiter keine Stellung genommen werden.

Außer der bildlichen Darstellung der heterogenen Reaktionen der Eisenoxyde, wie sie in Fig. 22 dargestellt ist, und der Darstellung in der Art der Fig. 20, in der auch das Boudouard-Gleichgewicht eingetragen ist, und die, da die Druckveränderliche nicht in ihr enthalten ist, als isobare Darstellung bezeichnet wird, haben *Schenck* und seine Mitarbeiter die Darstellungsart der Gleichgewichte in Form von Isothermen viel benutzt. Bei ihr findet also die zeichnerische Darstellung in Form der Projektion des Raumdiagramms in die Druck-Konzentrationsebene statt, während bei der Isobaren das Raum-

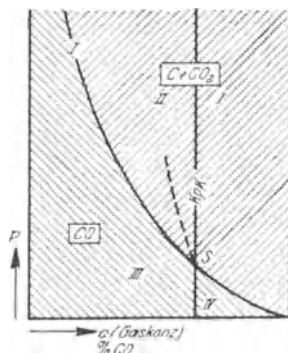


Fig. 23. Gleichgewichtslinien nach *R. Schenck*, $t = \text{konst.}$ (Isotherme).

¹⁾ *A. Eucken*, Grundriß der phys. Chemie 1922, S. 211.

²⁾ *Wöhler* und *Günther*, Ztschr. Elektrochemie **29** (1923), S. 276.

³⁾ *Tigerschjöld*, a. a. O.

⁴⁾ *Eastman*, a. a. O.

⁵⁾ *Chaudron*, Compt. Rend. **159** (1914), S. 237.

⁶⁾ *Schreiner* und *Grimmes*, Ztschr. anorg. Ch. **110** (1920), S. 311.

⁷⁾ *K. Hofmann*, a. a. O.

diagramm in die Temperatur-Konzentrationsebene projiziert ist. In Fig. 23 ist eine solche Isotherme dargestellt, auf der Abscisse ist die CO-Konzentration, auf der Ordinate der Druck der Gasphase. Die gekrümmte Linie J ist die Projektion aller Boudouardschen Gleichgewichte bei ein und derselben Temperatur, jedoch verschiedenen Drucken, in die Bildebene. Da diese Reaktion druckabhängig ist, erscheint sie als gekrümmte Linie. Die senkrechte Gerade teilt auf der Abscisse die Gaskonzentrationen für den Gleichgewichtsfall der heterogenen FeO-, Fe-Reaktion ab. Da diese Reaktion druckunabhängig ist, liegt die Projektion der Baur- und Glaessnerschen Kurven auf einer Parallelen zur Ordinate. Der Schnittpunkt S beider Linien ergibt den gemeinsamen Gleichgewichtsfall beider Reaktionen. Auf der linken Seite der Linien liegt das Existenzgebiet von CO, rechts dasjenige von $C + CO_2$. Phasentheoretisch ist auch hier wieder das System instabil, sobald als vierte Phase C auftritt, also alle Werte oberhalb S . Die Unsicherheit der Gleichgewichtsverhältnisse in diesem Teil dürfte in einer von *Schenck*¹⁾ veröffentlichten Isotherme für 600° C zum Ausdruck kommen, die oberhalb S von der senkrechten Richtung abweicht (gestrichelte Linie).

Die Kohlungleichgewichte des Eisens.

Läßt man CO auf metallisches Eisen bei höheren Temperaturen einwirken, so kann das Eisen entweder unverändert bleiben und rein katalytisch bei der Reaktion $2 CO = C + CO_2$ wirken, oder das CO kann oxydierend wirken in dem Sinne $3 Fe + 2 CO = Fe_3C + CO_2$. Bei dieser Umsetzung wird der Kohlenstoff an Eisen gebunden. Dieser Vorgang kann als Gleichgewichtsfall in gleicher Weise betrachtet werden, wie etwa die Reaktion $FeO + CO = Fe + CO_2$, die als eine Zusammenlegung zweier Vorgänge zerlegt werden kann in $2 FeO = 2 Fe + O_2$ und $2 CO + O_2 = 2 CO_2$. Bei jeder Temperatur hat das Eisenoxyd einen bestimmten Sauerstoffdruck, ebenso besteht ein Sauerstoffdruck des Gasgemisches bestehend aus CO und CO_2 . Im Gleichgewichtsfall sind beide gleich. Wenn der Sauerstoffdruck der Gasphase kleiner als der des Oxydes ist, wird letzteres reduziert, ist er größer, so wird das Metall oxydiert. Diese Bedingungen sind jedoch nur streng gültig, wenn das Oxyd in dem Metall unlöslich ist. Wenn aber das Oxyd feste Lösungen mit dem Metall zu bilden vermag, wie es bei Eisenoxydul innerhalb gewisser Grenzen der Fall ist, so werden die Gleichgewichtsbedingungen veränderlich, da der Sauerstoffdruck der festen Lösung sich mit der Konzentration des Oxydes verändert. Das Gleichgewicht wird erst dann endgültig erreicht, wenn die gesättigte Lösung des FeO in Fe vorhanden ist.

Gleiche Verhältnisse müssen bei der obengenannten Reaktion $3 Fe + 2 CO = Fe_3C + CO_2$ in Betracht gezogen werden. Auch diese Gleichung läßt sich in die 2 Teilreaktionen zerlegen $Fe_3C = 3 Fe + C$ und $2 CO = C + CO_2$. Bezeichnet man die Konzentration des CO, CO_2 und des Kohlenstoffdampfes mit $[CO]$, $[CO_2]$ und $[C_2]$, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die

¹⁾ *Schenck*, *Stahleisen* **43** (1923), S. 156.

Dissoziation des CO die Gleichung $[\text{CO}]^2 = k_2 \cdot [\text{C}_2] \cdot [\text{CO}_2]$; k_2 ist die Dissoziationskonstante des CO. Ist die Gasphase mit dem Kohlenstoff im Gleichgewicht, so ist die Konzentration des Kohlenstoffdampfes konstant. In diesem Falle kann man schreiben $\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = K_2$. Darin ist $K_2 = k_2 \cdot [\text{C}_2]$ gleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion.

Für die Gleichung $3 \text{Fe} + 2 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ kann man bei gleichartiger Bezeichnung die Gleichung schreiben $[\text{CO}]^2 = k_1 \cdot [\text{C}_1] \cdot [\text{CO}_2]$; $[\text{C}_1]$ ist der Kohlenstoffdampfdruck des Eisencarbids, und somit ist im Gleichgewichtsfalle $[\text{C}_1] = [\text{C}_2]$. Man kann daher schreiben $K_1 = k_1 [\text{C}_1] = k_2 [\text{C}_2] = K_2$. Daraus folgt $\frac{K_1}{K_2} = \frac{k_1 [\text{C}_1]}{k_2 [\text{C}_2]} = \frac{[\text{C}_1]}{[\text{C}_2]}$. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $3 \text{Fe} + 2 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ und $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ stehen in demselben Verhältnis zueinander wie die Kohlenstoffdampfdrucke des Eisencarbids und des elementaren Kohlenstoffs. Auf Grund der Tatsache, daß Kohlenstoff mit Eisen bei höheren Temperaturen feste Lösungen bildet, sind $[\text{C}_1]$ und $[\text{C}_2]$ nicht nur Funktionen der Temperaturen, sondern auch der Kohlenstoffkonzentrationen dieser festen Lösungen.

Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion $3 \text{Fe} + 2 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ sind mehrfach ausgeführt worden und im allgemeinen in der Form, daß in einem geschlossenen Gefäß bestimmte Mengen Fe oder FeO in feiner Verteilung den Reaktionsgasen CO und CO_2 ausgesetzt wurden unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur. Der Verlauf der Reaktionen und der Endzustand wurden sowohl durch Analyse der Gasphase als auch der Bodenkörper ermittelt. Die so gewonnenen Ergebnisse sind nicht ohne Schwierigkeiten zu deuten, da nicht nur die Carbidbildung, sondern unter Umständen auch eine Oxydation des Eisens gleichzeitig auftritt. Diese Schwierigkeiten sind eingehend von *Schenck*¹⁾ dargestellt worden, der sich zur Aufklärung der gesamten Zusammenhänge das größte Verdienst erworben hat. *A. Johansson* und *R. von Seth*²⁾ haben dadurch Schwierigkeiten zu vermindern gesucht, daß sie statt des Eisen- oder Eisenoxydpulvers kleine Eisenspäne wählten und die durch das Erhitzen derselben in einem Strome einer Mischung von CO und CO_2 hervorgerufenen Veränderungen des Bodenkörpers durch Kohlenstoffbestimmungen analytisch ermittelten. Auf diese

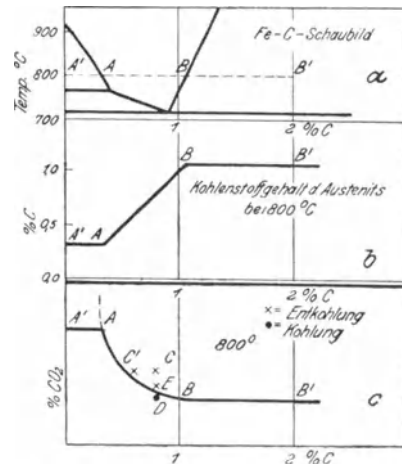


Fig. 24.

Beziehung zwischen Fe—C-Schaubild und CO_2 -Konzentration der Gasphase.

¹⁾ *Schenck*, *Stahleisen* **46** (1926), S. 665.

²⁾ *A. Johansson* und *R. v. Seth*, *Journ. Iron and Steel Inst.* **II** (1926), S. 295.

Weise wurde der Endzustand der Reaktion sowohl von der CO-Seite ausgehend, als auch von der CO₂-Seite bei genügend langer Versuchsdauer erreicht.

Fig. 24a zeigt einen Teil des Eisenkohlenstoffschaubildes. Unter A_{c_1} (etwa 720° C) bestehen zwei feste Phasen, Ferrit und Zementit, oberhalb sind in dem System entweder ein oder zwei feste Phasen vorhanden. Zwischen den Punkten A' und A (0 bis 0,35 Proz. C) enthält das System bei einer Temperatur von beispielsweise 800° C Ferrit und Austenit, zwischen A und B (0,35 bis 1,05 Proz. C) nur Austenit und schließlich auf der Strecke B und B'

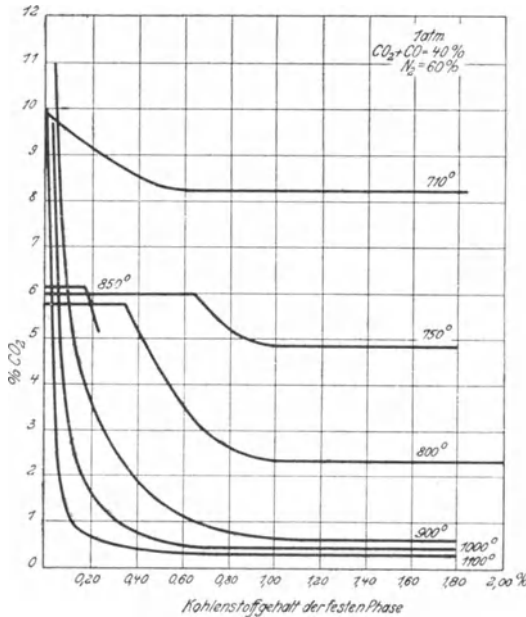


Fig. 25. Gleichgewichtsisothermen
(nach Johansson u. von Seth).

Austenit und Zementit. Der Unterschied im Kohlenstoffgehalt des Austenits innerhalb dieses Gebietes ist aus der gebrochenen Linie der Fig. 24 b zu ersehen. Der Kohlenstoffgehalt des Austenits ist auf der Strecke von A' bis A konstant und beträgt 0,35 Proz. C. Die Mengen von Ferrit und Austenit ändern sich mit dem Gesamtkohlenstoffgehalt der Legierung. Zwischen A und B steigt der Kohlenstoffgehalt des Austenits gleichmäßig an, und von B nach B' ist er wieder konstant, der Austenit ist mit Kohlenstoff gesättigt. Es ändert sich hier nur der Mengenanteil von Zementit zu Austenit.

Betrachtet man die Reaktion $3\text{Fe} + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ vom Standpunkt der Phasen-

regel, so ist die Druckabhängigkeit zu beachten. Es ergibt sich daraus, daß das System divariant ist bei Anwesenheit von zwei festen Phasen und trivariant bei nur einer festen Phase (zwischen den Punkten A und B). Die zusätzliche Veränderliche ist im letzteren Falle der Kohlenstoffdampfdruck des ungesättigten Austenits. Der Kohlenstoffdampfdruck der Gasphase muß sich verändern entsprechend dem Kohlenstoffgehalt des Austenits. Da einem höheren CO₂-Gehalt der Gasphase ein geringerer Kohlenstoffdampfdruck entspricht, muß die CO₂-Konzentration mit steigendem C-Gehalt des Austenits abnehmen. Wie Fig. 24c zeigt, besteht bei einer konstanten Temperatur bei einer bestimmten CO₂-Konzentration entlang der Geraden $A'A$ Gleichgewicht. Dasselbe ist der Fall auf der absinkenden Strecke AB , während auf BB' wieder Konstanz der CO₂-Konzentration vorliegt. Die Lage einer solchen Isotherme wurde von den genannten Verff. erhalten, indem sie durch Erhitzen einer dünnen Stahlprobe mit 0,8 Proz. C

in einer bestimmten Anzahl von Stunden in einem Gasgemisch, dessen CO_2 -Gehalt durch den Punkt C gegeben ist, eine Entkohlung erzielen, die durch den Punkt C' angezeigt wird. Wurde der CO_2 -Gehalt bei einem Versuch so weit erniedrigt, daß er dem Punkte D entspricht, so zeigte die Probe eine geringe Aufkohlung. Bei einem dazwischen liegenden Wert der CO_2 -Konzentration entsprechend Punkt E fand noch eine schwache Entkohlung statt. Die Gleichgewichtslinie ist also zwischen D und E zu suchen. Dieselbe kann auf diese Weise durch Bestimmen von einer genügenden Zahl von Versuchen in ihrem ganzen Verlauf festgelegt werden.

In gleicher Weise sind von genannten Verff. eine Schar von Isothermen bestimmt worden, die in Fig. 25 dargestellt sind. Es sind solche für die Temperaturen 710° , 750° , 800° , 850° , 900° , 1000° und 1100° . Die Linien für

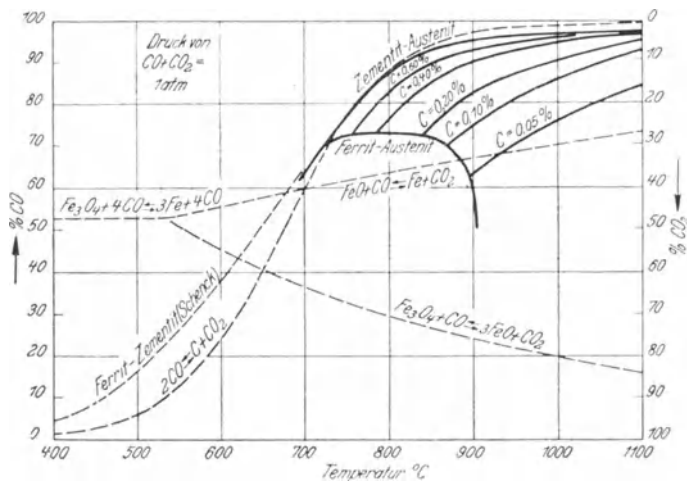


Fig. 26. Gleichgewichtsschaubild Fe—C— O_2 .

750° , 800° und 850° zeigen auf der linken Seite das Ferrit-Austenitgleichgewicht, im gebogenen Teil die Gleichgewichte des Austenits mit wechselnden Gehalten an Kohlenstoff und auf der rechten Seite diejenigen des mit Zementit gesättigten Austenits. Die Isothermen für Temperaturen oberhalb Punkt A_{c_3} für reines Eisen nähern sich der Ordinatenachse asymptotisch. Die Isotherme für 710° ist schwach gekrümmt, was vielleicht eher auf eine starke Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen ist als auf eine Löslichkeit des Kohlenstoffs in Ferrit unter dem A_{c_1} -Punkt. Auf Grund dieser Isothermen läßt sich die Gaskonzentration in Abhängigkeit von den zugehörigen Temperaturen für den Gleichgewichtsfall darstellen. Das Ergebnis ist die Fig. 26. Unterhalb A_{c_1} (720°) wurde ein bivariantes Gleichgewicht Ferrit-Zementit festgestellt. Oberhalb dieser Temperatur liegen zwei bivariate Gleichgewichte, nämlich Ferrit-Austenit und Zementit-Austenit, zwischen beiden sind alle Gleichgewichte für den mit Kohlenstoff ungesättigten Austenit, wovon einige eingezeichnet sind. Die Ferrit-Austenit-

kurve nähert sich asymptotisch der A_{c_3} -Temperatur für reines Eisen. Die Linien der verschiedenen Kohlenstoffgehalte im ungesättigten Austenit schneiden die Ferrit-Austenitlinie in Punkten, die der A_{c_3} -Temperatur für die in Frage kommenden Kohlenstoffgehalte entsprechen. Die so gefundenen Werte stimmen mit denen von *Rhead* und *Wheeler*¹⁾ wie auch mit denen von *Schenck*²⁾ gut überein; ebenso findet man die Übereinstimmung mit der Darstellung von *Matsubara*³⁾. Trägt man in das Bildfeld die Gleichgewichtskurven von *Baur* und *Glaessner*, sowie die Boudouardsche ein, so hat man eine Zusammenfassung aller hier in Frage kommenden Gleichgewichtsfälle einschließlich der Eisenoxyde. Man ersieht aus der Lage der oberen Baur- und Glaessnerschen Kurve, daß, wenn FeO bei höheren Temperaturen reduziert wird, das entstandene Eisen immer Kohlenstoff enthält.

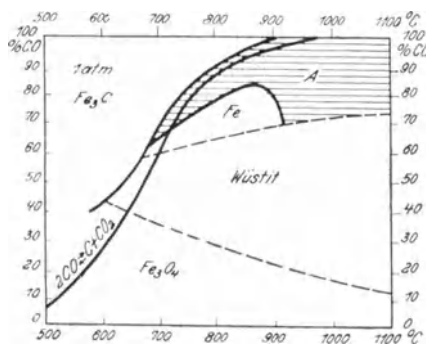
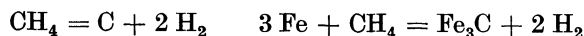


Fig. 27.

Gleichgewichtsschaubild nach *R. Schenk*.

Das Gleichgewicht der Reaktion $3 \text{Fe} + 2 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ unterhalb 700° ist von *Schenck* und seinen Schülern rechnerisch bestimmt worden, nachdem experimentell die Gleichgewichte $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$ und $3 \text{Fe} + \text{CH}_4 = \text{Fe}_3\text{C} + 2 \text{H}_2$ untersucht wurden (Fig. 27).

Das ideale Zementierungsdiagramm in einer CO-CO₂-Atmosphäre hat *Schenck* aus den Gleichgewichtswerten der CH₄-H₂-Zementation berechnet, indem er für die Gleichgewichtskonstanten der Umsetzung $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ die von *K. Jellineck* und *A. Diethelm*⁴⁾ zusammengestellten Zahlen benutzte⁵⁾. Die hieraus und aus den Gleichgewichten



errechneten Werte sind für das System $3 \text{Fe} + 2 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ umgerechnet und für Atmosphärendruck graphisch aufgezeichnet. Demgegenüber hat *Schenck* die durch direkte Beobachtung der Gleichgewichte über Fe und Fe₃C in CO-CO₂-Atmosphäre ermittelt und stellt nun fest, daß sich das Gebiet carbidhaltiger Mischkrystalle (Austenit) bei dem experimentell direkt ermittelten Diagramm um mehr als 130° nach den tieferen Temperaturen hinzieht und eine andere Ausdehnung hat. Er folgert daraus, daß ohne Mitwirkung einer dritten in die Mischkrystallphasen in ansehnlicher Konzentration eingehenden Komponente eine so starke Depression des Entmischungspunktes der festen Lösungen nicht möglich ist, daß diese dritte

¹⁾ *Rhead* and *Wheeler*, Journ. Chem. Soc. 21 (1910), S. 78.

²⁾ *Schenck*, Stahleisen 46 (1926), S. 665.

³⁾ *Matsubara*, Trans. Am. Inst. Min., Met. Eng. 22 (1920), S. 3.

⁴⁾ *K. Jellineck* und *A. Diethelm*, Z. anorg. und allgem. Chemie 124 (1922) 225.

⁵⁾ *R. Schenk* und *T. Dingmann*, Z. anorg. Chem. 171 (1928) 239.

Komponente der Sauerstoff sein muß in einer Menge erheblich größer als 0,05 Proz.

Unterhalb 700° kann es sich nur um das CO-CO₂-Gleichgewicht über Zementit und Ferrit handeln, das nur auf eine kurze Strecke, nämlich bis zur Grenze der FeO-Phase, stabil ist, von da an liegt als Bodenphase Zementit neben Oxydul vor, die hier unter der COCO₂-Atmosphäre koexistieren. Diese Werte würden jedoch bei höheren CO-Gehalten liegen als die für die Bodenphasen Zementit und Ferrit.

Ein Diagramm Fe—O wurde in einem größeren Bereich der Sauerstoffkonzentration von *C. Benedicks* und *H. Löfquist*¹⁾ sowie von *R. Schenck* und *T. Dingmann*²⁾ aufgezeichnet, jedoch unterscheiden sich beide noch dadurch, daß von letzteren Verff. eine Löslichkeit des Sauerstoffes im festen Eisen von etwa 2,8 Proz. O₂ (Oxoferrit) behauptet wird, während erstere nur eine solche von 0,05 Proz. annehmen, ferner daß das Homogenitätsgebiet des FeO bei verschiedenen hohen O₂-Gehalten liegt. *C. Benedicks* und *H. Löfquist* versuchen diese Unterschiede aufzuklären und kommen zu dem Ergebnis, daß die Unstimmigkeiten in den störenden Einflüssen der beim Versuch verwendeten Gefäßwände zu suchen sind³⁾. Aus einer Arbeit von *H. Forestier* und *G. Chaudron*⁴⁾ geht z. B. hervor, daß bei einer Erhitzung eines Gemenges von Al₂O₃ und Fe₂O₃ eine erhebliche Menge des Al₂O₃ von Fe₂O₃ aufgenommen wird. Bei 900° wurde bei zweistündiger Glühdauer der Sättigungszustand erreicht, bei dem 12 Proz. Al₂O₃ von Fe₂O₃ in fester Lösung aufgenommen war. Durch solche Lösungsvorgänge wird der O₂-Dampfdruck verringert. *Schenck* weist darauf hin, daß die von verschiedenen Forschern festgestellte geringe Löslichkeit des O₂ in Fe nicht dem reinen System Fe—O eigentümlich sei, vielmehr trage die Anwesenheit von MgO oder SiO₂ zu dieser Herabminderung bei.

Die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff.

Die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff ist in ihrem Verlaufe nicht genau festgelegt. *Korevaar*⁵⁾ vertritt die Ansicht, daß im Hochofen eine solche Umsetzung überhaupt nicht stattfindet, sondern daß selbst bei Temperaturen über 1000° C die Reduktion der Eisenoxyde nur durch Kohlenoxyd möglich ist. Das dabei entstehende Kohlendioxyd soll sofort zu Kohlenoxyd reduziert werden entsprechend CO₂ + C = 2 CO, so daß der tatsächliche Reaktionsverlauf nicht wahrnehmbar ist.

Bei der Reduktion von Eisenoxiden durch Kohlenstoff handelt es sich um Reaktionen zweier fester Phasen, die, wenn Umsetzungen stattfinden, in starkem Maße von Eigentümlichkeiten der Körperoberflächen beeinflusst

¹⁾ *C. Benedicks* und *H. Löfquist*, Z. Ver. Deutscher Ingenieure **71** (1927) S. 1576.

²⁾ *R. Schenck* und *T. Dingmann*, Z. anorg. und allgem. Chemie **166** (1927) 113.

³⁾ Z. anorg. Chemie **171** (1928) 231.

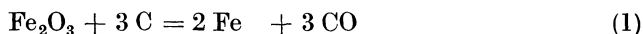
⁴⁾ *H. Forestier* und *G. Chaudron*, Compt. rend. **180** (1925) 1264.

⁵⁾ *Korevaar*, Combination in the gas producer and the blast furnace. London 1924.

werden. Nach Untersuchungen von *Tammann*¹⁾ über chemische Reaktionen von festen Phasen sind bei hinreichender Temperaturhöhe hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, allerdings ist die Erzielung von Gleichgewichtszuständen schwierig und daher selten. Bei großen Reaktionswärmen verlaufen die Umsetzungen vollständig. Das Maß des Reaktionsablaufes ist von folgenden Zuständen abhängig:

1. von der Wärmetönung der Reaktion,
2. von der regelmäßigen Durchmischung der beiden festen Phasen,
3. von den Korngrößen und der Oberflächenform der Körner,
4. von der Dichte der Körper und
5. von der Einwirkungstemperatur und Zeit.

Über den Verlauf der Reduktion bei der Einwirkung von Kohlenstoff auf Eisenoxyd sind mehrere Reaktionsmöglichkeiten denkbar, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:



Die Reduktion führt also entweder direkt von Fe_2O_3 zum metallischen Eisen oder über den Umweg mit FeO . Im ersten Falle müßte neben dem Kohlenoxyd nach erfolgter Einwirkung des Kohlenstoffs nur Eisen nachweisbar sein, im anderen Falle träte auch unter gewissen Versuchsbedingungen zweiwertiges Eisen in dem Erzeugnis auf.

Um den quantitativen Nachweis einer chemischen Umsetzung in obigem Sinne zu liefern, erscheint die Untersuchung der Enderzeugnisse nach Abschluß einer Einwirkung als ein geeigneter Weg. Voraussetzung für eine Auswertung der Versuchsergebnisse ist die Schaffung übereinstimmender Versuchsbedingungen. Dazu ist die Herstellung gleicher Korngrößen der Ausgangsstoffe erforderlich. Eigene Reduktionsversuche wurden mit Spekularit (Fe_2O_3) und mit Magnetit (Fe_3O_4) in reinster Beschaffenheit ausgeführt, die zur Gewinnung gleicher Korngrößen zerkleinert und in dem Röhrenklassifikator von *Richards* abgesenkt wurden. Gibt man eine bestimmte vorher zerkleinerte Substanzmenge in die Vorrichtung und stellt eine gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit durch Regelung des Wasserdurchflusses ein, so heben sich die einzelnen Stoffteilchen in dem Wasserstrom in die Höhe und bleiben je nach ihrer Schwere in den verschiedenen Rohrstücken in der Schwebe in dem Sinne, daß die schwersten Teilchen in dem engsten Rohr zurückbleiben und die leichteren Teilchen in den Rohren mit größerem Querschnitt, wenn sie nicht infolge großer Feinheit durch den Überlauf abgehen. Die meisten Teilchen erreichen so in einem der Rohrquerschnitte ihre Schwebe-geschwindigkeit²⁾, die von ihrer Masse und, da es sich hier um gleichartige Masseteilchen handelt, von ihrer Teilchengröße abhängig ist. Durch dieses

¹⁾ *Tammann*, Ztschr. anorg. Ch. **149**, S. 21.

²⁾ *Diepschlag*, VDI. **70** (1926), S. 1324.

Verfahren wird eine Trennung in Korngrößen möglich. Bestimmte Korngrößen gewinnt man durch Regelung der Durchflußgeschwindigkeit des Wassers. Die Korngrößen selbst werden unter dem Mikroskop ausgemessen. Für die Versuche gelangte die Kornklasse 0,05 bis 0,08 mm Durchmesser zur Anwendung.

Die Dichte der Eisenoxyde Spekularit und Magnetit kann bei der Reduktion derselben durch Kohlenstoff einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben, daher ist von den Versuchsstoffen diese Größe bestimmt worden. Es muß dabei zwischen der scheinbaren Dichte der fein zerkleinerten Probe, d. h. der Zahl, die angibt, wieviel die Volumeneinheit der Substanz einschließlich Porenraums wiegt, und der wahren Dichte, als der Zahl, die das Gewicht der Raumeinheit der absoluten Substanz angibt, unterschieden werden. Die Untersuchungen sind mittels Pyknometer und mit Toluolfüllung durchgeführt worden unter genauer Beachtung der Versuchstemperatur und hatten folgende Ergebnisse¹⁾:

Zahlentafel 32. Spekularit.

Versuchstemperatur °C	19,4	18,5	16,8	20,9
Scheinbare Dichte	5,216	5,237	—	—
Wahre Dichte	—	—	5,226	5,223

Magnetit.

Versuchstemperatur °C	20,1	19,25	20,85	18,9
Scheinbare Dichte	5,122	5,123	—	—
Wahre Dichte	—	—	5,098	5,094

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Dichte des Magnetits etwas kleiner ist als die des Spekularits. Gleiche Untersuchungen sind von *Glatschke* ausgeführt worden²⁾.

Spekularit		Magnetit		Fe ₂ O ₃ (Merck)	
5,2337	} Mittel 5,23	5,1116	} Mittel 5,12	5,1499	} Mittel 5,16
5,2296		5,1257		5,1547	
5,2297		5,1176		5,1656	
5,2260		5,1196		5,1708	
Siegerlander Eisenglanz, rein		SiO ₂ (gefällt)		Silbersand	
5,2106	} Mittel 5,22	2,0130	} Mittel 2,01	2,6424	} Mittel 2,64
5,2242		2,0156		2,6426	
5,2234		2,0060		2,6410	
5,2221		2,0030		2,6414	

Bei der Durchführung der Reduktion von Eisenoxydpulvern mit Kohlenstoff ist die gleichmäßige Durchmischung der Stoffe eine wichtige Voraus-

¹⁾ Untersucht von *W. Reichel*, Diplomarbeit Breslau 1927.

²⁾ *W. Glatschke*, Diplomarbeit Breslau 1926.

setzung. Dieselbe bereitet besondere Schwierigkeiten, wenn zwei Körper mit sehr stark unterschiedlichem spezifischen Gewicht vorliegen. Bei Verwendung von Eisenoxydkörnern mit 0,15 mm Durchmesser und größer entsteht sehr leicht Entmischung der fertigen Versuchsprobe, erst bei Korngrößen unter 0,1 mm Durchmesser wird eine einwandfreie Versuchsauswertung möglich.

Durch die Reduktion der Eisenoxyde mit Kohlenstoff entsteht in allen Fällen Kohlenoxyd. Dieses Gas kann seinerseits auch eine Reduktion herbeiführen etwa nach der Gleichung $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$, so daß das Versuchsergebnis sich aus diesem Vorgang der indirekten Reduktion ergibt und nicht aus dem beabsichtigten. Es muß daher die Versuchsanordnung so gewählt werden, daß das durch die Reduktion mit Kohlenstoff entstehende Kohlenoxyd möglichst an Umsetzungen nicht teilnehmen kann. Das ist dadurch erreicht, daß das Kohlenoxyd nach der Entstehung sofort abgeführt wird, entweder durch einen über die Probe hinwegstreichenden Stickstoffstrom oder durch starkes Absaugen des entstehenden Gases mit einer Vakuumpumpe. Beide Verfahren haben Anwendung gefunden. Es ist ferner zu beachten, daß die Probenmischung nur in ganz dünner Schicht Verwendung findet, damit sich nicht innerhalb derselben größere CO-Mengen ansammeln können. Die Versuchstemperaturen erstrecken sich von 600 bis 1200° C. Um die Ergebnisse genau auswerten zu können, sind sowohl die abgesaugten Gase aufgefangen und auf CO und CO₂ untersucht worden als auch die genaue Zusammensetzung des Bodenkörpers bestimmt, so daß eine genaue Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanz aufgestellt werden konnte. Die Reduktion des Spekularits (Zahlentafel 32) setzt bei Temperaturen oberhalb 710° ein und ist bei 1200° beendet. Die Anfangstemperatur ist nicht genau bestimmbar, da die Umsetzung unmerklich beginnt, erst von 900° an tritt metallisches Eisen im Bodenkörper auf. Die Reduktion des Magnetits (Zahlentafel 32) zeigt im großen und ganzen einen ganz ähnlichen Verlauf. Die Reduktion setzt erst bei einer um etwa 50° höheren Temperatur ein und ist bei 1200° noch nicht beendet. Metallisches Eisen tritt auch bei 900° schon auf.

Wie aus der letzten Spalte der Zahlentafeln hervorgeht, nimmt ein gewisser Teil des entstandenen CO an der Reduktion der Eisenoxyde teil. Diese Erscheinung ist auch daran zu erkennen, daß die Abgase kleine Mengen CO₂ enthalten. Eine indirekte Reduktion ist daher nach diesen Versuchen nicht ausgeschaltet, sie läßt sich auch nicht vermeiden, weil bei den Versuchstemperaturen die Gleichgewichtskurven zwischen FeO und Fe nach *Bauer* und *Glaessner* unterhalb von 100 Proz. CO liegen. Der unvermeidliche Anteil an indirekter Reduktion wird also bestimmt durch die Gleichgewichtsverhältnisse der Reduktion. Während bei 800° noch die gesamten CO-Mengen in Berührung mit Eisenoxyd in CO₂ umgewandelt werden, findet bei 850° schon eine erhebliche Reduktion durch festen Kohlenstoff statt. Man kann also sagen, daß der Beginn der Einwirkung festen Kohlenstoffs auf Eisenoxyde nicht genau bestimmt werden kann, weil in dem in Frage kommenden Temperaturbereich infolge der Lage der Gleichgewichtskurve nach *Bauer* und *Glaessner* eine Umsetzung des CO in CO₂ stattfindet. Die gleichen Ver-

Zahlentafel 33. Versuchsreihe des Spekularits von 500—1200° C.

Nr.	Temp. ° C	Analyse der Auswaage						Abgasanalyse						C-Bilanz		O ₂ -Bilanz		Reduk- tions- grad Proz.	Anteil CO-Re- duktion Proz.	
		Fe ges. Proz.	Fe'' Proz.	Fe''' Proz.	Fe _{met} Proz.	O ₂ Proz.	C Proz.	CO ₂ Proz.	CO Proz.	N ₂ Proz.	Abgas- menge l	C im Abgas g	Fehlbetrag g	C im Abgas g	Fehlbetrag g	O ₂ im Gas g	Fehlbetrag g			
1	20	56,5	—	56,5	—	24,2	18,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	600	56,8	—	56,8	—	24,3	18,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	700	57,0	—	57,0	—	24,4	18,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	750	57,2	1,1	56,1	—	24,4	18,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	800	58,0	4,4	53,6	—	24,1	17,4	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	850	60,7	26,4	34,3	—	22,2	17,0	0,25	0,7	99,05	4,38	0,222	0,0031	0,0030	0,0043	0,0026	0,0021	2,7	10,0	
7	900	62,3	38,3	23,4	0,6	21,8	16,0	0,4	1,3	98,3	4,48	0,0405	0,0067	0,0029	0,0073	0,0029	0,0029	14,5	45,6	
8	1000	81,0	20,4	9,1	51,5	9,7	8,9	0,93	5,15	93,0	4,62	0,1508	0,0000	0,0062	0,2221	0,2221	0,0062	21,5	24,7	
9	1100	91,1	6,3	3,5	81,3	3,3	5,6	1,1	5,9	93,0	4,85	0,1836	0,0001	0,0106	0,2834	0,2834	0,0106	72,0	10,4	
10	1200	97,6	0,12	—	97,5	0,04	2,0	0,99	6,7	92,31	4,8	0,1970	0,0139	0,0001	0,2971	0,2971	0,0001	91,5	15,8	
																				13,0

Analyse des Spekularits: Fe = 69,4 Proz.; O₂ = 29,74 Proz.

Zahlentafel 34. Versuchsreihe des Magnetits von 500—1200° C.

Nr.	Temp. ° C	Analyse der Auswaage						Abgasanalyse						Kohlenstoffbilanz		Sauerstoffbilanz		Reduk- tions- grad Proz.	Anteil CO-Re- duktion Proz.	
		Fe ges. Proz.	Fe'' Proz.	Fe''' Proz.	Fe _{met} Proz.	C Proz.	O ₂ Proz.	CO ₂ Proz.	CO Proz.	N ₂ Proz.	Abgas- menge l	C im Abgas g	Fehlbetrag g	C im Abgas g	Fehlbetrag g	O ₂ im Gas g	Fehlbetrag g			
1	20	60,7	20,2	40,5	—	16,8	23,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	700	60,5	20,2	40,3	—	16,6	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	800	61,1	23,2	37,8	—	16,1	22,63	—	0,1	100,0	3,37	0,0020	0,0110	0,0020	0,0027	0,0020	0,0020	0,97	—	—
4	850	63,2	29,5	33,6	—	15,8	22,4	0,03	0,34	99,6	3,98	0,0078	0,0220	0,0018	0,0112	0,0018	0,0018	4,03	—	—
5	900	64,8	38,2	25,6	1,05	14,0	21,8	0,21	1,2	98,6	4,3	0,0325	0,0158	0,0098	0,0498	0,0061	0,0193	17,9	15,2	—
6	950	70,4	43,0	10,9	16,5	12,5	16,92	0,35	2,37	97,2	4,56	0,0663	0,0140	0,0998	0,1472	0,1472	0,0133	35,9	12,8	—
7	1000	77,4	36,1	5,5	35,8	9,4	12,65	0,51	4,0	95,5	4,14	0,0991	0,0208	0,0133	0,1656	0,1656	0,0050	53,0	11,4	—
8	1050	80,5	27,4	2,8	50,3	8,45	9,03	0,26	4,55	95,2	4,57	0,1178	0,0130	0,0050	0,1895	0,1895	0,0050	59,6	5,4	—
9	1100	87,0	19,4	2,1	65,7	5,2	6,45	0,38	5,0	94,6	4,6	0,1326	—	—	—	—	—	78,3	7,1	—
10	1200	91,0	21,2	—	69,5	2,8	6,15	0,4	6,45	93,15	3,89	0,1429	—	—	0,2018	0,2018	—	—	—	6,0

Analyse des Magnetits: Fe = 70,8 Proz.; O₂ = 27 Proz.

suchsergebnisse sind festgestellt worden, wenn die Einwirkung festen Kohlenstoffs auf Eisenoxyde in einem Vakuum von $\frac{3}{1000}$ mm stattfand. Auch hier ergab sich eine unmittelbare Einwirkung des Kohlenstoffs bei Temperaturen über 800° . Ein gewisser Unterschied ließ sich noch ermitteln, wenn verschiedene Kohlenstoffarten in Anwendung kamen. Beispielsweise betrug der Reduktionsgrad bei 800° und bei Anwendung von Holzkohlenpulver schon 14 Proz., während er bei Verwendung von Graphit erst 2,2 Proz. ausmacht. Die Versuche haben also ergeben, daß eine Reduktion der Eisenoxyde durch festen Kohlenstoff stattfindet, daß der Reduktionsbeginn bei Fe_3O_4 etwas höher liegt als bei Fe_2O_3 , und daß der Reduktionsanfang etwa bei 800° ist. Reduktionserscheinungen unterhalb dieser Temperatur können nicht einwandfrei als Kohlenstoffreaktionen festgestellt werden, da selbst bei sorgfältiger Vorbehandlung der Proben adsorbierte Sauerstoffmengen die Reaktionen eingeleitet haben können.

Die Beziehungen zwischen dem Reaktionsverlauf und den Reaktionsgleichgewichten.

Die Ergebnisse der in Kleinversuchen durchgeführten Reduktionen an Eisenoxyden haben einige Erscheinungen hervortreten lassen, die an Hand der statischen Gleichgewichtsverhältnisse nicht ohne weiteres erklärt werden können. Zwar ist von den meisten Bearbeitern dieser Fragen mit solchen Konzentrationen des Reduktionsgebietes gearbeitet worden, daß eine restlose Umsetzung nach den Ergebnissen der Gleichgewichtslehre erfolgen müßte. Wenn diese trotzdem in einem weiten Temperaturbereich nicht eintritt, so müssen hier eine Reihe von Einflüssen nichtchemischer Art eine Rolle spielen.

Die Untersuchungen über die Reduktion der Eisenoxyde in einem Gas ergeben in bestimmten Fällen eine starke Verlangsamung des Sauerstoffabbaues. Sie ließ sich auf Verzögerungen der Diffusion zurückführen, die um so größer werden können, je länger die Einwirkungszeit ist. Eine äußere Schalenbildung von reduziertem Metall kann die Diffusion des Reduktionsgases und insbesondere des erzeugten Gases so vermindern, daß praktisch ein weiterer Sauerstoffabbau nicht mehr stattfindet. Die Verlangsamung des Reduktionsverlaufs kann ferner dadurch hervorgerufen werden, daß oberhalb einer gewissen Temperatur Sinterungserscheinungen auftreten, die die reagierenden Oberflächen verkleinern und den Zutritt der Gase zu den festen Stoffen erschweren. Diese Vorgänge rein physikalischer Art können die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes geradezu verhindern und müssen bei der Ermittlung von Gleichgewichten im Auge behalten werden. Umgekehrt ist gerade in praktischen Fällen die Erreichung des chemischen Gleichgewichtes kaum zu erwarten, nicht so sehr, weil in der Nähe der Gleichgewichtslage die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein wird, sondern weil — gewöhnlich schon viel früher — diese physikalischen Vorgänge den weiteren Abbau der Sauerstoffmengen zum Stillstand bringen.

Ein weiteres Ergebnis der Reduktionsversuche im strömenden Gase ist das Auftreten metastabiler Zustände. Aus dem Gleichgewichtsschaubild $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ und FeO/Fe in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gas kann abgelesen werden, daß FeO unterhalb 570°C metastabil, oberhalb dieser Temperatur stabil ist. Man müßte daraus folgern, daß unterhalb 570° bei der Reduktion von Fe_2O_3 oder auch Fe_3O_4 die Phase FeO nicht in die Erscheinung treten könnte. Tatsächlich zeigen aber die Analysen der so vorbehandelten Bodenkörper, daß sie in überwiegendem Maße FeO enthalten, während der Anteil an dreiwertigem Eisen zu gering ist, um etwa zur Bildung von Fe_3O_4 gemeinsam mit dem gefundenen FeO ausreichend zu sein. Bei diesen Versuchen unterhalb 570° tritt also die instabile Phase FeO leichter auf als die den Gleichgewichtsverhältnissen nach stabilen Phasen Fe und Fe_3O_4 . Wenn oberhalb 570° ebenfalls FeO bei den Versuchen festgestellt wurde, so steht das mit den zu erwartenden Stabilitätsbedingungen im Einklang. Unter Beachtung von Versuchen von *Chaudron*¹⁾ besitzt FeO eine sehr geringe Zerfallsgeschwindigkeit, und wenn man bei den Reduktionen stufenweisen Abbau des Sauerstoffs annehmen könnte, so läge bei der Stufe FeO die geringste Abbau-geschwindigkeit. Diese Annahme ist indessen durch weitere Vorgänge, die die Reduktion von Fe_2O_3 einerseits und Fe_3O_4 andererseits betreffen, nicht gestützt. Jedenfalls ist das Auftreten metastabiler Zustände bei diesen Reduktionsversuchen bemerkenswert, obgleich phasentheoretisch eine Begründung nicht vorliegt.

Eine dritte, sehr bemerkenswerte Erscheinung, die bei den Reduktionsversuchen sich gezeigt hat, besteht in der schweren Reduzierbarkeit des Fe_3O_4 im Vergleich zu Fe_2O_3 . Würde man einen stufenweisen Abbau der Sauerstoffatome annehmen können, so entstände zuerst aus dem Fe_2O_3 die Phase Fe_3O_4 , dann müßten aber bei der weiteren Reduktion die gleichen Reduktionsverhältnisse auftreten, als wenn Fe_3O_4 der Ausgangsstoff gewesen wäre. Tatsächlich ist das nicht der Fall. Daraus muß gefolgert werden, daß unterhalb 570°C bei der Reduktion des Fe_2O_3 die Phase Fe_3O_4 gar nicht entsteht, wenn die Reduktion im strömenden Gase erfolgt. *K. Hofmann* nimmt in seiner schon genannten Arbeit an, daß zur Erklärung dieser Erscheinung strukturtheoretische Fragen herangezogen werden müssen, und daß nur die Kenntnis über die Anordnung und den Abbau des Sauerstoffatoms im Raumgitter für die endgültige Klärung dienen kann.

Aus den vorstehenden, durch Versuche in strömendem Reduktionsgas gefundenen Erscheinungen muß gefolgert werden, daß die Erklärung der Reduktionsvorgänge lediglich auf Grund der Gleichgewichtslage zumindest unvollständig ist. Es treten ohne Zweifel noch Einflüsse hinzu, die einmal in Beziehung stehen zu den Eigenschaften des Krystalliten oder Kornes (Oberfläche, Sinterung) und ferner zu den Eigenschaften des Atoms (Diffusion, Gitteraufbau).

Diese Einschränkungen im Gebrauch der Reaktionsgleichgewichte müssen zweifellos ebenfalls gemacht werden bei der theoretischen Behandlung des

¹⁾ *Chaudron*, Compt. Rend. **172** (1921), S. 152; **178** (1924), S. 2173.

Hochföfenprozesses. Wie sehr hier Abweichungen von den aus den Gleichgewichten ablesbaren Verhältnissen für den Ablauf des Hochföfenprozesses eine Rolle spielen können, geht schon aus der Tatsache hervor, daß im Hochföfen neben den Komponenten des Gleichgewichts stets eine Reihe anderer Stoffe zugegen ist, die ebenfalls an chemischen Umsetzungen teilnehmen. Wenn beispielsweise bei den Reduktionen erhebliche Mengen FeO auch bei tieferen Temperaturen auftreten, so können diese schon in fester Phase mit Silicaten in Reaktion treten und derart gebunden werden, daß ihre Reduktion erst bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff möglich ist. Dadurch wird sowohl in bezug auf die Schlackenbildung als auch auf die Wärmeverteilung im Hochföfen eine erhebliche Veränderung herbeigeföhrt.

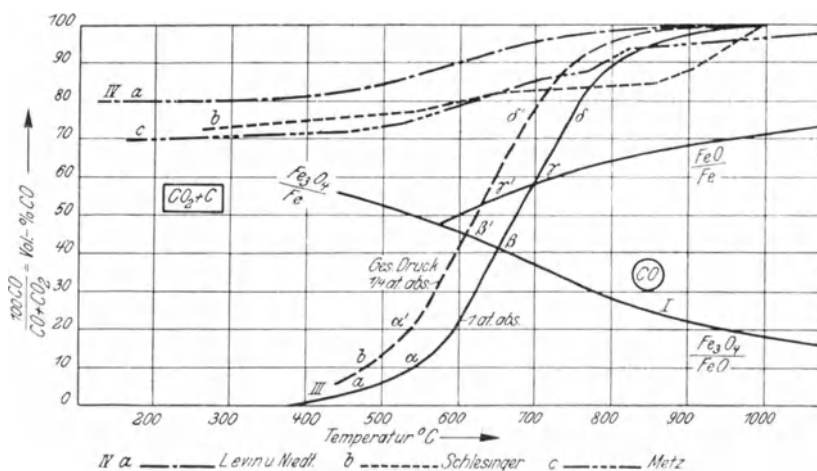


Fig. 28. Hochföfengaszusammensetzung und Gleichgewichte.

Während bei den Baur- und Glaessnerschen Gleichgewichten die Bodenkörper $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ bzw. FeO/Fe neben der Gasphase zugegen sind, muß man beim Hochföfen annehmen, daß fester Kohlenstoff als eine weitere Phase hinzutritt. Dadurch bleiben aber die Gleichgewichte, welche auf den Kurven oberhalb dem Boudouard-Gleichgewicht liegen, nicht mehr stabil, es entsteht ein metastabiles System, das univariante Gleichgewicht geht in ein nonvariantes über. Dadurch wäre die Anwendung dieser Gleichgewichtskurven nicht mehr berechtigt.

Es ist des öfteren versucht worden, eine Beziehung zwischen der Gaszusammensetzung in verschiedenen Höhen des Ofenschachtes, der Gastemperatur und den Gleichgewichten herzustellen. Die Versuche von *Levin* und *Niedt*¹⁾, *Schlesinger*²⁾ und *Metz*³⁾ seien hier erwähnt. Die Ermittlungen der drei Arbeiten seien in Fig. 28 eingezeichnet. Die Linie I entspricht dem

¹⁾ *Levin* und *Niedt*, Metallurgie 8 (1911), II, S. 579.

²⁾ *Schlesinger*, Stahleisen 31 (1911), S. 1132.

³⁾ *Metz*, Stahleisen 33 (1913), S. 93.

bekanntem Baur- und Glaessnerschen Gleichgewicht, IIIa ist das Boudouardsche bei 1 Atm Gesamtdruck $\text{CO} + \text{CO}_2$ und IIIb bei $\frac{1}{4}$ Atm Druck. Die Linien IV sind die von den genannten Bearbeitern an Hochöfen gemessenen Werte in Beziehung zu den Temperaturen in einem Meßbereich von 100° bis 1000° C. Auf dem Abschnitt $\alpha\beta$ der Linie III ist Fe_3O_4 , C und Gas im Gleichgewicht, auf $\beta\gamma$ ist FeO, C und Gas im Gleichgewicht, auf $\gamma\delta$ Fe, C und Gas. Im Punkte β sind Fe_3O_4 , FeO, C und Gas und im Punkte γ FeO, Fe, C und Gas im Gleichgewicht. Aus der Lage der im Hochofen gefundenen CO-Konzentrationen, wie sie den Linien IV entsprechen, folgern die genannten Verff., daß in dem Temperaturbereich unterhalb β die Neigung des CO, sich in CO_2 und C zu zerlegen, größer ist, als Fe_3O_4 und FeO zu reduzieren. Zwischen den Temperaturen entsprechend der Lage der Punkte β und γ herrscht die Tendenz zur Reduktion von Fe_3O_4 vor. Bei Temperaturen oberhalb γ ist die Neigung zum Zerfall des CO kleiner geworden als die der Reduktion des FeO. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß es nicht nur von den Gleichgewichtsverhältnissen, sondern auch von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt, welche Umsetzung sich in Wirklichkeit vorwiegend abspielt. Die Untersuchungen am Hochofen geben über eine Beziehung zu dem Gleichgewicht keinen Aufschluß. Wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten als Gesamterscheinung auffaßt, indem der in gleichen Zeitabschnitten erzielte Umsatz ausgedrückt wird, so sind in dieser Vorstellung die oben gekennzeichneten verzögernden Einflüsse der freien Oberflächen und des strukturellen Aufbaues einbezogen.

Der Einfluß der Zeit auf den Reduktionsverlauf der Eisenoxyde.

Die Reduktion der Eisenoxyde ist durch die Reaktionsgleichung in stofflicher Hinsicht gekennzeichnet, der Umfang des Reaktionsablaufs ist durch die Kenntnis des Reaktionsgleichgewichtes ebenfalls zu deuten. Der im Hochofen im einzelnen sich abspielende Vorgang der Reduktion der Oxyde ist aber noch nicht bestimmt, weil die Zeit der Einwirkung der reagierenden Stoffe für das Ergebnis desselben von Bedeutung ist und verschieden ausfallen kann, je nachdem die Zeit der einzelnen Reaktionsmöglichkeiten verschieden ist. Bei den Reduktionen der Eisenoxyde im strömenden kohlenoxydreichen Gase wird unter gleichbleibenden Bedingungen in jedem Zeitabschnitt eine gewisse Menge Sauerstoff umgesetzt, jedoch braucht sie in gleichen Zeitabschnitten nicht gleich groß zu sein. Nimmt man einmal an, daß ein großer Eisenoxydkrystall bei einer konstanten höheren Temperatur von einem Kohlenoxydgasstrom umspült wird, so werden beim ersten Aufprallen der Gasteile auf die Krystalloberfläche die darin liegenden Eisenoxydteile reagieren unter Abgabe von Sauerstoff (Grenzflächenreaktion). Entsteht zunächst die sauerstoffärmere Eisenverbindung Fe_3O_4 , so wird diese ebenfalls mit dem Kohlenoxyd reagieren unter Bildung von Eisenoxydul und schließlich von metallischem Eisen. Diese sauerstoffärmere oder metallische Oberfläche ist von sauerstoffreicheren Oxyden hinterlagert, beide treten durch Reaktionsdiffusion in Beziehung, indem sie ihre verschiedenen

Sauerstoffpotentiale in Ausgleich zu bringen anstreben. Durch diesen Vorgang wandert der Sauerstoff an die Oberfläche und wird hier von dem reduzierenden Gas aufgenommen. Neben diesem Vorgang begünstigt noch ein zweiter den Abbau der Sauerstoffmengen. Sobald eine Löslichkeit zweier Stufen, etwa von Eisenoxydul in Eisen, gegeben ist, wandern Sauerstoffmengen von der einen zur anderen (Lösungsdiffusion). Schließlich kommt noch in Betracht, ob und in welchem Maße das Reduktionsgas die Fähigkeit besitzt, in die feste Phase durch Diffusion einzudringen. Für den Einzelkrystall ergibt sich also ein Abbau des Sauerstoffs von außen nach innen, die Umsatzgeschwindigkeit ist im ersten Augenblick sehr groß, verringert sich aber sehr schnell, sobald eine metallische Außenschicht gebildet ist. Bezeichnet man den Reduktionsgrad als das Verhältnis der abgebauten Sauerstoffmenge zu der gesamten ursprünglich vorhandenen, so ist auch dieser in den einzelnen Zeitabschnitten verschieden. In gleichen Zeiten ist sie aber abhängig von der Größe der Oberfläche des Krystalls im Verhältnis zu seinem Rauminhalt, also von dem Krystalldurchmesser, und von der Dicke der äußeren Eisenschicht. Handelt es sich nicht um einen einzelnen Krystall, sondern um eine große Zahl einzelner Krystallite, so gelten dieselben Bedingungen. Sind die Krystallite miteinander verwachsen oder mit fremden Mineralien fest zusammengekittet, so ist der Reduktionsgrad von der Größe der dem Gase zugänglichen Eisenoxydoberflächen abhängig. Wahre Größe der reaktionsfähigen Oberflächen und Schichtdicken der Eisenoxydkrystallite sind also für den unter bestimmten Temperatur und Zeitbedingungen erreichbaren Reduktionsgrad maßgebend.

Die Größe der reagierenden Oberfläche kann durch einen Vorgang verkleinert werden, der mit Sinterung bezeichnet wird und bei vielen Körpern lediglich durch Erhitzung in die Erscheinung tritt. Der Sintervorgang kann sowohl bei der Erhitzung zusammengelagerter Stoffe verschiedener Art als auch einheitlicher Stoffe auftreten. Nach *Endell*¹⁾ ist das Zusammenbacken der Stoffmengen infolge von Erhitzung kennzeichnend. Derartige Sinterreaktionen spielen sich zwischen viel festem und wenig flüssigem Stoff ab. Zum Sintern sind also mindestens zwei Stoffe oder zwei Phasen eines Stoffes notwendig. Anderenorts wird auch nach *Endell* mehr auf den nachweisbaren Eintritt einer chemischen Reaktion zwischen zwei Stoffen der Wert für die Tatsache einer Sinterung gelegt. Voraussetzung wäre in diesem Falle das Vorhandensein eines heterogenen Systems oder mindestens eines binären Systems. Schließlich wird auch bei Erscheinungen an chemisch einheitlichen Körpern von Sintern gesprochen, die, pulverförmig unter der Einwirkung von Temperatur oder Druck, sich zu festen Körpern zusammenballen lassen.

Bei der Mannigfaltigkeit der in den Eisenerzen vorhandenen Mineralien ist eine Sinterung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen möglich, und zwar in dem Sinne, daß Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten zugegen sind oder im Laufe der Erhitzung durch Reaktionen in fester Phase

¹⁾ *Endell*, Met. u. Erz **18** (1921), S. 170.

entstehen, und zwar sowohl unter Fremdmineralien als auch solcher mit den Eisenoxyden. Durch diese Vorgänge werden entweder die ursprünglich zugänglichen Reaktionsoberflächen der Eisenoxyde verdeckt, oder die Zugänglichkeit der Reaktionsgase wird durch Verringerung der Porigkeit erschwert. Die Oxyde des Eisens allein sintern erst oberhalb 1100° , dagegen backt schon bei 650° reines Eisenpulver fest zusammen.

Um über den Reduktionsverlauf im einzelnen genaueren Aufschluß zu erlangen, sind von *K. Hofmann*¹⁾ eingehende Versuche mit einer Reihe von Eisenoxyden verschiedener Herkunft gemacht worden. Als Reduktionsmittel benutzte er Wasserstoff, weil dieses in seiner Wirksamkeit dem Kohlenoxyd des Hochofens ähnlich ist, jedoch die bei letzterem unvermeidlich auftretenden Nebenreaktionen nicht im Gefolge hat. Die Eisenoxydproben wurden einem ununterbrochenen Wasserstoffstrom bei gleichbleibender Temperatur ausgesetzt, und die Versuchsanordnung war derart, daß sich die in bestimmten Zeitabschnitten für die Reduktionen verbrauchten Wasserstoffmengen feststellen ließen. So konnten Wasserstoffverbrauchskurven in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit für eine beliebige Zahl von Versuchstemperaturen aufgezeichnet werden. Andererseits ergab die Untersuchung des Bodenkörpers nach Beendigung des Versuches die Restgehalte an Sauerstoff in ihrer Bindung an Eisen und den Reduktionsgrad, der bei jeder Versuchstemperatur erreicht wurde.

Die Wasserstoffverbrauchskurven zeigen, daß die Reduktion nach einer gewissen Zeit praktisch beendet ist; sie verläuft dann so träge, daß sie nicht mehr wahrnehmbar wird. Wenn bei den reduzierten Proben neben zwei- und dreiwertigen Eisensauerstoffverbindungen auch metallisches Eisen gefunden wird, so ist an sich nicht einzusehen, warum nicht der gesamte Sauerstoff abgebaut wird. Erbringen die Versuche dieses Ergebnis nicht, so müssen während der Einwirkung Erscheinungen neu auftreten, die den störungsfreien Verlauf allmählich unterbinden. Die Wasserstoffverbrauchskurven fallen bei allen Versuchstemperaturen in den ersten Minuten von einem Höchstwerte ab und erreichen nach etwa 10 bis 15 Minuten einen niedrigsten Wert, der dann wieder ansteigt und nach Ablauf mehr oder wenig langer Versuchszeit allmählich auf Null herabsinkt.

Die Form der Wasserstoffverbrauchskurven gibt keinen Anhalt für eine Annahme *Hilperts*²⁾, daß die Eisenoxyde stufenweise abgebaut werden, d. h., daß aus dem Fe_2O_3 zunächst das Fe_3O_4 , dann das FeO und schließlich erst das Fe entsteht. Nach der Vorstellung *Hilperts* müßte der Wasserstoffverbrauch so lange konstant bleiben, als eine bestimmte Oxydstufe noch zugegen ist, da die derselben entsprechende Sauerstofftension gleich groß bleibt. Erst mit dem völligen Verschwinden der Oxydstufe Fe_2O_3 würde sich die Sauerstofftension des Fe_3O_4 einstellen, und sprunghaft müßte sich gleichzeitig der Wasserstoffverbrauch anders einstellen, ebenso müßte ein solcher Verbrauchssprung entstehen bei dem Verschwinden des Fe_3O_4 und des FeO .

¹⁾ *K. Hofmann*, Dissertation, T. H. Breslau 1924.

²⁾ *Hilpert* und *Beyer*, Berichte Dtsch. chem. Ges. **44** II, S. 1610.

Ein solcher unstetiger Wechsel im Wasserstoffverbrauch kann aus den Versuchsergebnissen jedoch nicht abgeleitet werden. Der stufenweise Übergang würde allerdings nicht hervortreten, wenn die jeweilig benachbarten Eisenoxyde ineinander löslich sind, da die Sauerstofftension eines gelösten Oxydes um einen der Konzentration entsprechenden Betrag niedriger ist als die des ungelösten. In bezug auf die Eisenoxyde ist jedoch nur eine beschränkte

Löslichkeit des FeO in Fe bekannt, so daß bei den höheren Oxyden der Sprung in den Werten der Sauerstofftension vorhanden sein müßte. Die Analysen der Bodenkörper bei Versuchen, die vorzeitig abgebrochen wurden, ergaben, daß an der Stelle, wo der Wasserstoff zuerst auftritt, schon metallisches Eisen vorhanden war, während auf der dem Wasserstoffeintritt gegenüberliegenden Seite neben Fe_2O_3 noch Fe_3O_4 oder neben Fe_3O_4 noch FeO festgestellt werden konnte. Die Wasserstoffverbrauchskurven können also keinen Aufschluß über die Art und Reihenfolge des Sauerstoffabbaues erbringen. Bei der gegebenen Versuchsanordnung ist der Verlauf der Reduktion so, daß der reine Wasserstoff, sobald er mit dem Bodenkörper in Berührung kommt, Sauerstoff entnimmt und mit dem entstehenden Wasserdampf verdünnt wird. Dieses $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Gemisch hat in der Folge eine

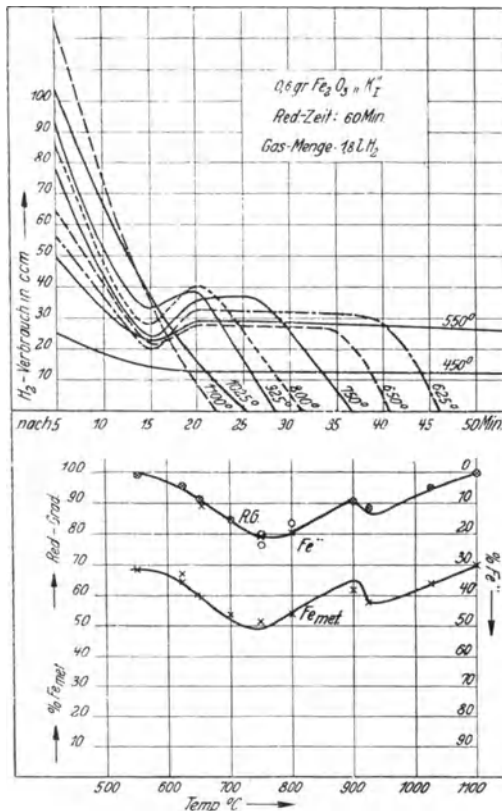


Fig. 29. Der zeitliche Verlauf der Reduktion von Fe_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen.

geringere reduzierende Wirkung und befreit bei der weiteren Berührung mit der festen Phase geringere Mengen Sauerstoff. Aus den Wasserstoffverbrauchskurven läßt sich daher lediglich entnehmen, nach welcher Zeit die Reduktion einschläft.

Aus der Reihe der Reduktionsversuche seien hier zwei Fälle bildlich wiedergegeben. Fig. 29 behandelt die Reduktion reinen Eisenoxyds Fe_2O_3 , aus Oxalat hergestellt, enthaltend 69,09 Proz. Fe^{+++} und 30,91 Proz. O_2 . Im oberen Teil des Bildfeldes sind die Wasserstoffverbrauchskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Bereich von

350° bis 1000° C. Im unteren Teile sind die Mengen an Fe-Metall, zwei- und dreiwertiges Eisen derart bei jeder der Versuchstemperaturen dargestellt, daß sie sich auf 100 ergänzen, ebenso ist der daraus sich ergebende Reduktionsgrad (R.Gr.) in einer Kurve eingezeichnet. Fig. 30 zeigt das entsprechende Bild eines Fe₃O₄-Präparates, enthaltend 24,118 Proz. Fe^{··} und 48,238 Fe^{···}. Die Kurve des Reduktionsgrades zeigt nicht eine mit steigender Temperatur gleichmäßig dem Werte 100 zustrebende Entwicklung, sondern in beiden Fällen deutlich zwei Minima. Das erste Minimum fällt mit den von *Sauerwald*¹⁾ bei 750° festgestellten Dichte und Festigkeitsmaxima zusammen. Bei etwa 925 bis 950° C weisen die Kurven ein zweites Minimum auf, dieses entspricht aber einem Minimum der Dichte und Festigkeit des gesinterten Eisenpulvers. Sein Auftreten steht wahrscheinlich mit der β-γ-Umwandlung des Eisens im Zusammenhang. Die Bildung des γ-Eisens geht unter erheblicher Volumenverkleinerung vor sich, außerdem wird bei diesem Vorgang die Atombesetzung im Raumgitter geändert, indem das raumzentrische kubische Atomgitter im α- und β-Zustand einem flächenzentrischen kubischen Gitter im γ Zustand Platz macht.

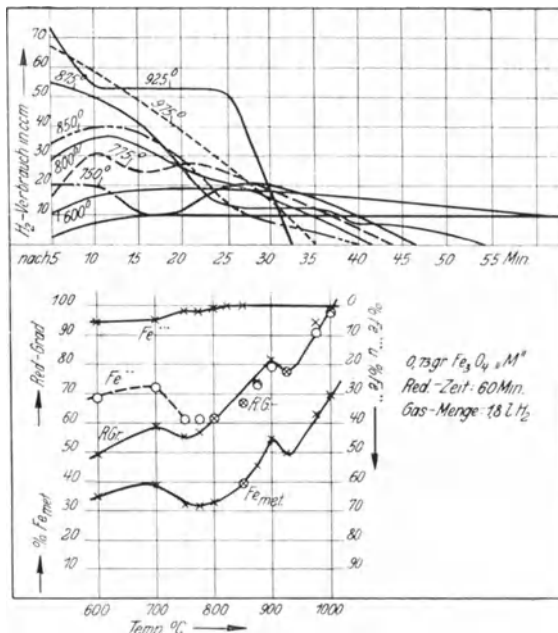


Fig. 30. Der zeitliche Verlauf der Reduktion von Fe₃O₄ bei verschiedenen Temperaturen.

Die Reduktionsversuche mit Proben aus Fe₃O₄ zeigen hinsichtlich des Auftretens der Minima der Reduktionsgrade keine sonderlichen Abweichungen von denjenigen der Fe₂O₃-Proben.

Die Oxydpulver wurden von *K. Hofmann* zu Pastillen gepreßt und der Reduktion unter sonst gleichen Bedingungen unterworfen. Diese Körper ließen sich nach dem Versuch anschleifen und unter dem Mikroskop untersuchen. Es zeigt sich, daß der Wasserstoff durch Poren und Hohlräume des Körpers ins Innere eindringt und die erreichbaren Oberflächen der Krystallite reduziert. Fig. 31 zeigt den Anschliff eines Preßlings nach der bei 750° vorgenommenen Reduktion. Man sieht, daß einige dunkle, nicht völlig reduzierte Körner von einer dünnen Eisenschicht umschlossen sind. Ein ähnliches

¹⁾ *Sauerwald*, Ztschr. anorg. Ch. **122** (1922), S. 277; Ztschr. Elektrochemie **29** (1923), S. 79; **30** (1924), S. 175.

Bild zeigt Fig. 32, den Anschliff einer Probe aus Fe_3O_4 . Die hellen schmalen Stellen sind Eisen, während die dunklen Bestandteile unverändertes Fe_3O_4 ist.

Temperatur ° C	Reduktionsgrad bei Proben aus	
	Fe_2O_3	Fe_3O_4
600	98,8	48,3
650	96,5	—
700	—	58,5
750	79,9	54,4
800	84,6	61,2
850	87,3	66,7
900	92,8	80,7
925	87,6	77,5
950	88,4	—
1000	92,2	99,0

Vergleicht man den bei verschiedenen Temperaturen erreichten Reduktionsgrad der Proben aus Fe_2O_3 mit denen aus Fe_3O_4 , so stellt man fest, daß bei allen Fe_3O_4 -Proben der bei gleicher Temperatur erzielbare Reduktionsgrad bis etwa zu 1000° hinauf hinter denjenigen der Fe_2O_3 -Proben zurückbleibt, wie nebenstehende Zusammenstellung zeigt.

Diese Erscheinung ist kennzeichnend, und man kann in diesem Sinne von einer Schwerreduzierbarkeit des Fe_3O_4 im Vergleich zu der Verbindung Fe_2O_3 sprechen. Fe_3O_4 ist schwer reduzierbar bedeutet, daß man erst bei etwa 1000° einen vollständigen Sauerstoffabbau bekommt, den man bei Fe_2O_3 schon bei 600° erreichen kann.

Diese Erscheinung ist kennzeichnend, und man kann in diesem

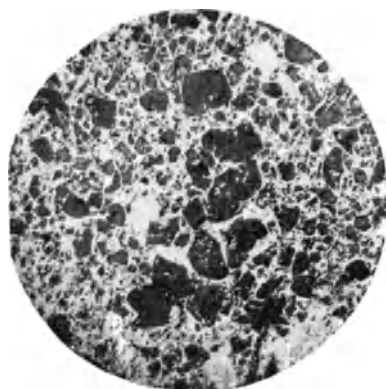
Vergr. $\times 150$

Fig. 31. Mat: „KI“ (Fe_2O_3) ungeätzt, Preßling bei 750° mit Wasserstoff reduziert.

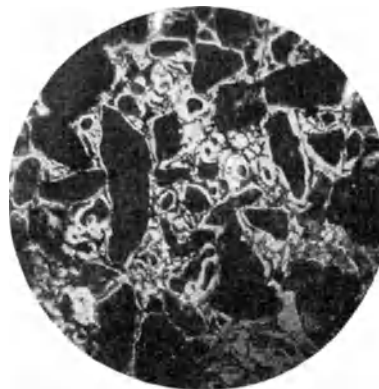
Vergr. $\times 550$.

Fig. 32. Magnesit „M“ Korngrenzenätzung. Preßling mit Wasserstoff reduziert.

So wichtig die Aufklärung der Reduktionsvorgänge bei der Benutzung von Wasserstoff als Reduktionsmittel ist, muß in Annäherung an die Verhältnisse im Hochofen die Wirkungsweise des Kohlenoxyds als von größerer Bedeutung betrachtet werden. Beide Reduktionsmittel sind an sich in ihrer Wirkungsweise ähnlich. Insofern muß beim Kohlenoxyd auch ein ähnlicher Reduktionsgrad bei entsprechend gleichen Temperaturen erzielt werden. Abweichungen sind in zwei Richtungen festzustellen. Einmal ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bedeutend größer als die des Kohlenoxyds, infolgedessen muß in gleichen Zeitabschnitten der Wasserstoff größere

Sauerstoffmengen abbauen als das Kohlenoxyd. Nach Versuchen von *H. H. Meyer*¹⁾ ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Gas und Bodenkörper beim Wasserstoff etwa viermal so groß wie beim Kohlenoxyd. Ferner ist in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 800° C die Reduktion des Kohlenoxyds von einer Nebenreaktion, nämlich der Abscheidung elementaren Kohlenstoffs, begleitet. Durch diesen Vorgang wird Kohlenstoff auf dem bei der Reaktion als Kontaktstoff dienenden Eisen in feinsten Verteilung abgeschieden, und diese Kohlenstoffabscheidung beeinträchtigt den Vorgang der Sinterung. Die Unstetigkeit im Verlauf des Reduktionsgrades mit steigender Temperatur, die bei Wasserstoff deutlich in die Erscheinung tritt, muß beim Kohlenoxyd stark gemildert sein oder ganz verschwinden. *H. H. Meyer* hat in der erwähnten Arbeit die Reduktionszeit bei der Reduktion eines Magnetits in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl bei Wasserstoff als auch bei Kohlenoxyd, daneben auch bei verschiedenen Mischungen beider Gase ermittelt. In Fig. 33 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Die Reduktionszeit nimmt bei Wasserstoff von 500° bis 650° ständig ab, steigt dann aber bei etwa 900° sehr stark an, um bei 1100° sehr niedrige Werte zu erreichen. Die Verzögerung der Reduktion zwischen 800 und 1000° ist vermutlich auf die Sinterungs- und Umwandlungsvorgänge, wie sie schon erwähnt wurden, zurückzuführen. Bei Kohlenoxyd sind die Reduktionszeiten bei niedrigen Temperaturen etwa viermal so groß, erst bei 800° werden sie gleich und sind bei 1100° wieder sechsfach. Die starke Verzögerung zwischen 800° und 1000° ist beim Kohlenoxyd kaum zu bemerken, die Sinterung wird wahrscheinlich durch den abgeschiedenen Kohlenstoff verringert. Mehrere Mischungen beider Gase ergeben Reduktionszeiten, die zwischen denen des reinen Wasserstoffs und Kohlenoxyds liegen. Da in den Mischungen der Wasserstoff schneller reduziert, so erfolgt vornehmlich die Reduktion durch diesen und darauf eine Reaktion des gebildeten Wassers mit dem Kohlenoxyd nach der Wassergasgleichung.

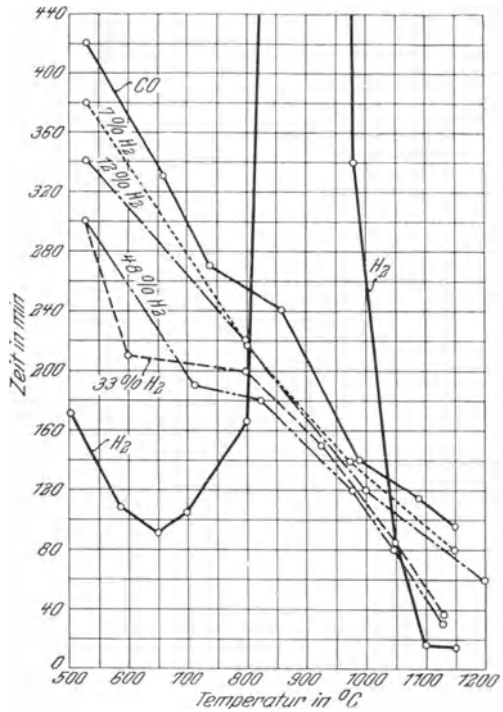


Fig. 33. Abhängigkeit der Reduktionszeit von Reduktionstemperatur bei Anwendung verschiedener Reduktionsmittel. (St. u. E. 48).

¹⁾ *H. H. Meyer*, Mitt. K. W. Inst. Eisenf. 10 (1928), S. 107.

Soweit eine Sinterung im Sinne einer Oberflächenverkleinerung in Frage kommt, muß auch bei der Reduktion mit Kohlenoxyd eine Verzögerung des Umsatzes in dem entsprechenden Temperaturgebiet auftreten. *F. Brinckmann*¹⁾ hat bei seinen Reduktionsversuchen mit Kohlenoxyd das Reduktionsminimum bei 750° C deutlich ausgeprägt gefunden.

Bei der Reduktion von Erzen, also Eisenoxyden, die mit Gangart verwachsen sind, ist die Größe der den Reaktionsgasen zugänglichen Oberfläche nicht mit der meßbaren Oberfläche der einzelnen Erzstücke gleich, sondern einerseits werden Teile der Oberfläche von Fremdmineralien bedeckt, und andererseits enthalten manche Erze feinste Risse, Spalten und Poren, in die die Reaktionsgase während der Erhitzung hineindiffundieren. Dadurch ist die reaktionsfähige Oberfläche vergrößert. *F. Wüst* und *P. Rütten*²⁾ haben bei einer Reihe von Erzen, 14 Minetten, 2 Roteisensteinen und 1 Magnet-
eisenstein, die Gasdurchlässigkeit, Porosität und die Reduktionsgeschwindigkeit bei 800° C bestimmt. Sie ermitteln die Gasdurchlässigkeit, indem sie durch ein prismatisch geformtes Erzstück nach einer Glühung bei 900° Wasserstoffgas bei einem konstanten Druckunterschied während einer bestimmten Zeit hindurchdrücken und die Gasmenge maßen. Einige ihrer Ergebnisse mögen hier wiedergegeben werden.

Nr.	Bezeichnung	Gasdurchlässigkeit 1/100 Atm Überdruck cbm/St.	Porosität Proz.	Relative Reduktions- geschwindigkeit	Fe im Erz Proz.
1	Minette	11150	42,90	3,81	14,34
5	„	7700	34,36	2,50	41,16
10	„	3800	30,04	1,78	46,31
15	„	690	10,14	1,42	40,00
14	Roteisenstein	920	18,66	1,66	38,75
16	„	280	3,44	1,12	50,44
17	Magneteisenstein	0	—	1,06	63,20

Die Versuche haben also einen Zusammenhang zwischen Gasdurchlässigkeit und Porosität einerseits und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits erbracht. Da eine Beziehung zwischen dem Eisengehalt der Erze und der Reaktionsgeschwindigkeit nicht festzustellen ist, kann man wohl annehmen, daß die Spalten und Risse in einem Erz wesentlicher sind in Bezug auf die Größe der Oberfläche als die in den Außenflächen lagernden Mineralien. Bei der Übertragung dieser Erfahrung auf den Hochofen muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Erzstücke zersprengt werden und dadurch die reagierenden Oberflächen sich ständig ändern. Es käme also darauf an, mit welcher Geschwindigkeit der Zerfall der einzelnen Erzstücke vor sich geht.

¹⁾ *F. Brinckmann*, Dissertation, T. H. Breslau 1923.

²⁾ *F. Wüst* und *P. Rütten*, *Stahleisen* 43 (1923), S. 1540.

Das Verhalten der Legierungselemente.

Das Roheisen.

Das Haupterzeugnis des Hochofens ist das Roheisen, welches als Ergebnis von Reduktion und Schmelzung auf dem Boden des Hochofens sich sammelt und in gewissen, von Ofengröße und Betriebsverhältnissen abhängigen Zeitabschnitten abgelassen wird. Das Roheisen ist ein technisch wenig verwertbares Erzeugnis, das in den allermeisten Fällen durch weitere Umwandlungsverfahren erst in eine wertvolle Metallegierung verwandelt werden muß. Je nach der Art der Weiterverarbeitung werden an das Roheisen verschiedene Anforderungen gestellt, das Roheisen muß für das Weiterverarbeitungsverfahren bestimmte günstige Eigenschaften haben. Die Eigenschaften werden in überwiegenderem Maße von der chemischen Zusammensetzung beeinflusst, und so ergibt sich praktisch je nach Verwendungszweck eine bestimmte Analyse für das Roheisen, die aus metallurgischen Bedingtheiten und Erfahrungen der Praxis hergeleitet ist. Entsprechend diesen Zusammenhängen entsteht für den Hochofenbetrieb die Aufgabe, verschiedene Sorten von Roheisen zu erzeugen und zur Verfügung zu stellen, außerdem den Hochofen so zu betreiben, daß er eine Roheisensorte stets gleicher chemischer Zusammensetzung liefert, wenn das Erzeugnis für stets denselben Zweck Verwendung findet. Die Zusammensetzung des Roheisens bestimmt also nicht der Hochöfner, sondern der Verbraucher. Der Hochöfner ist heute in der Lage, den Wünschen der Verbraucher in gewissen Grenzen zu entsprechen, jedoch ist er an gewisse Abhängigkeiten gebunden, die ihm durch die Eigenart des Schachofenbetriebes und die Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Rohstoffe gegeben sind. So kann er beispielsweise nicht den Gehalt des Kohlenstoffs im Roheisen beliebig verändern oder den Schwefelgehalt konstant halten bei abnehmendem Siliciumgehalt. Den gegebenen Verhältnissen des Verbrauchers stehen also Abhängigkeiten des Hochöfners gegenüber, und es kommt unter Umständen darauf an, durch Vereinbarung die beiderseits günstigsten Bedingungen festzulegen.

Der Verbrauch und die Weiterverarbeitung des Roheisens findet in zwei Arten von Betrieben statt, den Stahlwerksbetrieben und den Gießereien. Demgemäß kann man Stahlroheisensorten und Gießereiroheisensorten unterscheiden. Da die Sorten der ersten Gruppe in den meisten Fällen ein weißes, metallisches Bruchaussehen haben, dagegen die der zweiten wegen der Graphiteinsprenglinge ein graues, unterscheidet man gewöhnlich bei uns weiße und graue Roheisensorten. Es gibt auch Übergänge, sog. melierte Sorten, außerdem können zur ersten Gruppe graue und zur zweiten weiße Sorten gehören. Eine genaue Abgrenzung ist nicht immer durchführbar. Die Zusammensetzung der Sorten ist an verschiedenen Orten und in verschiedenen Betrieben nicht immer gleich. Die einzelnen Analysenwerte schwanken innerhalb gewisser Grenzen. Die Unterschiede müssen auf gewisse Abweichungen in der Behandlungsweise des Roheisens bei der Weiterverarbeitung, auf Eigenschaften der verwendeten Schmelzöfen, Arbeiterfahrungen und

örtliche Einflüsse zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung der Roheisensorten wird daher allgemein innerhalb gewisser Grenzen angegeben, innerhalb welcher die Analysen der meisten Betriebe liegen.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die üblichen Analysengrenzen der weißen Roheisensorten.

Zahlentafel 35.

	C	Si	Mn	P	S
Puddelroheisen, weiß . . .	2,0—2,5	0,2—0,5	2,0—2,5	0,3—0,7	0,04—0,08
„ „ grau . . .	2,2—2,8	1,5—2,5	1,5—3,0	0,2—0,6	0,04—0,08
Bessemer Roheisen . . .	3,0—4,0	1,0—2,5	2,0—5,0	0,07—0,08	0,01—0,03
Siemens-Martin-Roheisen .	3,0—4,0	0,8—1,5	2,5—4,0	0,2—0,4	0,04—0,05
„ „ . . .	3,0—4,0	1,5—2,5	3,0—4,0	0,2—0,3	0,03—0,05
Siegerländer Stahleisen . .	3,0—3,5	0,2—0,8	4,0—8,0	0,07—0,09	0,01—0,03
Thomas-Roheisen	3,3—3,8	0,2—0,8	1,2—1,5	1,7—2,5	0,06—0,10
Spiegeleisen	4,0—5,5	0,3—0,5	6,0—25,0	0,06—0,1	0,01—0,02
Ferromangan	6,0—7,5	1,3—0,2	50—80	0,3—0,4	0,01—0,02
Ferrosilicium	3,0—1,0	8—10	0,6—1,0	0,07	0,01—0,02

Die einzelnen Sorten sollen bezüglich ihrer Zusammensetzung und der Anforderungen, die man an sie stellt, noch näher erläutert werden.

Das Puddelroheisen wird zur Herstellung von Schweißisen im Puddelverfahren verwendet. Es ist dieses das älteste Stahlverfahren, welches die Herstellung von Eisen höherer Güteeigenschaften gestattete. Heute von den neuzeitlichen Verfahren namentlich im wirtschaftlichen Sinne überholt, spielt es in der Hochofentechnik nur noch eine ganz untergeordnete Rolle. Schweißisen hat sich wegen gewisser Eigenschaften als Werkstoff für einige Verwendungszwecke noch erhalten. In den letzten Jahren schenkt man in Amerika diesem Erzeugnis wieder größere Aufmerksamkeit. Es ist leichter plastisch verformbar als Flußeisen, ebenso besitzt es eine bessere Schweißbarkeit. Ferner ist die große Korrosionsbeständigkeit bemerkenswert.

Das Puddelroheisen hat im allgemeinen einen niedrigen Siliciumgehalt, allerdings kommen auch Sorten vor mit über 1 Proz. Si. Die Mangangehalte sind im allgemeinen höher als die Siliciumgehalte. Höhere Mangangehalte liefern beim Puddeln eine dünnflüssige Schlacke, die das Arbeiten erleichtert, jedoch ist der jeweilige Gehalt von den Erzverhältnissen abhängig. Der Phosphorgehalt bewegt sich zwischen 0,3 und 0,6 Proz. Er ist in diesen Mengen nicht schädlich, da er durch das Puddeln zum größten Teil aus dem Eisen entfernt wird, außerdem Gehalte im Schweißisen bis zu 0,2 Proz. keine schädlichen Wirkungen verursachen. Ähnlich zeigt sich beim Schwefel, daß Gehalte noch unschädlich sind, die bei Flußeisenerzeugnissen vermieden werden müssen. Die Gehalte an Kohlenstoff liegen bei den Analysenangaben niedriger als bei den übrigen Roheisensorten, da dieses gewöhnlich in kleinen Hochöfen mit niedriger Windtemperatur erblasen wird.

Das Bessemer-Roheisen wird in Deutschland kaum noch erzeugt, weil die natürlichen Erzverhältnisse der ständigen Herstellung dieser Sorte nicht

günstig sind. Dagegen war in Amerika das Bessemer-Stahlverfahren bis vor einem Jahrzehnt das bedeutendste. Noch heute wird es dort bevorzugt zur Herstellung von Feinblechen, von Blechen für geschweißte Rohre, und benutzt zur Erzeugung von Schienen und von gezogenen Drähten. Das Kennzeichen des Bessemer-Roheisens ist ein niedriger Phosphorgehalt, der die Höhe von 0,08 Proz. nicht überschreiten soll. In den sauren Stahlverfahren, zu denen das Bessemer-Verfahren gehört, ist eine Beseitigung des Phosphors aus der Legierung nicht möglich, und Phosphorgehalte von 0,1 Proz. und höher beeinträchtigen sehr die Güte des Erzeugnisses. Je nach dem Verwendungszweck und den Güteansprüchen wird daher der Phosphorgehalt durch Vorschriften nach oben begrenzt. Der Siliciumgehalt des Bessemer-Roheisens liegt im Mittel bei 1,5 Proz. Das Silicium ist im Bessemer-Prozeß der Wärmespende, durch seine Oxydation wird die Wärmemenge erzeugt, die zur Überhitzung und Deckung der Wärmeverluste aufzubringen ist. Zu niedrige Siliciumgehalte machen eine befriedigende Durchführung des Frischprozesses unmöglich, zu hohe Gehalte führen zu Überhitzungen und Verlusten. Der richtige Siliciumgehalt ergibt sich also aus den Betriebsverhältnissen des Stahlwerkes. Der Mangangehalt des Bessemer-Roheisens ist von den örtlichen Erzverhältnissen stark beeinflusst. In Amerika kommen Gehalte über 1,5 Proz. selten vor. Das Mangan wird im Frischprozeß oxydiert und verschlackt. Der Flüssigkeitsgrad und die Reaktionsfähigkeit der Schlacke nimmt mit steigendem Mangangehalt zu. Es besteht eine Beziehung zwischen Mangangehalt der Schlacke, des Eisenbades und dem Sauerstoffgehalt des Stahles. Hoher Mangangehalt des Einsatzroheisens ist eine Gewähr für sauerstoffarmen Stahl. Der Schwefelgehalt des Roheisens muß niedrig gehalten werden, da der Bessemer-Prozeß keine Entschwefelung kennt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß durch die Oxydation der Legierungselemente der Schwefelgehalt anteilmäßig im Stahl höher wird, dasselbe gilt natürlich auch für den Phosphor.

Der Siemens-Martin-Stahlprozeß ist in bezug auf den Phosphorgehalt am anpassungsfähigsten von allen Stahlherstellungsverfahren. Alle praktisch vorkommenden Phosphorgehalte im Roheisen lassen sich durch geeignete Maßnahmen im Herdofen ausscheiden. Demgemäß findet das Verfahren für phosphorfreie Roheisensorten einerseits und für niedrige und mittlere Phosphorgehalte andererseits Anwendung. Im ersten Falle wird der Stahl im sauren Herd erschmolzen, im anderen auf basischem Herd.

Der saure Herdofenprozeß hat wegen der Einfachheit der Chargenführung und der Möglichkeit, einen rotbruchfreien Stahl mit größerer Sicherheit herzustellen, erhebliche Vorzüge. Seine Anwendung setzt aber voraus, daß das verwendete Schmelzgut, also auch das Roheisen, nur sehr niedrige Phosphorgehalte besitzt. Ein Gehalt von 0,03 Proz. darf nicht nennenswert überschritten werden, wenn ein Qualitätsstahl etwa für die Federnherstellung oder Schmiedestücke erzeugt werden soll. Ebenso muß der Schwefelgehalt des Roheisens auf etwa 0,04 Proz. gehalten werden. Der Siliciumgehalt beläuft sich auf etwa 1,5 bis 2 Proz. Zu hohe Werte sind wegen der damit

verbundenen Verlängerung der Chargendauer unnütz. Selbstverständlich spielt das Einsatzverhältnis Roheisen zu Schrott eine Rolle. Der Mangan-gehalt ist auch in diesem Falle für eine gute Schlackenführung von Bedeutung, er wird daher gewöhnlich auf Werten nicht unter 2 Proz. gehalten.

Das für den basischen Siemens-Martin-Prozeß benötigte Roheisen hat eine Zusammensetzung, die von Fall zu Fall der Eigenart des Verfahrens angepaßt sein muß. Der Siliciumeinsatz des Stahlofens darf in der Schmelze nicht hoch sein, da die durch Oxydation entstehende Kieselsäure das Ofen-futter angreift und eine befriedigende Entphosphorung erschwert. Je nach der Art des Verfahrens, des Roheisensatzes, dem Entphosphorungsverfahren muß der Siliciumgehalt des Roheisens auf Grund der vorliegenden Betriebs-erfahrungen festgelegt werden. Es gibt wohl keine andere Betriebsverbin-dung zwischen Hochofen und Roheisenweiterverarbeitung, bei der die günstigsten Verhältnisse zwischen den Gegebenheiten des Hochofens und den Erfordernissen des Stahlverfahrens in gleich erheblicher Weise aufeinander abgestimmt werden müssen. Je nachdem es sich beispielsweise um ein Roh-eisen-Schrottverfahren oder ein Roheisenerzverfahren handelt, ist der Sili-ciumgehalt des Roheisens bis zu 1,5 oder geht herunter bis 0,8 Proz. Zu geringe Siliciumgehalte liegen nicht im Interesse des Hochofenbetriebes, da dann der Hochofen ein schlechtes Manganausbringen bekommt und die Manganverluste bei den nicht unbedeutlichen Mangangehalten der Be-schickung erheblich werden. Der Mangangehalt des Roheisens hat im all-gemeinen eine Höhe von 2,5 bis 4 Proz. Diese Manganmengen sind mit Rück-sicht auf eine reaktionsfähige Schlacke im Stahlofen notwendig. Niedrige Mangangehalte liefern eine reaktionsträge Schlacke, erhöhen die Chargen-dauer im Stahlofen und vermindern die Leistung desselben. Amerikanische und britische Betriebe arbeiten im allgemeinen mit viel geringeren Mangan-gehalten im Roheisen, sie gehen auf etwa 1,2 Proz. herunter. Die Phosphor-gehalte des Siemens-Martin-Roheisens können in den Grenzen von 0 bis 2 Proz. liegen. Wenn auch praktisch die hohen Gehalte mit größeren Schwierig-keiten und nur unter Anwendung besonders angepaßter Verfahren beseitigt werden können, so ist an sich die Möglichkeit gegeben. Ein solcher Stahl-werksbetrieb kann sich in bezug auf den Phosphor den Erzverhältnissen des Hochofens anpassen. Die günstigsten Verhältnisse liegen bei einem basischen Siemens-Martin-Betrieb indessen vor, wenn der Phosphorgehalt des Roh-eisens bei etwa 0,3 bis 0,4 Proz. liegt. Bei höheren Gehalten verzögert sich die Entphosphorung und die Chargendauer wird größer, die Ofenleistung kleiner. Bei höheren Gehalten an Phosphor ist zu ermitteln, ob die Betriebs-verhältnisse es gestatten, gleich so hoch zu gehen, daß eine Schlacke mit hohen Phosphorgehalten entsteht, die als wertvolles Düngemittel aufbereitet werden kann. Der Schwefelgehalt der Roheisensorte ist im allgemeinen nicht so hoch, daß er bei der Stahlbereitung sich als hinderlich erweist. Der erhebliche Mangangehalt des Roheisens ergibt schon an sich eine geringere Schwefelaufnahme im Hochofen. Im basischen Stahlofen liegt außerdem die Möglichkeit einer Entschwefelung des Stahlbades vor, wenn nicht eine

ständige Schwefelzufuhr durch die Heizgase des Ofens stattfindet. Die Entschwefelung verbraucht jedoch Kalk und beeinflusst insofern die Wirtschaftlichkeit des Stahlverfahrens. Ist im Roheisen der Gehalt an Schwefel nicht über 0,05 Proz., so läßt sich ein Stahl mit 0,03 Proz. S erschmelzen, wenn nicht durch andere Schmelzstoffe, Zuschläge und Heizgase größere Schwefelmengen zugetragen werden. Beim Siemens-Martinverfahren ist auch der Kohlenstoffgehalt des Einsatzes für den Chargenablauf von Bedeutung. Die Schmelze muß einen bestimmten Kohlenstoffgehalt haben, dessen Mindestwert bei etwa 0,7 Proz. liegen mag, andernfalls fällt die Kochperiode aus und die Frischwirkung schreitet nicht vorwärts. Der Frischprozeß kommt zum Stillstand. Bei zu hohen Kohlenstoffgehalten, die namentlich beim Roheisenerzverfahren auftreten können, wird die Kochperiode ohne Nutzen für den Chargenverlauf so lange ausgedehnt, daß die Ofenleistung zurückgeht. In diesem Falle wird also an den Hochofen die Forderung gestellt, den Kohlenstoffgehalt des Roheisens niedrig zu halten, eine Forderung, der mit den heutigen Mitteln der Praxis nur recht unvollkommen nachgekommen werden kann.

Das Thomasroheisen wird im basischen Konverter ohne oder mit nur geringen metallischen Zusätzen zu Stahl verblasen. Da die Konverterauskleidung von Kieselsäure angegriffen wird, vermeidet man nach Möglichkeit hohe Siliciumgehalte im Roheisen. Die wirksamen Wärmespenden sind bei diesem Verfahren Silicium und Phosphor. Es kommt darauf an, während des Frischprozesses durch die Oxydation der Legierungselemente so viel Wärme frei zu machen, daß eine bestimmte günstige Endtemperatur erreicht wird, zu hohe Temperatur kürzt zwar die Blasezeit ab, steigert aber die Metallverluste durch Abbrand und Auswurf, zu niedrige Temperatur gefährdet den geregelten Verlauf des Verfahrens. Die Höhe der Endtemperatur wird bei sonst gleichen Verhältnissen durch die vom Silicium gespendeten Wärmemengen, durch die von der Phosphorverbrennung herrührenden Beträge und durch die Anfangstemperatur des Metallbades bestimmt. Demgemäß würden zur Erreichung derselben Endtemperatur zu hohen Phosphorgehalten niedrige Siliciumgehalte, zu niedriger Anfangstemperatur höhere Siliciumgehalte und so weiter gehören. Es liegen demnach eine Reihe von Abhängigkeiten vor, jede Einflußgröße steht mit einer Reihe anderer in Beziehung, zu der außer den drei genannten noch beispielsweise die Phosphorbasis des Hochofenbetriebes, die Temperaturverhältnisse des Hochofengestelles, die Roheisentransportwege, die Arbeitsweise, und Wandwärmeverluste des Konverters gehören. Also auch hier ist ein genaues Abwägen der Bedingungen der beiden zusammenarbeitenden Betriebe notwendig. Demzufolge schwankt auch die Roheisenanalyse der einzelnen Hochofenwerke, welche Thomasroheisen erzeugen, recht beträchtlich. Der Siliciumgehalt beträgt teilweise nur 0,2 Proz., geht aber an anderen Orten bis zu 0,8 Proz. herauf. Für den Hochöfner ist die Schwierigkeit der Erzeugung eines solchen Roheisens um so größer, je niedriger der Siliciumgehalt vorgeschrieben wird, weil einmal bei solchem Ofengang der Schwefelgehalt im Roheisen leicht zu hoch aus-

fällt und ferner infolge der Notwendigkeit, mit kalkreicher Schlacke zu arbeiten, die Gefahr besteht, bei vorübergehendem Wärmemangel im Ofengestell sofort zum Einfrieren zu kommen. In solchem Falle kann die Schwefelgefahr durch erhöhten Manganzusatz beseitigt werden, das Roheisen wird aber dadurch teurer. So steht also der Hochöfner vor einer Reihe von Abhängigkeiten. Demgegenüber drückt der Stahlwerker auf den Siliciumgehalt, um seinen Konverter nicht mit Kieselsäure zu vergiften, die Chargen nicht zu heiß zu blasen und den gewünschten Grad der Entphosphorung zu erzielen. Der Mangangehalt des Thomasroheisens liegt im allgemeinen bei 1,2 Proz., je höher er ist, desto besser wird die Entschwefelung und desto reaktionsfähiger ist die Konverterschlacke, desto teurer ist allerdings das Einsatzroheisen, wenn Manganerze als solche verhüttet werden müssen. Der Phosphorgehalt muß beim Thomasverfahren in einer bestimmten Mindestmenge im Roheisen enthalten sein. Da der Phosphor der Hauptwärmespender ist, muß durch seine Verbrennung der Hauptwärmebetrag zur Erhitzung des Konvertersinhaltes geliefert werden. Die untere Grenze liegt erfahrungsgemäß bei etwa 1,8 Proz. Nach oben kommen Gehalte von 2,5 Proz. vor. Der Kohlenstoffgehalt des Roheisens soll möglichst niedrig liegen, da der Kohlenstoff kein ausreichender Wärmespender ist, für sich allein nicht so viel Wärme bei der Verbrennung liefert, wie dem Wärmebedarf entspricht, weil durch ihn das Einsetzen der Phosphorverbrennung nur verzögert wird, und weil er das Bad zu starkem Schäumen bringt und die Metallverluste durch Auswurf erhöht.

Die im Hochofen erzeugten grauen Roheisensorten finden in den Graugießereien Verwendung, sie werden in Gießereischmelzöfen, gewöhnlich unter Zusatz von Bruchroheisen oder Schrott, umgeschmolzen und in Formen vergossen. Auch bei diesen Roheisensorten findet eine Unterscheidung und Kennzeichnung nach der chemischen Analyse statt, allerdings gewinnen auch noch andere Unterscheidungsmerkmale neuerdings eine zunehmende Bedeutung. Man hat bei uns mehrere Gießereiroheisensorten mit Normalanalysen, die sich einmal durch die Höhe des Siliciumgehaltes und das andere Mal durch den Phosphorgehalt voneinander unterscheiden, wie aus der Zusammensetzung der vom Roheisenverband gelieferten Sorten zu ersehen ist.

Zahlentafel 36.

Bezeichnung	Si	Mn	P	S
Hämatit-Roheisen	2—3	max. 1,2	max. 0,1	max. 0,04
Gießerei-Roheisen I . . .	2,25—3	max. 0,8	max. 0,7	max. 0,04
Gießerei-Roheisen III . .	1,8—2,5	max. 0,8	max. 0,9	max. 0,06
Gießerei-Roheisen Ersatz englisch III	2—2,5	max. 1	max. 1—1,5	max. 0,06
Gießerei-Roheisen III Luxemburger Qualität .	1,8—2,5	max. 0,8	1,6—1,8	max. 0,06

In dieser Zusammenstellung sind die wichtigsten deutschen Gießerei-Roheisensorten, gewissermaßen die Grundtypen, enthalten. Daneben gibt

es noch eine Reihe anderer Sorten, die für bestimmte Gießereizwecke bevorzugt werden, und die sich von den vorhergenannten durch abweichende Gehalte an einem oder mehreren Legierungselementen unterscheiden, insbesondere liegen diese Unterschiede in dem Gehalt an Mangan oder an Phosphor.

Eine besondere wichtige Rolle spielt dabei der Kohlenstoff der Legierung, der teils als Graphit, teils als gebundener Kohlenstoff in diesen Legierungen vorhanden ist. Der Gesamtkohlenstoffgehalt beträgt im allgemeinen 3 bis 4 Proz., von welcher Menge etwa 70 bis 80 Proz. als Graphit ausgeschieden ist. In der modernen Hochofenpraxis haben häufig die erzeugten Gießerei-Roheisensorten einen unerwünscht hohen Kohlenstoffgehalt, deshalb werden solche mit niedrigen Gehalten besonders gekennzeichnet und bewertet. Diese Roheisensorten, die als Zusatzseisen in den Gießereien Verwendung finden, sind beispielsweise folgende:

Zahlentafel 37.

Bezeichnung	C	Si	Mn	P	S
Siegerländer Roheisen:					
Birlenbach kalt erblasen:					
Grau	2,5—3,0	1,6—2,0	2,0—3,0	0,1—0,4	0,08
Weiß	3,3	0,5—0,8	4,0—5,0	0,1—0,4	0,08
Niederreisbach	3,25	1,8—2,5	1,7—2,8	0,35	0,08
Grünebach: Grau	2,8—3,0	1,8—2,3	3,0—4,0	0,15—0,20	0,05
Weiß	3,3—3,6	unter 1,0	4,0—5,0	0,10—0,15	0,05
Kohlenstoffarmes Roheisen:					
Silbereisen der Friedrich-					
Wilhelm-Hütte:					
Hämatit-Art	2,2—2,8	1,3—1,8	0,6—0,9	0,06—0,09	0,02—0,05
Gießereiseisen-Art	2,2—2,3	1,3—1,8	0,6—0,9	0,3—0,6	0,03—0,05
Siegerländer-Art	2,1—2,5	1,4—1,9	1,2—1,8	0,35	0,1—0,2
Konkordiahütte:					
Hämatit-Art	2,5—2,8	1,1—1,8	0,6—0,8	unter 0,1	0,03—0,04
Gießereiseisen-Art	2,5—2,8	1,5—1,8	0,6—0,8	0,5—1,0	0,05
Schwedisches Holzkohlenroh-					
eisen					
	3,9	1,3	0,13	0,06	0,01
Holzkohlenroheisenersatz der					
Duisburger Kupferhütte:					
Grau	4,0—4,5	1,2—4,0	0,15	0,05	0,01
Meliert	3,8—4,2	0,8—1,3	0,15	0,05	0,3—0,06
Weiß	3,6—4,0	0,2—0,5	0,15	0,05	0,15—0,17

Der Kohlenstoff, insbesondere der Graphit, übt auf die Eigenschaften des Roheisens einen ausschlaggebenden Einfluß aus, und nach den heute vorliegenden Erfahrungen wird bei den allgemein gebräuchlichen Umschmelzverfahren in den Gießereien der strukturelle Aufbau des Gefüges aufrecht erhalten, so daß die Gußlegierung zweiter Schmelzung ein ähnliches Gefüge wieder erhält wie das Ausgangsroheisen, man kann, da mit der Gefügebildung die mechanischen Eigenschaften in engem Zusammenhang stehen, von einer Vererbung der Eigenschaften sprechen. Man kommt zu dem Ergebnis, daß die chemische Analyse des Roheisens kein ausreichendes Kenn-

zeichen für die Brauchbarkeit und die Eigenschaften eines Roheisens ist, sondern daß noch andere Merkmale ergänzend festgelegt werden müßten; allerdings ist es noch nicht klar, wie diese weiteren Forderungen erläutert und festgelegt werden sollen. Die frühere Methode der Beurteilung der Sorten nach dem Bruchaussehen hat zweifellos eine qualitative Berechtigung, ist aber ebenso unzureichend wie die Analyse.

Da die Graphitkrystalle einen überwiegenden Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des grauen Eisens ausüben, ist ihre Entstehung und ihre Ausbildung sowie die Einflüsse, die bei diesem Vorgang mitwirkten, einer näheren Betrachtung wert. Das im Hochofen durch Reduktionsvorgänge entstehende Eisen nimmt den größten Teil des Kohlenstoffs durch Lösung im Schmelzfluß auf. Man kann wohl annehmen, daß im Gebiet der höchsten Temperaturen die Sättigung mit Kohlenstoff annähernd erreicht wird. Beim Niedergehen dieses Eisens auf den Boden des Gestells findet eine Abkühlung statt, die so weit gehen kann, daß eine teilweise Wiederausscheidung von Kohlenstoff aus übersättigter Lösung schon im Ofen erfolgt. Alte Gießerei-Roheisenöfen zeigen häufig nach dem Ausblasen große Mengen Graphit an den Gestellwandungen. Es ist aber auch möglich, daß durch Reduktion von verschlackten Mangan- und Eisenoxyden im Gestell im Roheisen gelöster Kohlenstoff wieder verbraucht wird und die so noch hinzutretenden Legierungselemente den Kohlenstoffgehalt der Legierung so weit herunterdrücken, daß im Hochofen selbst eine Übersättigung an Kohlenstoff nicht mehr eintritt. Dann aber kann dieser Sättigungspunkt bei der weiteren Abkühlung des flüssigen Roheisens während des Abstiches in der Abstichrinne unterschritten werden und dazu führen, daß der sich abscheidende Graphit infolge seines geringen Gewichtes, seiner Krystallgröße und des Flüssigkeitsgrades der Schmelze an die Oberfläche steigt und als Garschaumgraphit sichtbar wird. Ist dagegen die Temperatur der Schmelze schon nahe an dem Erstarrungsintervall angelangt, bevor die Übersättigung an Kohlenstoff eintritt, so steigen unter Umständen die Graphitkrystalle nicht mehr alle an die Oberfläche, sondern werden während der Erstarrung zurückgehalten und schließlich in dem festen Gefüge als Bestandteil eingeschlossen. Da dieser Graphit in flüssiger Schmelze entsteht, können seine Krystalle ungehindert wachsen, sie erscheinen daher im Gefüge als ausgeprägte geradlinig begrenzte Körper.

Bei der Abkühlung des Roheisens findet beim Übergang in den festen Zustand erneut eine Abscheidung von Graphit statt, derart, daß der in der erstarrten Legierung enthaltene Kohlenstoff teils als Graphit, teils als Carbid auftritt. Die Mengenanteile des hier entstehenden Graphits sind nicht eindeutig bestimmt, es sind aber mehrere Einflüsse bekannt, von denen sie abhängig sind. Auch in festem Zustande kann noch eine Zunahme des Graphitgehaltes der Roheisenlegierungen entstehen, hervorgerufen durch die mit sinkender Temperatur abnehmende Löslichkeit der festen Lösung für Kohlenstoff. Am stärksten hat sich hier der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit erwiesen, in dem Sinne, daß mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit die Menge des Graphits zunimmt. Aber auch die Einflüsse

verschiedener üblicher Legierungselemente, wie Silicium und Mangan, auf die Menge der Graphitabscheidung sind häufig untersucht und aufgeklärt worden, so daß man heute wertmäßig über die Bedeutung dieser Elemente in bezug auf die Beförderung oder Behinderung der Graphitmengen Aussagen machen kann.

Mit der Beeinflussung und Bestimmung der Menge des in einer Roheisenlegierung enthaltenen Graphits ist jedoch die Frage nach seinem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften derselben noch nicht gelöst. Es kommt nicht nur auf die Menge des Graphits, sondern noch mehr auf die Größe der einzelnen Graphiteinschlüsse in der Legierung, die Art ihrer Einbettung in dem metallischen Gefüge und ihre Häufigkeit an.

Die Ausscheidung des Graphits im Roheisen erfolgt in gleicher Weise wie die Krystallisation irgendeiner Schmelze, und der Einfluß der verschiedenen Krystallisationsbedingungen auf die Form und die Verteilung des Graphits kann im allgemeinen als geklärt angesehen werden. In einer homogenen Schmelze entstehen bei der Abkühlung zunächst Krystallkerne oder Krystallisationsmittelpunkte, die in dem Temperaturgebiet steigender Krystallisationsgeschwindigkeit zu Krystallen anwachsen. Die Größe der so entstehenden Krystalle ist von der Wachstumsgeschwindigkeit, der Zeit, dem Vorhandensein benachbarter gleicher oder andersartiger Krystalle und den Konzentrationsverhältnissen der Schmelze abhängig. Gleichartige Krystalle können je nach ihrer Lage zueinander zusammenwachsen. Sind in über-eutektischen Legierungen schon Graphitabscheidungen in der Schmelze vorhanden, Garschaumgraphit, so sind sie Ausgangspunkte weiterer Krystallisation. Wird in eutektischen Legierungen in einem kleinen Temperaturgebiet die Zahl der Krystallkerne und gleichzeitig die Krystallisationsgeschwindigkeit groß, so entstehen Krystalle, deren Größe von der Kernzahl abhängig ist. Der Grad der Unterkühlung der Schmelze bleibt dabei gering. Entstehen aber erst zahlreiche Krystallisationsmittelpunkte, wenn die Krystallisationsgeschwindigkeit schon klein geworden ist, so bekommt die Schmelze eine starke Unterkühlung, und es entstehen sehr zahlreiche kleine Krystalle.

Die Konzentrationsverhältnisse beeinflussen schließlich ebenfalls die Größe und Zahl der Graphitausscheidungen, und zwar wird das Wachstum der Graphitausscheidungen um so mehr behindert, je größer die Menge der Mischkrystalle im Erstarrungsintervall ist. Die Größe der primären Austenitkrystalle hängt in erster Linie von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze ab. Ist sie klein, so entsteht eine Anzahl gutentwickelter Krystalle, ist sie dagegen groß, so bilden sich eine große Zahl kleiner Krystalle unregelmäßiger Form. Die bei der Erstarrung der Restschmelze entstehenden Graphitkrystalle wachsen nach Auffassung von *P. Bardenheuer*¹⁾, wofern sie schon entstehen, wenn noch Schmelze in ihrer Umgebung vorhanden ist, auf allen Krystallflächen mit ungefähr gleicher Wachstumsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Unterkühlung treten dagegen stärkere Wachstumsunterschiede auf den ein-

¹⁾ *P. Bardenheuer*, *Stahleisen* **47** (1927), S. 861.

zelen Flächen auf. Die Flächen größerer Krystallisationsgeschwindigkeit drängen die langsamer wachsenden immer mehr zurück, der Krystall wird flächenärmer. Im ersten Falle, bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit und geringerer Unterkühlung, wachsen die Graphitkrystalle in allen Richtungen zu gehäuftten, globulitischen Formen. Im zweiten Falle, bei größerer Abkühlungsgeschwindigkeit und stärkerer Unterkühlung, entstehen Graphitkrystalle in Form von dünnen Blättchen mehr oder weniger großer Ausdehnung. Diese Blättchen passen sich den Formen der schon vorhandenen Austenitkrystalle an und nehmen daher eine gewundene, im Anschliff wurmähnlich erscheinende Form an.

Man kann daher je nach Gestalt und Größe verschiedene Arten von Graphit im Roheisen antreffen¹⁾:



Fig. 34.
Schwedisches Holzkohlenroheisen.



Fig. 35.
Roheisen aus einem kleinen Hochofen.

1. Graphit in großen, geraden Platten, Graphit aus übersättigter Lösung, abgeschieden, als die Legierung noch ganz oder zum großen Teil flüssig war.

2. Graphit in kompakten Globuliten, entstanden bei langsamer Abkühlung und geringer Unterkühlung im Temperaturbereich nahe bei der eutektischen Erstarrung.

3. Graphit in dünnen, ausgedehnten Blättchen mit Krümmungen entsprechend den Austenitkorn Grenzen, entstanden in unterkühlten Schmelzen.

4. Graphit in sehr zahlreicher, äußerst feiner und gleichmäßiger Verteilung, eutektischer Graphit.

5. Graphit in sehr weichen lockeren Anhäufungen, meist von Zementit umgeben, Temperkohle.

Da diese Graphitarten nicht unter den günstigsten Bedingungen immer entstehen, werden alle möglichen Abarten und Übergänge vorkommen, sie werden nicht oft in ihrer ausgeprägtesten Form erscheinen. Es wird daher

¹⁾ *Diepschlag*, *Gießerei* **16** (1929), S. 1114.

schwierig sein, mitunter ihre Art als solche zu erkennen, zumal in den Roheisenlegierungen gewöhnlich nicht nur eine Art auftritt, sondern mehrere nebeneinander.

Eine große Zahl von Proben aus verschiedenen Hochofenbetrieben zeigten bei den Untersuchungen kein eindeutig ausgeprägtes Gefüge, eine Einordnung in die eine oder die andere Art der Graphitformen war nicht leicht möglich. Entweder kamen mehrere Formen nebeneinander vor, und es war nicht sicher, eine derselben als vorherrschend zu bezeichnen, oder der Graphit zeigte Formen des Überganges, so daß seine Kennzeichnung nicht ratsam erschien. Eine Anzahl von Roheisenproben zeigte jedoch ein durchaus kennzeichnendes Gefüge. Einige ausgeprägte Formen seien hier dargestellt. Fig. 34 zeigt das Schlibbild eines schwedischen Holzkohlenroheisens der Zusammen-

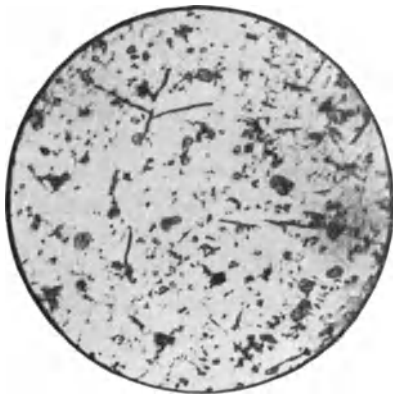


Fig. 36. Roheisen mit körniger Graphit-ausscheidung.



Fig. 37. Roheisen mit ausgeprägtem plattenförmigem Graphit.

setzung 4,2 Proz. C, 0,64 Proz. Si, 0,1 Proz. Mn. Der Graphit ist in feinen gekrümmten Blättchen in die metallische Grundmasse eingebettet. Ein ähnliches Bild zeigt Fig. 35 der Roheisenprobe eines deutschen Hochofenwerkes. Auch hier überwiegt der feine gekrümmte Graphit.

In Fig. 36 ist eine Roheisenprobe mit 2,64 Proz. Si, von einem deutschen Hochofenwerk stammend, im Anschliff zu sehen. In dem metallischen Gefüge sind größere Mengen von körnigem Graphit zu sehen. Fig. 37 zeigt eine Probe mit ausgeprägtem plattenförmigen Graphit, der die metallische Grundmasse in großer Ausdehnung durchsetzt und unterbricht.

Demgegenüber zeigt Fig. 38 das Gefüge eines Roheisens mit eutektischem Graphit.

Es ergibt sich also, daß in manchen Roheisensorten eine bestimmte Art der Graphitabscheidung als vorherrschend erkannt werden kann. Wenn nun einerseits die mechanischen Eigenschaften solcher Legierungen sehr stark von der Art der Graphitabscheidung abhängig sind und andererseits bei den heute in der Praxis üblichen Umschmelzverfahren nach der Erstarrung der

zweiten Schmelzung ein ähnliches Gefüge wieder entsteht, so muß der Gefügeausbildung des Roheisens die gleiche Aufmerksamkeit gezollt werden wie derjenigen des Gußeisens. Mit dieser Aufklärung eines Zusammenhanges steht die Erfahrung der Gießereifachleute im Einklang, daß Roheisensorten gleicher chemischer Analyse, jedoch verschiedener Herkunft, mitunter Gußeisen verschiedenartiger Güte liefern können. Das Gefüge, namentlich die Art der Graphiteinlagerungen des Roheisens, verursacht diese Unterschiede, die in der Analyse nicht in die Erscheinung treten. Die Beurteilung der Güte des Roheisens muß sich auch auf die Gefügeausbildung erstrecken. Der Hochöfner muß nicht nur bei der Herstellung von Gießereiroheisen auf die Einhaltung der gewünschten Zusammensetzung bedacht sein, sondern darüber hinaus danach trachten, daß das Roheisen bei der Abkühlung und Erstarrung



Fig 38. Eutektisches Roheisen.

ein Gefüge erhält, wie es für die Zwecke der Gießerei wünschenswert erscheint. Zweifellos wird dieses Ziel nicht allein durch die Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit erreicht, sondern auch durch verschiedene Maßnahmen beim Hochofenverfahren selbst. Für die Krystallisationen in der erstarrenden Schmelze spielen Krystallisationsgeschwindigkeit, Kernzahl und Unterkühlungsgrad eine entscheidende Rolle, und zwar nicht nur für den Graphit, sondern auch für alle anderen vorkommenden Krystallarten. Diese Größen sind zweifellos an sich keine konstanten Werte, sondern unterliegen verschiedenen Einflüssen, wie Ab-

kühlungsgeschwindigkeit, Art und Menge der Legierungselemente, ferner noch Einflüssen physikalischer Natur, die nur schwer genauer ermittelt werden können. *K. Honda* und *T. Murakami*¹⁾ vermuten, daß in der Schmelze enthaltene Gase bei der Krystallisation eine Rolle spielen. Es will aber auch scheinen, daß die Art der mit dem Roheisen gleichzeitig erzeugten Schlacke diese Vorgänge beeinflußt. Es ist eine dem Hochöfner bekannte Tatsache, daß bei Führung einer kalkreichen Schlacke das erzeugte Roheisen ein grobes Korn erhält, während bei einer kieselsäurereichen Schlacke ein feines Korn entsteht. Die Beobachtung, daß der gekrümmte feine Graphit vornehmlich bei Betrieben mit kleinen Hochöfen oder Holzkohlenhochöfen entsteht, zeigt, daß auch noch andere Einflüsse, wie Windtemperatur, Gestelltemperatur, Durchsatzzeit, Erzbeschaffenheit, eine Rolle spielen. *J. E. Johnson*²⁾ führt die verschiedene Graphitbildung auf den mehr oder weniger hohen Gehalt des Roheisens an Sauerstoff zurück.

¹⁾ *K. Honda* und *T. Murakami*, Sc. Rep. **10**, Nr. 4.

²⁾ *J. E. Johnson*, The Principles, Operations and Products of the blast Furnace. London 1918. S. 469.

Für bestimmte Sonderzwecke des Gießereibetriebes werden einige Roh-eisensorten besonders hergestellt, die teils weißes, teils aber auch graues Bruchaussehen haben.

Roheisen für Temperguß:	Si	Mn	P	S
Weiß	0,15	0,15	0,02	0,015
Grau	1—1,4	0,2	0,035	0,020
	1,5			
	1,6—2,0			

Diese und ähnliche Sondersorten werden im allgemeinen nur in kleinen Betrieben hergestellt. Die großen Hochofenwerke beschäftigen sich fast ausschließlich mit der Erzeugung der normalen grauen Sorten, Hämatit und Gießereiroheisen.

Ferrosilicium, Spiegeleisen und Ferromangan sind Legierungen, die als Zusatz- und Läuterungsstoffe in der Stahl- und Gießereipraxis Verwendung finden. Früher sind auch noch andere ähnliche Legierungen des Eisens im Hochofen hergestellt, heute werden solche jedoch in ähnlicher oder besserer Zusammensetzung auf anderem Wege, z. B. mit Hilfe des Elektroofens, erzeugt.

Spiegeleisen und Ferromangan sind zwei manganreiche Legierungen, die sich durch die Höhe des Mangangehaltes voneinander unterscheiden. Spiegeleisen hat seinen Namen von dem großflächigen, metallisch blanken Bruchaussehen. Die Mangancarbide bilden große plattenförmige Krystalle, der Bruch ist interkrystallin. Der Mangangehalt des Spiegeleisens liegt zwischen 6 und 25 Proz., manchmal auch etwas darüber, er steht natürlich mit dem Mangangehalt der verfügbaren Erze in Beziehung. Der Kohlenstoffgehalt liegt, entsprechend dem großen Lösungsvermögens des Mangans, höher als bei den gewöhnlichen Roheisensorten, bei etwa 4,5 bis 5,5 Proz. Der Siliciumgehalt ist im allgemeinen sehr niedrig. Sorten, welche mit höheren Gehalten dieses Elementes erzeugt werden, führen den Namen Silikospiegel, sein Gehalt beträgt 6 bis 8 Proz. Si. Der Phosphorgehalt muß sehr niedrig gehalten werden, keinesfalls über 0,1 Proz. Durch die Wirkung des Mangans sind diese Legierungen fast schwefelfrei. Beim Ferromangan sind 2 Legierungen handelsüblich, die Sorte mit 50 Proz. und die mit 80 Proz. Mn. Zwischengehalte kommen ebenfalls vor und werden entsprechend bewertet. Der Kohlenstoffgehalt des Ferromangans liegt bei etwa 6 bis 7,5 Proz. Diese Tatsache ist bemerkenswert. Will man im Stahlwerk einen niedrig gekohlten Stahl herstellen und mit Ferromangan desoxydieren, so muß man die hochwertigste Legierung wählen, weil man mit der aufzuwendenden Manganmenge, die als Mindestmenge unerläßlich ist, nicht zu große Kohlenstoffmengen in das Stahlbad einführen darf. Ferrosilicium wird im Hochofen nur mit Siliciumgehalten bis höchstens 15 Proz. hergestellt, alle Legierungen dieser Art mit hohen Siliciumgehalten entstammen nicht dem Hochofen. Als handelsüblich gelten die Legierungen mit 45 und mit 90 Proz. Si. Der Kohlenstoffgehalt der im Hochofen erzeugten Arten von Ferrosilicium nimmt mit steigendem Siliciumgehalte über 4 Proz. stetig ab. Der Kohlenstoff scheidet sich in groben Flocken ab, so daß bei höheren Gehalten ein weißes Bruchaussehen entsteht

mit Graphitnestern eingesprengt. Legierungen mit 4 bis 8 Proz. Si werden als Silbereisen bezeichnet. Diese Sorte wird mitunter in Gießereien verwendet.

Gelegentlich sind auch Legierungen wie Ferrochrom und Ferrophosphor im Hochofen erzeugt worden. Eine wirtschaftliche Bedeutung haben diese Herstellungsverfahren nicht erlangt, da solche Legierungen heute auf anderem Wege in größerer Reinheit und unter wirtschaftlicheren Bedingungen erzeugt werden.

Beziehungen zwischen Ofentemperaturen, Legierungsbestandteilen und Aufkohlungsgrad des Roheisens¹⁾.

Die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen für Temperaturen über 1130° ist von *Ruff*²⁾, *Hanemann*³⁾, *Wittorf*⁴⁾ und *Ruer*⁵⁾ untersucht worden. Nach *Ruer* beträgt die Aufnahmefähigkeit bei 1145° der Erstarrungstemperatur des Zementiteutektikums 4,3 Proz. C und bei 1152° der Erstarrungstemperatur des Graphiteutektikums 4,25 Proz. C. Der Einfluß der üblichen Begleitelemente des Roheisens, wie Silicium⁶⁾, Phosphor⁷⁾, Mangan⁸⁾ auf den eutektischen Kohlenstoffgehalt der binären Legierung Eisen-Kohlenstoff ist durch die Ermittlung der entsprechenden ternären Schaubilder gegeben. Jedoch können diese Wirkungen nicht unmittelbar auf ein Vielstoffsystem, wie es das Roheisen darstellt, übertragen und summiert werden, obwohl jedes Element seine kennzeichnende Wirkungsweise beibehalten wird. Die Verschiebung der eutektischen Erscheinung kann vermutlich mindestens in einem solchen Ausmaße vonstatten gehen, wie sie der Wirkung desjenigen Elementes entspricht, das infolge seiner Eigenschaften und seiner Konzentration den stärksten Einfluß hervorruft. Als Höchstmaß käme demgegenüber die Summe der Einwirkungen aller Fremdelemente in Betracht. Wendet man diese Annahme auf ein weißes und ein graues Roheisen normaler Zusammensetzung an, so ergibt sich a) für ein Thomasroheisen mit der folgenden Durchschnittsanalyse

3,6 Proz. C, 1,8 Proz. P, 0,5 Proz. Si, 0,1 Proz. S, 1,8 Proz. Mn

als niedrigster Wert der Verschiebung die Höhe von 3,6 Proz. C und als höchster Betrag entsprechend der Einwirkung des Phosphors auf das binäre System eine solche auf 3,2 Proz. C; b) für ein graues Roheisen mit der Zusammensetzung

3,9 Proz. C, 2,5 Proz. Si, 0,8 Proz. P, 0,08 Proz. S, 0,08 Proz. Mn

entsprechend der stärkeren Einwirkung der größeren Si-Mengen zumindest eine Verschiebung auf den Punkt 3,5 Proz. C und höchstens auf 3,1 Proz. C.

Für graues Roheisen gestatten die Erstarrungsverhältnisse die Möglichkeit, auf experimentellem Wege annähernd den eutektischen Kohlenstoffgehalt zu bestimmen. Die Schmelze einer binären Legierung mit Eutektikum

¹⁾ Aus einer Dissertation *A. Michel*, Breslau 1926. ²⁾ Metallurgie 1911, S. 447.

³⁾ Stahleisen 31 (1911), S. 133. ⁴⁾ Ztschr. anorg. Ch. 79 (1912), S. 1. ⁵⁾ Ferrum 1916/17, S. 161. ⁶⁾ Metallurgie 1906, S. 811. ⁷⁾ Metallurgie 1908, S. 73.

⁸⁾ Metallurgie 1909, S. 3.

scheidet bei der Abkühlung längs der Liquiduslinie primäre Krystalle der einen Komponente aus, dabei findet bei langsamer Abkühlung und größeren Dichteunterschieden Entmischung statt. Die zuletzt erstarrte Mutterlauge der Legierung besitzt die eutektische Zusammensetzung. Die Möglichkeit einer derartigen Entmischung ist bei übereutektischem grauen Roheisen gegeben. Der primär sich ausscheidende Graphit, der spezifisch sehr leicht ist, hat das Bestreben, an die Oberfläche zu dringen, das kann bei sehr langsamer Abkühlung eintreten. Die Analysen der zuletzt erstarrenden Eisentropfen ergaben einen wesentlich geringeren Kohlenstoffgehalt als die Gesamtprobe. In nebenstehender Zahlentafel sind die Versuchswerte zusammengestellt. Die Höchst- und Mindestgehalte liegen zwischen 2,5 und 3,25 Proz. C. Die Verschiebung des eutektischen Punktes von 4,2 Proz. C entspricht etwa der Summe der Wirkungen aller Legierungselemente. Durch entsprechende Änderung der Zusammensetzung kann der Einfluß einzelner oder mehrerer zusammen verfolgt werden.

St Proz.	Gesamt- C-Gehalt Proz.	Eutektischer C-Gehalt Proz.
4,0	3,7	2,5
3,6	3,6	3,0
3,4	3,5	2,8
2,9	3,7	2,9
2,8	3,8	2,75
2,3	3,8	3,2
2,0	3,9	3,15
2,0	3,85	3,14
1,9	4,0	3,2
1,8	4,1	3,25

Aus den so gefundenen niedrigen Gehalten an eutektischem Kohlenstoff kann mit Bestimmtheit gefolgert werden, daß das im Hochofen erzeugte graue Roheisen, da dessen Kohlenstoffgehalt heute allgemein höher liegt, eine übereutektische Legierung darstellt.

Bei weißem Eisen ist eine experimentelle Bestimmung nach obigem Verfahren nicht möglich, da die sich primär etwa ausscheidenden Zementitkrystalle keinen so großen Dichteunterschied gegenüber der Restschmelze besitzen, daß sie in annehmbarer Zeit ausseignern.

Um festzustellen, ob die im Hochofen erzeugten Roheisenlegierungen im allgemeinen Kohlenstoffgehalte besitzen, die etwa mit den Erzeugungstemperaturen oder den Anteilen an Legierungselementen, insbesondere dem Siliciumgehalt, in eine Beziehung gebracht werden können, hat *A. Michel* an mehreren Hochöfen dahingehende Untersuchungen während einer größeren Zeitdauer angestellt. Da die inneren Vorgänge des Hochofens nur schwer fortlaufend zu messen sind, erstreckte sich die Untersuchung vornehmlich auf die Beobachtung der Zusammensetzung der Schmelzerzeugnisse und ihrer Temperaturen. Infolge der großen Zahl der beim Hochofen auftretenden Einflußgrößen, die zum Teil nicht einmal erkennbar sind, konnte nur eine große Zahl von Beobachtungen zu einigermaßen sicheren Schlußfolgerungen berechtigen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen erbrachte eine Abhängigkeit des Gehaltes an Kohlenstoff vom Silicium, wenn man solche Werte zusammenfaßte, bei welchen ungefähr gleiche Temperaturhöhen des ausfließenden Roheisens gemessen wurden. In Fig. 39 sind beispielsweise von Thomasroheisen bei einer größeren Zahl von Fällen, die alle eine Abstich-

temperatur in den Grenzen 1390 bis 1420° zeigen, die Siliciumgehalte in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt eingezeichnet. Aus der Lage der Punkte ist deutlich eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes bei abnehmendem Siliciumgehalt wahrzunehmen. Ein gleicher Verlauf dieser Abhängigkeit ergibt sich sowohl bei tieferen als bei höheren Abstichtemperaturen. In Fig. 40 sind vier solcher Abhängigkeitslinien bei verschiedenen Temperaturhöhen wiedergegeben. Aus ihrer Lage ist zu ersehen, daß der Siliciumgehalt um so stärker den Kohlenstoffgehalt beeinflußt, je höher die Abstichtemperatur ist. In gleicher Weise ließ sich auch diese Beziehung bei Gießerei-Roheisensorten feststellen. Fig. 41 zeigt beispielsweise die Abhängigkeit des Siliciumgehaltes eines Gießereiroheisens von dessen Kohlenstoffgehalt innerhalb drei verschiedener Temperaturstufen. Auch hier haben die Versuche gezeigt, daß diese Abhängigkeit mit höherer Temperatur stärker wird.

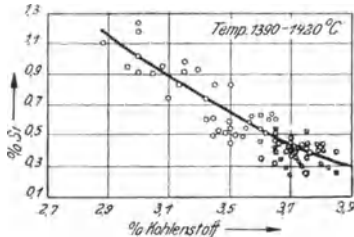


Fig. 39. Abhängigkeit zwischen Abstichtemperatur, Si- und C-Gehalt bei Thomasroheisen.

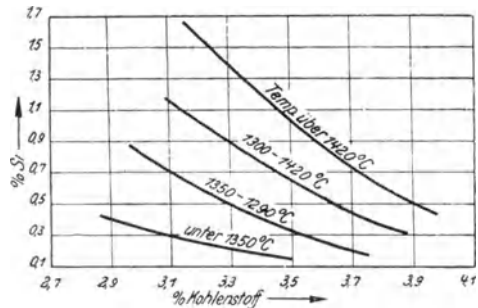


Fig. 40.

Beziehung zwischen Abstichtemperaturen, Si- und C-Gehalt eines Thomasroheisenbetriebes.

Aus diesen Beziehungen ist die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes eines Roheisens von seiner chemischen Zusammensetzung und der Gestelltemperatur als allgemeingültig anzuerkennen. Offenbar findet im Gestell des Hochofens praktisch stets eine Aufkohlung bis zur Sättigung statt, wenn nicht durch einen nachträglichen Verbrauch von Kohlenstoff, etwa für Reduktionsvorgänge, oder durch das späte Hinzutreten von Metall zur Legierung eine ungesättigte Lösung entsteht, die den Ofen verläßt, bevor sie wieder aufgekohlt sein kann. Bei grauem Roheisen wurde festgestellt, daß in den untersuchten Fällen ein übereutektisches Eisen vorhanden war. Bei weißem Roheisen ist es denkbar, daß erst aus der Bodenschlacke größere Mengen Mangan reduziert und dem Roheisen zugemischt werden, so daß die zuerst gesättigte Eisenkohlenstofflegierung schließlich durch diesen Zugang wieder ungesättigt wird. Dahin deutet auch der Entschwefelungsvorgang, der im Hochofen unvollkommen ist und erst in der Abstichpfanne einen bedeutenderen Umfang annimmt, nachdem also in der Bodenschlacke weitere Mangangen in die Metallegierung übergetreten sind.

Aus den gekennzeichneten Beziehungen geht weiterhin der Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt des Roheisens und den Betriebsverhält-

nissen des Hochofens hervor. Offenbar üben alle Vorgänge, die die Gestelltemperatur beeinflussen, auch auf die Höhe des Kohlenstoffgehaltes einen Einfluß aus. Die Gestelltemperatur ist von der Schmelzleistung, von dem Umfang der Gestellreduktionen und von der Windtemperatur abhängig. Die Wirkung des Heißwindes auf die Gestellvorgänge äußert sich in einer Erhöhung der Verbrennungstemperatur, einer umfangreicheren direkten Reduktion im Gestell und einer höheren Vorheizung der Beschickungsstoffe im Schacht. Die Folge davon ist, wenn man beispielsweise die Verhältnisse der Fig. 41 hier zu Rate zieht, entweder eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes bei gleichbleibendem Siliciumgehalt im Roheisen bei zunehmender Eisentemperatur oder eine gleichzeitige Steigerung der Temperatur und des Siliciumgehalts. In diesem Falle braucht der Kohlenstoffgehalt nicht ebenfalls zu steigen. Die Abhängigkeit ist also offenbar nicht eindeutig.

Osann¹⁾ spricht es aus, daß eine solche Beziehung nicht bekannt ist. Nachstehende Zusammenstellung über die Kohlenstoff- und Siliciumgehalte mit zugehörigen Abstich- und Windtemperaturen lassen auch bei verschiedenen Roheisensorten keine Abhängigkeiten erkennen.

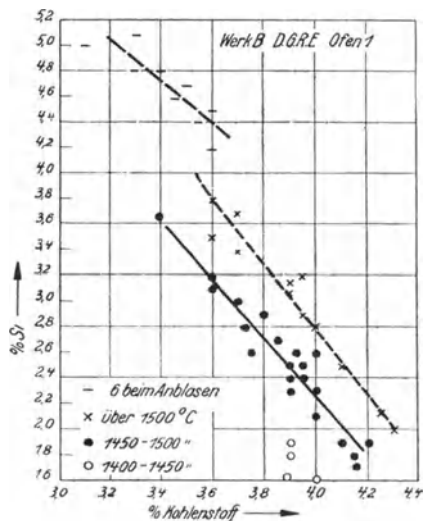


Fig. 41. Beziehung zwischen Si- und C-Gehalten bei verschiedenen Abstichtemperaturen eines Gießereiroheisenbetriebes.

Roheisensorte	C Proz.	Si Proz.	Abstichtemperatur	Windtemperatur
Thomasroheisen	3,0	0,5	1300	850
	3,15	0,36	1320	800
	3,35	0,23	1345	750
	3,35	0,9	1410	400
	3,4	0,41	1370	820
	3,7	0,25	1400	700
	3,75	0,52	1420	720
	3,8	0,4	1410	550
	3,8	0,6	1430	450
	3,9	0,55	1435	500
Gießereiroheisen	3,45	3,65	1490	750
	3,6	3,2	1480	800
	3,6	3,75	1515	400
	4,0	2,0	1460	650
	4,05	2,0	1465	700
	4,3	2,0	1525	650

¹⁾ Osann, Eisenhüttenkunde I, S. 59. 1923.

Ein Einfluß der Windtemperatur auf den Kohlenstoffgehalt des Roheisens ist nur dann zu beobachten, wenn infolge der geänderten Windtemperatur eine Erhöhung oder Erniedrigung der Bodentemperatur stattgefunden hat.

Der Umfang der Gestellreduktionen im Hochofen ist von dem Verhältnis Brennstoff zu Schmelzstoff, von der Beschaffenheit der Schmelzstoffe, von der Durchsatzzeit und von dem gleichmäßigen Niedergehen der Beschickung abhängig. Je größer die Menge an Metalloxydul im Gestell ist, desto größer ist der Verbrauch an Kohlenstoff und an Wärmemengen, desto niedriger ist also die Bodentemperatur und gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt. Der Umfang der Gestellreduktionen ist nur schwer zu ermitteln. In etwas gibt der FeO-Gehalt der Schlacke einen Anhalt. Man darf wohl annehmen, daß mit steigender FeO-Menge im Gestell der FeO-Gehalt in der Schlacke hoch sein wird. Hierüber wurden bei einer Reihe von Abstichen durch Ermittlung des FeO-Gehaltes in der Schlacke Untersuchungen angestellt mit dem Ergebnis, daß einem hohen FeO-Gehalt in der Schlacke ein niedriger Kohlenstoffgehalt im Roheisen entspricht. Umgekehrt gehört jedoch nicht zu jedem niedrigen FeO-Gehalt der Schlacke ein hoher Kohlenstoffgehalt des Roheisens. Das trifft nur dann zu, wenn gleichzeitig niedriger FeO-Gehalt, niedriger Siliciumgehalt und hohe Gestelltemperatur vorhanden sind. Ein Einfluß vermehrter Gestellreduktion auf den Kohlenstoffgehalt des Eisens macht sich nur dann bemerkbar, wenn durch die Gestellreduktion eine starke Temperaturerniedrigung verursacht wird. In starkem Maße ist das bei kaltem Ofengang der Fall, wenn der Wärmemangel nicht beseitigt werden kann. Die gleiche Erscheinung kann auch bei einer zu starken Verkürzung der Durchsatzzeit auftreten. Teile der Beschickungsstoffe können dann zu wenig vorgewärmt in den Schmelzraum gelangen und hier zu ihrer Schmelzung und Reduktion einen größeren Wärmeverbrauch haben, als durch die Verbrennung zur Verfügung gestellt werden kann. Die Folge ist neben einer niedrigen Gestelltemperatur ein hoher FeO-Gehalt in der Schlacke und ein niedriger Kohlenstoffgehalt im Roheisen. Da die Dauer der ausreichenden Vorbereitung der Erze von mehreren Einflußgrößen, wie Stückigkeit der Erze, Heizgasmenge und Verteilung, abhängt, wird es im allgemeinen nicht möglich sein, eine Beziehung zwischen Durchsatzzeit und Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu erkennen. Es läßt sich aber wohl nicht leugnen, daß solche Zusammenhänge vorhanden sind, nur ist es sehr schwer, dieselben eindeutig zu erfassen und zu messen. Umfangreiche Untersuchungen von *A. L. Boegehold*¹⁾ über die Einwirkung der Hochofenbetriebsführung auf die Beschaffenheit von Roh- und Gußeisen haben bei der Erzeugung von Temperroheisen einen Beleg dafür erbracht, daß die Bildung von Eisencarbid in dem erstarrten Roheisen durch die Feuchtigkeit des Gebläsewindes maßgebend beeinflusst wird, und zwar soll der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff im Roheisen mit der Windfeuchtigkeit zunehmen.

Im Zusammenhang mit diesen Fragen steht die heute öfters erörterte Frage nach der Erzeugung eines kohlenstoffärmeren Roheisens im Hochofen.

¹⁾ Stahleisen 49 (1929), S. 1532.

Der Kohlenstoffgehalt des Roheisens ist im allgemeinen in den letzten Jahrzehnten immer höher geworden. Die Ursachen sind wohl in den technischen Fortschritten im Hochofenbau und -betrieb zu suchen. Die neuzeitlichen Änderungen im Hochofenbetrieb sind durch den Gesichtspunkt der Leistungssteigerung vornehmlich geleitet. Diese wurde durch eine Verkürzung der Durchsatzzeit, Erhöhung der Windmenge und damit im Zusammenhang eine Erweiterung des Gestells erreicht. Außerdem ist gleichzeitig die Windtemperatur gesteigert worden. Diese Änderungen haben wahrscheinlich eine Erhöhung der Gestell- und Bodentemperaturen zur Folge gehabt und sind die Ursache einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Roheisen. Will man also dieser Entwicklung in bezug auf den Kohlenstoff entgegenreten, so sind alle Maßnahmen dazu geeignet, die eine Herabminderung der Bodentemperaturen hervorrufen, ohne gleichzeitig die sonstige Beschaffenheit des erblasenen Roheisens wesentlich zu ändern. Um das zu erreichen, ist eine Änderung der Schlackenzusammensetzung nötig. Es ist ein großer Unterschied, ob das Roheisen bei hoher Temperatur mit kalkreicher Schlacke oder bei tieferer Temperatur mit kalkärmerer Schlacke erblasen wird. In beiden Fällen kann ein Roheisen mit gleichem Siliciumgehalt entstehen, jedoch wird im ersten Falle der Kohlenstoffgehalt größer sein als im zweiten. Auch noch andere Einflüsse, wie Schlackenmenge, Flüssigkeitsgrad der Schlacke und Umfang der Reduktionen im Gestell, spielen eine Rolle. Wirtschaftliche Erwägungen, wie die Änderung des Manganausbringens bei Verminderung der Basizität der Schlacke bei gleichzeitiger Temperatursenkung, Schwefelbindung und Verringerung des Brennstoffaufwandes, müssen den Hochöfner leiten bei der Beurteilung der Frage, wie weit er solchen Wünschen nachkommen kann.

Die Aufnahme der Legierungselemente durch das Eisen im Hochofen.

Untersuchungen über die Veränderung der Beschickungsstoffe beim Niedergehen im Hochofen wurden unter anderem auch vom Bureau of Mines ausgeführt¹⁾, indem in 6 verschiedenen Höhenlagen eines Ofens eine große Zahl von Proben der Beschickungsstoffe herausgeholt und untersucht wurde, wobei man gleichzeitig auch zahlreiche Gasproben entnahm. Die untersuchte Beschickungssäule, die von der Formenebene bis Oberschicht der Beschickung bemessen war, hatte eine Gesamthöhe von 19,30 m, der obere Ofendurchmesser betrug 4,04 m, der größte Durchmesser im unteren Teile des Schachtes 5,96 m und der Wandabstand in der Formenebene 4,42 m. Der Ofen war mit Roteisen- und Brauneisenerz, sowie mit gesinterten Abbränden und Kalkstein beschickt. Die Proben wurden in der Weise genommen, daß man die in der Ofenwand in den gewählten Höhenlagen angelegten Kanäle öffnete und die Beschickungsstoffe in einen davorgehaltenen Metallbehälter blasen ließ, in dem sie in ihrer Gasatmosphäre ohne Sauerstoffzutritt erkalteten. In der Höhenlage unmittelbar über der Formebene ließ man den schon flüssigen Ofeninhalt ebenfalls nach Öffnen der Anbohrung in einen Behälter fließen.

¹⁾ Iron and Coal Tr. Rev. 1927, Nr. 3092, S. 890.

Zahlreiche aus dem Innern der Beschickungssäule in der Formenebene stammende Proben wurden in der Weise herausgeholt, daß man durch die Formenebene ein Gasrohr in die Beschickung hineintrief und es so mit Beschickungsstoffen füllte. Die Höhenlagen der einzelnen untersuchten Querschnitte sind aus Zahlentafel 38 zu ersehen. Die erste Querschnittsebene liegt nur wenig unter der Beschickungsoberfläche, die zweite im oberen Teil des Schachtes, die dritte im mittleren Teil des Schachtes, die vierte im unteren und die fünfte etwas über der Formenebene. Es werden damit die Zonen der verdampfenden Feuchtigkeit, der beginnenden, fortgeschrittenen und beendeten Reduktion, sowie die der Schlackenbildung erfaßt. Die vierte Querschnittsebene liegt unter der Eisenschwammzone und etwas über der Zone der ersten Schlackenbildung. Teilweise wird hier Schlacke schon angetroffen, je nachdem, wie gerade örtlich die Verhältnisse liegen. Die Eisenerze konnten als solche nicht mehr festgestellt werden, die Reduktion ist nahezu vollständig, metallisches Eisen wurde als Eisenschwamm oder in kleinen Körnchen untermischt mit verschiedenen Stoffen gefunden. Nur der Koks hatte sich bis dahin nicht verändert, die einzelnen Stücke waren wie durch Reibung abgeschliffen und rundlicher geworden. Der Eisengehalt war etwas höher als beim aufgegebenen Koks. Einige Stücke waren mit ungleichmäßigen schlackenbildenden Stoffen bedeckt. Die Kalkstücke der Beschickung hatten ihre Kohlensäure bereits abgegeben und waren in kleine und kleinste Teile zerfallen und mit den anderen Beschickungsstoffen vermischt. Bei vielen der herausgeholtten Stoffe konnte nicht festgestellt werden, ob sie von Erz, von Koks oder Kalkstein herrührten, die Analysen zeigten, daß sie eine Mischung von allen dreien waren. Alle in der fünften Querschnittsebene genommenen Proben waren Schmelzen, die Schlacke enthielt eingebettet kleine Eisenkörnchen, sie war nicht so beschaffen wie die aus dem Schlackenabstich laufende oder selbst wie die in der Formenebene. Sie war aufgebläht, hatte eine scheinbare Dichte von weniger als 1 und eine graue bis weiße Farbe.

Außer diesen Stoffuntersuchungen wurden in den einzelnen Querschnittsebenen auch zahlreiche Gasproben zur Analyse entnommen. In Zahlentafel 38

Zahlentafel 38.

Querschnittsebene	Abstand		Gasdruck kg/qcm	Gastemperatur ° C	Gaszusammensetzung, Volumen			
	über Formen- ebene m	unter Beschickungs- oberfläche m			CO	H ₂	N ₂	CO ₂
					Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Gichtgas	—	—	—	168,0	28,10	2,00	60,00	9,90
Nr. 1	18,39	0,91	0,031	204,4	27,04	1,87	60,79	10,30
Nr. 2	16,25	3,04	0,162	465,5	26,50	1,69	59,67	12,14
Nr. 3	12,72	6,58	0,260	745,0	28,62	1,64	60,72	9,02
Nr. 4	5,87	13,43	0,731	853,0	33,60	0,80	64,50	1,10
Gestellgas	—	—	—	1350,0	34,10	0,79	65,11	0,0
Gebläseluft	—	—	—	513,8	0,0	—	79,08	0,0

sind Gasdruck, Gastemperatur und Gaszusammensetzung angegeben, und zwar stellen sie für jeden Querschnitt Mittelwerte dar.

Das Gestellgas hat demnach die Zusammensetzung, wie sie der Verbrennung von Kohlenstoff mit Luft ohne Kohlensäurebildung entspricht. Im Schacht steigt dann der Kohlensäuregehalt bis zu einem Höchstwerte an, um im oberen Teile wieder etwas abzufallen; da auch die Stickstoffwerte zurückgehen, muß eine Vermehrung der Gasmenge durch verdampfendes Wasser vorliegen, jedoch entspricht dem verhältnismäßigen Rückgang der Kohlensäuremenge keine Abnahme der Kohlenoxydwerte, sondern hier ist vielmehr noch ein Steigen des Wertes festgestellt, das nur dadurch erklärt wird, daß ein Teil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird, entsprechend $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$. An der Zusammensetzung des Gases läßt sich auch erkennen, in welchen Gebieten des Ofens der Hauptanteil der Reduktion liegt.

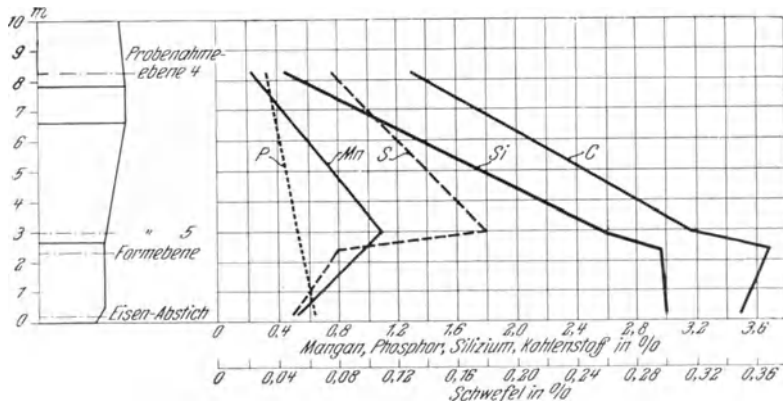


Fig. 42.

Änderung der Roheisenzusammensetzung von der Rast bis zum Gestell (St. u. E. 47).

Unter Zugrundelegung der Gasmengen, die der Ofen erzeugte, wurde festgestellt, daß die Reduktion in der ersten Ebene schon 6 Proz. beträgt, in der dritten 18,9 Proz. und in der vierten 80,5 Proz. Auch Stoffproben, aus der vierten Ebene entnommen, zeigten, daß 86,6 Proz. des Eisens in metallischer Form, 4,5 Proz. als zweiwertiges und 8,9 Proz. als dreiwertiges Eisen vorliegen. Die Reduktion der Eisenoxyde ist also im unteren Teil des Schachtes zum größten Teil beendet.

Um einen Einblick in das Verhalten der im Roheisen enthaltenen Begleit-elemente zu bekommen, wurden die in den unteren Beobachtungsebenen entnommenen Eisenproben analysiert und bildlich dargestellt (Fig. 42). Das Ergebnis in bezug auf den Siliciumgehalt war, daß er in dem fertigen Roheisen im Durchschnitt 2,92 Proz. betrug, in der fünften Ebene, also etwas über der Formenhöhe, im Mittel schon 2,55 Proz. erreichte, daß also hier bei einer durchschnittlichen Temperatur von 1350° die Kieselsäurereduktion schon erheblich ist. Das Eisen nimmt also schon oberhalb der Formen Silicium auf. Die Kieselsäure in der Koksasche nimmt anscheinend an diesen Um-

wandlungen nicht teil, da mit derselben keine Veränderung erfolgt, bis der Koks vor den Formen verbrennt. Die Siliciumaufnahme oberhalb der Formen betrug 87,4 Proz. der Gesamtmenge, bis zur Formenebene noch 11 Proz., sie ist in der Formenebene und darunter gegenüber der oberhalb der Formen aufgenommenen Menge nur gering. Allerdings können hier zwei Vorgänge gegeneinander laufen, nämlich auf der einen Seite Reduktion von Kieselsäure in mehr oder weniger großem Umfange in diesen Gebieten höchster Temperaturen und auf der anderen Seite Wiederoxydation von Silicium überall da, wo die niedergehende Schmelze in den Bereich oxydierender Atmosphäre vor den Formen gelangt. Es wird sich nicht feststellen lassen, in welchem Maße beide Vorgänge sich abspielen.

Die Aufnahme des Mangans in das Eisen, welches im Roheisen durchschnittlich zu 0,53 Proz. enthalten ist, erfolgt schon bei geringeren Temperaturen als die des Siliciums. Schon in der vierten Beobachtungsebene, also im unteren Teil des Schachtes, in dem eine mittlere Temperatur von 853° gemessen wurde, betrug der Mangangehalt 0,22 Proz. Eine Manganaufnahme findet also schon in festem Zustande statt. Etwas über der Formenebene wurde der Mangangehalt sogar auf 1,10 Proz. festgestellt, er ist also hier etwa doppelt so hoch wie in dem ausfließenden Roheisen. Der nachträgliche Manganverlust kann auf eine Wiederoxydation und auf stoffliche Umwandlungen, bei denen Mangan verbraucht wird, zurückgeführt werden. Im ersten Falle ist nicht wahrscheinlich, daß die Oxydation des Mangans größeren Umfang besitzt als die des Siliciums, wegen der höheren Wärmetönung und der größeren Konzentration des letzteren. Es müßte daher mit der Verminderung des Mangans auch eine solche des Siliciums festzustellen sein, das ist jedoch nicht der Fall. Das Mangan muß daher mit anderen Elementen, beispielsweise Schwefel, reagieren.

In bezug auf den Phosphor ist bekannt, daß praktisch die gesamte in den Beschickungsstoffen enthaltene Menge in die Metallegierung übergeht, ohne daß es möglich erscheint, diesen Vorgang irgendwie zu beeinflussen. Es kam daher nur darauf an, aus der Probenahme zu erkennen, in welcher Ofenzone und bei welchen Temperaturen dieser Übergang stattfindet. Der durchschnittliche Phosphorgehalt des Roheisens betrug 0,64 Proz. Die im unteren Teil des Schachtes aus der Versuchsebene 4 entnommenen Proben enthielten Eisen mit einem Phosphorgehalt von 0,32, und die Proben aus der Ebene 5, etwas über der Formebene, besaßen 0,54 Proz. Phosphor im Eisen. Der Hauptanteil des Phosphors gelangt also schon über den Formen in das Eisen. Die Zerlegung der Phosphate wird anscheinend durch den Kontakt mit Eisen begünstigt.

Die Kohlenstoffaufnahme durch das Eisen findet schon in festem Zustande statt. Bei den hier dargestellten Beobachtungen betrug der Kohlenstoffgehalt des erzeugten Roheisens im Durchschnitt 3,39 Proz. Er war in dem Versuchsquerschnitt 4, im unteren Teile des Schachtes schon 1,29 Proz., in dem Querschnitt 5 3,19 Proz., und die aus der Formenebene entnommenen Proben hatten im Durchschnitt sogar 3,68 Proz. Danach würde bis zu den Formen schon

eine höhere Kohlung stattgefunden haben, als das Enderzeugnis aufweist. Unterhalb der Formen läge also ein Kohlenstoffverlust oder Verdünnung der Legierung durch Reduktion der restlichen Eisenoxyde vor.

Der in der Beschickung enthaltene Schwefel geht in beträchtlichen Mengen an das im Ofen entstehende Eisen über. Der Schwefelgehalt des Eisens in der Versuchsebene 4 betrug bei den angestellten Untersuchungen schon 0,072 Proz., in der fünften Ebene 0,18 Proz. und in der Formenebene wieder 0,07 Proz. Diese Zahlen zeigen eine starke Schwefelaufnahme bei mittleren Temperaturen und eine Schwefelabgabe bei hohen Temperaturen. Wenn die gesamten in der Beschickung enthaltenen Schwefelmengen berechnet wurden, so ergab sich in Ebene 4 ein Anteil von 3,33 Proz. des vorhandenen Schwefels an Eisen gebunden und in Ebene 5 sogar 12 Proz. Die Abnahme des verhältnismäßigen Schwefelgehaltes im unteren Teile des Ofens ist teilweise auf die Vergrößerung der Metallmenge durch aufgenommene Legierungselemente zurückzuführen. Bei Untersuchung von Koksproben aus der Versuchsebene 4 ergab sich, daß etwa 25 Proz. des Schwefelgehaltes schon entfernt war. Die in derselben Ebene entnommenen Kalkproben zeigten eine Schwefelaufnahme, so daß deren Schwefelgehalt 0,77 Proz. betrug. Der aus dem Koks freiwerdende Schwefel, bei dem es sich wohl um Sulfidschwefel und elementaren Schwefel handelt, wird also teilweise von dem als Eisenschwamm vorhandenen Eisen und teilweise von dem von der Kohlensäure befreiten Kalk gebunden, und zwar von letzterem in stärkerem Maße.

Wenn diese Ergebnisse eine Auswertung gestatten, so ist zunächst die Tatsache bemerkenswert, daß die Aufnahme der Legierungselemente in das Eisen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erfolgt, daß es also nicht möglich sein wird, ihre Aufnahme unter den Bedingungen des Hochofenprozesses zu vermeiden, soweit dies wünschenswert erscheinen könnte. Mit Sicherheit kann man wohl sagen, daß, sobald die Schmelztemperatur des Eisens erreicht wird, auch schon alle Legierungsstoffe des Roheisens in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen aufgenommen worden sind. Ferner ist bemerkenswert, daß mehrere Legierungselemente, Kohlenstoff, Mangan und Schwefel, in höherer Konzentration in der entstehenden Legierung enthalten sind als im fertigen Erzeugnis. Wahrscheinlich ist die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes im Gestell des Hochofens auf eine Verdünnung der Metalllegierung durch Reduktion von Eisensilicaten oder eine Verminderung der Löslichkeit des Kohlenstoffs mit sinkender Temperatur unterhalb der Formen zurückzuführen. Die Abnahme des Mangan- und Schwefelgehaltes beruht auf der dem Gleichgewicht zustrebenden Verteilung dieser beiden Elemente auf Eisen und Schlacke im Gestell des Ofens, wobei Temperatur, Basizität der Schlacke und Schlackenmenge die Einflußgrößen sind. Für den Gleichgewichtsfall gilt
$$\frac{\text{FeS} \cdot \text{MnS in der Schlacke}}{\text{FeS} \cdot \text{MnS im Eisen}} = K.$$
 Die Konzentration der

Sulfide im Metall wird niedrig, wenn diejenige in der Schlacke klein ist, das kann durch die Überführung der Metallsulfide in CaS oder MgS geschehen.

Die Entnahme von Stoffproben aus dem Hochofen und die damit erzielten Erkenntnisse.

In den letzten Jahren sind auf einer Reihe von Hochofenwerken die im Hochofen sich abspielenden Vorgänge und Veränderungen dadurch näher untersucht worden, daß man in allen Höhenlagen des Ofens durch Anbohren des Mauerwerks Stoffproben entnahm und ihren Zustand unmittelbar feststellte. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe sowie auf die thermischen Verhältnisse. Die Ergebnisse derselben sind vornehmlich in den Berichten des Hochofenausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Wärmestelle in Düsseldorf niedergelegt. Amerikanische Untersuchungen gleicher Art, zum Teil schon früher begonnen, laufen ergänzend nebenher.

Mehrere wichtige Erkenntnisse lassen sich aus den sehr zahlreichen Unterlagen ableiten. Die Reduktion der Eisenoxyde findet, wie schon bekannt war, teils mit Kohlenoxyd, teils mit Kohlenstoff statt, sie erfolgt teils im Schacht bei mittleren Temperaturen, teils im Gestell bei hohen Temperaturen. Ungeklärt war die Frage, wie groß der Anteil des einen und des anderen Vorganges ist, und ob das Verhältnis beider in allen Betrieben nur in ziemlich engen Grenzen veränderlich ist. Eine Stütze für diese Vermutung war die Überlegung, daß bei einem mit schwer reduzierbaren Erzen beschickten Hochofen an sich eine geringe Schachtreduktion und eine umfangreiche Gestellreduktion stattfinden müsse. Durch die sich daraus ergebenden hohen Kohlenoxydgehalte der Gase im Gestell würde wahrscheinlich die Schachtreduktion begünstigt, so daß auf diese Weise ein Ausgleich sich wieder herstelle. Die neueren Untersuchungen haben aber gezeigt, daß die Verteilung der Reduktion auf direkte und indirekte in sehr weiten Grenzen schwankt. So hat *G. Bulle*¹⁾ auf Grund seiner Untersuchungen an vier verschiedenen Hochöfen folgende Ergebnisse festgestellt und berechnet:

Bulle rechnet mit einer Reduktion der Eisenoxyde mit Kohlenstoff unter Bildung von Kohlensäure. Da diese Umsetzung erst bei Temperaturen stattfindet, bei denen in Gegenwart von Kohlenstoff keine Kohlensäure bestehen kann, muß man in den Beispielen die Reduktionen unter b und c zusammen als die indirekten ansprechen. Sie betragen somit in den Beispielen 36,1, 81,9, 44,98 und 74,5 Proz. Die Unterschiede sind also sehr groß. Weder die Roheisenzusammensetzung, noch der Möller, noch Koksverbrauch und Windtemperatur lassen einen unmittelbaren Zusammenhang mit diesem Ergebnis erkennen. Auch *Lennings*²⁾ fand bei der Berechnung von Betriebsergebnissen bei acht verschiedenen Hochöfen, daß beispielsweise die Reduktion des FeO durch Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd in den Grenzen von 13,74 und 92,38 Proz. im unteren Teil des Ofens stattfindet. *E. Bormann*³⁾ stellte bei besonderen Untersuchungen über den Einfluß des Verschmelzens

¹⁾ *Bulle*, *Stahleisen* **48** (1928), S. 434.

²⁾ *G. Bulle* und *W. Lennings*, Hochofenausschußbericht Nr. 78.

³⁾ *E. Bormann*, *Stahleisen* **45** (1925), S. 2043.

Zusammenf. 027.

	3	4	5	6
Roheisen:				
a) Sorte		Hämait	Gießereisen	Gießereisen
b) Analyse: Kohlenstoff	3,50	3,93	4,19	4,20
Silicium	1,52	1,89	3,04	2,37
Mangan	2,93	0,80	0,60	0,63
Phosphor	0,08	0,13	0,64	0,52
Schwefel	0,07	0,02	0,02—0,04	0,026
c) Ergänzung je Tag t	124,08	173,5	120	166
	kg	kg	kg	kg
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Möller:				
a) Erzsorte kg/t Roheisen und Proz. des Möllers:				
	Schweißschlacke	Schweißschlacke	Manganhaltige Brauneisene	Atzenhain
	Briketts	Briketts	eisensteine	Fortuna
	Agglomerat { 394,7	Agglomerat. { 76,6	Verschiedene	Georg-Joseph
	Schmiedeberg 126,0	Kiruna	Rotesteine	Königszug
	Kriwoi Rog. 137,8	Riferz.		Laubach
	Toneisenstein 136,3	Kriwoi Rog. 113,3		Eleonore
	Mangan-Stückerz . 126,0	Toneisenstein 92,2		Heide
	Schwedischer Magnetit . 134,6	Schwedischer Hämait		Königsberg
	Russen	Schwedischer Span. Erz		Heide
	Schroff	Schroff		Königsberg
	Dolomit	Unschmelzeisen 62,1		Schroff
		Dolomit		Schroff
				Kalkstein
b) Möllerausbringen	42,5	48,8	31,49	38,24
Koksverbrauch, naß, kg/t Roheisen	1283	1230	1361	1054
Wind:				
a) Menge	2186	3055	2762	2880
b) Temperatur	720	658	800	832
Schlackenmenge kg/t Roheisen	660,4	552,6	1006,8	747,4
Gichtgasmenge cbm/t Koks	3148	4320	3874	3995
Gichtgas Temperatur °C	325	237	250	271
Ofennutzinhalt cbm	303	461,2	350	373,3
Roheisen je cbm Nutzinhalt kg/cbm St. Reduktionsverteilung:	17,15	15,65	13,9	18,85
a) durch C unter Bildung von CO Proz.	63,9	18,1	55,02	25,5
b) durch C unter Bildung von CO ₂ Proz.	1,7	79,9	18,12	53,5
c) durch CO unter Bildung von CO ₂ Proz.	34,4	2,0	26,86	21,0

von Schrott im Hochofen den Umfang der indirekten Reduktion zwischen 32,0 und 43,5 Proz. fest. *A. Wagner* und *G. Bulle*¹⁾ ermittelten aus der Untersuchung eines mit Saarkoks betriebenen Minette-Hochofens, daß etwa 70 Proz. des Erzsauerstoffs durch indirekte Reduktion entfernt und daß nur 8,5 Proz. des Koks-kohlenstoffs für die unmittelbare Eisenreduktion verbraucht wurden. *Kinney*²⁾ fand bei Untersuchungen an einem 700-t-Ofen, daß 75,6 Proz. des Erzsauerstoffs im Unterofen entfernt wurden.

Wenn daher ohne Beziehung zu der Natur der Erze ein willkürlicher Anteil der indirekten Reduktion in den verschiedenen Betriebsfällen sich einstellt, so werden weniger die chemischen Grundlagen des Prozesses, sondern physikalische und mechanische Gegebenheiten für den Ablauf der gesamten Reduktion eine Rolle spielen. *Bulle* hat in der schon genannten Arbeit die Feststellung gemacht, daß sowohl die Reduzierbarkeit der Erze als auch die Verbrennlichkeit des Koks stark von den Betriebsverhältnissen abhängig sind. Gemeinsam mit *J. Stöcker* kam er in einem Falle zu dem Ergebnis, daß ein als leicht reduzierbar geltender Möller, der zur Hälfte aus Agglomerat und zur anderen Hälfte aus spanischen und Rif-Erzen bestand, bei der kurzen Durchsatzzeit von 9 Stunden zu 50 Proz. direkt reduziert wurde; dabei wurden 25 Proz. des Kohlenstoffs im Koks schon oberhalb der Formen verbraucht.

Wesentlich für den Erfolg sind einmal die Stückigkeit der Möllerbestandteile und außerdem die gleichmäßige Erwärmung aller Stoffteile in jedem waagerechten Querschnitt. So konnte *E. Bertram* an kleinen Minette-Hochofen nachweisen, daß mit einer Vorzerkleinerung der Minette die Erzeugung eines chemisch und physikalisch besseren und gleichmäßigeren Eisens verbunden ist. In mehreren Werken führte die Minettezerkleinerung zu nennenswerten Koksersparnissen, allerdings trat gleichzeitig eine starke Erhöhung des Gichtstaubentfalles ein.

Die in dem Ofen aufsteigenden Heiz- und Reduktionsgase erwärmen die aufgerichteten Beschickungsstoffe, trocknen sie und wirken dann chemisch auf die Eisenoxyde in der Weise ein, daß die von Kohlenoxyd umspülten Oxydoberflächen je nach der Temperaturhöhe ihren Sauerstoff abgeben. Ist das geschehen, so wird der weitere Sauerstoffumsatz sehr gering und bleibt fast gleich Null, bis erhebliche Temperatursteigerungen veränderte physikalische Voraussetzungen schaffen. *E. Bormann*³⁾ hat bei einem sehr langsam gehenden Hochofen die Zusammensetzung der Gase in geringer Tiefe unter der Gicht und gleichzeitig in einer einige Meter tiefer gelegenen Zone in verschiedenen Zeitabschnitten von der Aufgabe einer Gicht bis zur nächsten festgestellt. Die Ergebnisse sind aus den *Bormann*schen Zahlen in der Weise umgerechnet, daß die Wasserstoffgehalte ausgeschaltet wurden.

¹⁾ *A. Wagner* und *G. Bulle*, *Stahleisen* **49** (1929), S. 1860.

²⁾ *G. P. Kinney*, *Stahleisen* **49** (1929), S. 1730.

³⁾ *Bormann*, *Stahleisen* **45** (1925), S. 2090.

Zahlentafel 40.

Zeitabstände min		Gaszusammensetzung			Gas- temperatur ° C	Bemerkung
		CO ₂	CO	N ₂		
Zone 1.						
einzel	gesamt	4,96	33,72	61,32	200	5 Min. nach dem Gichten
20	20	4,96	33,93	61,11	310	
15	35	4,77	33,79	61,44	400	—
15	50	4,57	34,09	61,34	480	—
15	65	4,38	34,85	60,77	550	—
15	80	4,18	36,63	59,19	600	—
10	90	5,01	32,58	62,41	250	5 Min. nach dem Gichten
Zone 2.						
—	—	3,52	35,78	60,70	—	5 Min. nach dem Gichten
20	20	2,07	37,23	60,70	—	—
15	35	1,25	37,41	61,34	—	—
15	50	—	38,52	61,48	—	—
15	65	—	38,14	61,86	—	—
15	80	—	37,68	62,32	—	—
10	90	1,86	37,22	60,92	—	5 Min. nach dem Gichten

Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß bald nach der Aufgabe der frischen Erze der Kohlensäuregehalt des Gases langsam und stetig zurückgeht, der Umfang der Reduktion nimmt dabei ab, obgleich die Temperatur der Gase gleichzeitig von 200 auf 600° ansteigt. In der darunterliegenden zweiten Meßzone gehen schon nach kurzer Zeit die Kohlensäuregehalte bis auf Null herunter. Die Reduktion hat hier also schon praktisch aufgehört, trotzdem die höchste Kohlenoxydkonzentration vorhanden ist.

Bei den von *Bormann* gegebenen Gasanalysen fallen die hohen Wasserstoffgehalte auf. Sie bewegen sich in der oberen Zone zwischen 3,33 und 4,45 Proz. *H. Lent*¹⁾ stellte bei der Untersuchung der Gichtgase aus einem neuzeitlichen Hochofen großer Leistung fest, daß Gasproben während eines kurzen Ofenstillstandes einen sehr hohen Wasserstoffgehalt besaßen. Die Gase an der Gicht entnommen während eines etwa eine Minute dauernden Stillstandes hatten folgende Zusammensetzung:

CO	45,2 Proz.	45,0 Proz.
CO ₂	26,4 „	30,0 „
H ₂	8,3 „	9,1 „

Während des normalen Betriebes betrug der Wasserstoffgehalt des Gichtgases nur 1,5 Proz. *Lent* erklärt diesen hohen Wasserstoffgehalt, da lecke Formen nicht festgestellt wurden, mit Reaktionen zwischen Hydratwasser bzw. normaler Nässe und Kohlenstoff. Die hohen Kohlensäuregehalte weisen wahrscheinlich darauf hin, daß bei Ofenruhe der Zerfall des Kohlenoxyds stark beschleunigt wird.

¹⁾ *H. Lent*, *Stahleisen* 45 (1925), S. 1152.

Die Abhängigkeit des Reduktionsverlaufes von physikalischen und heiz-technischen Gegebenheiten hat auch *P. Geimer*¹⁾ beobachtet bei seinen Untersuchungen über die Veränderung der Gichtgaszusammensetzung beim Umsetzen von einer Roheisensorte auf die andere. Es handelt sich im besonderen um das Umsetzen von Stahleisen auf Hämatit. Die Erzmöller setzten sich folgendermaßen zusammen:

Stahleisenmöller		Hämatitmöller	
50	Proz. Siegerl. Rostspat	55	Proz. Magneteisenstein
18,75	„ Siegerl. Rohspat	45	„ Roteisenstein.
31,25	„ Roteisenstein		

In Fig. 43 ist der Gehalt an Kohlensäure im Gichtgas in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, wie er sich nach Änderung des Möllers ergab. Während einer kurzen Zeit bleibt der Kohlensäuregehalt noch unverändert, er fällt dann von seinem mittleren Wert von 9,6 Proz. auf einen solchen von 7,8 Proz.

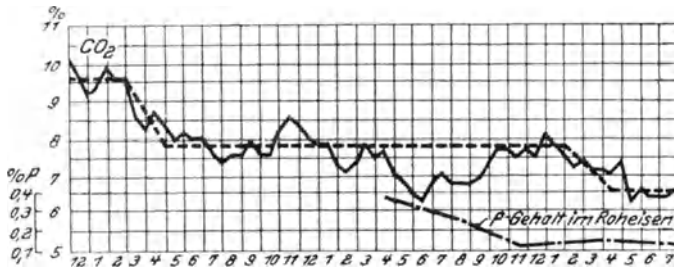


Fig. 43. Änderung des Kohlensäuregehaltes im Gichtgas beim Umsetzen eines Hochofens von Stahleisen auf Hämatit (St. u. E. 43).

Nach längerem Zeitraum erniedrigt sich dieser Wert nochmals auf etwa 6,5 Proz. Mit dieser zweiten Änderung fällt auch der Wechsel der Roheisensorte etwa zusammen. Der erste Abfall des Kohlensäurewertes hängt zweifellos in der Hauptsache damit zusammen, daß dem Ofen das Eisencarbonat entzogen wird. Außerdem muß aber durch die Mölleränderung der Anteil der indirekten Reduktion kleiner geworden sein, sonst ließe sich der zweite Knick nicht erklären. Durch die geringere Reduktion im Schacht gelangen größere Eisenoxymengen in das Gestell, werden hier mit Kohlenstoff reduziert, und die aufsteigenden höheren Kohlenoxydkonzentrationen drücken verhältnismäßig die Kohlensäurewerte herab. *Geimer* stellte fest, daß bei allen Umsetzungen eine zweimalige Veränderung auftritt, entweder wird das Verhältnis CO_2/CO kleiner oder es wird größer, sie verläuft aber immer in gleichem Sinne. Durch diese Verschiebung der Reduktionsanteile ist auch zwangsläufig eine Verschiebung der Wärmevorräte in den einzelnen Ofenzonen verbunden. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß beim Umsetzen auf eine andere Roheisensorte die Schachtwandtemperaturen, namentlich im unteren Teil, sich merklich verändern.

¹⁾ *P. Geimer*, Stahleisen **43** (1923), S. 683.

Durch alle diese praktischen Messungen und Beobachtungen läßt sich irgendeine Annäherung an die Bedingungen der Gleichgewichtsreaktionen des Eisens und seiner Oxyde nicht erkennen. Die Kohlenoxydkonzentrationen der Hochofengase sind in allen Teilen so hoch, daß im allgemeinen ein restloser Abbau des Sauerstoffs zu erwarten wäre. Das ist aber nicht der Fall. Die Erfahrung zeigt aber auch, daß nicht etwa eine verhältnismäßige Annäherung an die Gleichgewichte der einzelnen Reaktionen stattfindet, sondern daß der Sauerstoffabbau in einem unberechenbaren und scheinbar willkürlichen Abstände von dem durch die Gleichgewichte gegebenen Endzustande entfernt bleibt. Die rein gesetzmäßigen Vorgänge werden also von anderen Erscheinungen und Ereignissen vollkommen überdeckt. Die zahlreichen unmittelbaren Messungen in der Praxis haben als wichtige Erkenntnis ergeben, daß in vielen Fällen die Aufheizung der Stoffsäule sehr unregelmäßig vonstatten geht, daß beispielsweise die an den Wandungen des Ofenschachtes liegenden Stoffe viel schneller aufgeheizt werden als die in der Ofenmitte, oder daß umgekehrt in der Mitte eine schnellere Aufheizung stattfindet, oder daß auch ganz unregelmäßig bald der Rand, bald die Mitte schneller beheizt wird. Namentlich die Untersuchungen von *Lennings*¹⁾ haben ergeben, daß der Heizgasstrom oft recht unregelmäßige Wege bei seinem Aufstieg beschreibt. In dem Maße, wie die Gasmenge auf den Ofenquerschnitt verteilt ist und die Vorwärmung bewirkt, nimmt er auch an der indirekten Reduktion teil. Überall dort, wo er in geschlossenem Strome durch Strömkanäle mit großer Geschwindigkeit nach oben steigt, ist wegen der großen Gasmengen das Anwachsen des Kohlendioxidgehaltes gering. Nur an den Stellen, an denen sich der Strom in engen Kanälen verteilt und daher länger verweilt, steigt der Gehalt an Kohlendioxid. Die zahlreichen an den verschiedensten Stellen des Hochofenschachtes entnommenen Gasproben ergaben Kohlendioxidgehalte, die mit der Ofenhöhe in den meisten Fällen nicht gleichmäßig zunahmten. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse sind Linien gleichen Kohlendioxidgehaltes in das Hochofenprofil eingezeichnet worden. Diese ergaben namentlich bei den von *Lennings* untersuchten Fällen zum Teil unregelmäßige Figuren, ein Zeichen, daß die Gasverteilung sehr ungeordnet verläuft. Auch frühere amerikanische Untersuchungen gleicher Art, insbesondere die von *S. P. Kinney* und *P. H. Royster*²⁾, hatten ähnliche Ergebnisse. Die meisten Öfen hatten nach solchen Untersuchungen an der Ofenwandung die größeren Strömungsgeschwindigkeiten, insbesondere die von *Lennings*. Andere Öfen zeigen aber auch höhere Strömungsgeschwindigkeiten in der Ofenmitte, beispielsweise ein von *Kinney* und *Royster*²⁾ untersuchter amerikanischer Ofen.

Auch *Lent*³⁾ hat bei einem auf Thomasroheisen gehenden großen Ofen eine stärkere Beaufschlagung der mittleren Stoffsäule im Schacht festgestellt. Neuere amerikanische Untersuchungen von *S. P. Kinney*⁴⁾ zeigen teils eine

¹⁾ *Lennings*, Hochofenausschußbericht Nr. 78.

²⁾ *Kinney* und *Royster*, *Stahleisen* 47 (1927), S. 362.

³⁾ Bericht Hochofenausschuß Nr. 78, Aussprache.

⁴⁾ *Kinney*, *Stahleisen* 49 (1929), S. 1728.

stärkere Rand-, teils eine bevorzugte Mittengängigkeit. *Kinney* hat an einem 700 t-Hochofen mit einem Gestelldurchmesser von 6 m in vier verschiedenen Ebenen des Schachtes sowohl Temperatur- und Druckmessungen

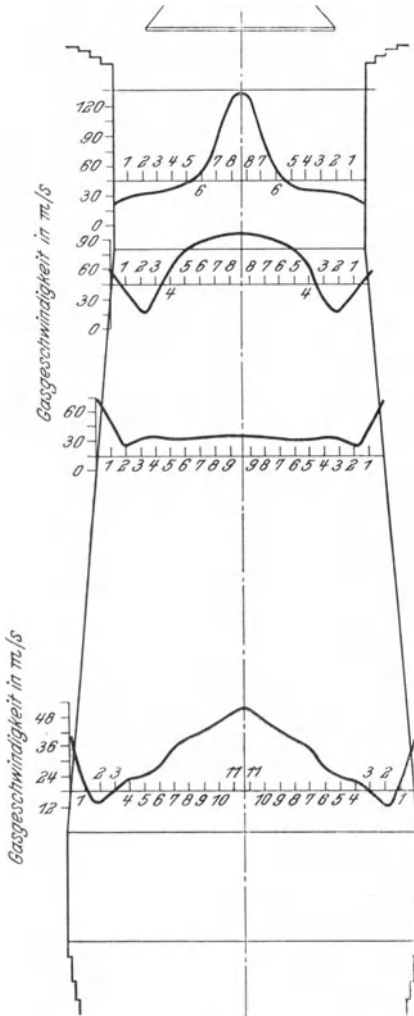


Fig. 44. Strömungsgeschwindigkeit des Gases im m/sek. (St. u. E. 49).

aus, Fig. 45. In den unteren Teilen des Schachtes liegen in der Mitte höhere Temperaturen als am Rande, im mittleren Schacht treten auch am Rande höhere Temperaturen auf, und an der Gicht hat die Mitte wieder höhere Temperaturen. Je größer die Gasmenge ist, die durch einen Querschnittsteil hindurchgeht, desto höher ist auch seine Temperatur. Der Verteilung des Gastromes über den Querschnitt entspricht auch die Zunahme an Kohlen-

als auch Gasuntersuchungen vorgenommen. Dabei nahm er an, daß die Reaktionsverhältnisse an allen Seiten des Ofens gleich verlaufen, es daher angängig sei, nur an einer Seite des Ofens Versuchsöffnungen anzubringen. Das trifft wahrscheinlich nicht genau zu, infolgedessen erscheinen die von ihm gezeichneten Schaubilder etwas idealisiert. Mit Hilfe eines Pitotrohres gelang es ihm auch, in den Versuchsebenen die Geschwindigkeiten des Gastromes zu messen. Fig. 44 zeigt die Gasgeschwindigkeit in den verschiedenen Meßebenen in Meter je Sekunde. Man ersieht aus diesem Bilde, daß in der unteren Meßebene die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte am größten ist. An der Wandung ist sie größer als in dem dazwischenliegenden Gebiet. Im mittleren Schachtteil ist der Ofen ausgesprochen randgängig, während im oberen Teil die Randgängigkeit aufhört. Der Ofen hat offenbar die gasdurchlässigen Schichten, etwa infolge der Stückgrößenverteilung, in der Mitte, die Randgängigkeit entsteht durch die Erweiterung des Schachtquerschnittes nach unten. Man erkennt hier die Beziehung zur Abhängigkeit von Erzbeschaffenheit und Schachtwinkel. Im ganzen ist die Verteilung der Geschwindigkeiten nicht ungünstig. Entsprechend diesem Geschwindigkeitsschaubild fällt auch das Bild mit den Linien gleicher Temperaturen

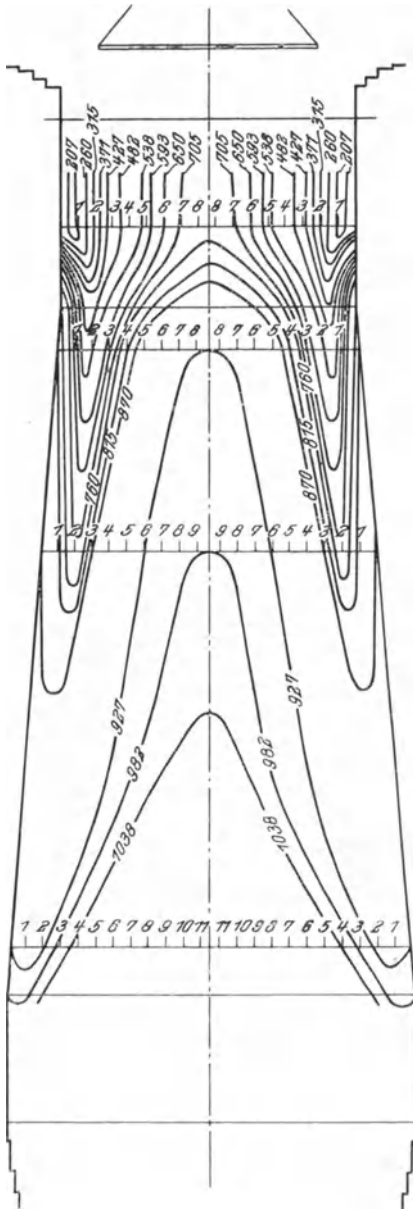


Fig. 45. Linien gleicher Temperaturen im Hochofenschacht (St. u. E. 49).

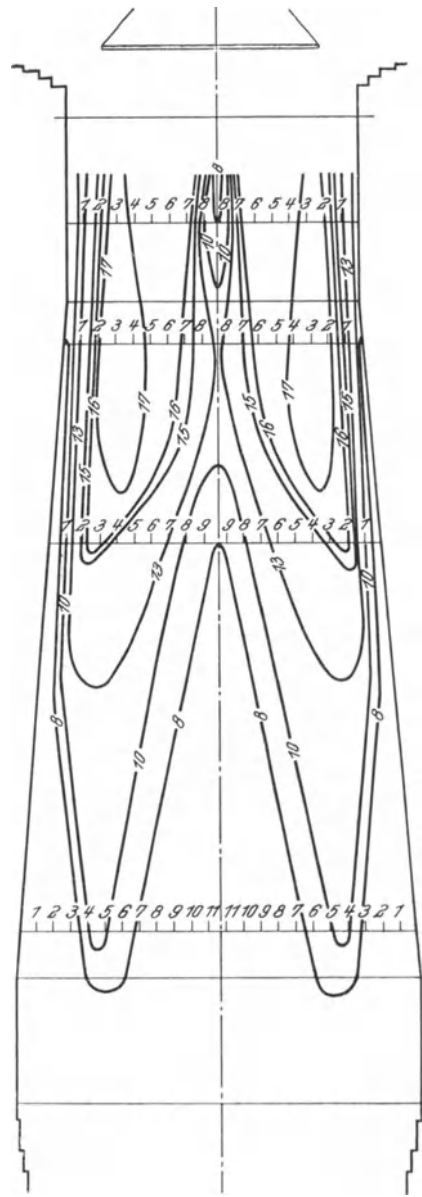


Fig. 46. Linien gleichen Kohlensäuregehaltes (St. u. E. 49).

säure. Fig. 46 zeigt die Linien gleichen Kohlensäuregehaltes. Er ist in allen waagerechten Querschnitten dort am größten, wo die geringsten Strömungsgeschwindigkeiten und die kleinsten Gasmengen sind. Die durch Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure wird in den

Hauptströmkanälen von den großen Gasmengen so stark verdünnt, daß verhältnismäßig hohe Kohlensäurewerte in den Analysen nicht auftreten können.

Die Untersuchungen über die Gasverhältnisse im Ofenschacht geben Aufschluß darüber, ob eine gleichmäßige Verteilung des Heizgasstromes über den Querschnitt erreicht ist, ob eine gute Verteilung der Beschickungsstoffe durch die Begichtungsrichtung stattfindet, ob die Wahl des Schachtwinkels bei den gegebenen Begichtungsstoffen richtig gewesen ist, und in welcher Ofentiefe der Sauerstoffabbau durch Kohlenoxyd beendet ist. Unterhalb dieser oberen Reaktionszone bis zur Schmelzzone befindet sich ein toter Raum, der durch Verringerung der Bauhöhe des Ofens verkürzt werden kann, wenn nur die Aufheizung der Stoffsäule schnell genug und gleichmäßig erfolgt. Es ist heute noch fraglich, ob bei der gegebenen Stückbeschaffenheit der Beschickungsstoffe eine ideale Verteilung des Heizgasstromes erfolgreich ist. *Fr. Schumann*¹⁾ gibt als seine Erfahrung an, daß, wenn ein gewisser Unterschied der Temperaturen zwischen Rand und Mitte von etwa 50 bis 80° herrscht, der Ofen am besten geht. Es mag sein, daß bei einer etwas stärkeren Beaufschlagung des Randes die Gefahr des Hängens und Dichtgehens verringert wird.

Die unmittelbaren Messungen und Probeentnahmen haben sich auch in neuerer Zeit auf den unteren Teil des Hochofens erstreckt und wichtige Beiträge zur Aufklärung bedeutungsvoller Vorgänge und Erscheinungen erbracht. Insbesondere haben *G. Bulle*²⁾, *G. Eichenberg*³⁾, *H. Bansen*⁴⁾ und *A. Wagner*⁵⁾ ihre sehr umfangreichen Untersuchungen der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt. Als wichtigster Fortschritt hat sich dabei die Erkenntnis ergeben, daß der untere Teil des Hochofens, der große Schmelztiegel, in technischem und wirtschaftlichem Sinne für den Gesamtprozeß von größter Bedeutung ist. *A. Wagner* faßt Gestell und unteren Teil der Rast in dem Begriff Unterofen zusammen und sagt, daß derselbe ein sehr wichtiger Teil des Hochofens ist, der noch einen erheblichen Teil der Reduktionsarbeit zu leisten hat, und dessen Wärmebedarf für den Gesamtkoksverbrauch des Hochofens maßgebend ist. Die Untersuchungen erstreckten sich vornehmlich auf die Ermittlung der Temperaturen im Gestell, die Größe und Gestalt der oxydierenden Zonen vor den Formen, ihren Einfluß auf den Wärmehaushalt und die stofflichen Veränderungen sowie auf die Zusammensetzung der Eisengranalien. *P. Rheinländer*⁶⁾ bestimmte auf optischem Wege die Temperaturen vor den Formen und fand meist Werte zwischen 1500 und 1800°. Starke Schwankungen dieser Temperaturen und häufig auftretende Helligkeitsunterschiede machten die Messungen sehr ungenau. Von den Formen

¹⁾ *Stahleisen* **46** (1926), S. 180.

²⁾ *G. Bulle*, *Arch. Eisenhüttenwesen* **3** (1929/30), S. 391.

³⁾ *G. Eichenberg*, *Arch. Eisenhüttenwesen* **3** (1929/30), S. 325.

⁴⁾ *H. Bansen*, *Arch. Eisenhüttenwesen* **3** (1929/30), S. 241.

⁵⁾ *A. Wagner*, *Stahleisen* **50** (1930), S. 122.

⁶⁾ *P. Rheinländer*, *Stahleisen* **50** (1930), S. 205.

zur Ofenmitte hin ergaben sich Temperatursenkungen von etwa 300 bis 500°, in anderen Fällen sogar mehr. So wurde bei einem Ofen die Temperatur in der Mitte, mit Pyrometer gemessen, nur zu 1100° ermittelt. *Bansen* kommt bei der Untersuchung über die Bedeutung der oxydierenden Zone vor den Formen für den Wärmehaushalt des Ofens zu dem Schluß, daß sie nicht nachteilig wirken kann. Soweit etwa Eisen vor den Formen oxydiert, findet unmittelbar darauf die Reduktion wieder statt. Die für beide Vorgänge umgesetzten Wärmebeträge sind gleich und heben sich auf. Eine wesentliche Verschiebung der Wärmeverteilung findet kaum statt, da beide Umwandlungen räumlich zusammenliegen. *Bansen* ist auch der Auffassung, daß etwa im Überschuß reduziertes Silicium vor den Formen als Desoxydationsmittel für das wiederverbrannte Eisen nicht dienen kann, da nach seiner Berechnung selbst ein verhältnismäßig großer Siliciumgehalt nur zur Reduktion eines kleinen Anteiles verbrannten Eisens ausreicht. In bezug auf die Entstehung des Roheisens haben die Untersuchungen frühere Befunde im ganzen bestätigt. Schon oberhalb der Formenebene enthält das Eisen bereits sämtliche Legierungselemente, zum Teil schon in größeren Konzentrationen als im fertigen Eisen, wie nachstehende Zahlen zeigen. Proben entnommen aus:

	Notform	Blasform	Schlackenform	Abstich
C	1,32 Proz.	2,81 Proz.	4,06 Proz.	3,64 Proz.
Si	1,86 „	1,33 „	2,05 „	0,45 „
Mn	0,66 „	0,86 „	1,55 „	1,58 „
P	0,58 „	1,03 „	1,79 „	1,80 „

Wärmetechnisch ist der Unterofen der qualitätsbestimmende Teil des ganzen Ofens. Der Wärmehalt desselben schwankt bei normalem Zustande um eine Gleichgewichtslage. Wärmeerzeugung und Wärmebedarf halten sich die Waage. Ständig kommen kleine Schwankungen um diese Gleichgewichtslage vor, wobei berücksichtigt werden muß, daß der Tiegel eine große Wärmekapazität hat und daher mit einer gewissen Trägheit aus seinem Beharrungszustande abweicht. Ist eine dauernde Abkehr von der thermischen Gleichgewichtslage nach der einen oder anderen Seite eingetreten, so können nur unmittelbare Eingriffe in den Wärmehaushalt des Unterofens helfen. Technisch ergibt sich dazu die Möglichkeit durch entsprechend bemessene Zufuhr von wärmeverbrauchenden Schmelzstoffen oder von wärmeerzeugenden hochwertigen Brennstoffen in die Schmelzzone des Hochofens.

Die Reduktion der Manganoxyde im Hochofen.

Die meisten im Hochofen erzeugten Roheisensorten enthalten gewisse Mengen Mangan, die aus der Beschickung des Hochofens gewonnen werden. Teils führen die verhütteten Eisenerze kleinere oder größere Gehalte an Mangan, und ein Übergang einer gewissen Menge in das Roheisen ist dann unvermeidlich, teils werden für die meisten Roheisensorten gewisse Mangan-gehalte vorgeschrieben, die mit Rücksicht auf die Zwecke der Verwendung oder Weiterverarbeitung notwendig sind. Die Beschickung muß dann ent-

sprechende Mangangehalte enthalten, oder manganreiche Stoffe müssen ihr beigefügt werden.

Das Mangan kommt in den Eisen- und Manganerzen in Verbindungen mit Sauerstoff vor. Handelsüblich werden manganhaltige Erze je nach der Höhe des Mangangehaltes unterschiedlich bezeichnet. Manganhaltige Erze, die neben Eisen bis zu 12 Proz. Mangan enthalten, werden manganhaltige Eisenerze genannt, Erze mit Mangangehalten von 12 bis 30 Proz. haben die Bezeichnung eisenhaltige Manganerze, und Erze mit noch höheren Mangangehalten heißen Manganerze. Werden manganhaltige Möller dem Hochofen zugeführt, so werden sowohl die in denselben enthaltenen Eisenoxyde als auch die Manganoxyde von den Reduktionsmitteln des Hochofens Kohlenoxydgas und Kohlenstoff reduziert. Eisen und Mangan bilden im Roheisen Lösungen in jedem Mengenverhältnis, außerdem bildet das Mangan mit Kohlenstoff die Verbindung Mn_3C . Als Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff in Erzen und Schlacken sind MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO in Betracht zu ziehen, die ursprünglich oder im Verlauf der Reduktion auftreten. Zweifellos werden die höheren Oxyde schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durch Kohlenoxyd reduziert, dagegen ist wohl anzunehmen, daß die Verbindung MnO erst bei höheren Temperaturen mit Kohlenstoff zerlegt wird. Ob im Hochofen die Reduktion immer stufenweise, beispielsweise von den höheren Oxyden bis zu der Verbindung MnO , vonstatten geht, oder ob auch bei der Reduktion der sauerstoffreichen Oxyde mit Kohlenoxyd teilweise Mangan entsteht, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Eine experimentelle Prüfung dieser Frage ist dadurch sehr erschwert, daß man nicht, wie beim Eisen, die verschiedenen Oxydstufen analytisch nebeneinander bestimmen kann. Man ist nur in der Lage, den gesamten Sauerstoffverlust und gegebenenfalls das Vorhandensein von metallischem Mangan festzustellen. *Glaser*¹⁾ hat die Reduktionstemperaturen für verschiedene Manganoxyde für Wasserstoff ermittelt, und zwar gibt er den Beginn der Reduktion für MnO_2 zu 185°, für Mn_2O_3 zu 230°, für Mn_3O_4 zu 296° und für MnO zu etwa 1300° an. Die Reduktion der höheren Oxyde ergab bei niedrigen Versuchstemperaturen einen gewissen Sauerstoffabbau, aber nicht das Auftreten von metallischem Mangan. Eine weitere Auswertung dieser Ergebnisse ist nicht möglich, da nicht sicher ist, ob in einzelnen Fällen im Bodenkörper feste Lösungen entstehen. Es kann aber wohl gefolgert werden, daß die Reduktion der höheren Oxydstufen bis zum MnO im Hochofen auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vor sich geht, und daß schließlich bei höheren Temperaturen der Kohlenstoff ein genügend starkes Reduktionsmittel ist, um das MnO zu zerlegen.

Die Hochofenpraxis deutet darauf hin, daß das Mangan sich im Hochofen ganz anders verhalten muß als das Eisen. Während die Eisenoxyde fast restlos reduziert werden und die im Möller enthaltenen Eisenmengen praktisch vollständig im Roheisen nachgewiesen werden, geht beim Mangan ein verhältnismäßig großer Teil in Verlust. Das Manganausbringen bewegt

¹⁾ Ztschr. anorg. Ch. 1903, S. 315.

sich unter den üblichen Verhältnissen zwischen 50 und 70 Proz., bei Ferro-manganöfen wird als günstigster Fall wohl 80 Proz. erreicht. Unwahrscheinlich ist es, daß an sich die Reduktionsbedingungen so ungünstig sind und der Sauerstoffabbau so viel mangelhafter verläuft als beim Eisenoxyd. Vielmehr müssen im Hochofen störende Vorgänge vorhanden sein. Vergleicht man die Bildungswärmen der Manganoxyde mit denen der entsprechenden Eisenoxyde, so kann man daraus schließen, daß zwar die letzteren kleiner sind, daß aber die Reduktionsgebiete im Hochofen nicht weit auseinanderliegen können. Nun erfordern jedoch wahrscheinlich die Manganoxyde zu ihrer Reduktion höhere Kohlenoxydkonzentrationen als die Eisenoxyde, und in Gebieten, in denen durch die Reduktion der Eisenoxyde schon höhere Kohlensäurekonzentrationen entstehen, unterbleibt daher die Manganreduktion, trotz genügend hoher Temperaturen. Im Gleichgewichtsfalle werden bei der Reduktion der Eisenoxyde in Gegenwart von Manganoxyden

die Werte von $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ größer. Nach Untersuchungen von *Schenck* und *Semiller*¹⁾

sind einige Gleichgewichtsdrucke bei Gegenwart von Eisenmanganmischkrystallen ermittelt worden, die erheblich niedriger sind als über Eisen. Durch diesen Umstand tritt eine Verzögerung der Reduktion der Manganoxyde ein. Eine Verschiebung der Reduktion der Manganoxyde in Gebiete höherer Temperatur und die wahrscheinlich schwerere Reduzierbarkeit des MnO rückt diese Manganverbindung in größerer Menge in Ofenzonen, in denen Sinterung, Schlackenbildung und Verflüssigung der Schmelzstoffe stattfindet. Hier reagiert das MnO als starke Base neben vorhandenem FeO mit den Säurebestandteilen der Beschickung, insbesondere mit der Kieselsäure, unter Bildung von Verbindungen, die schwerer reduziert werden als das MnO. Es entstehen Verbindungen, die etwa die Zusammensetzung haben: $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, $(\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2$. MnO kann als stärkere Base FeO aus dem Silicat verdrängen und das FeO zur Reduktion freimachen. Wahrscheinlich besteht ein Gleichgewicht der Art $2 \text{MnO} + (\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2 = (\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{FeO}$. Die Bedingungen des Gleichgewichts sind durch Temperatur- und Konzentration der beteiligten Stoffe gegeben. Die Temperatur- und Konzentrationsbedingungen scheinen im allgemeinen so zu sein, daß das FeO fast restlos verdrängt und reduziert wird, während MnO nur zum Teil durch den Kalk ersetzt wird. Die für die restlose Befreiung und Reduktion des MnO erforderlichen Kalküberschüsse können mit Rücksicht auf die Schmelzbarkeit der Schlacke nicht gegeben werden. Natürlich muß bei dieser Vorstellung vorausgesetzt werden, daß MnO aus der Verbindung mit Kieselsäure in der flüssigen Schlacke nicht oder nur zum geringen Teil reduziert wird. Die Hochofenerfahrung geht mit dieser Auffassung einig, hohe Temperatur und hohe Kalkkonzentration ergeben ein hohes Manganausbringen. Wenn für den Ofenbetrieb aus diesen Verhältnissen eine Schlußfolgerung gezogen wird, so kommt es darauf an, daß die Reduktion der Manganoxyde bis zum Metall möglichst gefördert wird, bevor Sinterung und Schlackenbildung stattfindet. Das wäre

¹⁾ *H. v. Jüptner*, Beiträge zur Hochofentheorie II (1921), S. 256.

durch eine hohe CO-Konzentration und eine schwer schmelzbare Beschickung zu erreichen. In Ferromanganöfen, mit ihrem sehr hohen Brennstoffverbrauch und einer CO-Konzentration im Schacht, die infolge der großen Gasmenge nicht durch Reduktionen mit CO_2 stark verdünnt wird, ist eine frühzeitige Reduktion der Manganoxyde möglich, da ja auch die Menge der Eisenoxyde hier nur gering ist, insbesondere wenn durch eine stückige Beschickung der Kohlenoxydzerfall im Schacht in geringen Grenzen gehalten werden kann. Dazu kommt im Gestell die Möglichkeit hoher Kalkgehalte. Ein geeignetes Mittel, die Manganträger in der Beschickung schnell der Reduktion zuzuführen, besteht darin, sie möglichst kleinstückig zu gichten.

Weitere Manganverluste im Hochofen scheinen darauf zurückzuführen zu sein, daß im Gestell des Hochofens das Mangan der Legierung mit dem Schwefel reagiert und als Mangansulfid sich auf Eisenbad und Schlacke verteilt. Das Manganausbringen hängt also unter dieser Voraussetzung mit den in der Beschickung enthaltenen Schwefelmengen zusammen.

Schließlich beruht eine weitere Verlustquelle auf der Eigenschaft des Mangans, nur gering über dem Schmelzpunkt überhitzt zu verdampfen. Ist das Verhältnis Eisen zu Mangan groß, so geht das Mangan zum größten Teil in Eisen in Lösung und wird vor der Verdampfung geschützt. Bei manganreichen Legierungen entstehen jedoch erhebliche Verdampfungsverluste. Ferromanganöfen wiesen gewöhnlich in ihren Manganbilanzen einen unbestimmbaren Manganverlust von 3 bis 10 Proz. der eingebrachten Manganimenge auf. Bei der Untersuchung von 40 verschiedenen Ferromanganbetrieben der Vereinigten Staaten¹⁾ wurde der Durchschnitt des nicht feststellbaren Manganverlustes mit 12,8 Proz. der eingebrachten Menge ermittelt bei durchschnittlich 72 Proz. Mn in der Legierung. Die Mangandämpfe verlassen in Form feinsten brauner Nebel den Hochofen mit den Gichtgasen und können wegen ihrer Feinheit kaum niedergeschlagen werden.

Die Reduktion der Manganoxyde und die Überführung des Mangans in das Roheisen ist vom wirtschaftlichen Standpunkte das wichtigste Problem der Manganroheisenbetriebe, da ein so wertvolles Metall in großen Mengen in Verlust geht und in dieser Beziehung den Hochofenbetrieb weit stärker belastet als die geringen Eisenverluste, die der Betrieb heute noch aufzuweisen hat.

Eigene Versuche über die Reduzierbarkeit von Manganoxyd mit Kohlenstoff ergaben, daß schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen metallisches Mangan gewonnen wird. Feingepulvertes Manganoxyd wurde mit Kohlenstoff gemischt und im Vakuum erhitzt. Die Ergebnisse sind hier wiedergegeben.

Temperatur	Versuchsdauer Std.	Ausbeute an metall. Mangan in Proz. der Manganimenge
700	1	5,25
800	1	9,30
900	1	10,40
900	4	11,60
1000	1	9,45
1000	4	11,90
1100	1	6,15
1100	4	7,60
1200	1	2,20
1200	4	4,90

¹⁾ Stahleisen 43 (1923), S. 694.

Aus den Zahlen geht hervor, daß schon bei 700° eine Reduktion bis zum Metall stattfindet, und daß die reduzierte Menge mit der Dauer der Einwirkung langsam steigt. Bei 1100° und höher ist der Entfall an Mangan wieder zurückgegangen. Dieses Nachlassen der Reduktion von 1000° an ist anscheinend auf eine Sinterung und damit im Zusammenhang auf eine Verkleinerung der Oberflächen zurückzuführen. Während bis 1000° die Proben nach der Behandlung noch pulverförmig sind, waren sie von 1100° an im Schiffchen fest zusammengesintert. *H. H. Meyer*¹⁾ fand die Reduktionstemperatur des Manganoxyduls durch Kohlenstoff bei 900° . Zur Erzielung eines guten Manganausbringens ist die Beschränkung der Schlackenmenge von Bedeutung.

*R. Cordes*²⁾ hat in einer Untersuchung über die Verhüttung Siegerländer Rostspate festgestellt, daß mit einem steigenden Kieselsäuregehalt der Erze die Menge an nutzbarem Mangan immer mehr abnimmt. Bei Herstellung von Stahleisen sei der Mangangehalt der Schlacke 3 Proz. In der Annahme, daß dieser Wert bei Änderung der Schlackenmenge annähernd gleich bleibt, muß die nutzbare Manganmenge immer kleiner werden, je höher die Kieselsäuremenge der Erze ist, da damit auch die Menge des Zuschlagkalkes steigt. Dienen die Spate als manganhaltige Beierze in den Möllern, so kann unter Umständen der Mangangehalt derselben

unwirksam werden, wenn sie zu viel Kieselsäure enthalten. In Fig. 47 sind diese Verhältnisse dargestellt. Linie I gibt die Mangangehalte von 9 verschiedenen Rostspaten wieder, die in beliebigen Möllern als Manganträger beigemischt sind. Linie II zeigt die Mangangehalte, die für die Eisenlegierung verfügbar sind, vorausgesetzt, daß der Mangangehalt der Schlacke in allen Fällen gleich hoch bleibt. Die Linie III endlich gibt die Manganmengen an, die nach Abzug des Schlackenmangans und nach Abzug des Mangans, das die eigene Eisenmenge für ein Stahleisen mit 4 Proz. Mn erforderlich macht, für andere manganarme Eisenerze übrig läßt. Es zeigt sich, daß ein Rostspat mit mehr als 40 Proz. SiO_2 für die Verhüttung als Manganträger nicht angesehen werden kann, weil er nicht einmal seinen eigenen Manganbedarf deckt.

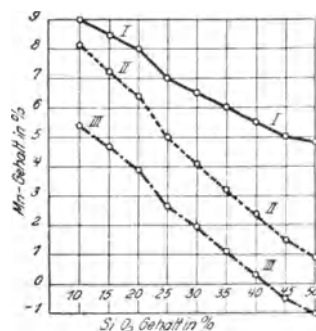


Fig. 47. Die nutzbare Manganmenge in Abhängigkeit vom Kieselsäuregehalt des Möllers. (St. u. E. 37.)

Die Reduktion der Kieselsäure im Hochofen.

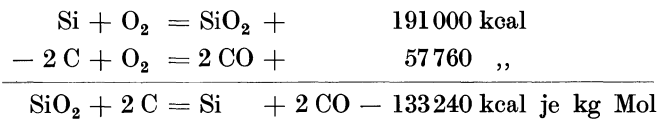
Die Schmelzstoffe des Hochofens enthalten neben den Metalloxyden einen mehr oder weniger großen Anteil an metallarmen oder metallfreien Mineralien, der Gangart, die überwiegend reich an Kieselsäure oder Silicaten sind. Bei den Erzen beläuft sich der Kieselsäuregehalt etwa in den Grenzen

¹⁾ Stahleisen 47 (1927), S. 1793.

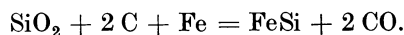
²⁾ *R. Cordes*, Stahleisen 37 (1917), S. 494.

von 5 bis 30 Proz. Auch die Koksasche und selbst der Kalkstein enthält gewisse Mengen Kieselsäure. Gangart, Koksasche und als Flußmittel dienende Zuschläge bilden den Ballast des Ofens, dessen Menge im Verhältnis zur Metallmenge, und dessen einzelne Bestandteile im Verhältnis unter sich für den Verlauf des Schmelzverfahrens von Bedeutung sind. In diesem Ballast steht mengenmäßig die Kieselsäure nach dem Kalk an zweiter Stelle, sie macht im Möller gewöhnlich etwa ein Drittel aus. Im Hochofen wird sie in veränderlichem, kleinem Anteile reduziert, und erfahrungsgemäß ist es möglich, wenigstens zu einem gewissen Grade den Anteil der Siliciumreduktion zu überwachen.

Für die Reduktion der Kieselsäure stehen mehrere Reduktionsmittel im Hochofen zur Verfügung, und es ist zu untersuchen, ob eins oder mehrere zusammenwirkend die Reaktion hervorrufen. Hält man Kohlenstoff für das Reduktionsmittel allein, so ergäbe sich der Wärmeaufwand folgendermaßen:



oder 4758 kcal je kg Silicium. Schon dieser hohe Betrag läßt vermuten, daß die Reduktion auf diesem Wege nur bei hohen Temperaturen stattfindet, die im Hochofen kaum erreicht werden. Es ist aber eine experimentell längst belegte Erscheinung, daß die Reduktion schon bei geringeren Temperaturgraden vor sich geht, wenn Eisen zugegen ist. Die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs wird dadurch befördert, daß das entstehende Silicium mit dem vorhandenen Eisen eine Verbindung Eisensilicid eingeht. *J. E. Johnson*¹⁾ führt zur Veranschaulichung die Verhältnisse im Ferrosiliciumofen an. Er sagt, man erkennt diese Zusammenhänge daran, daß der obere Siliciumgehalt beim Hochofenprozeß begrenzt ist. Im Hochofen kann man ein Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt von gewöhnlich 13 Proz., gelegentlich auch etwas höher, erzeugen bei hoher Windtemperatur und großem Brennstoffaufwand. Will man aber eine noch höherhaltige Legierung erzeugen, so muß man zum Elektroofen übergehen, der eine so enge Temperaturbegrenzung nicht kennt wie der Hochofen. In einem solchen Ofen ist es vollkommen möglich, eine Legierung mit 50, sogar mit 90 Proz. Si zu erzeugen. Es läßt sich das wahrscheinlich durch den Umstand erklären, daß, sobald das Eisen im Hochofen einen Gehalt von etwa 15 Proz. Si erreicht, die Legierung fast gesättigt mit Eisensilicid ist in dem Sinne, daß das noch freie Eisen seine bindende Wirkung bei einer weiteren Reduktion von Kieselsäure durch Kohlenstoff nur noch abgeschwächt besitzt, so daß die Reaktion aufhört. Die Reaktionsgleichung würde in diesem Sinne folgende Form haben:



¹⁾ *J. E. Johnson*, The principles, operations and products of the blast furnace. New York, London 1918.

Schon *Berzelius*¹⁾ und *Strohmeyer*²⁾ stellten durch Versuche fest, daß Kieselsäure durch die Behandlung mit Kohle und Eisen bei nicht sehr hohen Temperaturen reduziert wird. *Scheerer*³⁾ fand bei der Verwendung kohlenstoffhaltigen Eisens eine Reduktion der Kieselsäure und dadurch Silizierung des Eisens bei gleichzeitiger Entkohlung. *Schafhäütl*⁴⁾ fand bei ähnlicher Versuchsanordnung bei steigender Siliciumaufnahme des Eisens eine entsprechende Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, und *Gurlt*⁵⁾ nahm gegenseitigen Austausch dieser beiden Elemente nach den Äquivalenten an. Daraus ist abzuleiten, daß nicht nur das Eisen, sondern auch das Eisencarbid bei der Kieselsäurereduktion eine Rolle spielt.

Als Reduktionsmittel müßte man demzufolge den Kohlenstoff betrachten, dessen reduzierende Wirkung durch die Gegenwart anderer Stoffe soweit gestärkt wird, daß eine Zerlegung der Kieselsäure schon bei geringeren Temperaturen stattfindet. Solche Stoffe können sein Eisen, Eisencarbid, Mangan, vielleicht auch Phosphor. Im Hochofen werden die beiden erstgenannten die wichtigeren sein, die letzteren sind entweder nicht in nennenswerten Mengen vorhanden, oder sie sind erst in der Metallegierung, wenn die Kieselsäurereduktion bereits fortgeschritten ist. Bei hohen Schmelztemperaturen kann auch das metallische Eisen als Reduktionsmittel wirken, wenn man vergleicht, daß im sauren Stahlofenverfahren bei entkohlter Schmelze die Kieselsäure des Herdes in geringem Umfange durch das Eisen reduziert wird, so daß die Charge nie siliciumfrei wird, selbst bei dauernder Sauerstoffzufuhr.

Das im Eisen enthaltene Eisencarbid wirkt ebenfalls reduzierend. Nach den Erfahrungen des Tiegelstahlverfahrens, die durch Versuche von *Troost* und *Hautefeuille*⁶⁾ bestätigt wurden, werden beim Schmelzen von kohlenstoffhaltigem Eisen in Tiegeln, deren Wände kieselsäurehaltig sind, gewisse Mengen Kieselsäure reduziert bei gleichzeitiger Abnahme des Kohlenstoffs in der Schmelze. Auch *J. E. Fletcher*⁷⁾ kommt zu dem Ergebnis, daß Eisencarbid als Reduktionsmittel der Kieselsäure gelten kann. Die Reduktion der Kieselsäure aus Tiegelwandungen durch geschmolzenes kohlenstoffhaltiges Eisen hat auch *Hanemann*⁸⁾ untersucht.

Wenn metallisches Eisen als Reduktionsmittel unter gewissen Voraussetzungen angesehen werden kann, so gilt das auch für Mangan, wenn dasselbe in genügender Konzentration zugegen ist. *Ledebur*⁹⁾ führt hierauf die Erscheinung des Grauerdens von Spiegeleisen bei längerer Erhitzung unter einer kieselsäurereichen Schlacke zurück.

Die Reduktion der Kieselsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von Eisen erfolgt schon in fester Phase. Bei eigenen Versuchen, ausgeführt von

¹⁾ *Berzelius*, Gilberts Annalen der Physik, Neue Folge **6**, 89.

²⁾ Ebenda, Neue Folge **7** u. **8**, 29.

³⁾ *Scheerer, Beck*, Geschichte des Eisens **4**, 401.

⁴⁾ und ⁵⁾ Ebenda.

⁶⁾ *Compt. rend.* **76**, S. 483.

⁷⁾ *Iron and Coal Tr. Rev.* 1926, S. 1430.

⁸⁾ Diss. Berlin 1908.

⁹⁾ *Stahleisen* 1883, S. 418 und 604.

E. Zoellner, wurden Eisenproben in gepulverte Kieselsäure, der Kohlenstoff beigemischt war, geglüht. Die Proben zeigten eine Zunahme des Siliciumgehaltes, um so mehr, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben war. Als Beispiel dienen folgende Werte:

Versuchstemperatur	Versuchszeit	Werkstoff	Si-Gehalt	C-Gehalt
1100°	10 Stunden	Blech	{ vor Versuch 0,010 nach Versuch 0,017	0,09 0,14
1100°	10 „	Gußeisen	{ vor Versuch 3,01 nach Versuch 3,80	2,40 2,34

Diese Umsetzungen werden in Gegenwart reduzierender Gase begünstigt. So hat *Schmitz*¹⁾ ähnliche Versuche im Wasserstoffstrom ausgeführt und eine Silizierung des Eisens gefunden. Allerdings wird Kieselsäure auch durch Wasserstoff allein schon bei 700° unter Bildung von Siliciumwasserstoff reduziert. *Von Wartenberg*²⁾ untersuchte theoretisch und experimentell die Reduktion der Kieselsäure durch Wasserstoff. Nach den eigenen Versuchen *E. Zoellners* wurden Eisenproben mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt in gepulverter Kieselsäure eingebettet unter Zuführung von Wasserstoff erhitzt. Die Ergebnisse sind folgende:

Versuchstemperatur	Versuchszeit	Si-Zunahme	C-Abnahme
1100°	12 Stunden	von 0,002 auf 0,04 Proz.	von 0,04 auf Spuren
1100°	12 „	„ 0,05 „ 0,6 „	„ 1,93 „ 0,80 Proz.
1100°	12 „	„ 4,0 „ 6,3 „	„ 3,00 „ 0,66 „

Man sieht, daß mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Ausgangsstoffes der Grad der Silizierung steigt und entsprechend eine größere Entkohlung stattfindet. Wurde die reduzierende Atmosphäre nicht mit Wasserstoff, sondern mit Leuchtgas hergestellt, so war ebenfalls eine Zunahme des Siliciumgehaltes zu beobachten, gleichzeitig trat aber auch eine Aufkohlung der Proben ein. Das Leuchtgas lieferte also nicht nur den Kohlenstoff für die Reduktion der Kieselsäure, sondern zementierte auch die Proben. Die Silizierung setzte bei Temperaturen über 1050° merklich ein und war bei 1100° schon erheblich.

Rechnet man beispielsweise, daß ein Gießereirohisen 2,8 Proz. Si enthält und mit einer Schlackenmenge von 600 kg je Tonne Roheisen erzeugt wird, so sind die 28 kg Silicium in der Tonne Roheisen aus 60 kg Kieselsäure reduziert, die zugehörige Schlackenmenge enthält jedoch rund 200 kg Kieselsäure im Endzustand, so daß also in diesem Falle bei heißem Ofenbetrieb rund $\frac{60 \cdot 100}{260} = 23$ Proz. der gesamten Kieselsäure reduziert werden. Bei weißen Roheisensorten ist der Anteil bedeutend kleiner, bei Thomasroheisen etwa in der Größenanordnung von 3 Proz. Die Versuche über die Reduktion

¹⁾ Diss. Aachen 1923.

²⁾ Ztschr. anorg. Ch. **79** (1913), S. 71.

der Kieselsäure sind alle mit der Verbindung SiO_2 gemacht worden, es entsteht daher die Frage, ob auch Silicate, wie sie in der Gangart der Erze vorherrschen, ebenfalls reduziert werden wie die Verbindung SiO_2 . Darüber liegen bisher keine Versuchsergebnisse vor. Ist das nicht der Fall, wird also nur die freie Kieselsäure im Hochofen reduziert, so würde in Bezug auf den Umfang der Reduktion dieser Gehalt maßgebend sein. Dabei muß aber beachtet werden, daß die etwa in den Erzen enthaltene Kieselsäure schon bei etwa 900° mit Basen, sowohl den Metallbasen FeO und MnO als auch mit CaO , Verbindungen eingeht. Es käme also darauf an, in welchem Umfange freie Kieselsäure erhalten bleibt bis zu den Temperaturen, bei denen ihre Reduktion beginnt. Das ist abhängig von dem mineralogischen Aufbau der Erze, dem Umfange der Eisenoxydreduktion bei niedrigen Temperaturen und den Verschlackungsvorgängen. Bei der Beurteilung des Umfanges der Siliciumreduktion muß beachtet werden, daß die von dem Roheisen aufgenommene Siliciummenge von der Schlackenmenge abhängig ist, denn wenn bei bestimmten Betriebsverhältnissen und einer bestimmten Schlackenmenge der Umfang der Kieselsäurereduktion ein bestimmtes Maß hat, so ist dies auch unter sonst gleichen Bedingungen bei einer veränderten Schlackenmenge der Fall, die Gewichtsmenge des Siliciums ändert sich mit der Schlackenmenge. Ist bei einer Schlackenmenge von 500 kg je Tonne Roheisen in einem Thomasroheisen 0,2 Proz. Si, so ist bei einer Schlackenmenge von

	600,	800,	1000 kg je t Roheisen
der Si-Gehalt des Eisens	0,24	0,32	0,40 Proz. Si.

Entsteht demnach durch Reduktion Silicium schon in fester Phase, so wird es von dem Eisen aufgenommen und dringt durch Diffusion ein. Daß Silicium die Fähigkeit besitzt, in Eisen zu diffundieren, wurde schon von *Lebeau*¹⁾ durch Versuche ermittelt. Genauere Untersuchungen über die Diffusion von Silicium in festes Eisen wurden von *Fry*²⁾ ausgeführt.

Im Hochofen wird offenbar schon in fester Phase das durch Reduktion entstehende Eisen nicht nur gekohlt, sondern auch siliziert. Mehrfach ausgeführte Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von Eisenkugeln, die etwas oberhalb der Formenebene aus dem Hochofen herausgenommen wurden, zeigten gewöhnlich, wenn auch nicht immer, einen gewissen Siliciumgehalt. Es ist demnach wahrscheinlich, daß schon vor eintretender Schmelzung Kieselsäure in Berührung mit Eisen und Kohlenstoff oder mit kohlenstoffhaltigem Eisen reduziert wird. Ob und in welchem Umfange der Sauerstoffdruck der Gasphase diese Reduktion beeinflusst, läßt sich auf Grund der vorliegenden Versuchsunterlagen nicht entscheiden, sie ist aber wahrscheinlich, da die Gaszusammensetzung eine Aufkohlung herbeiführt. Es ist aber wohl klar, daß die Umsetzungen stark temperaturabhängig sind und in der Schmelze größeren Umfang annehmen. Nimmt man aber einerseits an, daß die Reduktion der Kieselsäure schon bei verhältnismäßig

¹⁾ Bull. Soc. Chim. **27**, Nr. 3.

²⁾ Dissertation Breslau 1919.

niedrigen Temperaturen beginnt, und daß im Hochofen derartige Endtemperaturen vorhanden sind, bei denen eine umfangreiche Reduktion der Kieselsäure möglich ist — *J. W. Richards*¹⁾ gibt an, daß der Beginn der Kieselsäure-reduktion mit Kohlenstoff bei 1510° liegt, und daß sie bei 2000° vollständig verläuft —, und stellt demgegenüber die Tatsache in den Vordergrund, daß von der großen Kieselsäuremenge der Beschickung oft nur geringe Mengen reduziert im Roheisen sich befinden, so muß der Reduktionsgang gestört werden, oder ein Teil des Siliciums dient selbst als Reduktionsmittel für andere Vorgänge.

Das Verhalten des Phosphors im Hochofen.

Der Phosphor gelangt mit den Eisenerzen in den Hochofen. Bei der überwiegenden Zahl der Eisenerzvorkommen enthalten die Erze phosphorhaltige Mineralien, wenn auch gewöhnlich in geringen Mengen. Die bekanntesten dieser Mineralien sind²⁾ der Apatit $\text{FCa}_3(\text{PO}_4)_3$ oder $\text{ClCa}_3(\text{PO}_4)_3$, der häufig auf Magnet Eisen und sonstigen Eisenerzlagern auftritt oder auch in Kalksteinen vorkommt, und der Vivianit $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Blau-eisenerz, enthaltend 43,03 Proz. Fe und 28,29 Proz. P_2O_5 , der namentlich in Raseneisenerzen in Nestern auftretend, an vielen Fundstellen vorkommt.

Diese Phosphate werden im Hochofen nicht ohne weiteres reduziert, sondern nehmen zunächst bei der Erhitzung und Schmelzung der Beschickung an der Schlackenbildung teil. *Dieckmann* und *Houdremont*³⁾ haben bei der Untersuchung über das Verhalten der Phosphate in Schlacken in Verfolg der Arbeit *Blomes*⁴⁾ über die Konstitution der Thomasschlacken eine Reihe von Phosphorverbindungen, indem sie von dem Tricalciumphosphat $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ausgingen, feststellen können:

		Spez. Gewicht	Schmelzpunkt
Pyrophosphat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3,09	1230° C
Metaphosphat	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	3,01	1760° C
Triphosphat	$3\text{Ca}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	3,14	1670° C
Tetraphosphat	$\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	—	1630° C
Oxyapatit	$3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{CaO}$	2,99	1540° C
Silicaphosphat	$5\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$	—	—

Es ist noch nicht aufgeklärt, welche Phosphorverbindungen im Hochofen auftreten, jedoch ist möglich, daß im Schmelzfluß die ursprünglichen Phosphate je nach Temperatur und Konzentrationsverhältnissen eine Umwandlung erfahren. Unsere Kenntnis vom Hochofenprozeß gibt uns die Gewißheit, daß schließlich die Phosphate reduziert werden, da bei normalem Hochofenbetrieb die in der Beschickung aufgegebenen Phosphormengen sich

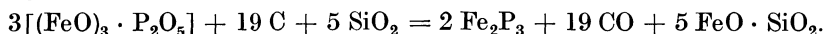
¹⁾ Siehe *J. E. Johnson* S. 24.

²⁾ *Klockmann*, Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1909. S. 473, 466.

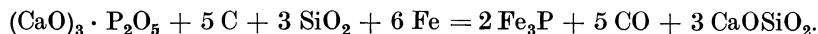
³⁾ *Ztschr. anorg. Ch.* **120** (1921), S. 120.

⁴⁾ Dissertation Berlin 1910.

größtenteils im Roheisen wiederfinden. Jedoch scheint eine einfache Reduktion dieser Phosphate mit Kohlenoxyd oder festem Kohlenstoff nicht vorzuliegen. Bei Laboratoriumsversuchen zur Darstellung von Phosphor durch Reduktion von Phosphaten mit Kohlenstoff gelingt die Reduktion nicht bei Anwendung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Mischt man den Stoffen aber Kieselsäure zu, so erhält man bei genügend hoher Temperatur den Phosphor in Dampfform. Kohlenstoff scheint also außer bei Gegenwart von Kieselsäure die Phosphate der fixen Alkalien auch bei hoher Temperatur nicht zu zersetzen, die übrigen Phosphate zerlegt er teils in das betreffende Metalloxyd und freien Phosphor, teils unter Bildung des entsprechenden Metallphosphids¹⁾. Die mit Kieselsäure gemengten Erdalkaliphosphate verlieren bei Weißglut im Kohlenoxydstrom den gesamten Phosphor durch Reduktion. Schmilzt man Phosphate mit Bortrioxyd auf der Kohle vor dem Lötrohr, bringt dann ein Stück feinen Klavierdraht in die Schmelze, so bildet sich eine geschmolzene Kugel von Eisenphosphid. Schmilzt man Thomasschlacke unter Zugabe von Kohlenstoff, so entsteht Eisenphosphid der Verbindung Fe_2P_3 . Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, daß die Reduktion der Phosphate bei mittleren Temperaturen erfolgt, daß es sich nicht um eine einfache Kohlenstoffreduktion handelt, sondern daß bei Gegenwart von Metallen die Metallphosphide entstehen. Ein solcher Vorgang würde etwa durch folgende Gleichung gekennzeichnet:

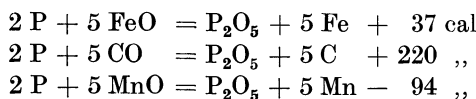


Ist bei einer solchen Umsetzung Eisen zugegen, so entsteht die eisenreichere Eisenphosphorverbindung Fe_3P . Die Gegenwart von Kieselsäure begünstigt insofern die Reduktion der Phosphate, als dabei exotherm das Metallsilicat entsteht. Bei Gegenwart von Calciumphosphat ist der Reduktionsverlauf, wenn Eisen zugegen ist, etwa:



Der Phosphor in Fe_3P kann bei Gegenwart von FeO wieder oxydiert werden, entsprechend $2 \text{ Fe}_3\text{P} + 5 \text{ FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 11 \text{ Fe}$. P_2O_5 verbindet sich dann wieder mit einer Metall- oder Erdalkalibase. Es geht also daraus hervor, daß die Phosphate erst dann endgültig reduziert werden, wenn die Metalloxyde durch Reduktion beseitigt sind. Die Erscheinung findet in den Erfahrungen bei den Stahlfrischprozessen, insbesondere bei der Rückphosphorung, ihre Bestätigung. Nach *F. Wüst*²⁾ beginnt die Reduktion der Phosphorsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von Eisen bei 1050° .

Die Wärmetönung der Phosphorsäurereduktion wird von *Field*³⁾ für folgende Reaktionen je Mol genannt:

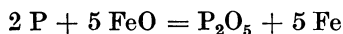


¹⁾ *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie **1**, Abt. **3**, S. 157. Heidelberg 1911.

²⁾ *Stahleisen* **48** (1928), S. 1278.

³⁾ *Rev. Mét.* **23** (1926), S. 582.

Nach einer Bemerkung von *Pierard* an derselben Stelle wird nur das freie P_2O_5 durch Kohlenstoff reduziert, jedoch nicht das an CaO etwa in Form von $(CaO)_4 \cdot P_2O_5$ gebundene. Für die Gleichung



ist im Gleichgewichtsfall

$$K = \frac{P^2 \cdot (FeO)^5}{(P_2O_5) \cdot Fe^5},$$

daraus folgt die starke Abhängigkeit der Phosphorreduktion von der freien FeO-Menge. Verdoppelt sich beispielsweise die Menge des FeO, so vermindert sich die Phosphormenge um $2^{\frac{5}{2}} = 5,65$ fach. Die Bildungswärme des P_2O_5 beträgt nach *Landolt-Börnstein*¹⁾ + 369,9 fest bzw. 403,8 gelöst.

Das Verhalten des Schwefels im Hochofen.

Der Schwefel wird durch die Beschickungsstoffe dem Hochofen zugeführt. Er gehört zu denjenigen Elementen, deren Gegenwart im Eisen nach allen vorliegenden Erfahrungen ungünstige Wirkungen auf die Eigenschaften desselben ausübt. Sowohl der Koks als auch die Schmelzstoffe enthalten geringe Mengen Schwefel. Die Schwefelgehalte im Koks bewegen sich normalerweise zwischen 0,3—1,5 Proz. Kokssorten mit höheren Gehalten verursachen unvermeidbar eine Schwefelanreicherung im Eisen und müssen deswegen als geringwertiger bezeichnet werden. Der Grad der Geringwertigkeit ist von der erzeugten Roheisensorte abhängig.

Der Schwefel liegt im Koks in verschiedenen Formen vor. *A. R. Powell*²⁾ unterscheidet 4 Arten, die durch geeignete analytische Verfahren für sich bestimmt werden können. Er nennt:

1. Schwefel an Eisen gebunden als Eisensulfid FeS;
2. Schwefel als Sulfat, entweder an Eisen oder Kalk gebunden, $FeSO_4$ bzw. $CaSO_4$;
3. Schwefel in fester Lösung in der Kohlensubstanz;
4. Freier Schwefel, der größtenteils beim Erkalten des Kokses durch Oxydation eines Teiles von Schwefeleisen neben Eisenoxyd entstanden ist.

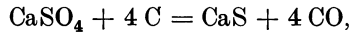
Folgende Zahlen sind Beispiele der Verteilung auf die 4 Schwefelarten:

Kokksorte	Gesamt-Schwefel Proz.	Proz. Schwefel der Art			Sulfatschwefel
		FeS	S in fester Lösung	Freier Schwefel	
1	2,04	1,00	0,64	0,36	0,00
2	1,31	0,47	0,26	0,19	0,02
3	1,10	0,41	0,21	0,20	0,00
4	0,95	0,27	0,02	0,25	0,00
5	0,82	0,26	0,11	0,15	0,00

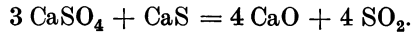
¹⁾ *Landolt-Börnstein*, Tabellen I, S. 483.

²⁾ *Brennstoffchemie* 5 (1924), S. 8.

Die Mengen an Sulfatschwefel sind im Koks sehr gering, da schon bei dem Verkokungsvorgang die Verbindung durch Kohlenstoff vermindert wird. Die Reduktion kann entweder vollständig verlaufen nach der Gleichung:



dann wird also der gesamte Sulfatschwefel in Sulfid umgewandelt, oder aber das entstandene oder schon vorhandene Eisen- oder Calciumsulfid reagiert mit Calciumsulfat nach der Gleichung:



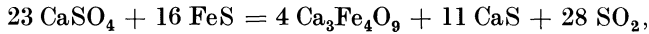
Durch diesen Vorgang scheidet ein Teil des Schwefels in flüchtiger Form aus.

Auch die Schmelzstoffe des Hochofens enthalten geringe Mengen Schwefelverbindungen, und zwar kommen in erster Linie Calciumsulfat (CaSO_4) und Pyrit (FeS_2) in Betracht. Jedoch sind im allgemeinen die Schwefelgehalte der Schmelzstoffe erheblich niedriger als die des Brennstoffs. Daher gibt auch der Gehalt an Koksschwefel in der Beschickung den Maßstab für die Schwefelaufnahme des zu erzeugenden Roheisens. Im Hochofen unterliegen die verschiedenen Schwefelverbindungen und der freie Schwefel schon in fester Phase einer Reihe von Umsetzungen. Soweit noch Sulfatschwefel vorhanden ist, wird derselbe mit steigender Erhitzung entsprechend den obengenannten Gleichungen durch Kohlenstoff reduziert. Dabei besteht, wie zu ersehen ist, die Möglichkeit, daß der Schwefel teilweise als SO_2 vergast wird. Die schweflige Säure vermischt sich mit dem großen Heizgasstrom des Hochofens und wird aus der Gicht entführt, wenn sie nicht auf diesem Wege mit anderen Beschickungsstoffen wieder in Reaktion tritt. Da die Mengen schwefliger Säure im Verhältnis zu den Heizgasmengen des Hochofens verschwindend klein sind, tritt sie in den Gichtgasen nur in stärkster Verdünnung auf und reagiert voraussichtlich nicht restlos mit den Beschickungsstoffen. Daher sind alle Reaktionen, die zu einer SO_2 -Bildung führen, im Hochofen wünschenswert. Ebenso, wie das Calcium- oder Eisensulfat von Kohlenstoff reduziert wird, kann es sich auch mit metallischem Eisen umsetzen. Diese Reduktionen unterscheiden sich von denen des Kohlenstoffs dadurch, daß neben dem Eisensulfid und Eisenoxyd ein Calciumferrit entsteht, etwa von der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{O}_9$. Nach Untersuchungen von *F. Martin* und *O. Fuchs*¹⁾ wird Calciumsulfat durch im Überschuß vorhandenes Eisen schon bei 750° vollständig reduziert, und zwar wird die Sulfidausbeute um so kleiner und die SO_2 -Ausbeute um so größer, je größer der Eisenüberschuß ist. Es ist also anzunehmen, daß im Hochofen die in der Beschickung enthaltenen Sulfatmengen bei Temperaturen von 700 bis 900° , sei es durch Kohlenstoff oder durch Eisen, vollständig reduziert werden unter Bildung von Sulfidverbindungen. Hierbei kann ein Teil des an diesen Umsetzungen beteiligten Schwefels als SO_2 verflüchtigt werden.

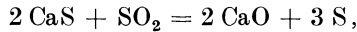
Die in der Beschickung enthaltenen Sulfide erleiden ebenfalls schon bei mittleren Temperaturen Umwandlungen. Abgesehen von der oben schon

¹⁾ Ztschr. anorg. Ch. 1922, Nr. 125, S. 307.

genannten Reaktion des CaS mit CaSO_4 unter Bildung von CaO und SO_2 , findet eine ähnliche Reaktion statt, wenn der Schwefel an Eisen als Eisensulfid gebunden ist. In diesem Falle bildet sich neben Calciumferrit Calciumsulfid und schweflige Säure. Ein Reaktionsschema liefert nach vorgenannten Verfassern folgende Gleichung:

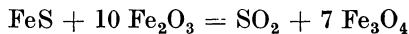


die bei Temperaturen etwas über 900° schon erheblichen Umfang annimmt. Bemerkenswert ist bei dieser Reaktion die Bildung von SO_2 , die mit zunehmendem FeS-Überschuß zunimmt. Das entstandene SO_2 kann indessen mit CaS reagieren nach der Gleichung:

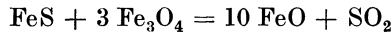


so daß bei diesen Umsetzungen stets kleine Mengen elementaren Schwefels gefunden wurden.

In der Beschickung enthaltenes FeS reagiert nach denselben Verfassern auch mit Eisenoxyden, und zwar setzt eine Reaktion nach der Gleichung:

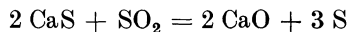


bei 550° ein und ist bei 800° vollständig. Eine zweite Umsetzung entsprechend der Gleichung:



beginnt bei Temperaturen über 900° . Auch diese beiden Umsetzungen sind insofern bemerkenswert, als dabei schweflige Säure verflüchtigt wird.

Faßt man die Umsetzungen der Schwefelverbindungen in fester Phase zusammen, so sind diejenigen für den Hochofenprozeß erwünscht, bei denen schweflige Säure entsteht. Es sind dieses namentlich neben den Umsetzungen der Sulfate mit Sulfiden die letztgenannten Reaktionen mit Eisenoxyden. Als wahrscheinlich kann angenommen werden, daß die SO_2 -Mengen zum größeren Teile mit den Gichtgasen entführt werden. Reaktionsmöglichkeiten mit Beschickungsstoffen sind selbstverständlich vorhanden. Beispielsweise ist eine Umsetzung nach der Gleichung:



bekannt. Ebenso Umsetzungen des CaS mit Eisen. Die Reaktion mit CaO kommt für den Hochofenprozeß nicht sehr in Betracht, weil nach obigen Gleichungen teilweise die SO_2 -Bildung schon beginnt, wenn der in der Beschickung enthaltene Kalkstein noch nicht gebrannt ist. Dagegen ist eine Verbindung der schwefligen Säure mit Eisen schon eher möglich, weil metallisches Eisen in der Beschickung von 300° an gebildet wird und die Einwirkung von SO_2 bei Eisen bei diesen Temperaturen schon stattfindet. Der Reaktionsbeginn dieser Umsetzung liegt bei 220° .

Das Ergebnis der Umwandlungen in fester Phase ist die Entstehung von Eisen- oder Calciumsulfiden, sowie von elementarem Schwefel, der mit Eisen wiederum reagiert, und der in der Koksmasse enthaltene gelöste Schwefel,

der ebenfalls, sobald er mit Eisen in Berührung kommt, mit diesem sich verbindet. Die Menge des als SO_2 entweichenden Schwefels ist entweder sehr gering, oder sie wird beim Aufsteigen mit dem Gasstrom von der Beschickung wieder aufgenommen. Jedenfalls enthalten die Gichtgase nach den vorliegenden Erfahrungen keine meßbaren Mengen. Wenn bei einigen Untersuchungen — z. B. liegt ein Befund eines amerikanischen Werkes¹⁾ über 0,094 g im cbm Gichtgas vor — geringe Beträge festgestellt wurden, so ist nicht mit Sicherheit anzunehmen, daß das untersuchte Gas frei von Gichtstaub war. Die in den Schmelz- und Brennstoffen dem Hochofen zugeführten Schwefelmengen gehen, obwohl sie schon in fester Phase eine Anzahl von Umwandlungen durchlaufen können, fast restlos in die Schmelzzone. *Johannsen*²⁾ hat dadurch über den Schwefelverbleib im Hochofen Aufschluß zu erlangen versucht, daß er den Schwefelgehalt des aufgegichteten Kokes und einzelner aus dem unteren Teil des Hochofens entnommener Koksstücke untersuchte und verglich mit folgenden Ergebnissen:

		Asche in Proz.	S in Proz.
1	Aufgegebener Koks	12,6	0,70
	Koksstück aus dem Eisenabstich . . .	26,5	0,55
2	Aufgegebener Koks	12,7	0,71
	Koksstück aus dem Eisenabstich . . .	25,5	0,57
3	Aufgegebener Koks	13,7	0,66
	Koks aus einer Notformöffnung . . .	16,2	0,72

Aus diesen Feststellungen ist zu entnehmen, daß bei den aus dem Eisenabstich stammenden Koksstücken, die zweifellos mit flüssiger Schlacke und flüssigem Eisen in inniger Berührung gewesen sind, der Aschegehalt wegen des Verbrauches an Kohlenstoff sich verdoppelte, während gleichzeitig der Schwefelgehalt auf ungefähr den dritten Teil seiner ursprünglichen Menge zurückgegangen ist. Dagegen hat das aus der Notformöffnung stammende Koksstück, das also wahrscheinlich noch nicht mit flüssigen Beschickungsstoffen in Berührung kam, einen etwas höheren Aschegehalt infolge des Verbrauches an Koks-kohlenstoff für Reduktionsvorgänge, aber ebenso einen entsprechend höheren Schwefelgehalt. Eine Schwefelverminderung im Koks hat also hier noch nicht stattgefunden.

Der Schwefel gelangt demnach in fast unverminderter Menge in die Schmelzzone des Hochofens, und zwar liegt er wahrscheinlich in Form von FeS vor. Dieses Eisensulfid ist bei höheren Temperaturen in Eisen löslich. Schon in fester Phase findet eine Diffusion von Schwefel aus Schwefeleisen in Eisen bei Temperaturen des γ -Eisens statt. *Fry*³⁾ hat diesen Diffusionsvorgang an Eisenproben untersucht und auf Grund seiner Ergebnisse ein Konzentrations-Tiefenschaubild gezeichnet, aus dem zu ersehen ist, daß die

¹⁾ Stahleisen **30** (1910), S. 1652.

²⁾ Stahleisen **33** (1913), S. 68.

³⁾ Stahleisen **43** (1923), S. 1040.

Schwefelaufnahme in der äußersten Randschicht nur bis 0,025 Proz. anstieg und sich bei großer Versuchsdauer nicht mehr merklich änderte. Aus diesem Ergebnis ist eine geringe Löslichkeit des Schwefels in γ -Eisen abzuleiten. Im flüssigen Eisen ist eine Löslichkeit des Schwefeleisens in bedeutend höheren Konzentrationen als in fester Phase wahrscheinlich, jedenfalls sind diejenigen Schwefelmengen, die normalerweise im Hochofen anzutreffen sind, bei den Temperaturen des Hochofengestelles löslich. Das Erstarrungsschaubild Eisen-Schwefel weist keine beschränkte Löslichkeit in flüssiger Phase nach. Es würde also die gesamte Eisensulfidmenge im flüssigen Eisen in Lösung sein, wenn nicht auch die Schlacke des Hochofens ein bestimmtes temperaturabhängiges Lösungsvermögen besäße. Über die Natur dieses Lösungsmittels der Schlacke liegen genauere Feststellungen nur vereinzelt vor, die qualitative Erfahrung, daß sich der Schwefel sowohl auf die Schlacke als auch das Eisen verteilt, steht indessen fest. Die Art der Verteilung unterliegt in einem solchen Falle der durch den Nernstschen Verteilungssatz gekennzeichneten Gesetzmäßigkeit, welcher besagt, daß der Quotient aus den Konzentrationen des Schwefels C_s in der Schlacke und im Eisen konstant sein muß:

$$\frac{C_s \text{ Schlacke}}{C_s \text{ Eisen}} = \text{konstant.}$$

Die Menge des in beiden Phasen löslichen Schwefels ist außer von den Temperaturverhältnissen auch von der physikalischen Beschaffenheit derselben abhängig, also von Eigenschaften, die in einem veränderlichen Koeffizienten zum Ausdruck kommen. In diesem Falle beeinflussen gerade Art und Menge der in Lösung befindlichen Stoffe das Lösungsvermögen. Nach Versuchen von *E. Williams* und *C. E. Sims*¹⁾ nimmt bei steigender Aufkohlung einer Eisenlegierung von etwa 3 Proz. C an der Schwefelgehalt der Metalllösung ab. In bezug auf die Schlacke liegen bemerkenswerte Untersuchungen von *L. M. Lindeman*²⁾ vor. *Lindeman* hat in Laboratoriumsversuchen sich darüber Klarheit verschaffen wollen, nach welchen Gesetzen die Verteilung des Schwefels zwischen den beiden flüssigen Phasen Eisen und Schlacke erfolgt, und wie sich der Schwefel im Koks während der Erhitzung und Reduktion der Eisenoxyde verhält. Zu diesem Zwecke hat er in mehreren Versuchsreihen, bei denen er von den die Vorgänge beeinflussenden Faktoren immer nur einen veränderlich gestaltete, schwedisches Eisenerz mit Koks unter Zusatz von Kalk, Kieselsäure, Magnesia oder Tonerde zusammengeschmolzen und die Schmelzergebnisse untersucht.

Als Schmelzreihe I wurde die Entschwefelung als Funktion des Silizierungsgrades untersucht. Der Silizierungsgrad gibt an, wie das Verhältnis Kieselsäure zu Kalk von dem molekularen Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ abweicht. Zur Durchführung der Schmelzen wurden folgende Verhältnisse gewählt:

¹⁾ Stahleisen **42** (1922) S. 1913.

²⁾ Stahleisen **35** (1915), S. 1265.

1. Die zu jeder Schmelzung angewandte Erzmengung war 100 g.
2. Die zu jeder Schmelzung angewandte Koks menge war 25 g.
3. Die bei jeder Schmelzung berechnete Schlackenmenge war 44 g, d. h. 60 g für 100 g Eisen.
4. Der Tonerdegehalt der Schlacken war 2 Proz. je Schmelze.
5. Die Korngröße der Materialien war stets 2 bis 3 cbmm.
6. Die Verteilungszeit war stets 15 Minuten (Zeitdauer zwischen erfolgter Schmelzung und Reduktion, bis die Abkühlung beginnt).

7. Die Temperaturen waren verschieden, in der Regel aber so niedrig wie möglich, d. h. ungefähr 75° über der Zusammenschmelzungstemperatur.

Die Grundlagen der Schmelzreihe I sind aus Zahlentafel 41 zu entnehmen, es sind in 6 Schmelzungen durch Steigerung des Kieselsäurezusatzes und Verminderung der Kalkmengen steigende Silizierungsgrade erreicht worden. Die Ergebnisse der Schmelzreihe I sind:

Nr.	S im Eisen Proz.	S in der Schlacke Proz.	Verteilungs- zahl	Zusammen- schmelzungs- temperatur ° C	Temperatur während der Verteilungszeit	Silizierungs- grad
1	0,028	0,53	12,1	1735	1810	0,75
2	0,075	0,47	4,0	1416	1500	1,29
3	0,14	0,37	1,7	1400	1500	1,86
4	0,28	0,20	0,53	1386	1450	3,08
5	0,29	0,17	0,41	1400	1480	5,24
6	0,10	0,16	1,02	1700	1750	12,61

Die Verteilungszahl ist das Verhältnis Gewichtsmenge Schwefel in der Schlacke zu Gewichtsmenge Schwefel im Eisen. Die Entschwefelung des Eisens geht mit steigendem Silizierungsgrad zurück, überschreitet derselbe jedoch den Wert von etwa 4,4, so wird die Entschwefelung des Eisens wieder besser. *Lindeman* führt diese Erscheinung auf die Entstehung von flüchtigem SiS_2 zurück.

In einer zweiten Schmelzreihe wurde die Entschwefelung ebenfalls in Abhängigkeit vom Silizierungsgrad untersucht, jedoch nur in solchen Grenzen, die beim Hochofen in Betracht kommen, und außerdem unter Beobachtung einer einheitlichen Schmelztemperatur von 1700° C.

Die Voraussetzungen der Schmelzreihe sind:

Zahlentafel 41.

1	Erzverbrauch	konstant	100 g
2	Kokszusatz (315 kg je t Eisen)	„	22 g
3	Schlackenmenge	„	44 g
4	Tonerdegehalt in den Schlacken	„	1,68 Proz.
5	Verteilungszeit	„	$\frac{1}{2}$ Stde.
6	Materialiengröße	„	2—3 cbmm
7	Die Temperatur während der Verteilungszeit	„	1700°

Die Mengenverhältnisse der Beschickungsstoffe in 5 Schmelzungen sind so gewählt, daß der Silizierungsgrad von 0,8 bis 1,6 steigt.

Die Ergebnisse der Schmelzreihe ergeben sich aus Fig. 48.

Auch hier zeigt sich, daß mit zunehmendem Silizierungsgrad der Schwefelgehalt des Eisens zunimmt, während derjenige der Schlacke entsprechend fällt.

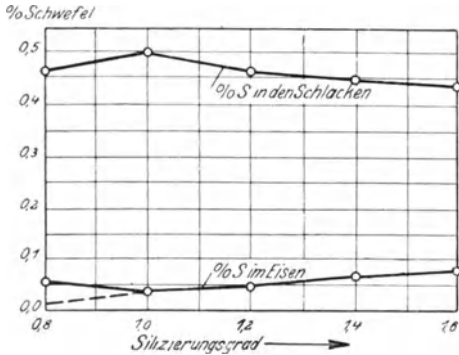


Fig. 48. Entschweflung in Abhängigkeit vom Silizierungsgrad (nach Lindeman).

Die Abweichung von diesem Verlauf der Eisenentschwefelung bei einem Silizierungsgrad von 0,8 ist bei diesem Versuch darauf zurückzuführen, daß der Schlackenschmelzpunkt dieser Beschickung mit 1700° kaum überschritten wird, so daß also das Ergebnis dieser Schmelze nicht den erreichbaren Endzustand darstellt. Bei Anwendung einer höheren Versuchstemperatur würde die Entschwefelung des Eisens voraussichtlich im Sinne der punktierten Linie in der Fig. 48 verlaufen.

Eine weitere Versuchsreihe diente dazu, den Einfluß der Schmelzdauer auf die Verteilung des Schwefels auf Schlacke und Eisen festzustellen. Die Voraussetzungen der Schmelzreihe III

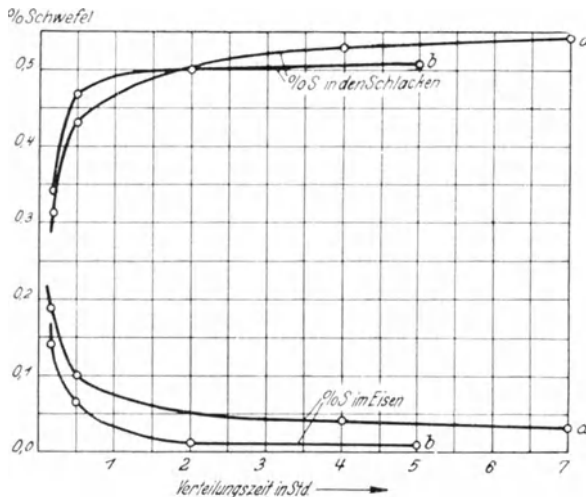


Fig. 49. Entschweflung in Abhängigkeit von der Zeit (nach Lindeman).

sind dieselben wie in der vorhergehenden, jedoch ist hier der Silizierungsgrad konstant = 1,2. Es sind vier gleiche Versuchsschmelzen verschieden lange Zeiten flüssig gehalten.

Die Ergebnisse dieser Schmelzreihe sind in Fig. 49 dargestellt. Die Linien *a* sind bei einer Schmelztemperatur von 1500°, die Linien *b* bei einer solchen von 1700° gewonnen. Aus derselben ist zu ersehen, daß zunächst der Schwefelgehalt des Eisens recht beträcht-

lich ist, aber rasch abnimmt und bei Schmelzzeiten von mehr als zwei Stunden sich nicht mehr wesentlich ändert.

Auch die Entschwefelung als Funktion der Temperatur ist von Lindeman untersucht worden. Er hat eine gleichartige Beschickung mit einem Silizierungsgrad von 1,4 in 3 Versuchen auf 1500°, 1700° bzw. 2000° erhitzt.

Die Ergebnisse dieser Schmelzreihe sind aus Fig. 50 zu ersehen.

Die Entschwefelung des Eisens nimmt mit steigender Temperatur in stark ansteigendem Maße zu.

Bemerkenswert ist die nächste Schmelzreihe, die die Entschwefelung des Eisens in Abhängigkeit von der Schlackenmenge untersucht. Bei gleichbleibendem Silizierungsgrad und gleicher Versuchsdauer wurden die Zusätze zum Erz in solcher Menge gegeben, daß auf 100 g Erz 22, 44, 66 bzw. 88 g schlackenbildende Bestandteile entfielen. Die Ergebnisse gehen aus der Fig. 51 hervor.

Es zeigt sich, daß der Schwefelgehalt des Eisens innerhalb der untersuchten Mengenverhältnisse praktisch kaum untereinander abweichende Werte ergibt. Der daraus abzuleitende Widerspruch mit dem Nernstschen Verteilungssatz, der mit zunehmender Schlackenmenge eine Verminderung des Schwefelgehaltes im Eisen ergeben müßte, ist aus der Versuchsanordnung

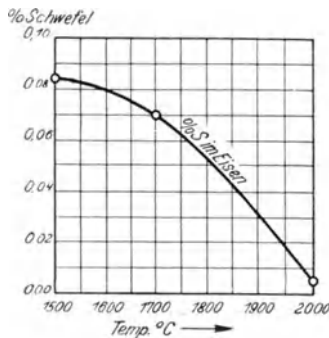


Fig. 50. Entschwefelung in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Lindeman).

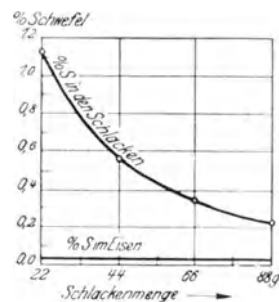


Fig. 51. Entschwefelung in Abhängigkeit von der Schlackenmenge.

und Versuchsdauer zu erklären. Da hier die Berührungsfläche zwischen Schlacke und Eisen bei allen Schmelzen gleich groß und unabhängig von der Schlackenmenge ist, hat bei den Versuchen mit großen Schlackenmengen die Verteilung des Schwefels auf beide Phasen noch nicht infolge geringer Diffusionsgeschwindigkeit den Endzustand erreicht. Die Schmelzzeit mußte, um endgültige Werte zu erzielen, proportional mit der Schlackenmenge gesteigert werden. Da die Konzentration des Schwefels in der Schlacke um so geringer wird, als die Schlackenmenge anwächst, kann man auch folgern, daß in dem vorliegenden heterogenen System die Verteilungszeit durch Diffusion vom Eisen in die Schlacke umgekehrt proportional mit der Steigerung der Konzentration in der Schlacke ist. Der Diffusionsvorgang wird also um so mehr verlangsamt, je weiter er fortgeschritten ist.

In den vorstehenden Versuchsreihen hat Lindeman in den erschmolzenen Schlacken nur das Verhältnis Kieselsäure zu Kalk verändert und die sich daraus ergebenden Einflüsse der Schwefelgehalte im Roheisen und in den Schlacken festgestellt. In zwei weiteren Versuchsreihen hat er nun versucht, festzustellen, in wieweit die in den Hochofenschlacken in wechselnden Mengen vorkommenden Bestandteile Al_2O_3 und MgO einen Einfluß auf den Grad

der Entschwefelung des Roheisens ausüben. Zu diesem Zweck hat er in einer Schmelzreihe von 5 Schmelzen den CaO-Gehalt konstant gehalten, dafür aber den Al_2O_3 -Gehalt ansteigen lassen. Gleichzeitig nehmen entsprechend die SiO_2 -Gehalte ab. Die Ergebnisse dieser Schmelzreihen erscheinen in der Fig. 52. Es ist daraus zu ersehen, daß mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt in den Schlacken innerhalb der im Hochofen üblichen Grenzen der Schwefelgehalt des Eisens fast proportional abnimmt. In einer letzten Versuchsreihe sind dann von demselben Verfasser die Einflüsse steigender MgO-Gehalte auf die Entschwefelung des Eisens ermittelt worden. Die Beschickung ist so gewählt worden, daß bei den ausgeführten 4 Schmelzen der SiO_2 -Gehalt konstant bleibt, während wechselseitig der MgO-Gehalt ansteigt und der CaO-Gehalt fällt. Die Ergebnisse dieser Schmelzreihen zeigen, daß mit steigendem MgO-Gehalt in der Schlacke auch der Schwefelgehalt im Eisen

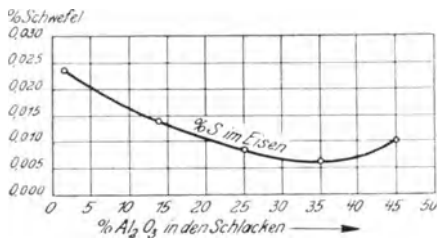


Fig. 52. Entschwefelung in Abhängigkeit vom Tonerdegehalt.

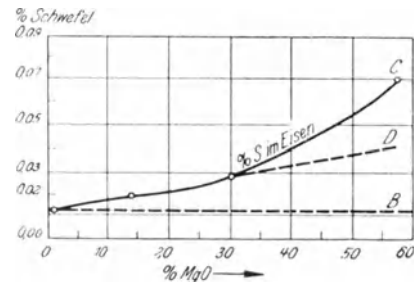


Fig. 53. Entschwefelung in Abhängigkeit vom MgO-Gehalt.

steigt, und zwar ist auch hier innerhalb der beim Hochofenprozeß vorkommenden Grenzen ein proportionales Ansteigen der Schwefelgehalte im Eisen festgestellt. Bei sehr hohen MgO-Gehalten in der Schlacke erhöht sich der Schwefelgehalt im Eisen in stärkerem Maße, wie aus Fig. 53 zu ersehen ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß bei diesen Versuchen die Versuchsdauer nicht ausreichte, um den endgültigen Zustand herbeizuführen. *Lindeman* nimmt an, daß bei genügend großer Verteilungszeit auch bei höheren MgO-Gehalten der Schwefelgehalt im Eisen sich nicht nach den Punkten *C* in der Figur, sondern nach *D* bewegt.

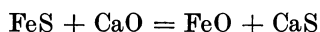
In den vorstehenden bemerkenswerten Untersuchungen ist festgestellt worden, daß die Entschwefelung des Eisens mit zunehmendem Kalkgehalt der Schlacken steigt, daß ein zunehmender Al_2O_3 -Gehalt einen gleichartigen Einfluß ausübt, daß im Gegensatz dazu ein steigender MgO-Gehalt die Entschwefelung vermindert. Der Vorgang der Entschwefelung des Eisens ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß das ursprünglich im Eisen enthaltene FeS sich entsprechend der in dem Verteilungssatz zum Ausdruck gebrachten Gesetzmäßigkeit, beeinflußt durch die in dem hier in Eisen und Schlacke vorliegenden heterogenen System gegebenen Besonderheiten, auf beide flüssigen Phasen verteilt. Der Grad der Verteilung ist von den Eigentümlichkeiten

der beiden flüssigen Phasen abhängig. Praktisch wird er außerdem von mehreren anderen Einflüssen beherrscht, von denen die Verteilungszeit besondere Bedeutung hat. Je länger beide Phasen miteinander in Berührung bleiben, desto mehr wird der Endzustand erreicht. Die Verteilungsgeschwindigkeit, die in erster Linie auf einem Diffusionsvorgang beruht, ist aber auch von der Viscosität der Schmelzen abhängig, und diese wird wiederum beeinflusst durch die Schmelztemperatur und die Schmelzkomponenten. So ist wahrscheinlich das abweichende Verhalten des dem CaO in chemischer Hinsicht so ähnlichen MgO darauf zurückzuführen, daß das MgO in stärkerem Maße die Viscosität verringert als das CaO. Auch durch die Diffusion des Schwefels in die Schlacke wird der Flüssigkeitsgrad derselben beeinflusst. Versuche von *E. Schulz*¹⁾ haben gezeigt, daß mit steigendem Schwefelgehalt der Schlacken der Schmelzpunkt derselben ansteigt. Die Zusammensetzung der Versuchsschmelzen und zugehörigen Schmelztemperaturen ist aus Zahlentafel 42 zu ersehen. Die gleiche Beobachtung machte auch *R. Killing*²⁾ an Schlacken eines Betriebes, der gelegentlich vorkommender Störungen hohe Schwefelgehalte in den Schlacken zeigte. Er kam zu dem Ergebnis, daß sich Betriebsschwierigkeiten infolge der Schwerschmelzbarkeit der Schlacken einstellen, wenn der Schwefelgehalt derselben 3 Proz. überschreitet.

Zahlentafel 42.

Nr.	CaO Proz.	S Proz.	CaS Proz.	SiO ₂ Proz.	FeO Proz.	MnO Proz.	Al ₂ O ₃ Proz.	MgO Proz.	Schmelz- temperatur ° C
1	43,41	1,65	3,71	39,10	0,23	0,23	10,57	1,36	1185
2	40,64	4,02	9,05	36,50	0,21	0,21	9,87	1,27	1240
3	38,11	6,81	15,32	32,57	0,20	0,20	8,80	1,13	1300
4	19,51	26,21	58,97	13,03	0,08	0,08	3,53	0,47	bei 1500° C noch nicht ge- schmolzen

Außer dem Vorgang der Entschwefelung des Eisens auf Grund der Wanderung des FeS in die Schlacke tragen auch chemische Umsetzungen zur Entschwefelung des Eisens bei. Das in die Schlacke eindringende FeS setzt sich unter bestimmten Voraussetzungen mit dem CaO der Schlacken unter Bildung von CaS um. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daß diese Umsetzung einfach nach der Gleichung



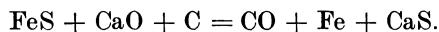
erfolgt, denn die in diesem Sinne ausgeführten Laboratoriumsversuche haben zu keiner CaS-Bildung geführt. Es widerspricht einem solchen Vorgang auch die Erfahrung, daß bei FeO-haltigen Schlacken eine CaS-Bildung nicht beobachtet worden ist. *Osann*³⁾ hat in Anlehnung an einen Versuch von

¹⁾ Stahleisen **32** (1912), S. 1374.

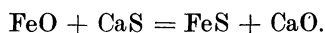
²⁾ Stahleisen **42** (1922), S. 968.

³⁾ Stahleisen **36** (1916), S. 210.

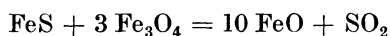
Finkner gefunden, daß ein Gemisch von FeS und CaO mit Kohlepulver in neutraler Atmosphäre eine Umwandlung in CaS ergibt. Bei einer Temperatur von 1100° stellte er fest, daß 54 Proz. des ursprünglich an Eisen gebundenen Schwefels an Calcium gebunden wurde, während 46 Proz. an Eisen gebunden bleiben. Er kennzeichnet diese Umsetzung durch die Reaktionsgleichung



Die Gesetzmäßigkeit dieser Reaktionsgleichung stimmt insofern mit der Erfahrung überein, als in den Hochofenendschlacken der Schwefel größtenteils an Calcium gebunden ist, und zwar um so mehr, je höher die Schlackentemperatur und die CaO-Konzentration war. Dieser Vorgang der Bindung des Schwefels an Calcium ist zweifellos für den Grad der Entschwefelung von Bedeutung, weil mit dieser Umsetzung die FeS-Konzentration der Schlacken vermindert und die Diffusion aus dem Eisenbad beschleunigt wird. Die Bindung des Schwefels an Calcium wird jedoch verzögert, wenn die Schlacke FeO-haltig ist. Wahrscheinlich tritt das CaS mit FeO in Reaktion nach der Gleichung



Der Vorgang der Bindung des Schwefel-Calciums wird nach diesen Erfahrungen begünstigt durch hohe CaO- und FeS-Konzentration in der Schlacke einerseits und durch geringe FeO-Gehalte in der Schmelze. Diese Erfahrung tritt nicht mit der auf einem anderen Gebiete beobachteten Erscheinung in Widerspruch, daß beispielsweise beim Puddelprozeß eine weitgehende Entschwefelung in Gegenwart eisenoxydreicher Schlacken möglich ist, weil bei diesem Vorgang die Entschwefelung nach der Umsetzung



erfolgt.

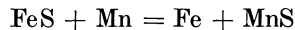
Von besonderer Bedeutung für die Entschwefelungsvorgänge ist die Gegenwart von Mn in den Schmelzen. Die Erfahrung lehrt, daß mit steigenden Mangangehalten der Grad der Entschwefelung zunimmt. Bei von *L. Blum* ausgeführten Betriebsversuchen¹⁾ an Hochöfen wurde festgestellt, daß der Schwefelgehalt, wie *Lindeman* bei seinen Laboratoriumsversuchen auch ermittelt hatte, mit zunehmendem CaO-Gehalt der Schlacke fällt. Gleichzeitig wird aber auch der Mangangehalt der Schlacken niedriger. In der jenem Aufsatz entnommenen Zahlentafel 43 sind, um die Gleichartigkeit der Betriebsfälle nach Möglichkeit zu beobachten, immer solche Versuchsergebnisse zusammengefaßt, die gleichen Siliciumgehalt im Roheisen aufweisen. Dieselben sind dann nach steigendem Verhältnis CaO:SiO₂ geordnet. Der Schwefelgehalt im Roheisen nimmt in fast allen Fällen merklich ab. Gleichzeitig sinkt aber auch der Mangangehalt in der Schlacke. Der Einfluß des Mangans auf die Entschwefelung ist einmal darauf zurück-

¹⁾ Ferrum 8 (1915), S. 33.

Zahlentafel 43. Beziehung zwischen dem Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ in der Schlacke zu den Gehalten Mn und S im Roheisen (*Blum*).

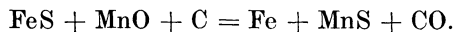
Nr.	Anzahl der Analysen	Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ in der Schlacke	im Roheisen			Mn in der Schlacke Proz.
			Si Proz.	Mn Proz.	S Proz.	
21	4	1,56	0,263	1,10	0,099	1,85
23	2	1,58	0,260	1,13	0,069	1,62
1	4	1,36	0,354	1,15	0,106	2,39
6	8	1,41	0,351	1,20	0,087	2,20
9	16	1,44	0,348	1,05	0,088	1,93
12	6	1,47	0,380	1,25	0,071	1,66
18	7	1,53	0,387	1,19	0,070	1,45
24	3	1,59	0,380	1,35	0,054	1,30
4	9	1,39	0,393	1,18	0,089	2,09
10	18	1,45	0,389	1,27	0,072	1,71
11	12	1,46	0,393	1,30	0,075	1,88
14	9	1,49	0,392	1,29	0,072	1,72
8	18	1,43	0,399	1,24	0,080	1,79
15	12	1,50	0,399	1,32	0,062	1,56
17	9	1,52	0,408	1,36	0,056	1,51
25	1	1,60	0,416	1,53	0,058	1,47
13	11	1,48	0,423	1,37	0,066	1,66
19	3	1,54	0,416	1,20	0,082	1,51
25	1	1,60	0,416	1,53	0,058	1,47

zuführen, daß MnO die Viscosität der Schlacken stark erhöht, und ferner wahrscheinlich darauf, daß eine Gleichgewichtsreaktion etwa von der Form

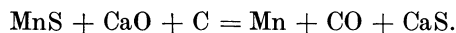


besteht, die eine günstigere Verteilung des Schwefels zwischen Eisen und Schlacke herbeiführt.

Osann nimmt an, daß das MnO an der Schwefelumsetzung teilnimmt nach der Gleichung:



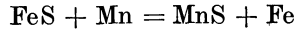
Bei solchen Reaktionsverläufen ist eine Verringerung des Mangangehaltes in der Schlacke nicht zu ersehen, wenn nicht das MnS in ähnlicher Weise reduziert wird wie FeS entsprechend einer Reaktion



Bei einem solchen Reaktionsablauf würde die Entschwefelung mit steigendem MnO -Gehalt der Schlacke begünstigt.

Nach dem heutigen Stande der Erkenntnis gelangt der Schwefel im Hochofen an Eisen gebunden in die Schmelze und verteilt sich auf die beiden Lösungsmittel Fe und Schlacke. Der Übergang des Schwefels auf die Schlacke wird in erster Linie auf einen Lösungs- und Diffusionsvorgang zurückzuführen sein, in zweiter Linie jedoch begünstigt durch chemische Umsetzungen in der Schlacke, die dahin führen, daß der Schwefel an Kalk gebunden wird.

Zen-ichi Shibata¹⁾ ermittelt die Gleichgewichtskonstante K der Gleichung



durch Berechnung der Schwefeldampfdrucke der Sulfide FeS und MnS bei hohen Temperaturen. Nach *Nernst* wird der Dampfdruck eines Stoffes durch folgende Gleichung gegeben:

$$\log p = -\frac{Q_0}{4,571 \cdot T} + \sum \nu \cdot 1,75 \log T + \sum \nu \cdot c.$$

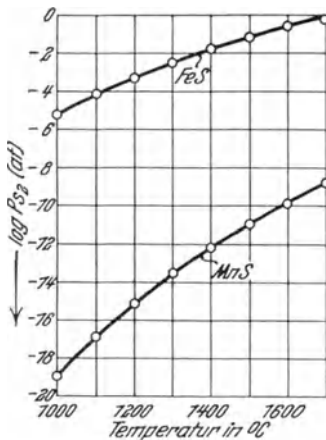


Fig. 54.

Temperaturdampfdruckkurven von FeS und MnS (St. u. E. 49).

Wird einmal die Bildungswärme des FeS zu 23000 cal und das andere Mal des MnS zu 62900 cal sowie die Verdampfungswärme des Schwefels zu 16000 cal verwendet, so ergibt sich für $Q_{0(\text{FeS})} = 78000$ cal und $Q_{0(\text{MnS})} = 157800$. An Stelle der nicht bekannten chemischen Konstante des Schwefels wurde die des Sauerstoffs eingesetzt. Es ist dann

$$\log P_{S_2(\text{MnS})} = -\frac{157880}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot T + 2,8,$$

$$\log P_{S_2(\text{FeS})} = -\frac{78000}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot T + 2,8.$$

Die bei verschiedenen Temperaturen berechneten Drucke sind aus Fig. 54 zu ersehen. Der Dampfdruck des MnS liegt bei gleicher Temperatur tiefer als der des FeS.

Man schreibt nun:

$$2 \text{MnS} = 2 \text{Mn} + \text{S}_2 \quad \log \frac{[\text{MnS}]}{[\text{Mn}]} = \frac{1}{2} \log P_{S_2(\text{MnS})}, \quad (1)$$

$$2 \text{FeS} = 2 \text{Fe} + \text{S}_2 \quad \log \frac{[\text{FeS}]}{[\text{Fe}]} = \frac{1}{2} \log P_{S_2(\text{FeS})}. \quad (2)$$

Durch Subtraktion entsteht

$$\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe} \quad \log K = \frac{1}{2} (\log P_{S_2(\text{MnS})} - \log P_{S_2(\text{FeS})}), \quad (3)$$

daraus folgt:

Temperatur	1500°	1600°	1700°
K	$8,4353 \cdot 10^{-4}$	$4,5984 \cdot 10^{-4}$	$2,6705 \cdot 10^{-4}$

Die Fig. 54 zeigt auf dieser Grundlage den Grad der Entschwefelung bei verschiedenen Mangangehalten und Temperaturen.

¹⁾ Stahlisen 49 (1929), S. 1268.

Schlackenbildung und Schlackenbeschaffenheit.

Das Verhalten der Schmelzstoffe im Hochofen von der Gicht bis zur Entstehung der Schlacken.

Die dem Hochofen durch den Gichtverschluß zugeführten Erze und Zuschlagstoffe werden mit dem Eintritt in den Ofen von den aufsteigenden Heizgasen umspült und während ihres Niedersinkens im Schacht allmählich auf immer höhere Temperatur erhitzt. Dabei sind sie mehreren wesentlichen Änderungen unterworfen; diese stehen im Zusammenhang mit der Verdampfung der Feuchtigkeit, der teilweisen Reduktion der Eisenoxyde und der Austreibung der Kohlensäure. Das Ergebnis dieser Vorgänge ist eine weitgehende Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schmelzstoffe. Es entspricht beispielsweise einer allgemeinen Erfahrung, daß beim Durchgange der Beschickungsstoffe im Schacht ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall der Erzstücke stattfindet.

Die Verdampfung der Erzfeuchtigkeit erfolgt schon bei der ersten Berührung der aufgegebenen Stoffe mit dem Gasstrom und schreitet fort nach Maßgabe der im Gas enthaltenen Wärmebeträge sowie dem jeweilig vorliegenden Temperaturgefälle. Sie ist außerdem um so eher beendet, als die Bedingungen für einen guten Wärmeaustausch durch gleichmäßige Verteilung des Heizgasstromes über den ganzen Querschnitt geschaffen sind. Es gibt zweifellos gewisse Erzsorten, deren Stücke durch die schnelle Trocknung zerspringen. Beispielsweise wird diese Erscheinung bei den grauen Minetten beobachtet. Die Austreibung des in den Brauneisenerzen gebundenen Wassers erfolgt im Anschluß an die Trocknung und kann ebenfalls von einem Zerspringen grober Erzstücke begleitet sein.

Bei der weiteren Erhitzung der Erze kann ein Zerfall der Stücke aus verschiedenen Ursachen möglich sein. Infolge verschieden großer Ausdehnungskoeffizienten der in einem Erzstück miteinander verwachsenen Mineralien oder wegen der ungleichmäßigen Erwärmung von Oberfläche und Kern eines Stückes entstehen Spannungen, die ein Zerspringen zur Folge haben. Durch die Reduktion der Eisenoxyde wird der Zusammenhalt der in einem Erzstück enthaltenen Mineralien so gelockert, daß es auseinanderfällt. Durch die in dem Temperaturbereich von 300 bis 800° C stattfindende Kohlenstoffabscheidung wird das Erz zersprengt. Diese Erscheinungen können natürlich auch zusammenwirken.

Um einmal festzustellen, wieweit Erze verschiedener Art und Herkunft wohl den genannten Einflüssen unterliegen, sind 10 Erze der nachstehenden Zusammensetzung unter den Hochofenvorgängen angenäherten Verhältnissen untersucht worden.

Diese gut lufttrockenen Erze wurden 2 Stunden an der Luft geglüht, und zwar bei jeweils vier verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 700°, 800°, 900° und 1000°. Die Erzprobe hatte ein Gewicht von 30 bis 50 g und ein einheitliches Korn von etwa Erbsengröße. Nach erfolgter Glühung wurden die Farbe, das Aussehen und die Beschaffenheit der Erzproben festgestellt.

Zahlentafel 44. Art und Zusammensetzung der Erze.

Nr.	Erzsorte	Fe	Mn	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Güh- verlust	H ₂ O
I	Roteisenstein Grube Anna	46,1	0,19	0,17	20,2	2,1	4,6	0,7	—	—	—
II	Roteisenstein Larchamp	47,85	0,38	0,77	15,7	6,8	2,7	1,45	—	2,4	1,9
III	Roteisenstein Wabana	50,07	Sp.	0,75	17,8	4,81	2,05	0,43	0,042	—	1,76
IV	Brauneisenerz Lahn	42,3	1,45	0,7	19,4	4,45	—	—	—	—	—
V	Brauneisenerz Santander	56,6	0,54	0,035	3,8	1,65	0,4	1,1	—	—	—
VI	Brauneisenerz Rubio	52,4	0,76	0,022	10,8	1,1	0,2	0,1	—	11,6	11,5
VII	Magneteisenerz Grängesberg	60,8	0,18	1,07	4,7	1,5	4,2	1,8	—	—	0,3
VIII	Magneteisenerz Kiiruna	57,5	0,12	2,88	1,75	1,4	9,15	0,88	—	—	0,85
IX	Rostspat Siegerland	45,8	8,3	0,08	12,6	1,4	1,15	3,4	—	—	—
X	Minette Lothringen	36,8	—	0,6	8,2	7,1	11,7	1,7	—	—	—

Es stellte sich heraus, daß nach der Glühung bei 700° nur bei dem Rostspat und der Minette das Gefüge aufgelockert war. Bei 900° besaßen auch die Brauneisenerze eine geringere Festigkeit als ursprünglich, und nach der 1000°-Glühung war der Rostspat zerbröckelt und die Minette ohne jede Festigkeit.

Gleichartige Versuche wurden durch Glühungen in einer Kohlenoxyd-atmosphäre vorgenommen. Nebenstehend sind die Befunde nach einer zwei-stündigen Glühung zusammengestellt.

Gegenüber der Glühung in Luft ist bei derjenigen in Kohlenoxydgas eine viel weitergehende Veränderung der Erzproben vor sich gegangen. Es zeigt sich aber auch, daß die einzelnen Erzsorten sich verschieden verhalten. Die Roteisensteine und die Magneteisenerze zeigen die geringsten Veränderungen. Die Veränderung der Farbe ist teils auf die Reduktion der Eisenoxyde, teils auf Sinterungen zurückzuführen. Die Sinterungen können bei den höheren Versuchstemperaturen schon eingetreten sein, daher wäre es möglich, daß der Befund nicht einen so weitgehenden Zerfall der Erzstücke aufwies, wie an sich wohl vorhanden sein könnte. Um dieses zu prüfen, wurden die Temperaturen der beginnenden Sinterung ermittelt. Zu diesem Zwecke wurden die feingepulverten Erze an der Luft so hoch erhitzt, bis ein Zusammenhaften derselben im Schiffchen festgestellt werden konnte. Diese Temperaturen beginnender Sinterung sind folgende:

Erzsorte	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Sinterungstemperatur	830	850	800	850	830	820	950	900	750	780

Zahlentafel 45.

Nr.	Erzsorte	Glühung bei 700°			Glühung bei 800°		
		Farbe	Beschaffenheit	Festigkeit	Farbe	Beschaffenheit	Festigkeit
I	Roteisenstein	rot	— ¹⁾	— ¹⁾	blaurot	wenig rissig	wenig spaltbar
II	„	rot	—	—	blaurot	porös	wenig spaltbar
III	„	rot	—	—	blaurot	—	wenig spaltbar
IV	Brauneisenerz	braunrot	wenig rissig	wenig brechbar	rötlich	rissig	wenig brechbar
V	„	braunrot	wenig rissig	schwer brechbar	rötlich	rissig	wenig brechbar
VI	„	rötlich	rissig	wenig brechbar	rötlich	sehr rissig	wenig brechbar
VII	Magneteisenerz	blauschwarz	—	—	blauschwarz	—	—
VIII	„	blauschwarz	—	—	blauschwarz	—	—
IX	Rostspat	z. T. rötlich	rissig	brechbar	blauschwarz	rissig	leicht brechbar
X	Minette	blauschwarz rot	sehr porös	zerdrückbar	bläulichrot	sehr porös	zerdrückbar

¹⁾ Wenn keine Befunde verzeichnet sind, wurden wesentliche Veränderungen der ursprünglichen Beschaffenheit nicht festgestellt.

Nr.	Erzsorte	Glühung bei 900°			Glühung 1000°		
		Farbe	Beschaffenheit	Festigkeit	Farbe	Beschaffenheit	Festigkeit
I	Roheisenstein	rötlichblau	wenig rissig	spaltbar	blauschwarz	rissig	brüchig
II	„	rötlichblau	porös	spaltbar	blauschwarz	porös rissig	leicht spaltbar
III	„	rötlichblau	—	wenig spaltbar	blauschwarz	—	wenig brechbar
IV	Brauneisenerz	rötlichblau	rissig	brechbar	blauschwarz	sehr rissig	leicht brechbar
V	„	rötlichblau	rissig	brechbar	blauschwarz	sehr rissig	sehr leicht brechbar
VI	„	rötlichblau	rissig porös	wenig abgebröckelt	blauschwarz	sehr rissig	wenig zerbröckelt
VII	Magneteisenerz	blauschwarz	—	leicht zerdrückbar	blauschwarz	—	zu Pulver zerdrückbar
VIII	„	blauschwarz	—	—	blauschwarz	—	wenig zerbröckelt
IX	Rostspat	blauschwarz	sehr rissig	wenig zerbröckelt	blauschwarz	sehr rissig	wenig zerbröckelt
X	Minette	blauschwarz	sehr porös	zerdrückbar	blauschwarz	sehr porös	sehr leicht spaltbar, leicht gesintert

Die Magneteisenerze sintern demnach erst bei einer höheren Temperatur als die Rot- und Brauneisensteine, den niedrigsten Sinterungsbeginn haben der Spateisenstein und die Minette. Wahrscheinlich wird indessen der merkliche Beginn der Sinterung durch die Korngröße stark beeinflusst, indem er um so später feststellbar ist, je größer das Korn ist. Um dieses zu prüfen, wurde das Erz VI, Rubio, in Korngrößen zwischen 0,5 bis 1 mm an der Luft erhitzt, wobei sich der Beginn der Sinterung erst bei 1100° erkennen ließ, gegenüber 820° bei der fein gepulverten Probe. Bei der stattgehabten Glühung der Proben im Kohlenoxydgasstrom wird also anscheinend der Befund durch Sinterungen nicht wesentlich beeinträchtigt. Es kommt dabei noch in Betracht, daß nach einer Feststellung von *Wüst*¹⁾ durch Beimengung der halben Menge Koks zum Erz die Sinterungstemperatur heraufgesetzt wird.

Bei der Glühung der Erze im Kohlenoxydgas stellte sich heraus, daß die katalytische Kohlenstoffabscheidung auf den Erzproben nur unbedeutend war, allein die Versuchsreihe bei 700° ergab wägbare Mengen von Kohlenstoff, während er bei den höheren Temperaturen entweder nur in Spuren oder gar nicht nachweisbar war. Nachstehend sind die bei 700° auf den Erzproben abgeschiedenen Kohlenstoffmengen in Prozenten der Erzmengung genannt:

Erzsorte	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Kohlenstoffmenge . . . Proz.	3,1	2,9	1,7	1,9	3,8	2,7	0,4	0,3	1,9	3,3

Die Magneteisenerze haben die geringsten Kohlenstoffmengen, bei den übrigen Erzen läßt sich irgendeine Beziehung zur Erzbeschaffenheit, beispielsweise zum Metallgehalt, nicht feststellen. Die geringe Kohlenstoffabscheidung ist anscheinend einmal auf die kurze Glühdauer und ferner auf die Glüh Temperatur zurückzuführen. *Osann*²⁾ fand sehr starke Ablagerungen bei der Behandlung von Erzproben während 24 Stunden, *H. H. Meyer*³⁾ fand den Beginn der Ausscheidung im wesentlichen nach dreistündiger Glühung. Das Optimum der Kohlenstoffausscheidung liegt außerdem bei etwa 500°. Um hierüber Aufklärung zu erlangen, wurden zwei Erze bei 500° und bei 700° verschieden lange Zeiten in Kohlenoxyd geglüht. Die Ergebnisse sind folgende:

Abgeschiedene Kohlenstoffmenge in Proz. des Erzgewichtes.

Nr.	Erzsorte	Glühdauer	Glüh Temperatur bei 500°	Glüh Temperatur bei 700°
I	Roteisenstein . .	2 Stunden	8,0	3,1
I	„ . .	6 „	—	6,0
I	„ . .	24 „	∞ 200	∞ 12,0
V	Brauneisenerz . .	2 Stunden	9,0	3,8
V	„ . .	6 „	—	7,0
V	„ . .	24 „	∞ 200	∞ 12,0

¹⁾ *Wüst*, *Stahleisen* 47 (1927), S. 963.

²⁾ *Osann*, *Eisenhüttenkunde* I, S. 346.

³⁾ *Meyer*, *Stahleisen* 48 (1928), S. 756.

Die 24-Stundenversuche bestätigen also die Ergebnisse *Osanns*. Die Proben waren mit einer starken Kohlenstoffschicht zugedeckt, das Brauneisenerz war völlig zerfallen. Der Roteisenstein war noch stückig, jedoch leicht brüchig und die Bruchflächen mit Kohlenstoff bedeckt. Bei kurzer Glühdauer sind auch bei der Versuchstemperatur von 500° die Kohlenstoffmengen nicht bedeutend.

Im Hochofen werden die Erze nicht 24 Stunden lang bei einer konstanten Temperatur geglüht. Infolgedessen werden auch bei normalem Ofengang die abgeschiedenen Kohlenstoffmengen nicht groß sein können und der Zerfall der Erze nicht so große Fortschritte machen. In Angleichung der im Hochofen etwa herrschenden Verhältnisse wurden die Erze im Laufe von 6 Stunden bei gleichmäßiger Temperatursteigerung bis auf 800° erhitzt und ihr Befund ermittelt.

Zahlentafel 46.

Erzsorte	Farbe	Beschaffenheit	Festigkeit
I	rötlichblau	rissig	sehr leicht brechbar und spaltbar
II	rötlichblau	rissig	sehr leicht brechbar und spaltbar
III	rötlichblau	—	sehr leicht brechbar
IV	bläulichschwarz	sehr porös, rissig	sehr leicht brechbar, zerbröckelt
V	bläulichschwarz	sehr porös, rissig	sehr leicht spaltbar, wenig zerbröckelt
VI	blauschwarz	sehr porös, rissig	sehr leicht brechbar, wenig zerbröckelt
VII	blauschwarz	—	z. T. zu Pulver zerdrückbar
VIII	blauschwarz	—	wenig abgebröckelt
IX	blauschwarz	sehr rissig	zerbröckelt
X	blauschwarz	sehr porös	sehr leicht zu Pulver zerdrückbar

*W. A. Bone, L. Reeve und H. L. Saunders*¹⁾ reduzierten verschiedene Eisenerze in einem kreisenden Gasstrom, bestehend aus 34 Proz. CO und 66 Proz. N₂ bis zur Erreichung des Gleichgewichts. Sie stellten fest, daß bei allen Versuchstemperaturen zu Beginn der Einwirkung nur Reduktion stattfindet, erst wenn eine gewisse Sauerstoffmenge abgebaut ist, verlangsamt sich die weitere Reduktion, und dann beginnt die Kohlenstoffabscheidung stärker in die Erscheinung zu treten. Sie wächst mit steigendem Grade der Reduktion rasch an, während der Anteil der Erzreduktion entsprechend fällt. Diese Vorgänge unterscheiden sich bei verschiedenen Versuchen nur mengenmäßig und stehen in Abhängigkeit von der Temperatur, aber auch von der Natur der Erze. Fig. 55 zeigt den Verlauf der Reduktion eines Hämatiterzes bei einer Versuchstemperatur von 380°. Von Anfang an werden 90 Proz. des reagierenden Kohlenoxyds zur Reduktion und 10 Proz. zur Kohlenstoffabspaltung verbraucht. Wenn 9,35 Proz. des Erzsauerstoffs entzogen waren, verzögerte sich der Sauerstoffabbau, während die Kohlenstoffabscheidung stark zunahm. Bei 11,6 Proz. abgebautem Sauerstoff war eine weitere Re-

¹⁾ *Stahl Eisen* 47 (1927), S. 1580.

duktion nicht mehr wahrzunehmen, obwohl ein CO/CO_2 -Gemisch vorhanden war, daß dem Gleichgewicht noch nicht entspricht.

In einer Arbeit von *Bansen*¹⁾ wurden Untersuchungen über den Umfang der aus Kohlenoxyd entstehenden Kohlenstoffabspaltung angestellt, unter Bedingungen, die den Hochofenverhältnissen nach Zeit und Raum weitgehend entsprachen. Dabei ergab sich, daß, auf 100 kg Roheisen umgerechnet, sich nur etwa 1,88 bis 0,75 kg Spaltungskohlenstoff im Hochofen unter günstigen Verhältnissen bilden.

Auch die eigenen Versuche ergaben nur sehr geringe, kaum wägbare Kohlenstoffabscheidungen. Wenn man nun bedenkt, daß bei normalem Hochofengang die Erze den Temperaturbereich, in welchem die Kohlenstoff-

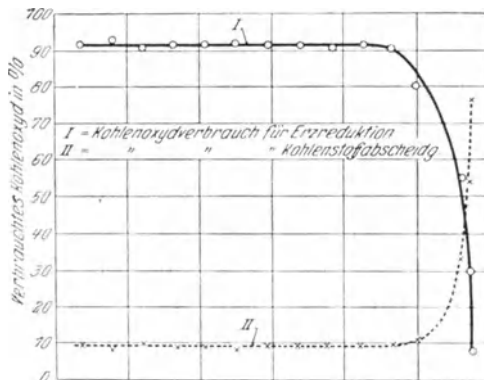


Fig. 55.

Zeitlicher Verlauf der Reduktion eines Hämatiterzes im Kohlenoxydstrom (St. u. E. 47).

nicht statt, und die Kohlenstoffabscheidung nimmt einen Umfang an, der zu einer völligen Verstopfung der Stoffsäule führen kann. Demnach ist das Auftreten größerer Mengen abgeschiedenen Kohlenstoffs immer als eine Störungserscheinung zu betrachten. Eine örtliche Verdichtung der Stoffsäule im Schacht kann durch eine zufällige oder unsachgemäße Verteilung der Fein- und Groberze beim Gichten, durch hohen Feinerzanteil im Möller oder durch Verwendung von Koks geringer Druckfestigkeit begünstigt werden. Diese Zustände sind die Vorbedingung für eine umfangreiche Kohlenstoffabscheidung und eine weitgehende Zertrümmerung der Erzstücke. Die Strömungsquerschnitte des Heizgasstroms werden dadurch kleiner. Ist einmal eine solche Verdichtung eines Teils der Stoffsäule im Schacht eingetreten, so kann sich dieses gasundurchlässige Gebiet erweitern, um so mehr, als die exothermische Reaktion der Kohlenstoffabscheidung geeignet ist, die darüberliegenden Beschickungsstoffe zu erwärmen. Nimmt dieser Vorgang größeren Umfang an, so wird die Möglichkeit erschwert,

abscheidung möglich ist, in wenigen Stunden durchlaufen, wenn man ferner berücksichtigt, daß in dem fraglichen Gebiete schon eine gewisse Kohlenensäurekonzentration aus Reduktionen und Carbonatzerlegung vorhanden ist, so kann man der katalytischen Kohlenstoffabscheidung nur untergeordnete Bedeutung beimessen. Anders werden jedoch die Verhältnisse, wenn die Beschickungssäule in dem Temperaturbereich von 300° bis 800° dicht und gasundurchlässig wird. Dann findet eine weitere Erwärmung der Erze durch den Heizgasstrom

¹⁾ *Stahleisen* 49 (1929), S. 1762.

diese Gebiete den Heizgasströmen wieder zugänglich zu machen. Bei normalem Betriebe treten diese Vorgänge äußerlich kaum in die Erscheinung, durch ständige Verlagerung der Stoffe beim Niedergehen, begünstigt durch das ruckweise Absinken der Stoffsäule, werden diese Gebiete wieder gasdurchlässig. Ist das jedoch nicht der Fall, so wird der Durchtrittsquerschnitt der Gase allmählich immer mehr eingeengt, bis die Stoffsäule völlig gasundurchlässig wird. Äußerlich macht sich dieser Vorgang durch das Ansteigen des Winddrucks bemerkbar. In den meisten Fällen ist es möglich, durch plötzliches Abstellen des Windes die Stoffsäule so aufzulockern, daß dem Gasstrom neue Wege geöffnet werden. Gelingt das aber nicht, so greift die Verdichtung der Beschickung immer weiter um sich, und wegen der in steigendem Umfange exotherm verlaufenden Kohlenstoffabscheidung entsteht die Erscheinung des Oberfeuers. Die von dem Ofen aufgenommenen Windmengen werden immer kleiner bei steigender Windpressung. Es handelt sich bei dieser Erscheinung, die oft fälschlich als Hängen der Gichten bezeichnet wird, eigentlich um ein Dichtgehen des Ofens. Als Mittel zur Beseitigung dieser Störung wird das plötzliche Abstellen des Windes angewendet. Bleibt dieses erfolglos, so hilft nach den allgemeinen Erfahrungen nur noch das Blasen mit kaltem Wind. Die Wirkung ist damit zu erklären, daß einerseits durch das Abschrecken eine Schrumpfung der Beschickungssäule hervorgerufen wird, die dem Gas neue Durchtrittsmöglichkeiten schafft, und andererseits schon im unteren Teil des Hochofens nennenswerte Mengen von Kohlensäure erzeugt werden, die die weitere Ausbreitung der Kohlenstoffabscheidung eindämmen. In schweren Fällen tritt mitunter die Erscheinung auf, daß große Mengen der Beschickungsstoffe explosionsartig aus der Gicht des Ofens herausgeschleudert werden. Dieses Auswerfen dauert manchmal einige Zeit an, bevor der Ofen wieder zur Ruhe kommt; vor Beginn des ersten Auswurfs ist ein Zurücktreten der Gase in die Düsenstöcke bei vollem Winde zu beobachten. Die Erscheinung läßt sich etwa in folgender Weise erklären. Im unteren Teile des Ofens vor den Formen findet eine Verbrennung von Koks in geringem Umfange statt, selbst wenn die Schachtbeschickung gasundurchlässig geworden ist. Die durch die Verbrennung entstandenen Gase entweichen durch die Fugen des Mauerwerks um so mehr, je höher der Winddruck angestiegen ist. Wenn endlich so viel Koks verbrannt ist, daß die untere Beschickungssäule nicht mehr tragfähig ist, stürzt sie nach. Dadurch können von oben größere Mengen von Feinstoffen, bestehend aus feinen Erzbestandteilen und Kohlenstoff, in Bewegung kommen und in den heißen Schmelzraum hinabrieseln. Sie reißen das sie umhüllende Reduktionsgas mit hoher Kohlensäurekonzentration mit sich. Die Kohlensäure setzt sich plötzlich infolge der schnellen Erhitzung mit dem feinen Kohlenstaub unter Volumenverdopplung zu Kohlenoxyd um nach der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Der Gasdruck steigt so gewaltig an, daß die Beschickungsstoffe hochgeschleudert werden. Dabei gelangen immer neue Mengen von Kohlensäure und Kohlenstoff in den heißen Schmelzraum, und die Reaktion wiederholt sich noch längere Zeit. Eine Folge dieses Ausschleuderns ist häufig eine so starke

Abkühlung des Gestells, daß eine Schmelzung nicht mehr vorhanden ist. Die Verdichtung des Ofenschachtes durch eine zu starke Kohlenstoffabscheidung gehört zu den gefährlichsten Ofenstörungen. Zu ihrer Vermeidung dienen eine Stückigkeit der Erze, ein fester tragfähiger Koks und eine nennenswerte Kohlendioxidkonzentration im Temperaturgebiet der Kohlenstoffabscheidung. Letztere wird erzielt, wenn dem Möller Erze beigegeben werden, die in dem Temperaturbereich bis 1000° weitgehend durch Kohlenoxyd reduziert werden, oder wenn die Beschickung größere Mengen Carbonate enthält. In amerikanischen Betrieben ist die Erscheinung des Auswerfens recht häufig, offenbar vornehmlich verursacht durch den hohen Anteil an staubfeinen

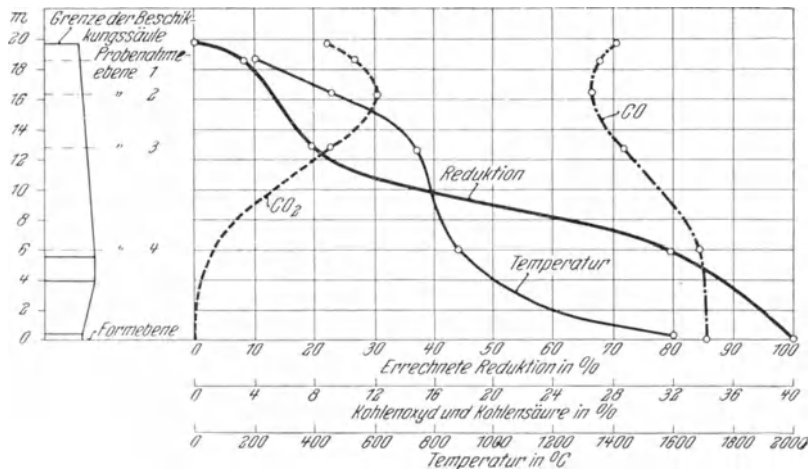


Fig. 56. Reduktions- und Temperaturverlauf sowie Gaszusammensetzung in einem Hochofen (St. u. E. 47).

Stoffen im Möller. Von einem Betriebe wird von *Fr. S. Roberts*¹⁾ berichtet, daß man einen Hochofen, den man bis dahin mit einem festen dickstückigen Kalkstein beschickt hatte, aus gewissen Gründen mit einem feinstückigen versorgen mußte. Das Ergebnis war, daß viel stärkere Auswürfe vorkamen als bisher. Man führte die Erscheinung auf die Änderung der Kalksteinsorte zurück und führte auch tatsächlich den früheren Zustand herbei, als man den großstückigen Kalkstein wieder verwendete. Als Erklärung diente die Vorstellung, daß im ersten Falle, über ein größeres Gebiet verteilt, die Zerlegung des Carbonates stattfand und überall eine kohlendioxidhaltige Atmosphäre schuf, während bei dem feinstückigen Kalk die Kohlendioxid innerhalb eines kleinen Gebietes ausgetrieben war.

Nach alledem scheinen also bei einem normalen Ofengang die Erzstücke weniger durch die sprengende Wirkung der Kohlenstoffabscheidung als vielmehr durch die aus der Erhitzung herrührenden Spannungen allmählich zu

¹⁾ The principle operations and products of the blast furnace. London und New York 1918.

zerbröckeln und durch die infolge des Abbaues der Eisensauerstoffverbindungen entstehende Auflockerung zerdrückt zu werden. Dieser Vorgang wird durch die Belastung der Stoffsäule und das ständige ruckweise Absinken beschleunigt. Wie weit in jedem einzelnen Falle die Reduktion der Eisenoxyde fortschreitet, hängt von der Natur der Erze und mehreren Ofeneinflüssen ab. Durch Untersuchungen von *S. P. Kinney*¹⁾ an einem amerikanischen 300-t-Ofen wurde durch zahlreiche Probeentnahmen die fortschreitende Reduktion der Erze ermittelt, dabei wurde auch die Temperatur und die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Höhenlagen des Ofens festgestellt. In Fig. 56 sind die gemessenen Größen, in Beziehung zu dem Hochofenprofil gesetzt, in anschaulicher Weise dargestellt. In einem Temperaturbereich von etwa 600 bis 1000° ist der Anteil an Kohlenoxydreduktion am größten. In diesem Gebiet ist auch der Temperaturabfall an geringsten. Die Gasanalyse ist auf das Mengenverhältnis CO zu CO₂ umgerechnet. Im vorgenannten Reduktionsgebiet ist das stärkste Anwachsen des Kohlensäuregehaltes zu beobachten. In der obersten Ofenzone nimmt der Kohlensäuregehalt wieder etwas zu, hervorgerufen durch eine teilweise Spaltung des CO.

Das Gebiet beginnender Verschlackung der Schmelzstoffe im Hochofen.

Mit zunehmender Erhitzung der Beschickung im Hochofen werden allmählich einzelne Bestandteile weich, dann nehmen daran immer mehr Schmelzstoffe teil, bis sie schließlich alle, oder doch zum größten Teil, in einen teigigen Zustand übergegangen sind. Dieser Vorgang wird durch eine große Zahl von chemischen Umsetzungen begünstigt und beschleunigt. Eingeleitet wird diese ganze Umwandlung durch Sinterungen, die bei einzelnen Komponenten des Systems und im größeren Umfange bei mehreren sich berührenden Stoffen verschiedener Art eintreten. Die Temperaturen der beginnenden Sinterung liegen teilweise erheblich unter 1000°. Es tritt dabei eine geringfügige, kaum wahrnehmbare Verflüssigung einzelner Teilchen ein, die ein Verkleben benachbarter Teile zur Folge hat. Mit steigender Temperatur werden immer weitere Bestandteile weich und rufen ein Zusammenkleben größerer Stücke hervor. Erze, welche zufällig Bestandteile mit niedriger Sinterungstemperatur enthalten, gelangen früher zu diesem teigigen Zustande als solche, bei denen solche Bestandteile nicht vorhanden sind.

Zweifellos wird aber der Sinterungsbeginn durch zwei Vorgänge beeinflusst, die nur mittelbar mit der Erzbeschaffenheit im Zusammenhang stehen. Durch den mit großer Geschwindigkeit aufsteigenden Gasstrom werden staubförmige Bestandteile der Beschickung in beträchtlicher Menge nach oben entführt. Ein Teil davon verläßt den Ofen und befindet sich im Gas als Gichtstaub. Ein anderer Teil wird aber von dem oberen Teil der Beschickungssäule, insbesondere von dem Koks, der als Filter wirkt, wieder aufgefangen und gelangt zurück nach unten in die Erweichungszone. Das Ausmaß der beginnenden Sinterung wird dadurch vergrößert. Außer den

¹⁾ Bericht in *Stahleisen* 47 (1927), S. 1331.

mechanisch mitgerissenen Stauben enthält der aufsteigende Gasstrom eine Anzahl von Stoffen in Form feinsten Nebel, die dadurch entstehen, daß im Gestell im Gebiet höchster Temperaturen gewisse Verbindungen verdampfen, von den Gasen mitgenommen werden und bei der Abkühlung kondensieren. Diese feinen Nebel schlagen sich teilweise an den kälteren Beschickungsteilen nieder, teilweise verlassen sie aber auch mit den Gichtgasen den Ofen. Namentlich sind es Alkaliverbindungen, sowie Mangan und Zink, die im Hochofen verdampfen. Es wird häufig beobachtet, daß Erze oder Koksstücke, aus den mittleren Teilen des Hochofens entnommen, einen dünnen, weißen Belag haben. Diese niedergeschlagenen Stoffe haben einen niedrigen Schmelzpunkt und verursachen sowohl für sich als auch in Verbindung mit den Bestandteilen der Erzstücke eine frühzeitige Sinterung. Ein hoher Gehalt der Möllierung an Alkalien müßte demnach die Schmelzung beschleunigen, und es wäre von Belang, durch Versuch festzustellen, ob bei einem schwerschmelzenden Möller die Schwierigkeit einer Durchsatzsteigerung durch künstlichen Zusatz von Alkaliverbindungen behoben würde. Die Alkalien spielen auch insofern im Hochofen eine Rolle, als im unteren Ofen eine Anreicherung derselben stattfindet, indem sie im Gestell verdampfen und im Schacht wieder kondensieren, und wenigstens zum Teil nach unten zurückwandern, also einen Kreislauf beschreiben.

Ebenso wie durch diese äußeren Einwirkungen der Beginn der Sinterung wesentlich beeinflußt wird, ist auch die Erweichung der Erzstücke von dem Gefügebau derselben abhängig. Wenn im Erz zusammengewachsene Mineralien von solcher Beschaffenheit sind, daß sie in Berührung miteinander schon bei niedrigen Temperaturen Sinterung ergeben, und wenn die Mineralien in sehr feiner Verteilung gemischt sind, so wird das Erz schon frühzeitig weich. In diesem Sinne kann man daher von leicht- und schwerschmelzbaren Erzen sprechen unter der Voraussetzung, daß Erweichung und Schmelzung nicht als getrennte Begriffe angesehen werden.

Von größter Bedeutung für den Verlauf der Verschlackung sind aber die chemischen Umsetzungen, die zwischen einer Reihe von Bestandteilen der Schmelzstoffe in dem Temperaturbereich um 1000° herum stattfinden und eine zum Teil wesentliche Herabsetzung der Schmelzpunkte der Komponenten zur Folge haben. Natrium und Kaliumoxyd reagieren mit Kieselsäure unter Bildung leichtschmelzender Verbindungen schon bei 500° . Die Kieselsäure reagiert in Berührung mit Kalk schon in fester Phase unter Bildung von Bicalciumsilicat. Der Reaktionsbeginn liegt bei etwa 900° . Von besonderer Wichtigkeit für den ganzen Verschlackungsvorgang scheint besonders die Reaktion der Kieselsäure mit den Metalloxydulen FeO und MnO zu sein. Diese Metalloxydule reagieren sehr leicht mit der Kieselsäure der Gangart unter Bildung des Metalloxydulsilicats. Der Reaktionsbeginn für die Verbindung $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ liegt etwa bei 700° . Der Umfang dieser Umsetzung ist abhängig von der Menge des entstehenden Metalloxyduls und der mit demselben in Berührung kommenden Kieselsäuremenge. Je mehr daher die Erze mit Kieselsäure durchsetzt sind, desto größere Mengen des Silicates und

Silicatlösungen können entstehen. Diese Metalloxydulsilicate werden in dem fraglichen Temperaturbereich durch Kohlenoxyd nicht reduziert. Der Schmelzpunkt dieser Lösungen liegt bei etwa 1100°. Bei dieser Temperatur entsteht eine sehr dünnflüssige, schwarze Schmelze, nach Aussehen und Eigenschaften einer Schweißschlacke ähnlich, die schnell nach unten in heißere Ofenräume fließt und tropft, indem sie Erz, Kalk und Koksstücke benetzt. Diese Schlacke hat die Eigenschaft, Kalk in beträchtlichen Mengen zu lösen, mit steigender Temperatur findet ein Austausch der Basen statt entsprechend der Gleichung $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2 + 2 \text{CaO} = (\text{CaO})_2\text{SiO}_2 + 2 \text{FeO}$. Das frei werdende FeO wird reduziert. Auf diese Weise wird die Schlacke mit zunehmender Temperatur eisenärmer. Auch das MnO reagiert in ähnlicher Weise. Zunächst entsteht vielleicht $(\text{MnO})_2\text{SiO}_2$, das in Beziehung zu CaO tritt entsprechend der Gleichung $(\text{MnO})_2\text{SiO}_2 + 2 \text{CaO} = (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{MnO}$. Diese Umsetzung erfolgt im Vergleich zu der entsprechenden des Eisens, jedoch erst bei erheblich höherer Temperatur. Sie ist bei den im Hochofen erzielbaren Temperaturen überhaupt nicht vollständig, so daß in den Hochofenschlacken immer noch ein beträchtlicher Teil des Mangans als Silicat gebunden vorhanden ist. Wieweit bei solchen Umsetzungen das Magnesiumoxyd eine entsprechende Rolle spielt wie das Calciumoxyd, ist noch nicht bekannt, wahrscheinlich sind die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen etwas anders in dem Sinne, daß eine Verschiebung nach höheren Temperaturen gleiche Verhältnisse schafft.

Nach den vorliegenden Erkenntnissen und Erfahrungen sind im Anfangsstadium die Metalloxydule die wichtigsten Schlackenbildner, die Wirksamkeit des Kalkes tritt demgegenüber stark zurück. Die Frage ist daher von Bedeutung, wieviel Metalloxydul bei der Reduktion der Oxyde durch Kohlenoxyd im mittleren Temperaturbereich entsteht. Die Verschlackung kann dadurch entstehen, daß Eisenoxydul im Augenblick des Entstehens mit Kieselsäure reagiert und dadurch vorläufig unreduzierbar wird. Der Umfang dieser Reaktion ist von folgenden Bedingtheiten abhängig¹⁾: 1. wie der Verteilungsgrad der Eisenoxyde und der Kieselsäure ist; 2. ob die Kieselsäure der Gangart an andere Basen gebunden oder frei ist und 3. ob die Reduktion der Eisenoxyde erst in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem eine Reaktion der Kieselsäure mit Eisenoxydul schon stattfindet. In diesem Sinne sind auch die Versuche von *W. A. Bone*, *L. Reeve* und *H. L. Saunders*²⁾ zu werten, welche 2 Erze verschiedener Herkunft und Zusammensetzung einer Reduktion in strömendem Gase, bestehend aus 34 Proz. CO und 66 Proz. N₂, bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Sie stellten fest, daß bei allen Versuchstemperaturen die beiden Erze eine verschieden weitgehende Reduktion ergaben, und zogen den Schluß daraus, daß die Natur der Erze für den Ablauf des Sauerstoffabbaues und den erzielbaren Reduktionsgrad von großer Bedeutung ist.

Der Abbau des Sauerstoffes der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd bis zur

¹⁾ *K. Hofmann*, *Stahleisen* 45 (1925), S. 1709.

²⁾ *Stahleisen* 47 (1927), S. 1581.

FeO-Stufe ist mit einem nennenswerten Wärmegewinn verbunden, während die Reduktion des FeO zu Metall ein solches Wärmeplus nicht erbringt. Daraus ist wohl zu folgern, daß die erste Reaktion in um so größerem Umfange verläuft, je geringer die durch den Heizgasstrom dem Reaktionsraum zugeführten Wärmebeträge sind. Bei starker Abkühlung des Hochofens, wie sie beim Eintritt größerer Störungen, beispielsweise Versetzungen, Koks-mangel, Wasser im Gestell, vorkommt, gelangen große Mengen eisenoxydulreicher Schlacken, dünnflüssig wie Quecksilber, in das Gestell, verstopfen die Blasformen und treten selbst aus den Düsen aus. Anscheinend wird durch die sinkende Temperatur im Schacht das Eisenoxyd in viel größerem Umfange nur zu Eisenoxydul reduziert als bei normalem Betriebe. Daraus entstehen dann große Mengen Eisenoxydulsilicat, die beim Niedergehen ins Gestell wegen der zu geringen Temperaturhöhe nicht weiter reduziert werden oder nicht mit Kalk reagieren, sondern als Rohgangsschlacke austreten. Der Eisengehalt dieser Schlacken beträgt mehr als 30 Proz. Der Wärmehaushalt des Hochofens steht also mit der Entstehung und Zusammensetzung der Anfangsschlacken in unmittelbarer Beziehung.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß der Übergang der festen Beschickungsstoffe in den teigigen und dann in den flüssigen Zustand wahrscheinlich mit hemmenden Einflüssen auf das regelmäßige Niedergehen der Stoffsäule begleitet ist. Die Massen werden klebrig und träge. Diese Erscheinung ist beispielsweise bei Drehofenbetrieben bekannt, bei denen der teigige Zustand der Beschickung nicht überschritten werden kann. Im Hochofen wird diese Schwierigkeit dadurch überwunden, daß die Schmelzmassen mit Koks durchsetzt sind, der an diesen Vorgängen nicht teilnimmt, daß ferner das Gewicht der hohen Beschickungssäule die Widerstände überwinden hilft, und daß von unten die Massen weggeschmolzen werden. Wie weit jedoch diese teigige Zone Anlaß zu Stockungen und Störungen gibt, ist durch Versuche noch nicht aufgeklärt worden.

Die Entstehung der Endschlacken im Hochofen, ihre Eigenschaften und Reaktionen.

Die im unteren Teile des Schachtes und in der Rast beginnenden Sinterungen und Verschlackungen gelangen beim weiteren Absinken der Stoffsäule in immer heißere Ofenzonen und werden durch die Erhitzung so dünnflüssig, daß sie beginnen, in den von den Koksstücken gebildeten Hohlräumen herabzufließen. Sie eilen allmählich schneller nach unten als der Koks. Gleichzeitig treten sie mit einer Reihe von Bestandteilen der Beschickung, beispielsweise mit dem Kalk, so oft sie damit in Berührung kommen, in Beziehung, indem neue Verbindungen oder Lösungen entstehen.

Der Temperaturunterschied zwischen der Erweichung der Schmelzstoffe und der Verflüssigung der Schlacke ist nicht immer gleich groß, sondern von der Natur der vorhandenen Stoffe abhängig. So kann die Erweichungszone im Hochofen, je nach der Beschaffenheit der Erze, einen großen Raum

einnehmen, oder einen kleinen. Schon vor einer Reihe von Jahren hat *Falton*¹⁾ Kupferschlacken untersucht und festgestellt, daß bei denselben der Unterschied zwischen den Temperaturen des Erweichungspunktes und dem Punkte freien Fließens je nach dem Silizierungsgrad zwischen 200 und 15° liegen kann. Bei Hochofenschlacken fehlen hierüber noch ausreichende Untersuchungen. Sie sind jedoch für die Beurteilung des Schmelzvorganges von großer Bedeutung. *A. L. Feild*²⁾ hat an einer Reihe von Hochofenschlacken den Erweichungspunkt dadurch bestimmt, daß er aus den Schlackenproben Seegerkegel formte und deren Erweichungstemperatur in der üblichen Weise ermittelte. Die Kegel wurden in Luft erhitzt, wodurch eine gewisse Abweichung von den Zuständen im Hochofen vorliegen mag, da voraussichtlich die in der Schlacke enthaltenen Sulfide oxydierten. Nachstehend sind einige Ergebnisse wiedergegeben.

Zahlentafel 47. Schlackenzusammensetzung und Erweichungstemperatur.

Nummer der Schlackenprobe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaS	MnO	Erweichungs-Temperatur ° C
68	44	9	40	2	2,7	0,2	1244—1255
60	37	11	25	20	3,5	2,2	1297—1300
58	34	27	27	6	4,9	0,3	1342—1345
63	34	14	41	6	3,4	0,6	1343—1360
52	32	12	45	6	3,4	0,5	1383—1391
54	18	35	31	10	4,1	0,3	1410—1412
66	33	11	44	4	5,9	0,5	1425—1441
62	32	15	48	2	3,5	0,2	1403—1443

Die Ergebnisse sind nach steigenden Erweichungstemperaturen geordnet, und es ist zu beobachten, daß hier mit steigender Erweichungstemperatur ein Abfall der Siliciumgehalte in den Schlacken zusammenfällt. Ein Einfluß des Kalk- oder des Tonerdegehaltes läßt sich nicht erkennen. Wie *Feild* dazu ausführt, hängt die Erweichung von Silicatmischungen, wie sie Hochofenschlacken sind, von der Menge an Eutektikum und dem Flüssigkeitsgrad desselben ab. In dem Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde gibt es ein ternäres Eutektikum von der Zusammensetzung 23,25 Proz. CaO, 62 Proz. SiO₂ und 14,75 Proz. Al₂O₃ mit einem Schmelzpunkt von 1170°. Wenn in einem Mineralgemisch ein solches Eutektikum vorhanden ist oder sich bilden kann, so liegt bei dieser Temperatur der Erweichungspunkt, vorausgesetzt, daß es in genügender Menge auftritt. Ein Vergleich mit den Zuständen dieses Dreistoffsystems ergibt, daß in allen Fällen niedrigschmelzende binäre oder ternäre Eutektika höhere Kieselsäuregehalte haben, als in den Hochofenschlacken vorhanden sind. Wenn daher Hochofenschlacken mit hohen Kieselsäuregehalten einen niedrigen Erweichungspunkt aufweisen, so liegt es daran, daß niedrigschmelzende Eutektika in diesen Schlacken vorhanden sind.

Bei der Erweichung der Schlacken werden zunächst nur einige Bestandteile der Stoffmischung flüssig, während der größere Teil noch im festen

¹⁾ Americ. Inst. Min. Eng. 1912, S. 1457.

²⁾ Bureau of Mines Techn. Papier 157 (1916), S. 29.

Zustande bleibt. Bei steigender Temperatur greift der Übergang zum Flüssigen immer mehr um sich, bis schließlich keine festen Bestandteile vorhanden sind. Dieser Übergang vollzieht sich in einem mehr oder weniger großen Temperaturbereich, das Ende desselben ist äußerlich nicht wahrnehmbar. Man kann daher bei solchen Stoffen nicht von einem Schmelzpunkt sprechen, schon weil er sich gar nicht beobachten läßt, sondern stellt durch Versuche fest, wie groß der Flüssigkeitsgrad, die Viscosität, in Abhängigkeit von der Temperatur ist. Zur Prüfung derselben sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden. *Feild* hat bei seinen in obenerwähnter Arbeit veröffentlichten Versuchen einen stabförmigen Tauchkörper aus Graphit in die in einem Tiegel befindliche Schlackenschmelze gehängt. Der Tiegel wurde um seine senkrechte Achse in Umdrehung versetzt, und der frei aufgehängte Tauchkörper wurde durch die Reibung der Schmelze um einen bestimmten Winkel, der von der Größe der Reibung abhängig ist, um seine Aufhängeachse verdreht. Als Vergleichsmaßstab wurde unter gleichen Versuchsbedingungen die Viscosität von Wasser bei 20° C bestimmt und als Einheit angenommen. Die untersuchten Schlacken hatten folgende Zusammensetzung.

Zahlentafel 48.

Nummer der Schlackenprobe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaS	Fe	TiO ₂	CaO	MgO	MnO
54	18,30	35,30	0,47	4,07	0,05	0,58	31,24	9,69	0,35
62	31,54	14,79	0,07	3,56	0,22	0,29	47,65	1,80	0,21
58	33,67	26,62	0,28	4,86	0,51	0,28	26,67	6,43	0,33
63	34,27	13,78	0,07	3,35	0,28	0,56	41,30	6,39	0,55
16	35,76	13,36	—	3,70	—	—	42,11	3,94	0,49
163	36,04	12,10	—	3,92	—	—	42,04	4,03	0,35
60	37,18	11,46	0,31	3,51	0,11	0,52	25,33	19,58	2,21
68	43,56	9,48	0,21	2,75	0,38	0,19	40,18	2,08	0,21

Bei Bestimmung der Viscosität dieser Schlacken wurde sowohl der Widerstand bei ansteigender Temperatur gemessen, als auch bei fallender. Beide

Zahlentafel 49. Viscosität von 8 Hochofenschlacken (Wert für Wasser bei 20° C = 1).

Temperatur °C	Schlackennummern							
	54	62	58	63	16	163	60	68
1275				1400	2600			
1300			1700	1000	1500		1900	
1325			1060	820	1080	2000	1100	3000
1350	2600		800	680	800	740	840	1800
1375	1150		640	540	620	560	640	1220
1400	750	3000	510	460	500	480	510	1000
1425	540	580	420	400	420	410	440	820
1450	410	480	350	350	350	360	380	680
1475	320	415	300	310	290	300	320	580
1500	230	380	260	280	250	250	280	480
1525	160	340	225	250	230	200	240	400
1550	—	290	—	220	205			340
1575	—	—	—	—	—			310

Messungen lagen nicht weit auseinander. Die Messungen wurden jedesmal abgebrochen, wenn die Viscosität auf Werte zwischen 2000 und 3000 kam, da andernfalls ein Einfrieren zu erwarten war. Die Ergebnisse der Messungen siehe Zahlentafel 49.

Wenn man diese Zahlenreihen verfolgt, so sieht man, daß der Fortschritt der Verflüssigung sehr verschieden schnell erfolgt. Während beispielsweise der Viscositätswert bei Schlacke 62 von 3000 bis 340 sich in einer Temperaturspanne von 125° ändert, ist dafür bei Schlacke 68 eine Spanne von 225° nötig. Derselbe Unterschied ist bei den Schlacken 54 und 16 wahrzunehmen. Die Änderung der Viscositätsziffer von 2600 bis 230 erfolgt bei der ersten innerhalb 150°, bei der zweiten innerhalb 250°. Vergleicht man die zugehörigen Analysenwerte, so kann man beobachten, daß bei diesen Versuchen die Schlacken mit höherem Kieselsäuregehalt auch die größere Temperaturspanne benötigen, damit der Grad der Verflüssigung dieselben Fortschritte macht. Diese Feststellung kann mit der Erfahrung in Übereinstimmung gebracht werden, daß bei gleichen Temperaturen die Schlacken um so zähflüssiger sind, je höher ihr Kieselsäuregehalt ist. In Fig. 57 ist die Viscosität der Schlacke 63 in Abhängigkeit von der Temperatur bildlich dargestellt worden. Es ist die von links oben nach rechts unten abfallende Linie, die mit steigender Temperatur eine zunehmende Abflachung zeigt. Die zweite in dem Bilde eingezeichnete ansteigende Linie soll das Kennzeichen des Flüssigkeitsgrades sein, sie stellt die reziproken Werte der ersten dar und verläuft bei den untersuchten Schlacken fast gradlinig. Jede Schlacke hat solche ihr eigene Kennlinien.

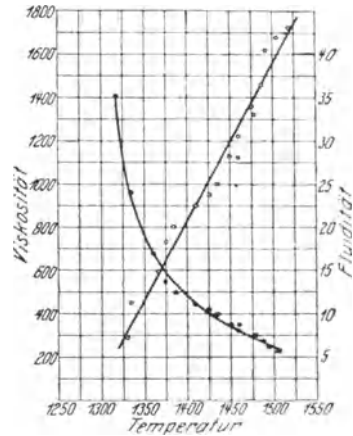


Fig. 57. Viscosität und Fluidität einer Hochofenschlacke in Abhängigkeit von der Temperatur (St. u. E. 37).

Die Schlacken 54, 62, 63, 58 und 68 sind bei Feild offenbar dieselben Proben, an denen von ihm auch die Erweichungspunkte bestimmt worden sind. Man kann daher bei ihnen wohl einen Vergleich darüber anstellen, wie die Erweichungstemperatur und die Temperatur, bei der ein bestimmter Viscositätsgrad erreicht ist, auseinanderliegen. Nimmt man aus der Zahlentafel 49 für die fünf genannten Schlackenproben die Temperatur, bei der der Viscositätsgrad den Wert 400 erreicht hat, so ergeben sich im Vergleich zu den Erweichungstemperaturen folgende Unterschiede:

Schlackennummer		54	62	63	58	68
Erweichungstemperatur . . .	°C	1410	1420	1352	1345	1250
Temperatur bei Viscosität 400	°C	1455	1485	1425	1430	1525
Unterschied	°C	45	65	73	85	275

Vergleicht man auch hier wieder die Ergebnisse mit den Analysen der Schlacken, so kann man feststellen, daß der größte Temperaturunterschied bei den kieselsäurereichen Schlacken vorhanden ist. Man ersieht auch daraus, daß das Gebiet der allmählichen Verflüssigung sehr verschieden groß sein kann.

Die bisher erörterten Schlacken sind offenbar Hochofenendschlacken. Demgegenüber besitzen die in der Rast entstehenden Schlacken eine meist stark abweichende Zusammensetzung und Beschaffenheit. Die zuerst gebildeten Schlacken haben einen hohen Gehalt an Eisenoxydulsilicat, der sich bei weiterer Erhitzung allmählich verringert, wobei gleichzeitig der Kalkgehalt ansteigt. Aus der Höhe der Blasformen dem Ofen entnommene Schlackenproben sind außerordentlich zähflüssig, von einem hohen Kieselsäuregehalt herrührend. Es ist das ein Beweis dafür, daß in der Formenebene der größte Teil des Kalkes noch nicht Bestandteil der Schlacke geworden ist. Man muß das auch daraus entnehmen, daß hier die Kieselsäurereduktion schon annähernd das Endergebnis erreicht hat. In der Formenebene findet eine umfangreiche Oxydation des Kohlenstoffs statt, verbunden mit einer erheblichen Temperaturerhöhung. Dadurch erfahren die Schlacken eine schnelle Steigerung ihres Flüssigkeitsgrades und fließen schnell in das Gestell ab. Verstärkt wird diese Verflüssigung durch die Aufnahme der stark sauren Koksasche, die, nachdem der Koks größtenteils verbrannt ist, der Schlacke hohe Kieselsäureüberschüsse zuführt. Diese sauren Schlacken sammeln sich im Gestell des Hochofens, lösen die Kalkstücke auf und erhalten schließlich basische Eigenschaften. Die in den Schlacken enthaltenen Metalloxydule werden von dem Kalk aus ihrer Bindung mit der Kieselsäure verdrängt und reduziert, sowohl FeO als auch MnO unterliegen hier der Reduktion. Als Reduktionsmittel kommen sowohl Silicium in der Metallegierung als auch Kohlenstoff in Betracht. Der Kohlenstoff nimmt offenbar in erheblichem Umfange an diesen Reduktionen teil, da das Ergebnis, das Kohlenoxydgas, im Gestell in großen Mengen auftritt. Nach zahlreichen Untersuchungen über die Gaszusammensetzung in der Formenebene übersteigt der Gehalt an Kohlenoxydgas in der Mitte des Ofens den Höchstwert bedeutend, der bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd erreicht werden kann. Die von *F. Wüst*¹⁾ wiedergegebenen Kohlenoxydgehalte in der Formenebene bei verschiedenen großen Abständen vom Formenrüssel, wie sie von *Perrot* und *Kinney* gemessen wurden, zeigen als Mittelwerte von 10 Hochöfen Höchstgehalte von 55 Proz. CO. Wäre in der Formenebene lediglich die Verbrennung von Kohlenstoff zu CO vor sich gegangen, so hätte der Höchstwert von 34,7 nicht überschritten werden können. Wie Fig. 58 zeigt, besitzt der größere Teil der durchmessenen Ebene höhere Werte, die nur dadurch entstanden sein können, daß Kohlenoxyd aus direkten Reduktionen stammend aus dem Gestell nach oben steigt. Einzelne Messungen haben Höchstwerte bis über 70 Proz. CO in der Ofenmitte ergeben²⁾. Wenn demnach die Zusam-

¹⁾ *Stahleisen* **46** (1926), S. 1217.

²⁾ *Stahleisen* **46** (1926), S. 441 und **47** (1927), S. 361.

mensetzung der Verbrennungsgase in der Ofenmitte sich bis 55 Proz. CO ändert, so müssen zu 100 Raumteilen verbrannter Gase bis zu 45 Raumteile Kohlenoxydgas aus Reduktionen stammend hinzutreten.

Die Schlacke unterliegt also im Gestell sowohl in bezug auf ihre Zusammensetzung als auch ihre physikalische Beschaffenheit noch weitgehenden Änderungen. Aus der strengflüssigen, kieselsäurereichen, von oben ständig neu zufließenden Schlacke wird eine kalkreiche basische und dünnflüssige, in der die Reaktionen schließlich zur Ruhe kommen, soweit es die Aufenthaltszeit gestattet, daß ein Endzustand der Reaktionen annähernd erreicht wird. Die letzten Reduktionen der Metalloxydule, der Silicate und Phosphate

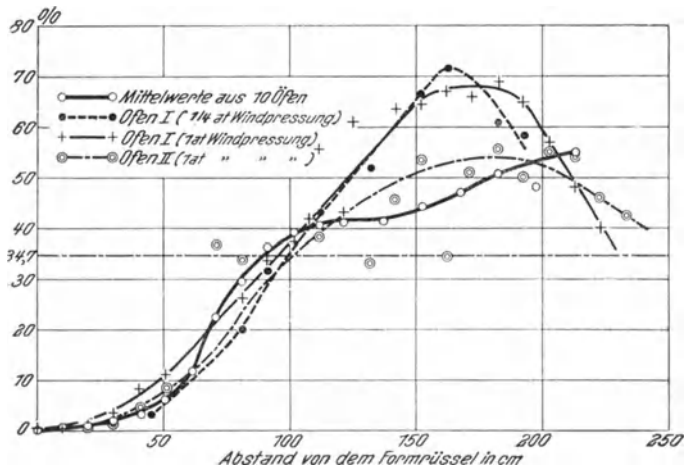


Fig. 58. Kohlenoxydgehalt in verschiedenen Abständen von dem Formenrüssel. (St. u. E. 46).

erzeugen reines Kohlenoxydgas, das nach oben steigt. Die Schlacke wird dadurch in einen blasigen und schäumenden Zustand versetzt, der je nach dem Flüssigkeitsgrad der Schlacke mehr oder weniger stark in die Erscheinung tritt. So können bei heißgehendem Ofengang und hohem Kalkgehalt die Schlacken bis in die Formen schäumen. Bei kaltgehenden Öfen und zähen kieselsäurereichen Schlacken sind diese Gestellreaktionen noch nicht beendet, wenn die Schlacke den Ofen durch die Schlackenform verläßt. Dann ist noch in der Schlackenrinne eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Die Gestellschlacken sind daher in ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich. Die über der Eisenoberfläche liegende Schicht ist am weitesten dem Endzustand nahegekommen, während die darüberliegenden Schichten noch jünger und noch nicht zur Ruhe gekommen sind. Es ist eine durch Beobachtungen gestützte Erfahrung, daß nach dem Öffnen des Schlackenabstiches zuerst fließende Schlacken kalkreicher und eisenärmer sind als die Schlacken, welche laufen, wenn die Schlackenform bläst. In letzterem Falle sind die Schlacken noch unfertig, kieselsäurereicher, da sie sehr bald nach dem Niedertropfen den Ofen verlassen. Es entspricht ebenfalls einer Erfahrung, daß

in alten ausgeblasenen Öfen im Gestell viel höhere Kalkanreicherungen gefunden werden, als jemals in den Schlacken vorhanden waren. Bei der Beurteilung dieser Zustände muß auch berücksichtigt werden, daß in der waagerechten Ebene erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung der im Gestell ankommenden Schlacken vorhanden sind. Unterhalb der Formen sind die Schlacken kieselsäurereicher und heißer als in der Mitte des Ofens. Auch in dieser Richtung finden Wechselbeziehungen statt.

Die Beschaffenheit der Hochofenschlacken.

Es sind zwei wichtige Bedingungen in bezug auf die Zusammensetzung der Hochofenschlacken zu erfüllen. Die Schlacken müssen bei den im Hoch-

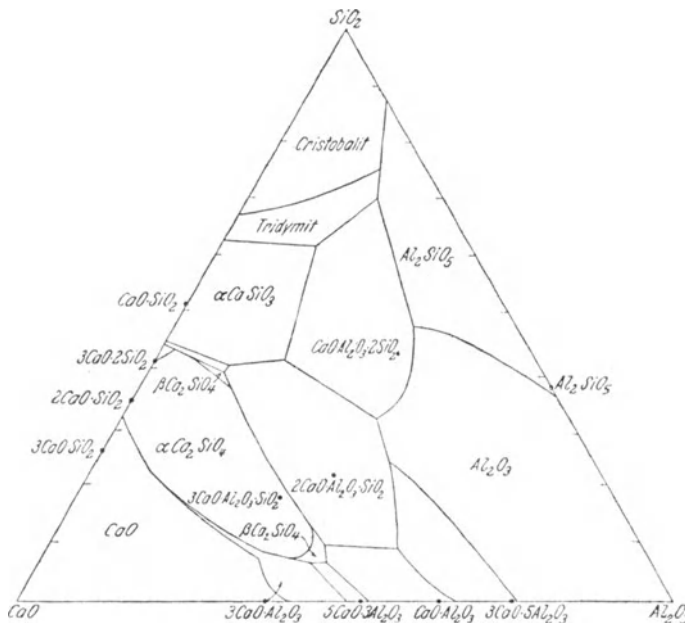


Fig. 59. Dreistoffschaubild $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, Lage der Verbindungen und Grenzlinien (St. u. E. 38).

ofen erzielbaren Temperaturen schmelzbar und von solcher Beschaffenheit sein, daß sie den in den Beschickungsstoffen enthaltenen Schwefel möglichst weitgehend aufzunehmen vermögen. Zum Verständnis der ersten Aufgabe ist es nötig, zu wissen, welche Schmelztemperaturen die im Hochofen möglichen Schlacken, wie sie sich aus der Verarbeitung der verschiedenartigen Erze und Koks ergeben, eigentlich besitzen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß man bei solchen Schlacken, die hier vorkommen können, von einem Schmelzpunkt nicht reden kann, da der Übergang von fest zu flüssig innerhalb eines mehr oder weniger großen Temperaturbereiches vor sich geht und bei der Erhitzung das Verschwinden der letzten festen Bestandteile im allgemeinen

unter je 2 Komponenten bzw. den 3 Komponenten vorkommen. Aus den Schmelzpunkten der Verbindungen und denjenigen der eingezeichneten Grenzlinien lassen sich Punkte gleicher Temperaturen miteinander verbinden, Fig. 60, es entstehen dadurch Isothermen, die ziemlich genau erkennen lassen, wie der Temperaturanstieg oder -abfall in den einzelnen Gebieten ist. Aus diesen Versuchsergebnissen ist ein räumliches Konzentrations-Temperatur-schaubild hergestellt worden, Fig. 61, dessen Oberfläche die Lage der Schmelztemperaturen anschaulich zur Darstellung bringt. Man kann daran erkennen, daß die Ecken des Grunddreiecks, also die reinen Komponenten, die höchsten Schmelztemperaturen besitzen, und daß jede geringe Beimengung eine schnelle

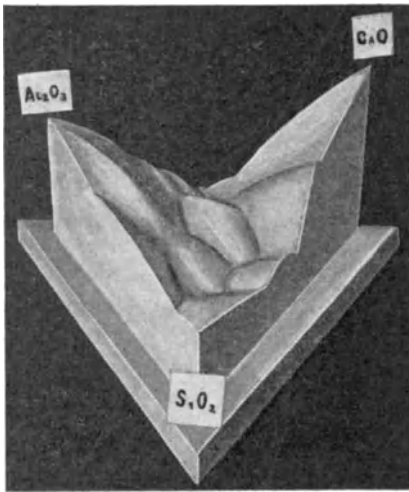


Fig. 61. Räumliches Modell des Konzentrations-Temperatur-Schaubildes. CaO—SiO₂—Al₂O₃ (St. u. E. 38).

Verminderung derselben zur Folge hat. Das Absinken von den Ecken findet sowohl in Richtung jeder anderen Komponenten, also bei den Zweistoffsystemen statt, als auch von den Seiten zur Mitte der Modelloberfläche. Die verschiedenen Erhöhungen und Furchen werden durch das Vorhandensein von chemischen Verbindungen verursacht.

Vergleicht man die Schmelztemperaturen der Figur 60 mit den im Hochofen erzielbaren Temperaturen, so findet man in dem Dreiecksfelde mehrere Gebiete mit Temperaturen, die im Hochofen ohne weiteres erreicht werden. Beispielsweise liegt ein solches Gebiet in Richtung der Kieselsäure-ecke, dort ist ein Punkt mit der Schmelztemperatur von 1165°, erst in größerem Abstände von diesem Punkte wird eine Grenze von 1500° überschritten.

Ein zweites Gebiet liegt in der Nähe der Verbindung CaO · SiO₂ in Richtung nach der Tonerde-ecke, hier wird eine niedrigste Temperatur von 1265° angegeben. In der Mitte der Verbindung Kalk-Tonerde liegt dann noch ein drittes Gebiet, das mit Rücksicht auf die Schmelzbarkeit geeignet ist. Das erstgenannte Gebiet, das ausgedehnteste, war das der Holzkohlen-Hochofenschlacken, es stellte an die Schmelzbarkeit die geringsten Anforderungen. Bei den heutigen Kokshochöfen kommt eine Schlackenzusammensetzung dieser Art nicht in Betracht, weil diese Schlacken die Möglichkeit, die in der Beschickung, namentlich im Koks, enthaltenen Schwefelmengen zu binden, nicht bieten. Nur Schlacken mit hohen Kalkgehalten erfüllen diese Forderung, daher liegt heute die Zusammensetzung der Schlacken aller Kokshochöfen ausschließlich in dem zweitgenannten Gebiet. Dieses Gebiet hat nicht so große Ausdehnung. Besonders unvorteilhaft ist der Umstand, daß mit steigendem Kalkgehalt die Schmelztemperaturen sehr schnell in die Höhe gehen.

Da mit Rücksicht auf eine gute Entschwefelung der Kalkgehalt möglichst hoch gehalten werden muß, besteht hierin eine laufende Gefahr für die Betriebssicherheit. Das dritte, tonerdereiche Gebiet schmelzbarer Schlacken kommt für den Hochofenbetrieb nicht weiter in Betracht, weil Erze und verfügbare Zuschläge im allgemeinen viel zu geringe Tonerdegehalte und zu hohe Kieselsäuregehalte besitzen.

Nach den Feststellungen von *Mathesius*¹⁾ liegt die Zusammensetzung der Hochofenschlacken tatsächlich in dem Gebiet, das von der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nach der Tonerdecke ausgeht, er hat dadurch ferner festgestellt, daß eine unmittelbare Beziehung des Systems Kalk-Tonerde-Kieselsäure zur Konstitution der Hochofenschlacken besteht. In der Praxis besteht ein gewisser Spielraum bei der Wahl der Mengenverhältnisse. Vom wirtschaftlichen Standpunkt ist es empfehlenswert, die Schlackenzusammensetzung so zu wählen, daß ihr Schmelzpunkt den geringstmöglichen Temperaturen entspricht. Mit Rücksicht auf die Abstichttemperatur des Roheisens sind diese Schlackentemperaturen im allgemeinen ausreichend. Die niedrige Schlackentemperatur erfordert nur eine niedrige Arbeitstemperatur vor den Formen, wodurch ein geringerer Koksatz möglich ist. Mit Rücksicht auf eine befriedigende Entschwefelung des Roheisens muß jedoch der Kalkgehalt der Schlacken möglichst hoch, mitunter bis

an die Grenze der Schmelzfähigkeit der Schlacke, gehalten werden. Dadurch wird nicht nur ein höherer Brennstoffaufwand benötigt für das Schmelzen der erhöhten Kalkmenge, sondern auch für die Erzielung einer höheren Arbeitstemperatur im Gestell. Bei der Erzeugung einer Roheisensorte mit bestimmtem Siliciumgehalt hat man es in der Hand, entweder eine siliciumreiche Schlacke bei niedriger Gestelltemperatur oder eine siliciumärmere Schlacke bei entsprechend höherer Gestelltemperatur zu führen. Im ersten Falle spart man Koks, im zweiten Falle erreicht man eine bessere Entschwefelung.

Auch bei hohen Kalkgehalten läßt sich die Schmelztemperatur erniedrigen,

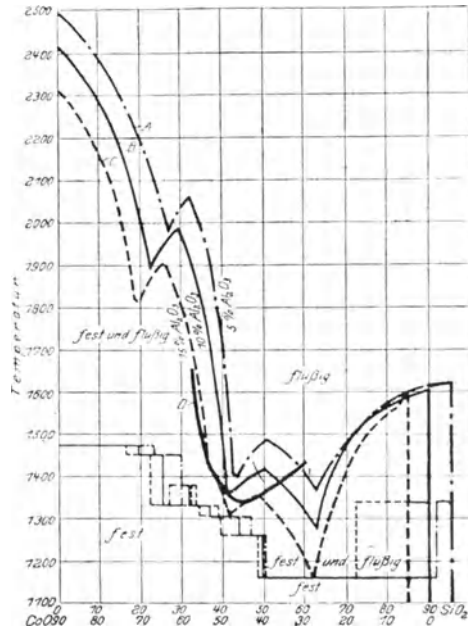


Fig. 62.

Erstarrungspunktslinien von Schmelzen aus $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3$ (St. u. E. 38).

¹⁾ *Mathesius*, *Stahleisen* 28 (1908), S. 1121.

wenn man gleichzeitig den Tonerdegehalt steigert. Legt man in der Nähe der Kalk-Kieselsäureseite des Dreistoffschaubildes, Fig. 59, zu dieser Seite Parallelen, so sieht man, daß sich das Gebiet niedriger Temperaturen verbreitert. In Fig. 62 bedeuten die Linienzüge *A*, *B* und *C* Schnitte in diesem Sinne durch das Dreistoffschaubild in Abständen von 5, 10 und 15 Proz. Al_2O_3 . Die genannten Linien sind die oberen Erstarrungslinien dieser 3 Stoffmischungen, während im unteren Teil des Bildes die Temperatur der beendeten Erstarrung eingezeichnet sind. Auf der Abszisse sind die Mengenverhältnisse CaO zu SiO_2 in der Weise angegeben, daß sie sich zusammen mit 10 Proz. Al_2O_3 auf 100 ergänzen. Bei den Gehalten 5 Proz. und 15 Proz. Al_2O_3 sind die Mengenzahlen von CaO und SiO_2 entsprechend so zu ändern, daß sie wieder zusammen 100 ausmachen. Aus dem Verlauf der Linien *A*, *B* und *C* ersieht man, daß die Temperatur der beginnenden Erstarrung mit steigendem

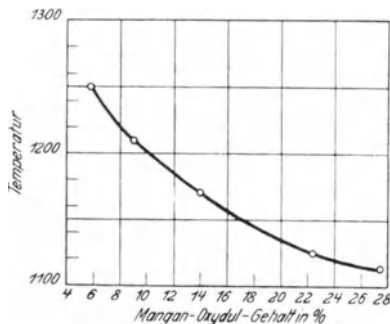


Fig. 63. Einfluß des MnO -Gehaltes auf den Schmelzpunkt von Ferromanganschlacken nach *Simmersbach* (St. u. E. 37).

und Al_2O_3 zusammengesetzt, sondern enthalten stets eine Reihe von anderen Stoffen in mehr oder weniger großen Mengen beigemischt, insbesondere handelt es sich hier um MgO , CaS , MnO , FeO und Alkalien. Diese Beimengungen üben einen gewissen Einfluß auf die Höhe der Erstarrungstemperaturen der drei wichtigsten Grundstoffe aus, und zwar in dem Sinne, daß sie diese Temperaturen allgemein herabdrücken. Die Erfahrung hat dabei gezeigt, daß durch ihre Wirkung das Bild des Konzentrations-Temperatur-Raummodelles nach Fig. 60 grundsätzlich nicht geändert wird. Die Temperaturen erfahren eine gewisse Erniedrigung und die Erhöhungen und Vertiefungen eine Abflachung. Aus diesem Grunde ist es möglich, das Modell der drei Grundstoffe mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit auf die Hochofenschlacken anzuwenden, wie es *Mathesius* gemacht hat und sonst auch erprobt wurde.

Außer dem Einfluß auf die Schmelztemperaturen üben die genannten Beimengungen aber auch einen solchen auf den Flüssigkeitsgrad aus, und dieser

Tonerdegehalt fällt. Ferner sieht man, daß gerade im Konzentrationsgebiet der Hochofenschlacken, also zwischen etwa 30 und 40 Proz. SiO_2 , die stärkste Änderung der Erstarrungstemperatur vorhanden ist. In dieses Schaubild ist noch eine Linie *D* eingetragen, welche die von *J. E. Johnson*¹⁾ ermittelten Temperaturen freien Fließens von Schlacken entsprechender Zusammensetzung mit etwa 12 bis 15 Proz. Al_2O_3 darstellen. Sie stimmt mit der Temperatur beginnender Erstarrung gut überein.

Die Hochofenschlacken sind nicht nur aus den drei Komponenten CaO , SiO_2

¹⁾ Chem. and Met. Eng. 1916, S. 363.

kann für den Verlauf des Schmelzverfahrens und die Beschaffenheit des Erzeugnisses von erheblicher Bedeutung sein. Die Metalloxydulte FeO und MnO ebenso wie die Alkalien wirken, auch in ihrer Bindung mit Kieselsäure, als Flußmittel, sie erhöhen schon in geringer Konzentration den Flüssigkeitsgrad in starkem Maße. *Simmersbach*¹⁾ hat beispielsweise den Einfluß des MnO-Gehaltes in Ferromanganschlacken auf den Schmelzpunkt angegeben. In Fig. 63 ist diese Beziehung dargestellt. Magnesium kommt häufig in größeren Mengen in den Hochofenschlacken vor, und man steht dann immer vor der Frage, welche Rolle das Magnesiumoxyd in chemischer und physikalischer Beziehung in der Schlacke spielt, bzw. ob es gerechtfertigt ist, MgO als gleichwertig mit der entsprechenden Menge CaO zu betrachten. In bezug auf das chemische Verhalten wird Magnesiumoxyd für weniger reaktionsfähig gehalten als das Calciumoxyd. Demgegenüber wird aber durch die Gegenwart von Magnesiumoxyd in den Schlacken innerhalb der praktisch vorkommenden Grenzen die Schmelztemperatur derselben erniedrigt, außerdem erhalten sie einen höheren Flüssigkeitsgrad. In der oben angezogenen Arbeit von *A. L. Feild* wurde eine Untersuchung gemacht über die Viscosität einer synthetischen Schlacke in Abhängigkeit von der Temperatur. In der ersten Versuchsreihe enthielt die Schlacke 48 Proz. CaO, in der zweiten waren 20 Proz. CaO durch die gleiche Menge MgO

ersetzt. Fig. 64 zeigt die Ergebnisse, die magnesiumhaltige Schlacke (b) wird bei geringerer Temperatur und viel schneller dünnflüssig, als die Kalkschlacke (a). Der MgO-Zusatz, in solcher Menge, erhöht also stark den Flüssigkeitsgrad. Wenn man aus diesem Ergebnis einen allgemeinen Schluß ziehen darf, so kann man sagen, daß bei Betrieben, die mit hochbasischen Schlacken arbeiten müssen, der Magnesiumzusatz vorteilhaft ist.

Auch die Sulfide üben einen Einfluß auf die Beschaffenheit der Schlacken aus. *S. McCaffery* und *J. F. Oesterle*²⁾ haben an einer großen Zahl von synthetischen Schlacken die Löslichkeit der Sulfide und die damit verbundene Viscosität dieser Lösungen ermittelt. Zur Aufklärung der Löslichkeit der Sulfide haben sie als Lösungsmittel drei Verbindungen gewählt, die in den Hochofenschlacken auftreten, nämlich $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ und

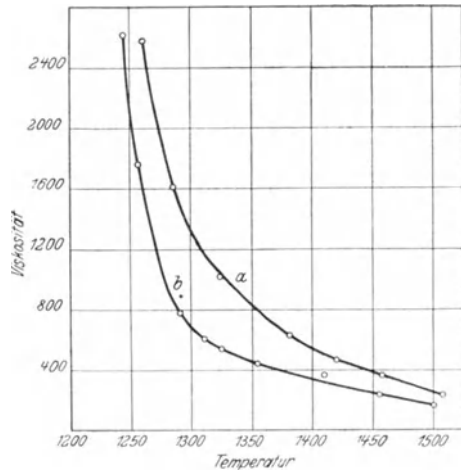


Fig. 64. Viscosität in Abhängigkeit von der Temperatur a) einer synthetischen Schlacke, enthaltend 48% CaO; b) der gleichen Schlacke, jedoch 20% CaO ersetzt durch 20% MgO.

¹⁾ *O. Simmersbach*, *Stahleisen* 37 (1917) 894.

²⁾ *Americ. Inst. of Min. and Metal. Eng.* 1923, S. 613.

$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Die Löslichkeit von CaS und MnS in Abhängigkeit von der Temperatur geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

Temperatur °C	CaOSiO_2	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Löslichkeit in Proz. des CaS.			
1350	4,0	17,0	10,0
1400	4,0	17,0	10,0
1450	13,0	17,0	18,0
1500	22,0	24,0	27,0
1550	31,0	33,0	35,0
1600	40,0	42,0	48,0
Löslichkeit in Proz. des MnS.			
1350	14,0	9,0	6,0
1400	23,0	9,0	6,0
1450	41,0	18,0	6,0
1500	58,0	43,0	25,0
1550	75,0	67,0	57,0
1600	93,0	91,2	89,0

Bei ihren weiteren Untersuchungen über die Löslichkeit der Sulfide in synthetischen Schlacken verschiedener Zusammensetzung fanden sie, daß bei einer gegebenen Temperatur die Löslichkeit des CaS mit dem Gehalt an Al_2O_3 steigt, die Löslichkeit des MnS dagegen am größten ist bei Schlacken, die reich an Calciumbisilicat sind. Demgegenüber übersteigt jedoch der Einfluß einer Temperaturerhöhung bei weitem denjenigen einer Änderung der chemischen Zusammensetzung. Die Änderung der Viscosität in Abhängigkeit von der Menge der gelösten Sulfide haben sie ebenfalls an zahlreichen Schlacken festgestellt mit dem Ergebnis, daß sie mit steigendem Tonerdegehalt am größten ist.

Wenn der Übergang des Schwefels vom Eisen an den Kalk schon in der Rast und im Gestell teilweise stattfinden soll, so ist der Flüssigkeitsgrad der dort befindlichen Schlacken von Bedeutung. Die weniger dünnflüssigen Schlacken verhindern die Eisentropfen an ihrem Niedergehen. Dadurch ist eine längere Berührungszeit miteinander, mit dem Kalk und mit dem Koks gegeben, so daß alle möglichen Berührungsreaktionen weiter fortschreiten können. Schlacken, deren Viscosität sich innerhalb der durch die Verhältnisse gegebenen Temperaturgrenzen wesentlich ändert, müssen einen ebenso verschiedenen Einfluß auf die Entschwefelung des Eisens ausüben. Im Gestell, nachdem Eisen und Schlacke sich geschieden haben, findet ein um so schnellerer Konzentrationsausgleich des Schwefels statt, je dünnflüssiger die Schlacken sind.

Bei der Erstarrung der Hochofenschlacken entsteht eine Reihe von Mineralien, die in erkaltetem Zustande wesentliche Bestandteile des Schlackenaufbaues sind. Obgleich sie mit dem Hochofenprozeß in keiner Beziehung mehr stehen, sollen sie doch hier erwähnt werden. Die schon genannten Verfasser *McCaffery* und *J. F. Oesterle*¹⁾ haben den Aufbau von Schlacken, be-

¹⁾ *Stahleisen* 45 (1925), S. 592.

stehend aus den Komponenten Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Magnesia, eingehend untersucht. Im ganzen stellen sie 18 verschiedene Verbindungen aus diesen 4 Stoffen fest, dazu kommen dann die 4 Ausgangsstoffe. Ihre Zusammensetzungen und Namen sind folgende:

SiO ₂	Christobalit	2 MgO · SiO ₂	Forsterit
CaO · SiO ₂	Calciumbisilicat	2 CaO · MgO · 2 SiO ₂	Acermanit
CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	Anorthit	CaO · MgO · SiO ₂	Montecellit
MgO · SiO ₂	Klinoenstatit	MgO	Periklas
CaO · MgO · 2 SiO ₂	Diopsid	2 CaO · SiO ₂	Calciumorthosilicat
2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂	Corderit	3 CaO · 2 SiO ₂	Tricalciumbisilicat
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Sillimanit	3 CaO · Al ₂ O ₃	Tricalciumaluminat
MgO · Al ₂ O ₃	Spinell	5 CaO · 3 Al ₂ O ₃	Pentacalciumtri- aluminat
Al ₂ O ₃	Korund		
2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Gehlenit	CaO · Al ₂ O ₃	Calciumaluminat
2 CaO · 2 MgO · Al ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ (?)	Madisonit	3 CaO · 5 Al ₂ O ₃	Tricalciumpent- aluminat
		CaO	Kalk.

Von den vielen möglichen Lösungstypen bilden diese 22 Komponenten untereinander nur zwei. Der erste und bei den Hochofenschlacken häufigste entspricht einem solchen, der bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Eutektikum besitzt. Der andere Typus bildet isomorphe Mischungsreihen. In dem vorliegenden System gibt es zwei isomorphe Mischungsreihen, nämlich die Diopsid-Klinoenstatit- oder Pyroxanreihen und die Acermanit- Gehlenit- oder Melilithreihen. Alle anderen Typen bilden Eutektika. Auf Grund der Untersuchung einer großen Zahl von Schlackenanalysen der verschiedensten Erzeugungsstätten lassen sich die Schlacken in 3 Gruppen unterscheiden:

1. Die Kieselsäure-, Calciumbisilicat-, Anorthit- und Pyroxanschlacken des Holzkohlenbetriebes.

2. Die Bisilicat-, Anorthit-, Gehlenit-, Melilithschlacken des Koks-
hochofenbetriebes.

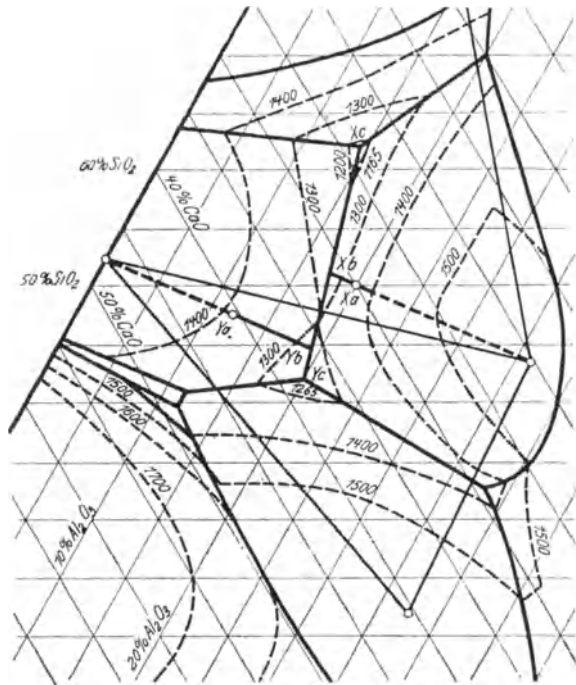


Fig. 65. Ausschnitt aus dem Zustandsschaubild CaO—SiO₂—Al₂O₃

3. Die Gehlenit-, Anorthit-, Acermanit-, Monticellitschlacken des Koks-hochofenbetriebes.

Die Gebiete mit hohen Magnesiumgehalten, in denen sich Spinell und Forsterit primär ausscheiden, besitzen einen hohen Schmelzpunkt und kommen für den Hochofenbetrieb daher nicht in Betracht.

Über den Erstarrungsvorgang in Hochofenschlacken geben *McCaffery* und *J. F. Oesterle* in ihrer bereits genannten Arbeit an Hand des bekannten Dreieckschaubildes mit den Eckkomponenten CaO , SiO_2 und Al_2O_3 anschaulich eine Darstellung. In Fig. 65 ist das Gebiet des Bildes (Fig. 59 und 60) herausgezeichnet, in welchem die meisten Hochofenschlackenanalysen liegen. Eingegrenzt kann es durch ein Dreieck werden, dessen Spitze der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, dem Bicalciumsilicat, entspricht, die untere Ecke wird durch die Verbindung $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Gehlenit) gebildet und die andere durch $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Anorthit). Natürlich liegen nicht alle Schlackenanalysen in diesem Dreieck. Schon durch die Beimengung anderer, in dem Dreiecksschaubild nicht berücksichtigter Komponenten ist eine Überschreitung der Seiten des eingezeichneten Dreiecks gegeben. Die Spitze erfährt auch praktisch eine Verbreiterung nach den Verbindungen $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, bzw. dem Acermanit. Wenn eine Schlacke mit der Zusammensetzung 50 Proz. SiO_2 , 30 Proz. CaO und 20 Proz. Al_2O_3 erstarrt, entsprechend dem Punkte x_a in der Abbildung, so ist die Reihenfolge der Krystallabscheidung folgende. In der Temperaturspanne von 1350° bis 1275° scheiden sich Krystalle von Anorthit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, entlang der Linie $x_a x_b$ ab; darauf im Temperaturbereich von 1275° bis 1165° Anorthit und Bisilicat nach Linie $x_b x_c$, beim Punkt x_c bleibt dann die Temperatur so lange konstant, bis die Restschmelze, bestehend aus Anorthit, Bisilicat und Tridymit bzw. Christobalit, erstarrt ist. Eine Schlacke von der Zusammensetzung entsprechend dem Punkte Y_a scheidet bei der Erstarrung zuerst von Y_a nach Y_b Bisilicat ab, dann Anorthit von Y_b nach Y_c und schließlich Gehlenit.

Wärmeinhalt und spezifische Wärme der Hochofenschlacken.

Über den Wärmeinhalt von Hochofenschlacken bei verschiedenen Temperaturen liegen nur wenige Werte vor. *Gillhausen*¹⁾ hat einige Bestimmungen gemacht, indem er die Schlacken von Thomasroheisen einerseits und von Hämatit andererseits geschmolzen, wie sie aus dem Hochofen kamen, in ein gut isoliertes Gefäß mit Wasser einlaufen ließ und aus Wassermenge und Temperaturanstieg die ausgetauschte Wärme ermittelte. Er fand im ersten Falle 403, im zweiten 496 kcal je kg Schlacke. Bei wärmetechnischen Berechnungen wird gewöhnlich ein überlieferter Betrag zum Erhitzen und Schmelzen in Höhe von 400 bis 500 kcal je kg Schlacke eingesetzt²⁾, der in Ermangelung genauer Werte angenommen wird. Auch über die spezifische Wärme der Schlacke fehlen Angaben. Neuerdings hat *Sab. Umino*³⁾ an drei

¹⁾ *Gillhausen*, Stahleisen **30** (1910), S. 1956.

²⁾ *Osann*, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde I, S. 494.

³⁾ Science Report. Vol. 17, Nr. 5, S. 987.

verschiedenen Hochofenschlacken genauere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Zusammensetzung der drei Schlacken war folgende:

Zahlentafel 50.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P	S
Schlacke 1 .	34,50	40,92	3,90	15,48	1,58	0,29	2,24	Spur	0,98
„ 2 .	37,26	43,15	1,80	13,15	0,82	0,84	1,82	„	0,11
„ 3 .	34,22	41,80	4,56	15,60	0,74	0,20	1,88	„	0,90

Beim Abkühlen der geschmolzenen Schlacken begann die Erstarrung bei 1220 bis 1230° und war bei 1060 bis 1070° beendet. Das scheinbare spezifische Gewicht dieser Schlacken betrug bei 20° C:

Schlacke	1	2	3
Scheinb. spez. Gew. . .	2,80	2,94	2,97

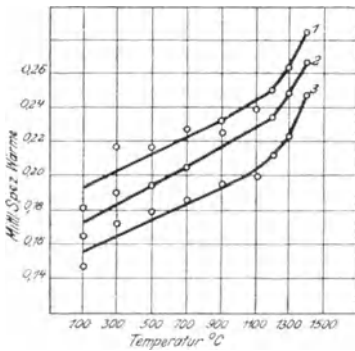


Fig. 66. Spezifische Wärme von Hochofenschlacken.

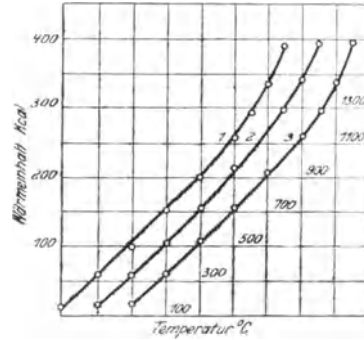


Fig. 67. Der Wärmeinhalt von Hochofenschlacken. Kcal/kg.

Die mittlere spezifische Wärme hat bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte (vgl. Fig. 66):

Zahlentafel 51.

Temperatur	100°	300°	500°	700°	900°	1100°	1200°	1300°	1400°
Schlacke 1 .	0,1808	0,2171	0,2153	0,2256	0,2324	0,2385	0,2488	0,2633	0,2843
„ 2 .	0,1859	0,2102	0,2148	0,2252	0,2452	—	0,2539	0,2681	0,2882
„ 3 .	0,1852	0,2122	0,2169	0,2254	0,2335	0,2398	0,2507	0,2630	0,2883

Aus den Werten ist zu ersehen, daß die spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen schneller ansteigen als bei niedrigen. Der Wärmeinhalt dieser Schlacken ist bei den verschiedenen Temperaturen folgender in cal je Gramm (vgl. Fig. 67):

Zahlentafel 52.

Temperatur	100°	300°	500°	700°	900°	1100°	1200°	1300°	1400°
Schlacke 1 .	14,52	60,69	102,83	152,72	203,81	255,90	292,17	334,88	390,93
„ 2 .	15,28	58,91	102,70	152,55	214,60	—	297,48	341,25	395,13
„ 3 .	15,20	59,54	103,90	152,36	204,37	256,88	293,87	334,50	395,59

Bauliche Gesichtspunkte beim Hochofen.

Betrachtungen über die inneren Wand- und Bodendrucke im Hochofen.

Die Beschickungsstoffe des Hochofens üben auf dessen Wandungen sowohl wie auf den Boden einen bestimmten Druck aus, dessen Ermittlung für die Gestaltung und Bemessung der Ofenwandungen von großem Werte sein kann. So naheliegend indessen diese Aufgabe ist, so schwierig hat sich bisher eine einwandfreie Lösung derselben erwiesen. Im Schrifttum sind bisher wenige Angaben gemacht worden. *Osann*¹⁾ nimmt an, daß man die tatsächlichen Verhältnisse, insbesondere durch das Aufblähen, Schrumpfen, Bersten, Zerfallen, Vergasen usw. der Beschickungsstoffe, nicht bestimmen oder in Modellversuchen nachahmen kann. Eingehend hat sich *G. Lindner*²⁾ mit der Frage befaßt. Ausgehend von Messungen und Berechnungen an Getreidesilos unterzieht er auch einen Hochofen einer gleichartigen Untersuchung und kommt zu einem Druckdiagramm, aus dem die Wanddrucke in jeder Höhenlage und die Bodendrucke zu ersehen sind. Er stellt z. B. fest, daß bei dem für die Berechnung gewählten Ofenprofil 11,4 Proz. der Gesamtlast des Ofeninhaltes auf den Boden drückt. Wenn dem so ist, so müßte 75 cm Höhe des Eisenbades genügen, um den Bodendruck durch Auftrieb aufzuheben. *G. Lindner* wendet zur Durchführung seiner Berechnung eine Theorie der Druckstrahlen an, die ihm eine Verfolgung der von jedem Massenteilchen ausgehenden Kräfte gestattet. Die Druckkraft eines Massenteilchens wird in 4 seitwärts unter einem Winkel β abzweigende Druckstrahlen w zerlegt und der Druckstrahlwinkel β ist das Verhältnis der senkrechten Komponente der Druckkraft p zur waagerechten Komponente q , dieses Verhältnis wird als konstant angenommen. $\operatorname{tg} \beta = \frac{p}{q} = m$, dabei kann p auch als Bodendruck und die waagerechte Komponente q als Wanddruck bezeichnet werden. *Lindner* nimmt nun an, daß die Druckstrahlen an den Wandungen reflektiert werden, eine solche Annahme ist unsicher, ebenso ergeben die Beschränkungen auf 4 Druckstrahlen und die Wahl des Druckstrahlwinkels weitere Unsicherheiten. Man kommt vielleicht weiter, wenn man statt des Druckstrahlwinkels den Böschungswinkel der Beschickungsstoffe in die Rechnung einführt. Zwar ergeben sich auch hier Schwierigkeiten, einmal weil der Böschungswinkel solcher Stoffe nicht leicht festzustellen ist und von Fall zu Fall recht verschieden sein kann, und außerdem, weil die Natur der Beschickungsstoffe beim Durchgang durch den Ofen sich weitgehend ändert und gleichzeitig zweifellos auch die Größe des Böschungswinkels. Man kann also, wenn man annäherungsweise mit Zahlen rechnet, zunächst nur Mittelwerte wählen. Nimmt man schätzungsweise als kleinsten Böschungswinkel $\alpha = 30^\circ$ und als größten 45° , wobei berücksichtigt werden muß, daß es jeweils ein Durchschnittswert sein soll, der im oberen Teil des Ofens erheblich größer, im

¹⁾ *Osann*, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde I, S. 190. 1923.

²⁾ *G. Lindner*, VDI. Forschungsarbeiten H. 124, S. 31.

unteren aber kleiner sein kann, so würde das Verhältnis Bodendruck p zu Wanddruck q im ersten Falle $p = q$ sein, im zweiten Falle $p = 0,577 \cdot q$, da hier $\text{tg} 30^\circ = 0,577$ ist. Ein weiterer Versuch, Wand- und Bodendrucke zu ermitteln, stammt von *Janssen*¹⁾. Er sucht einen Ausdruck für den maximalen Wanddruck, der in einer mit Korn gefüllten Zelle zu entstehen vermag. Würde der Zelleninhalt aus einer Flüssigkeit bestehen, so würde der Bodendruck gleich dem Gewichte des Zelleninhaltes sein. Versuche mit Getreide ergeben jedoch einen erheblich geringeren Bodendruck. Diese Tatsache ist auf die zwischen den Zellenwandungen und dem Getreide entstehende Reibung zurückzuführen. Dieselbe steigt bei zunehmender Schichttiefe zunächst bis zu einem Höchstwert an, der bei ebenen Wänden nicht mehr merklich gesteigert wird. Hier ist die Reibung zwischen Getreide und Zellenwand gleich dem Gewicht der von den Umfassungswänden eingeschlossenen Getreidemengen. Die Größe des in diesem Falle gegen die Wandungen wirkenden Getreidedruckes läßt sich für den Höchstwert berechnen. Bezeichnet man mit q_{max} den größten Flächendruck gegen die Zellenwand, mit $\text{tg} \varrho$ den Reibungskoeffizienten zwischen Getreide und Zellenwand, $2 r \pi$ Umfang der Zellenwand, ∂h Höhe einer Getreideschicht und p das Raumgewicht des Getreides, so ist:

$$q_{\text{max}} \cdot \text{tg} \varrho \cdot 2 r \pi \cdot \partial h = \gamma \cdot \pi r^2 \cdot \partial h,$$

oder

$$q_{\text{max}} = \frac{\gamma \cdot r}{2 \text{tg} \varrho}.$$

Es ist dabei vorausgesetzt, daß der Reibungskoeffizient für veränderliche Wanddrücke konstant bleibt. Setzt man ferner:

p = senkrechter Flächendruck des Getreides,

q = Seitendruck des Getreides,

$\frac{p}{q} = m$, eine konstante Größe, wie oben, für gleiche Böschungswinkel,

r = Radius der zylindrischen Zelle,

F = Zellenquerschnitt,

h = Schütthöhe des Getreides,

so nimmt der Druck p in einer beliebigen Schicht von der Dicke ∂h um ∂p zu und es ist:

$$F \cdot \partial p = \gamma \cdot F \cdot \partial h - \text{tg} \varrho \cdot q \cdot 2 r \pi \cdot \partial h;$$

daraus folgt:

$$\partial p = \gamma \cdot \partial h - \text{tg} \varrho \cdot q \cdot \frac{2}{r} \cdot \partial h.$$

Bei einer kleinen Verschiebung des im Gleichgewicht befindlichen Systems um den Weg ∂h ist:

$$q \cdot \partial h - p \partial h \cdot \text{tg} \varrho = 0,$$

$$q = \text{tg} \varrho \cdot p \quad \text{oder} \quad \frac{p}{q} = \frac{1}{\text{tg} \varrho}.$$

¹⁾ *Janssen*, VDI. 1895, S. 1045.

In der vorhergehenden Gleichung verwendet, ergibt sich:

$$\partial p = \gamma \partial h - 2 \operatorname{tg}^2 \varrho \cdot \frac{1}{r} \cdot p \cdot \partial h,$$

$$\frac{\partial p}{1 - \frac{2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varrho}{r \cdot \gamma} \cdot p} = \gamma \cdot \partial h.$$

Setzt man:

$$\frac{2 \cdot \operatorname{tg}^2 \varrho}{r \cdot \gamma} = a,$$

so ist:

$$\frac{\partial p}{1 - a p} = \gamma \cdot \partial h.$$

Durch Integration erhält man:

$$-a \ln(1 - a p) = \gamma(h - h_0).$$

Für $h_0 = 0$ ist $p = 0$, folglich:

$$\ln(1 - a p) = -\frac{\gamma \cdot h}{a},$$

$$1 - a p = e^{-\frac{\gamma \cdot h}{a}},$$

$$1 - e^{-\frac{\gamma \cdot h}{a}} = a p \quad \text{oder} \quad p = \frac{1}{a} \left(1 - e^{-\frac{\gamma \cdot h}{a}} \right).$$

Die Wanddrucke sind nach der vorhergehenden Betrachtung von dem Böschungswinkel abhängig und stehen mit diesem und dem Bodendruck in der angenäherten Beziehung $q = \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha}$.

Solche Rechnungen auf den Hochofen anzuwenden, kann nur zu angenäherten Ergebnissen führen. Erschwert wird die Aufgabe noch durch die Gestalt des Hochofens. Schwierig ist auch festzustellen, wie groß die Böschungswinkel in den einzelnen Höhenlagen sind. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Beschickungssäule nicht in Ruhe ist, sondern sich in Bewegung befindet. Der Böschungswinkel ist daher kleiner anzunehmen, als er in ruhender Stoffssäule ist. Wird ein Körnerhaufen durch Erschütterungen beansprucht, so breitet er sich auf einer ebenen Unterlage aus. Bei der Bewegung der Stoffssäule wird der Bodendruck nicht so sehr beeinflußt wie der Wanddruck, der wegen Verringerung des Böschungswinkels besonders zunimmt. Genauere Ermittlungen über die tatsächlichen Werte des Wand- und Bodendruckes lassen sich voraussichtlich durch die Heranziehung der Erkenntnisse der Erddrucktheorie¹⁾ gewinnen. Solche Untersuchungen sind indessen weitläufig.

Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß für den Hochofen durch den Gasstrom die Werte sowohl für den Boden wie auch für den Wanddruck

¹⁾ Pihera, Druckverteilung, Erddruck, Erdwiderstand, Tragfähigkeit. Halle 1927.

beeinflusst werden, in dem Sinne, daß der Bodendruck um einen Betrag strömender Energie des Gases vermindert, der Wanddruck dagegen durch den statischen Druck dieser Gase erhöht wird.

Das Prinzip der Gichtaufzüge.

Die Beförderung der Beschickungstoffe auf die Gicht des Hochofens erfolgt sowohl in Senkrecht- als auch in Schrägaufzügen. Als Fördergefäß dient entweder ein Kippgefäß oder ein Behälter mit Bodenentleerung. Die Kippgefäße werden entweder von Hand entleert oder in Verbindung mit einem Schrägaufzug gebaut, während die Fördergefäße mit Bodenentleerung, die Senkkübel, sowohl mit Schrägaufzügen wie neuerdings auch mit Senkrechtlaufzügen auf den Ofen gebracht werden. Die mechanische Kippkübelbegichtung ist die ältere Methode und wurde zuerst in den Vereinigten Staaten eingeführt, wo sie auch heute am meisten in Anwendung ist. Ein zweiachsiger Wagen („Skip“) läuft auf der geneigten Bahn des Schrägaufzuges, wird am unteren Ende des Aufzuges mit Beschickungstoffen gefüllt und entleert sich über der Begichtungseinrichtung auf der Gicht des Hochofens in der Weise, daß der Wagen zwangsläufig in eine Kippstellung gebracht wird. Das wird dadurch erreicht, daß die Räder der Vorderachse des Wagens auf Schienen mit geringerer Spurweite fahren als die der Hinterachse. Indem nun über dem Gichtverschluß die Schienen der Vorderräder aus der geneigten Ebene des Aufzuges in die Horizontale übergehen, während die Schienen der Hinterräder in ihrer ursprünglichen Richtung nach oben weiterlaufen, kommt der Wagen in eine solche Schrägstellung, daß der Inhalt vorn herausrutscht und in den Trichter des Gichtverschlusses fällt. In Fig. 68 und 69 sind zwei Begichtungseinrichtungen dieser Art dargestellt, wie sie häufiger zur Ausführung gekommen sind. Fig. 68 zeigt die Begichtungseinrichtung von *Brown*. Das Fördergefäß ist in Kippstellung gezeichnet. Der Gichtverschluß ist ein Doppelschluß, unten befindet sich ein Kegel, der das Ofeninnere von dem oberen Trichter abschließt. Durch Senken des Kegels wird der Inhalt des unteren Verschlusses in den Ofen entleert. Der obere Verschluss wird durch einen unsymmetrischen Trichter mit seitlicher Klappe gebildet. Beim Entleeren des Fördergefäßes in diesen Trichter wird durch das Gewicht der Beschickungstoffe die seitliche Klappe aufgedrückt und die Stoffe fallen sofort in den unteren Verschluss, worauf die Klappe durch ihr Eigengewicht zufällt. Um eine gleichmäßige Verteilung der aufgegebenen Stoffe auf den Umfang des unteren Trichters zu erzielen, ist der obere Trichter um seine senkrechte Achse drehbar. Die Drehbewegung wird zwangsläufig von der Seilscheibe am oberen Ende des Aufzuges übertragen und so geregelt, daß bei jeder Fahrt des Förderkübels nach unten sich der Trichter um ein gewisses

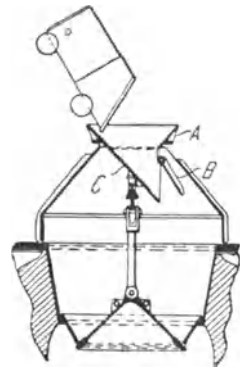


Fig. 68.
Brown'scher Kippkübelverschluß (St. u. E. 36).

Bogenstück verdreht. Beträgt dieses beispielsweise 60° , so ist nach 6 Förderungen der Trichter wieder in seiner ursprünglichen Stellung und der untere Trichter enthält 6 Schüttungen gleichmäßig verteilt. Bei dem McKee-Verschluß, Fig. 69, entleert das Fördergefäß seinen Inhalt in einen hohen zylinderförmigen Trichter von geringem Durchmesser mit einem durch einen besonderen Antrieb betätigten Kegelschluß. Unter diesem Oberverschluß

liegt dann der untere Kegelschluß. Der obere Aufnahmetrichter ist zweiteilig, derart, daß sein unterer Teil mit dem Kegelschluß um die senkrechte Achse drehbar ist. Durch diese Einrichtung soll eine bessere Verteilung der Beschickungsstoffe erzielt werden. Die Wirkung der Verteilung zeigt Fig. 70. Der dunkelschraffierte Teil stellt den 60° -Sektor des Begichtungskegels dar, der sich im Augenblick des Kippens

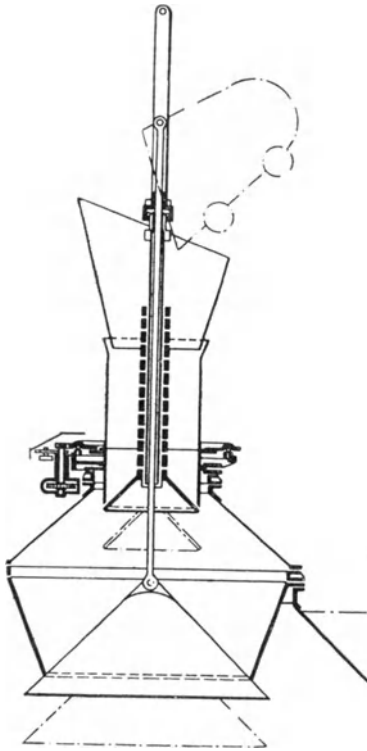


Fig. 69. Automatischer Gichtverschluß nach McKee (St. u. E. 45).

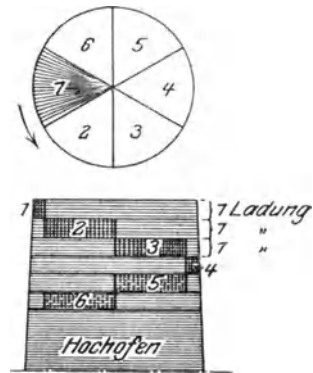


Fig. 70. Verteilung der Schüttungen im Hochofen beim McKee-Verschluß (St. u. E. 45).

unter dem Schrägaufzug befindet. Vor jeder Absenkung der unteren Glocke werden sechs gleichartige Ladungen des Fördergefäßes geschüttet. Die Stellung der oberen Verteilerglocke ist so geregelt, daß nicht jedesmal bei der ersten Schüttung die untere Glocke in derselben Drehstellung sich befindet, sondern um einen Sektor weitergerückt ist. Die Kippkübelbegichtungen besitzen einige Nachteile, die ihre Verbreitung in Deutschland lange verhindert haben. Durch das Auffahren der Fördergefäße muß notgedrungen über dem Ofen mit einer erheblichen Sturzhöhe gerechnet werden, es muß also zu der Höhe des eigentlichen Ofens noch eine zusätzliche Höhe für den Gichtaufbau gerechnet werden. Über dem Gichtaufbau muß der Aufzug so weit verlängert werden, daß die Seilscheiben über der höchsten Stellung des Fördergefäßes

liegen. Durch das wiederholte Stürzen der Beschickungstoffe, von dem Fördergefäß in den oberen Verschluß, von dort in den unteren und von dort in den Ofen, werden die Beschickungstoffe, namentlich der Koks, derart zerkleinert und abgerieben, daß leicht der Ofengang Störungen erleidet. Beim Entleeren des Kübels eilen die stückigen Bestandteile des Kübelinhaltes vor und fallen und sammeln sich an bestimmten Stellen, während die Feinstoffe aus dem Kübel senkrecht herabrieseln und an anderen Stellen liegen bleiben. Es tritt also eine Entmischung der Stückgrößen ein. Die Bewegungsvorrichtungen der oberen Verschlüsse sind unerlässlich, um diese Entmischung wieder unschädlich zu machen. Sie haben aber den Nachteil, daß auf der Gicht die Zahl und der Umfang der maschinellen Einrichtungen beträchtlich ist, wodurch die Störungsursachen vermehrt werden. Ein Vorteil der Kippkübelbegichtung ist darin zu erblicken, daß der Neigungswinkel des Aufzuges sehr groß gewählt werden kann, dadurch erhält er durch den Kübel nur eine geringe Biegebewehrung und kann in einer leichten Bauweise ausgeführt werden. Die Amerikaner lehnen ihn direkt gegen den Ofen. Die ganze Einrichtung wird dadurch billig. Der untere Teil des Aufzuges liegt dicht neben dem Ofen, dadurch wird auf der Hüttensohle erheblich an Raum gespart. Das verhältnismäßig geringe Gewicht des Fördergefäßes und der Schienentransport auf dem Traggurt des Aufzugerüsts gestattet eine hohe Fahrgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit kann den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden, es ergibt sich daraus gute Leistungsfähigkeit und Anpassungsvermögen. Fig. 71 zeigt einen anderen automatischen Kippkübelverschluß¹⁾, an dem die außerordentliche Steilheit des Aufzuges, aber auch die große Bauhöhe zu ersehen ist.

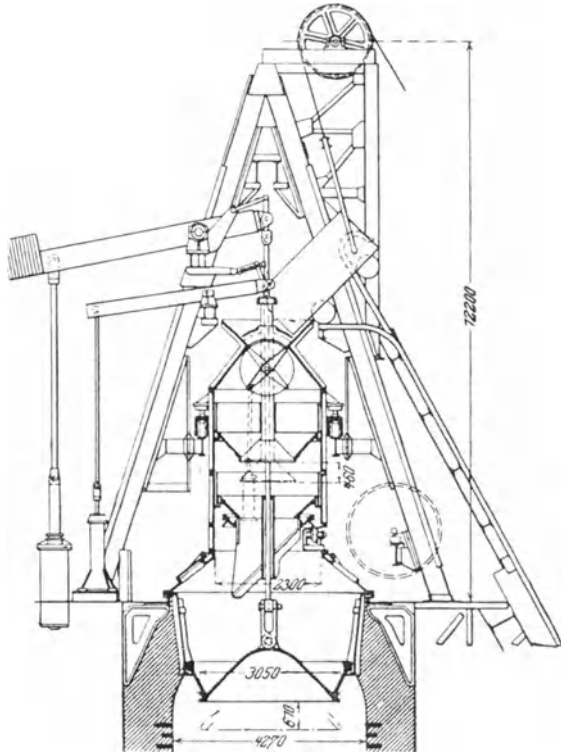


Fig. 71. Automatischer Gichtverschluß für Kippkübelbegichtung (St. u. E. 45).

Der Gesichtspunkt, die Stückigkeit der Beschickungstoffe, namentlich die des Kokses, zu schonen, hat zum Bau und zur Verbreitung der Senk-

¹⁾ Vgl. Stahleisen 45 (1925), S. 437.

kübelbegichtung vornehmlich beigetragen. Man verringert bei ihrer Anwendung die Zahl der Stürze und vermindert die Sturzhöhen. Das Fördergefäß wird zur Beladung bis an die Vorratslager und Zapfstellen für Erze, Zuschläge und Koks gebracht, so daß ein Umladen auf der Hüttensohle nicht stattzufinden braucht. Das Fördergefäß ist auf der Gicht gleichzeitig ein Teil des Gichtverschlusses, so daß dieser verkürzt und vereinfacht wird.

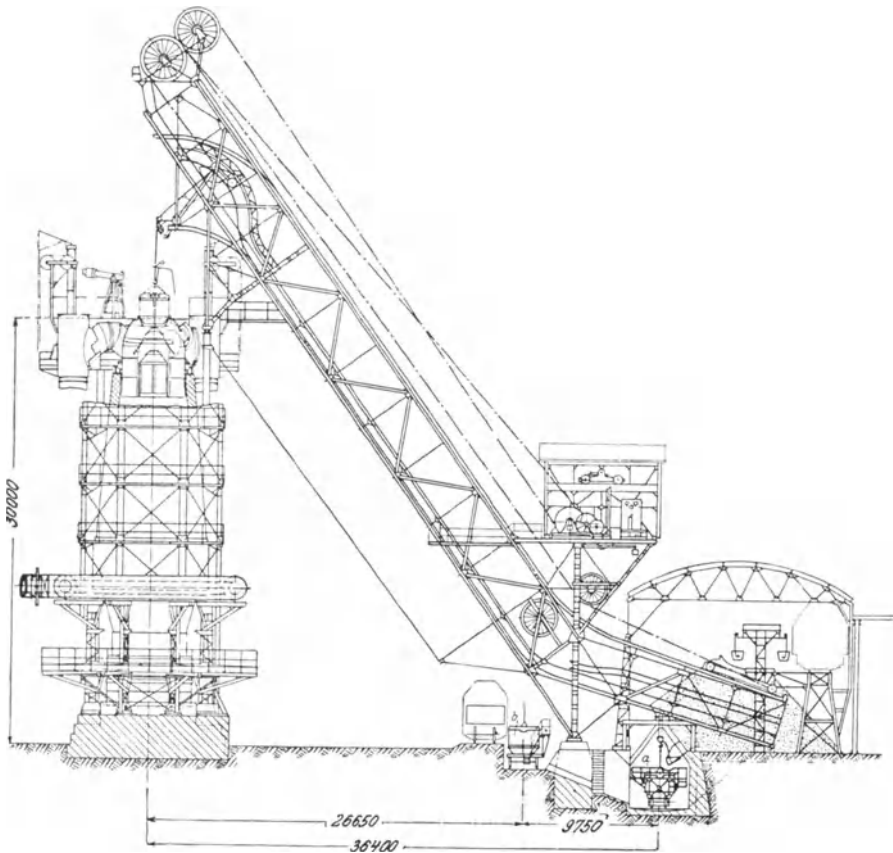


Fig. 72. Hochofenaufzug nach *Stähler-Benrath*.

Zum Zwecke des Füllens wird der Kübel auf einem besonderen Zubringerwagen an die Ladestellen und von dort zurück unter den Aufzug gefahren. Die mit dem Bodenverschluß des Kübels verbundene Tragstange wird von dem Transportwagen des Aufzuges erfaßt und der Kübel wird so auf den Ofen befördert. Das Aufsetzen des Kübels auf den Gichtverschluß und das Absenken des Bodenverschlusses erfolgt zwangsläufig durch Einlaufen des Kübelwagens in Führungsschienen, die über der Gicht liegen. In Deutschland sind mehrere Bauarten zur Ausführung gekommen, besonders der Aufzug nach *Stähler-Benrath*, Fig. 72, und der Aufzug nach *Pohlig*, Fig. 73. Es sei

in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Amerikaner den Hochofenschacht in einen geschlossenen Blechmantel hüllen und den Gichtverschluß auf diesen Mantel setzen. Dadurch haben die amerikanischen Öfen nur kurze Stützsäulen bis zur oberen Rast und stehen sonst ganz frei.

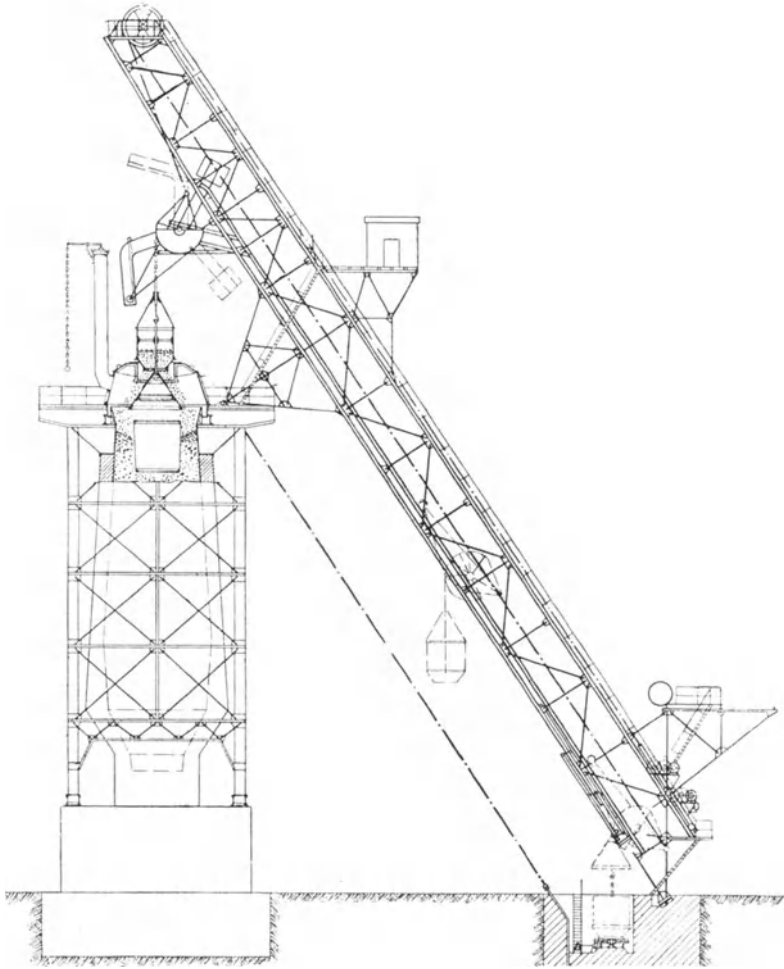


Fig. 73. Hochofenaufzug nach *Pohlig*.

Fig. 74 zeigt eine solche Bauart. Die deutschen Öfen legen die Übergichtbauteile auf ein besonderes Traggerüst, von dem der Ofen vollständig eingehüllt wird, wie die Fig. 72 und 73 zeigen. Vergleicht man die Senkkübelbegichtung mit der Kippkübelbegichtung, so ist leicht zu erkennen, daß bei der ersteren die Schonung des Beschickungsgutes der leitende Gesichtspunkt ist. Das Stürzen der Stoffe wird auf ein geringstes Maß vermindert. Die Zahl der Stürze ist auf der Hüttensohle und auf der Gicht um so geringer. Die

gleichmäßige Verteilung der Stückgrößen wird dadurch erzielt, daß der Kübel beim Füllen in eine langsame Drehung um seine Senkrechtachse versetzt wird. Ein Absondern von Stückgrößen findet während der Begichtung wenigstens im Gichtverschluß nicht statt, da der Kübel zentral auf dem Ofen sitzt und seinen Inhalt beim Öffnen des Bodenverschlusses gleichmäßig

nach allen Seiten entleert. Der Kübel kann mit so großem Fassungsvermögen gebaut werden, daß er das Gewicht einer Gicht in einer Fahrt fördern kann.

Bei der Beförderung des Senkkübel mit dem Schrägaufzug entsteht unvermeidlich ein erheblicher Nachteil; da der Kübel aufgehängt wird, befindet er sich stets unter der Fahrbahn des Kübelaufzugwagens. Damit er nun auf die Gicht gehoben werden kann, muß der Aufzug um soviel von der Seitenkante der Gichtebene abgerückt werden, wie der Kübel unter dem Aufzuggerät herausragt. Dadurch wird der Aufzug außerordentlich lang, er muß eine sehr schwere Bauart haben und ist infolgedessen sehr kostspielig. So kommen Aufzüge zur Ausführung, deren Gesamthöhe etwa die doppelte Höhe des Hochofens beträgt.

Dieser Verteuerung ist man dadurch entgegengetreten, daß man neuerdings wieder auf den alten Senkrechtaufzug zurückgekommen ist. Man behält den Senkkübel wegen seiner Vorteile bei, hebt ihn neben dem Ofen in einem Fördergerüst senkrecht nach oben und bringt ihn dann auf waagrechtem Wege über die Gicht. Der gesamte Transport wird von einem über dem Ofen fahrenden Kran ausgeführt. Der Kran ist ein

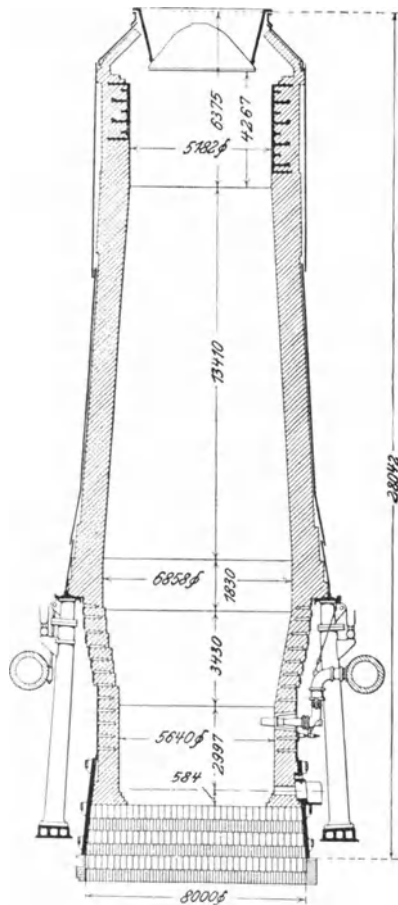


Fig. 74. Hochofen amerikanischer Bauart (St. u. E. 47).

einfaches, erprobtes Transportmittel, seine empfindlicheren maschinellen Einrichtungen befinden sich nur während des Gichtens über dem Ofen und sind daher wenig gefährdet. Die Kranbahn kann so angelegt werden, daß sie in Richtung der Ofenachse einer Hochofenanlage liegt, so daß mehrere oder sämtliche Öfen von dem Kran bedient werden können. Man braucht in diesem Falle nicht für jeden Ofen einen Aufzug, sondern errichtet gewöhnlich für 2 Öfen einen Aufzugsschacht. Der Kübel befindet sich auf dem Transport in der Waagerechten. Die Kranbahn ruht auf der einen Seite auf dem Aufzug und

auf der anderen auf dem Ofengerüst. Die Gichtbühne des Hochofens ist völlig frei. Der Antrieb des Kübelkrans erfolgt hier von der Hüttensohle, das Maschinenhaus befindet sich neben dem Aufzug. Die Bewegungen des Kranes, Heben und Senken der Last, Seitwärtsfahren und Gichten erfolgt durch Seilantrieb im Maschinenhaus. Der Kübel wird im Aufzug geführt, wodurch das bei der großen Hubhöhe sonst unvermeidliche Schwingen der Last unterbunden wird. Der Kran selbst hat auch starre Führungen, so daß auch beim Seitwärtsfahren und Gichten des Kübels keine Schwingungen auftreten.

Untersuchungen über die Zerstörung von Schamottesteinen.

Die Haltbarkeit des Mauerwerks ist für die Lebensdauer des Hochofens in den meisten Fällen ausschlaggebend. Der Hochofen wird nach Verlauf einer mehr oder weniger langen Betriebsdauer betriebsunfähig, weil im Mauerwerk solche Schäden auftreten, die eine Ausbesserung nicht mehr gestatten. Wegen der unmittelbaren Beziehung zwischen der Lebensdauer des Hochofens und der Haltbarkeit des Hochofenmauerwerks und der auf sie einwirkenden Einflüsse ist die Untersuchung über die Ursachen der Zerstörung des Ofenmauerwerks von erheblicher Bedeutung. Obgleich die zerstörenden Einflüsse in den verschiedenen Höhenlagen des Hochofens recht verschiedenartig sind, wird doch heute durchweg nur ein Baustoff für den Aufbau verwendet, und nur bezüglich der Güte desselben werden Unterschiede eingehalten. Nur in einer Hinsicht nimmt man grundsätzlich Rücksicht auf bestimmte zerstörende Einflüsse, indem man in einer Anzahl von Betrieben für den unteren Teil des Ofens Kohlenstoffsteine verwendet.

S. P. Kinney¹⁾ führte an einem 300-t-Hochofen Untersuchungen aus über die Dicke des Schachtmauerwerks und der an den untersuchten Stellen

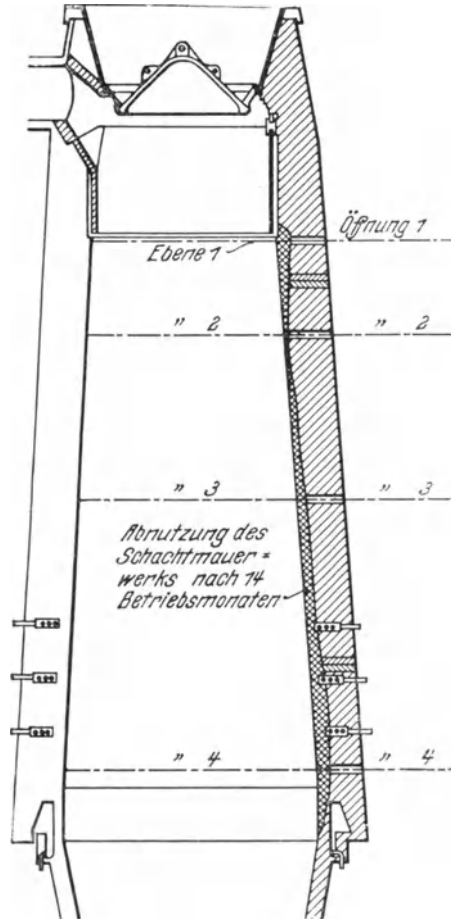


Fig. 75. Untersuchung des Schachtmauerwerks eines Hochofens von Kinney (St. u. E. 46).

¹⁾ J. P. Kinney, Iron Age 115 (1925), S. 1639.

herrschenden Temperaturen. Der Ofen war 14 Monate in Betrieb gewesen und hatte in dieser Zeit 121 846 t Roheisen erzeugt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 53 wiedergegeben, die Lage der Meßstellen ist aus Fig. 75 ersichtlich.

Zahlentafel 53.

Loch-Nr.	Lage der Löcher		Dicke des Blechpanzers mm	Festgestellte Dicke d. Schachtmauerwerks mm	Urspr. Dicke d. Schachtmauerwerks mm	Abnutzung des Schachtmauerwerks mm
	über Formebene m	unter Beschikungsebene m				
1	18,40	0,91	16	711,2	1028,8	317,5
2	16,26	3,05	19	1028,8	1028,8	—
3	12,73	6,64	19	812,8	1028,8	215,9
4	5,87	13,44	22	660,4	1028,8	368,3

Die Abnutzung findet also vornehmlich im oberen Teil des Schachtes und im unteren Teil, weniger in der Mitte, statt, oben ist es die mechanische

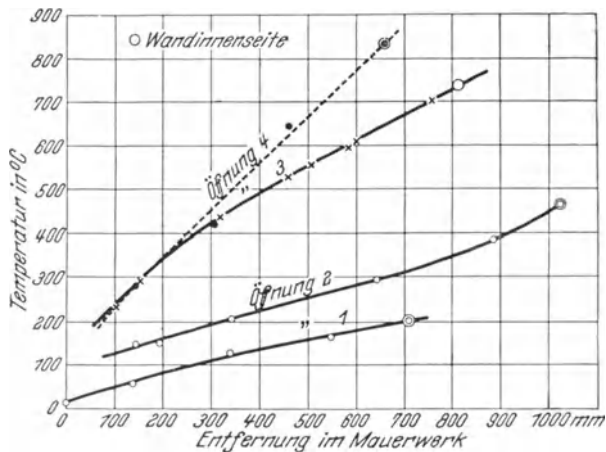


Fig. 76. Temperaturen im Schachtmauerwerk (St. u. E. 46).

Abnutzung, unten eine Zerbröckelung. Der Verfasser hat auch an den Meßstellen die Temperaturen ermittelt, die Ergebnisse sind in Fig. 76 dargestellt.

Untersuchungen über die Beschaffenheit eines durch die Einflüsse der Ofengase zerstörten Hochofenmauerwerks liegen von *G. M. Hohl*¹⁾ vor, nach dessen Bericht das Mauerwerk eines im Laufe des Betriebes schadhaft gewordenen Ofens sorgfältig abgetragen und aus den verschiedenen Höhenlagen eine Anzahl von Proben entnommen und analysiert wurden. In der ganzen Höhe des Schachtes waren die Steine auseinandergetrieben und zerbröckelt, auch in der Rast zeigten sich starke Veränderungen des Steingefüges, ebenso befand sich im untersten Teile des Schachtes und in der Rast ein Ansatz auf dem Mauerwerk, der ebenfalls untersucht wurde. Einige Analysen

¹⁾ Stahleisen 43 (1923) 1478.

von Proben aus verschiedenen Höhenlagen gaben über die Veränderungen des Mauerwerks Aufschluß.

Zahlentafel 54.

	Zn Proz.	PbO Proz.	Fe Proz.	C Proz.	SiO ₂ Proz.	Al ₂ O ₃ Proz.	CaO Proz.	MgO Proz.
Oberer Teil des Schachtes:								
Mitte des Mauerwerks . .	2,36	0,30	2,60	0,64	52,6	40,2	0,16	0,56
Mittlerer Teil des Schachtes:								
Mitte des Mauerwerks . .	0,42	1,17	2,27	0,72	52,4	41,5	0,63	0,04
Unterer Teil des Schachtes:								
Mitte des Mauerwerks . .	0,36	0,67	2,29	1,87	52,3	42,9	0,47	0,52
Oberer Teil der Rast:								
Mitte des Mauerwerks . .	0,04	0,11	2,41	23,0	20,0	11,9	2,34	0,74
Unterer Teil der Rast:								
Mitte Mauerwerk	0,14	—	2,14	2,70	42,7	31,4	0,34	0,35

Im untersten Teil des Hochofens ist die Ofenausmauerung nicht nur sehr hohen Temperaturen ausgesetzt, sondern auch der chemischen und lösenden Wirkung der in dem Ofen befindlichen Schmelzflüsse. Die für diesen Teil zu verwendenden Steine müssen daher nicht nur von höchster Temperaturbeständigkeit, sondern auch gegenüber den zerstörenden Einflüssen der Schmelzflüsse widerstandsfähig sein. Außer der Einwirkung höchster Temperaturen ist der starke Temperaturabfall von innen nach außen bei der Auswahl der Eigenschaften der Steine zu berücksichtigen. Als Baustoff in mittlerer Ofenhöhe, insbesondere in der Rast, bietet die Beschaffung genügend feuerbeständiger Baustoffe keine Schwierigkeit, weil die hier herrschenden Temperaturen unterhalb der Grenze der üblichen Feuerbeständigkeit liegen. Jedoch unterliegen gerade in diesem Gebiet die Baustoffe sehr stark zerstörenden Einflüssen chemischer Art, die darauf zurückzuführen sind, daß Dämpfe verschiedener Verbindungen, insbesondere von Alkalien und einigen Metallen, in Fugen und Hohlräume der Wandung eindringen und sublimieren; die Sublimate treten dann in Beziehung zu den Bestandteilen der Steine und führen zur Zerstörung. Beim oberen Teil des Ofenmauerwerkes, dem Schacht, treten die Temperatureinflüsse noch mehr zurück, auch sind unten im Ofen entstandene Sublimate schon abgeschieden oder unschädlich oder kondensiert, dagegen tritt nach oben immer mehr der zerstörende Einfluß der mechanischen Abnutzung durch die an den Wandungen abgleitenden Beschickungsstoffe hervor. Daraus ergeben sich für die Auswahl der Baustoffe des Hochofens für das Gestell Steine höchster Feuerbeständigkeit und höchsten Widerstandes gegen die zerstörenden Einwirkungen der Schmelzflüsse, in der Rast eine geringere Feuerbeständigkeit und Schutz gegen eindringende Gase und Dämpfe. Für beide Sorten käme eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Temperaturschwankungen und Temperaturunterschiede hinzu. Für den Schacht genügt ein Baustoff geringer Feuerbeständigkeit mit hoher Festigkeit gegen mechanische Abnutzung.

Im Gestell wirkt sowohl das flüssige Eisen als auch die Schlacke auf die Bestandteile des Mauerwerks ein und zwar auf verschiedene Art. Die Schmelzflüsse dringen entweder in Hohlräume der Steine und in die Fugen des Mauerwerks ein, füllen sie aus, ohne weiter eine Veränderung der Steinbestandteile herbeizuführen. Ein solcher Vorgang könnte als unerheblich betrachtet werden, da mit demselben keine Zerstörung verbunden ist. Eine zweite Art des Einflusses tritt auf, wenn infolge der hohen Temperaturen ein Schmelzen des Steines herbeigeführt wird. Dann schreitet die Abschmelzung der Steine im Ofen von innen nach außen solange fort, bis ein ausgeglichener Zustand zwischen Erweichungspunkt des Steines, Wärmezufuhr von innen und Wärmeabfluß nach außen eingetreten ist. Für jede Steinsorte wird sich also bei konstanter Temperatur und gleichbleibender Außenkühlung eine bestimmte Wandstärke herausbilden. Treten Schwankungen der Innentemperatur oder der anderen beeinflussenden Größen auf, so schmilzt entweder erneut eine bestimmte Steinschicht ab, oder es tritt durch Erstarren von Schmelzen wieder eine Verstärkung der Wandung ein. Die dritte, weit gefährlichere schädliche Einwirkung der Schmelzflüsse, insbesondere der Schlacke, welche darauf beruht, daß die Schlacke oder Bestandteile derselben mit den Bestandteilen der Steine Lösungen mit niedrigem Schmelzpunkt eingehen, oder daß chemische Umsetzungen stattfinden, die ebenfalls zu neuen Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt führen, ist bei den Verhältnissen im Gestell des Hochofens wohl vorherrschend. Es liegt daher nahe, über den zerstörenden Einfluß solcher Schmelzflüsse auf die Bestandteile der Steine Untersuchungen anzustellen.

Eine Anzahl von Forschern hat zerstörte Hochofensteine untersucht, um über die Ursachen der Zerstörung Aufschluß zu erlangen. So gibt *Blasberg*¹⁾ an, daß bei solchen zerstörten Steinen der ursprüngliche Gehalt an Alkalien von 2,68 auf 17,68 Proz. gestiegen ist. Den gleichen Befund zeigen Untersuchungen von *P. O. Menke*²⁾. Die in dieser Richtung angestellten Laboratoriumsversuche gehen entweder davon aus, daß man Hochofenschlacken auf feuerfeste Steine in einer geeigneten Versuchseinrichtung einwirken läßt, wie es beispielsweise *F. H. Norton*³⁾ gemacht hat, oder daß man die voraussichtlich am stärksten einwirkenden Stoffe, nämlich Alkalien, mit den Steinen in Berührung bringt. Die Alkalien treten im Hochofen nicht nur unmittelbar im Schmelzfluß mit den Steinen in Beziehung, sondern gelangen auch über den Weg der Sublimation in das Innere der Steine und verursachen gerade auf diesem Wege nicht nur Einwirkungen auf die Steinoberflächen, sondern auch auf das Steininnere. Die verdampfenden Alkalien können Oxyde, Chloride oder auch Cyanide sein. Die neutralen Chloride sind voraussichtlich von geringerer chemischer Wirksamkeit, daher erscheint es richtig, die Einwirkung der Alkalioxyde näher zu untersuchen. Um eine geeignete Versuchsanlage zu erhalten, muß beachtet werden, worauf schon *Schreiber*

1) *Blasberg*, *Stahleisen* 1910, S. 1055.

2) *Blast Furnace and Steel Plant* 1922, März.

3) Prüfung ff. Steine auf Schlackenfestigkeit. *Stahleisen* 1857, S. 25.

und *Hirsch*¹⁾ hinwiesen, daß die Körnung und der Tonerdegehalt der Schamotte einen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse ausüben. *Bischoff*²⁾ empfiehlt daher, die feuerfesten Stoffe zu zerkleinern, mit den in Frage kommenden Substanzen zu mischen und mit Hilfe von Segerkegeln den Erweichungspunkt dieser Gemische zu bestimmen. Die Herabsetzung des Kegelschmelzpunktes soll ein Maßstab für die Größe des Einflusses sein. Die Ergebnisse dieser Methode, die auch von amerikanischen Forschern³⁾ gewählt wurde, sind nicht einwandfrei, da schon die Zerkleinerung der verwendeten Stoffe andere Bedingungen schafft, als sie im Stein selbst vorliegen. Es lassen sich auf diese Weise nur Eigenschaften des feuerfesten Stoffes ermitteln, die von der chemischen Zusammensetzung abhängen, während die physikalischen Eigenschaften in ihrer Beziehung zur Korngröße und Porosität der Beobachtung entgehen. Andere Verfahren vermeiden diese Fehler, indem sie auf das unzerstörte Steingefüge Schmelzflüsse einwirken lassen. Sie sind aber ebenfalls unzulänglich, wenn sie die Größe der Eindringtiefe allein als Maß für die Widerstandsfähigkeit ansehen, da nicht zu unterscheiden ist, wieweit dieser Vorgang von der physikalischen Beschaffenheit der Steine und der Schmelze und wieweit von der chemischen Einwirkung abhängig ist. Das gleiche gilt von der Beurteilung nach dem Aussehen der Trennungslinie zwischen Schmelze und Stein⁴⁾, wobei eine scharfe, gerade Trennungslinie hohe Widerstandskraft, eine konvex gegen das Steinmaterial geneigte eine Verbindung von Schmelze und Stein anzeigen soll. *Howe*⁵⁾ hat schon gefunden, daß die mit Hilfe dieser Beurteilungsmethode gewonnenen Aufschlüsse mit den Erfahrungen der Praxis nicht übereinstimmen. Zur Durchführung eigener Versuche wurde eine von *Hirsch*⁶⁾ beschriebene Methode angewendet⁷⁾. Das zu prüfende Steinmaterial wird mit Aushöhlungen versehen, die entweder vor dem Brennen eingeformt, oder nachträglich gebohrt werden. In diese wird eine abgewogene Menge Alkali gefüllt und mit dem Stein auf die Versuchstemperatur erhitzt. Bei Versuchstemperaturen von 200° an in gewissen Abständen ansteigend wurden jeweilig die vorbereiteten Proben behandelt und von hohen Temperaturen abgesehen, weil sonst die bei tieferen Temperaturen sich abspielenden Vorgänge verdeckt werden. Zur Auswertung der Ergebnisse diente der Vergleich der chemischen Analyse des Ursprungsteines mit derjenigen einer Probe aus der Einwirkungszone. Durch chemische und Lösungseinflüsse ließ sich nach Einwirkung eine Änderung des Verhältnisses Al_2O_3 zu SiO_2 ermitteln, die einen Maßstab für die Vorgänge abgibt.

Wenn derartig angestellte Versuche einen Einblick in den Reaktionsverlauf im allgemeinen geben, so gestatten sie im besonderen bezüglich des Zusammen-

¹⁾ *Keram. Rdsch.* 1923, S. 142.

²⁾ *Feuerfeste Tone* 1895, S. 138—139.

³⁾ *Jl. Amer. Cer. Soc.* 1923, Nr. 2 und 4.

⁴⁾ *Rigg*, *Jl. Ind. and Eng. Chem.* 1913, S. 549 bis 554.

⁵⁾ *Jl. Amer. Cer. Soc.* 1923, Nr. 2, S. 466 bis 473.

⁶⁾ *Ber. d. V. ff. Fabr.* 1912, S. 84.

⁷⁾ *Dissertation K. Feist*, Breslau 1924.

hanges zwischen chemischer Einwirkung und Eindringtiefe ein Urteil zu fällen. Es tritt klar hervor, daß letztere in großem Maße von der Viscosität der Schmelze abhängig ist. Man kann diese sogar allein als maßgeblich hinstellen, da die Porosität bei den hier in Frage kommenden Schamottesteinen nicht so erheblich schwankt, daß ihr ein größerer Einfluß zuerkannt werden muß. Alle Größen, die den Flüssigkeitsgrad der Schmelze bestimmen, müssen auch die Eindringtiefe verändern.

Bei Anwendung verschiedener Agenzien sind daher durch die Eindringtiefe sowohl die Temperaturhöhe und die davon abhängige Beschaffenheit der reinen Schmelze, wie die chemische Reaktionsfähigkeit und die Art der gebildeten Reaktionserzeugnisse gekennzeichnet. Nur wenn alle übrigen Einflüsse annähernd gleichartig sind, läßt sich aus der verschiedenen Eindringtiefe auf verschieden starke chemische Einwirkung schließen.

Wird durch die Aufnahme von Steinmaterial der Schmelzpunkt der reagierenden Substanz erhöht, dann muß die Eindringtiefe der chemischen Einwirkung umgekehrt verhältnismäßig sein. Aus dem verschiedenen Verhalten der NaOH und KOH geht dies deutlich hervor.

Die Beurteilung der einzelnen Steinsorten zeigt, daß dem Tonerdegehalt ein widerstandserhöhender Einfluß nicht zukommen kann. Ohne Rücksicht auf diesen findet sich bei allen Proben, sowohl den tonerdearmen, wie tonerdereichen, in Stein und Schmelze das gleiche Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ wieder, was darauf schließen läßt, daß die Chamottemasse in ihrer Gesamtheit in Lösung geht. Man könnte eher eine höhere Löslichkeit für Tonerde feststellen, da das erwähnte Verhältnis in den weitaus meisten Fällen und bei den Steinen mit höchstem Tonerdegehalt immer in der Schmelze größer ist.

Die Ergebnisse ändern sich nur wenig bei Erhöhung der Versuchsdauer, was beweist, daß bereits nach sehr kurzer Zeit eine Sättigung der Schmelze erreicht ist. Ein Vergleich der $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{2}$ stündigen Versuche zeigte, daß bei den tonerdereichen Steinen bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde die Summe Al_2O_3 und SiO_2 den durchschnittlichen Höchstwert erreicht hat, während dies bei den übrigen Steinen erst nach $\frac{1}{2}$ Stunde eingetreten ist. Auch dies würde eine geringere Widerstandsfähigkeit der Tonerde beweisen.

Erwähnt sei noch, daß mit zunehmendem Tonerdegehalt besonders oberhalb 35 Proz. eine, wenn auch dünne, Korrosionszone zu beobachten war. Die Reaktionserzeugnisse sind schon von Beginn der Einwirkung an kiesel-säurereicher und infolgedessen nach *Vogt* und *Doelter*¹⁾ zähflüssiger, so daß hier eine, wenn auch geringe, Möglichkeit zum Eindringen solange vorliegt, bis durch weiteres Auflösen von Steinmaterial die Viscosität die Capillarkräfte des Scherbens übersteigt.

Die Untersuchungen lassen einen wesentlichen Einfluß der Körnung auf das Verhalten der Steine nicht erkennen. Wenn darauf hingewiesen wird, daß die Angriffsmöglichkeit mit der Korngröße zunimmt, so kann das nur für den Fall gelten, wo größeres Korn Erhöhung der Porosität bedeutet,

¹⁾ *Stahleisen* 1911, S. 749.

da nur in diesem Falle die Angriffsoberfläche zunimmt. An sich besitzt ein größeres Korn eine relativ geringere Oberfläche als ein kleineres und wird daher durch Schmelzflüsse weniger leicht angegriffen. Doch ist dieser Umstand unwesentlich, wenn das Verhältnis von größeren und feineren Körnern so gewählt wird, daß gleiche Dichte gewährleistet ist.

Wenn man aus den vorliegenden Versuchsergebnissen praktische Folgerungen ziehen darf, so lassen sie sich etwa in folgender Weise kennzeichnen:

Die zerstörende Wirkung der Alkalien im Hochofen ist nach Art ihres Vorkommens und der Temperatur verschieden. Die Einwirkung der Chloride wird nicht von besonderem Belang sein, dagegen tritt der zerstörende Einfluß der Alkalioxyde erheblich in die Erscheinung. Eine Erhöhung des Tonerdegehaltes bietet keinen Schutz gegen diese basischen Schmelzflüsse, die Tonerde zeigt durchaus saure Eigenschaften. Da die Einwirkung der Alkalien schon erheblich unter dem Erweichungspunkt der hochfeuerfesten Steine liegt, sind tonerdeärmere Steine chemisch ebenso widerstandsfähig wie die tonerdereichen. Es ist ein größeres Korn bei dichtem Gefüge anzustreben, da dies bei gleicher chemischer Widerstandskraft den Stein gegen Temperaturunterschiede unempfindlicher macht.

Wenn für den praktischen Betrieb Folgerungen aus diesen Ergebnissen gezogen werden, so muß man beachten, daß in den Schmelzflüssen die Alkalien und Oxyde wahrscheinlich nur in Verbindung mit Säurebestandteilen der Schlacke auftreten, und daß daher im Schmelzfluß die Alkalien sich gegenüber dem Stein anders verhalten, als die Versuche ergeben haben. Dagegen können die durch Sublimation in den Steinen sich ablagernden Alkalien in der beschriebenen Weise auf die Bestandteile der Steine einwirken und zu ihrer Zerstörung führen.

Untersuchungen über die Zerstörung von Hochofensteinen durch Kohlenoxyd.

Die Erscheinung der Kohlenstoffausscheidung im unteren Teil des Schachtmauerwerks im Temperaturgebiet von 300 bis 600° war längst bekannt, ehe es gelang, eine befriedigende Erklärung für die dazu führenden chemischen Vorgänge zu finden.

*Lürmann*¹⁾ erwähnt als erster, daß die Kohlenstoffausscheidung durch die Eisensauerstoffverbindungen der Steine angeregt wurde. Die ersten Laboratoriumsversuche sind von *Osann*²⁾ ausgeführt worden, dem es gelang, im CO-Strom bei 450° Steinbrocken nach 17 Tagen zu zerstören.

Eingehende Untersuchungen von *Harra* und *Darby*³⁾ und von *Nesbitt* und *Bell*⁴⁾ brachten eine weitgehende Klärung der Frage, und die Ergebnisse können in folgenden Leitsätzen kurz zusammengefaßt werden:

¹⁾ *Stahleisen* 1898, S. 168.

²⁾ *Stahleisen* 1907, S. 1626.

³⁾ *Osann*, *Eisenhüttenkunde* I, S. 457 (450 bis 500° größte Wirkung).

⁴⁾ *Jl. Amer. Cer. Soc.* 6 (1923), Nr. 8.

1. Temperatur der größten Zerstörung ist ungefähr 500°.
2. Der Gehalt an reduzierbaren Eisenoxyden ist die Voraussetzung für die Zerstörung. Chromeisensteine z. B. werden trotz ihres hohen Eisengehaltes durch CO nicht angegriffen, da das Eisen als $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ gebunden ist.
3. Feingemahlene und gleichmäßig verteilte Eisenoxyd verursachte eine geringere Kohlenstoffabscheidung als grobkörnige und teilweise zusammengeballte Eisenoxydteilchen.
3. Zusätze von 1,5 Proz. Eisenoxyd und 1,5 Proz. Pyrit zur Schamotte-masse übten gleichstarke Wirkung aus.
5. Weichgebrannte Erzeugnisse werden schneller zerstört als härter gebrannte. Die günstige Wirkung der höheren Brenntemperatur wird als Folgeerscheinung einer festeren Bindung des Eisenoxyds erklärt.
6. Die Art der Herstellung ist von Einfluß auf die Art der Zerstörung; dampfgepreßte Steine werden gewöhnlich der Länge nach zerstört, von Hand gefertigte zeigten sehr unregelmäßige Risse.

Um qualitativ die Abhängigkeit des Eisengehaltes von der Zerstörung nachzuprüfen, wurden vier Steinsorten aus Schamotte normaler Zusammensetzung genommen, jedoch mit verschieden hohem Eisengehalt, und der Einwirkung von Kohlenoxydgas bei 500° längere Zeit ausgesetzt. Die Ergebnisse sind folgende:

	Steinsorte			
	1	2	3	4
Fe_2O_3 -Gehalt . . .	2,72	3,85	5,94	7,33
Befund	rissig	zerbröckelt	zerfallen	zerfallen

Während so die äußeren Bedingungen der Zerstörung im allgemeinen festliegen, sind für die Erklärung der die Zerstörung bewirkenden Reaktionen noch keine beweiskräftigen Unterlagen vorhanden. Lediglich aus der Tatsache, daß in den zerstörten Steinen stets Kohlenstoff gefunden wurde, sieht man in ihm die Zerstörungsursache. Eine unsichere Annahme, denn indem sich Kohlenstoff in den Poren absetzt, muß Gas daraus entweichen, so daß nach vollständiger Ausfüllung des Porenraumes kein CO mehr hinzutreten kann. Die weitere C-Abscheidung müßte also von selbst in dem Augenblicke aufhören, da eine sprengende Wirkung des Kohlenstoffs erst in Erscheinung treten könnte.

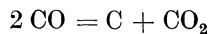
Die bisherigen Beobachtungen erlauben lediglich den Schluß, daß die Zerstörung der Schamottesteine durch Kohlenoxyd auf den Vorgängen beruht, die sich im Temperaturbereich von 300 bis 600° bei Einwirkung dieses Gases auf Eisenoxyd abspielen. Es galt daher zunächst, über diese Vorgänge ein klares Bild zu gewinnen und ihren Einfluß auf die Zerstörung einzeln zu untersuchen.

Das heterogene Kohlensäuregleichgewicht über Eisen und seinen Oxyden ist grundlegend bestimmt. Es sei daraus lediglich entnommen, daß die Reduktion durch Kohlenoxyd bei 210° beginnt und mit der Temperatur sehr

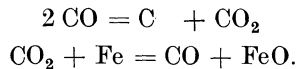
schnell ansteigt. In gleicher Weise nimmt nach *Brinckmann*¹⁾ die C-Abscheidung, die bei 300° einsetzt, sehr schnell bis zu einem Höchstwert bei 500° zu, um dann wieder abzusinken.

*Boudouard*²⁾ sieht noch in seinem Gichtgasgleichgewicht die Oxyde des Nickels, Kobalts und Eisens als Katalysatoren für den CO-Zerfall an. *Schenck* und *Zimmermann*³⁾ wiesen jedoch nach, daß hierfür nur die reinen Metalle, und zwar besonders in feinverteiltem Zustande, in Frage kommen. Während über Ni, Co und Pt als Katalysatoren sich divariante Gleichgewichte einstellen und die für die Reaktionskonstante sich ergebenden Werte jedesmal gleich sind, stellen sich über Eisen univariante Gleichgewichte ein, und die Werte der Konstanten sind je nach der Art des verwendeten Eisens verschieden.

Als naheliegende Erklärung gab *Schenck* zunächst an, daß über Ni nur die einfache Spaltung des Kohlenoxyds eintritt nach der Gleichung:



ohne Beteiligung des Ni als Phase des Systems, während sich Eisen infolge seiner leichten Oxydierbarkeit bei den in Frage kommenden Temperaturen oberhalb einer gewissen CO₂-Konzentration an der Reaktion beteiligt. Die dafür in Frage kommenden Gleichungen sind dann:



Als feste Phasen wären also Fe, FeO und C vorhanden, dazu eine gasförmige Phase, so daß sich ein univariantes Gleichgewicht einstellt.

Eine weitere Ursache der Zerstörung von Schamottesteinen mit Eisenoxydgehalten könnte darin erblickt werden, daß die Reduktion der Eisenoxyde verbunden ist mit einer Eisencarbidbildung.

Es ergibt sich, daß es drei Erscheinungen sind, die sich im Bereich von 400 bis 600° abspielen und für die Zerstörung des Steinmaterials in Frage kommen könnten:

1. die Reduktion der Oxyde;
2. die möglicherweise erfolgende Carbidbildung;
3. die Kohlenstoffabscheidung.

Ein Einfluß der Reduktion der Eisenoxyde wäre auf folgendem Wege möglich. Das in den Steinen enthaltene Eisenoxyd beteiligt sich physikalisch an der Verfestigung der einzelnen Körner. Durch die Reduktion wird dieser Zusammenhalt aufgehoben und schließlich das Zerrieseln der Steine bewirkt. Die Kohlenstoffabscheidung wäre dann ein sekundärer Vorgang.

Zur Entscheidung dieser Frage war es erforderlich, die Reduktion dieser Eisenoxyde des Steinmaterials ohne Eintreten von Nebenerscheinungen zu vollziehen. Hierzu erwies sich Wasserstoff als geeignet. Das Reaktions-

¹⁾ Dissertation Breslau 1924.

²⁾ Bull. Soc. Chim. **3**, Serie 23, S. 147.

³⁾ Jl. Gasbel. 1909, S. 171.

erzeugnis, Wasserdampf, entweicht sofort gasförmig, ohne einen schädlichen Einfluß auf das Material auszuüben. Bei 500° tritt bereits eine weitgehende Reduktion der Eisenoxyde zu metallischem Eisen ein.

Zur Untersuchung gelangte ein Schamottestein, der nach Verlauf von 24 Stunden durch CO völlig zerstört worden war. Die Temperatur wurde bei 500° konstant gehalten. Das Material zeigte auch nach einer Behandlungsdauer von über 14 Tagen mit Wasserstoff keinerlei Anzeichen von Zerstörung oder Verringerung der Festigkeit. Eine Wiederholung des Versuches mit einer weiteren Probe ergab den gleichen Befund. Daß nicht die Auswahl eines zufällig besonders festen Steines die Ursache der größeren Widerstandsfähigkeit sein konnte, ergab sich aus dem Verhalten beim Nachbehandeln der mit Wasserstoff reduzierten und unzerstört gebliebenen Probe mit CO. Der Stein zerfiel hier bereits nach 3 Stunden, während er ohne diese Vorbehandlung mit Wasserstoff 24 Stunden ausgehalten hatte. Es ist durch diesen Versuch gezeigt, daß durch Wasserstoff eine starke Reduktion stattgefunden hat, daß aber nicht diese, sondern die Vorgänge, die sich bei der Einwirkung von CO auf das reduzierte Eisen abspielen, die Zerstörung hervorrufen.

Es ist also des weiteren die Zerstörung infolge Carbidbildung in Betracht zu ziehen. Diese erfolgt unter Volumenzunahme und kann daher eine sprengende Wirkung auf das Steinmaterial ausüben. Es sei zunächst die Größe dieser Zunahme auf Grund der Bildung von Fe₃C ermittelt, da diese Eisenkohlenstoffverbindung allein im Eisen mit Sicherheit nachgewiesen und näher untersucht worden ist.

Das spezifische Gewicht von reinem Eisen beträgt nach *Landolt-Börnstein* bei 21° 7,88, das von Fe₃C bei der gleichen Temperatur 7,39 nach *Ruff und Gersten*¹⁾. Das Molekularvolumen des Triferrocarbids berechnet sich daher zu:

$$\frac{179,52}{7,396} = 24,3,$$

während das von 3 Fe

$$\frac{167,52}{7,88} = 21,2$$

beträgt. Die Volumenzunahme ist also:

$$\frac{(24,3 - 21,2) \cdot 100}{21,2} = 14,8 \text{ Proz.},$$

ein Betrag, der bei Anwesenheit größerer Mengen Eisen im Steinmaterial und bei Annahme einer vollständigen Umwandlung des Fe in Carbid eine Lockerung des Gefüges hervorrufen könnte.

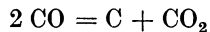
Es wurde versucht, auf metallographischem Wege eine Kohlung des Eisens festzustellen.

Der Befund sprach jedoch gegen eine Carbidbildung. Nach neueren Untersuchungen von *Schenck, Matsubara* und *Zingg* ist zwar die Möglichkeit, daß

¹⁾ Dissertation Danzig 1912.

auch unterhalb des Perlitpunktes Zementit entsteht, vorhanden. Ein direkter Nachweis ist jedoch bisher nur bei Temperaturen oberhalb 650° geführt¹⁾, während die Gleichgewichtskurven *Schencks* die Möglichkeit der Bildung schon von 550° an gestatten würden. Da die größte Zerstörung der Steine jedoch schon bei Temperaturen von 500° liegt und bereits bei 300° Temperatur einsetzt, ist die Zementitbildung als Ursache der Zerstörung nicht anzunehmen, zumal ihre Reaktionsgeschwindigkeit selbst bei 650° außerordentlich gering ist.

Die Untersuchungen der verschiedensten Forscher bezüglich des Gleichgewichtes



mit Nickel als Katalysator hatten in jedem Falle ein divariantes Gleichgewicht ergeben und dargetan, daß Nickel sich nicht am Umsatz beteiligte. Die bereits erwähnten Versuche *Tammanns* zeigen desgleichen, daß bei Nickel eine Carbidbildung bei diesen Temperaturen nicht in Frage kommt. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob künstlich hergestellte Probekörper mit einem gewissen Nickelgehalt an Stelle des Eisengehaltes in gleicher Weise der Zerstörung anheimfielen.

Unter Verwendung chemisch reiner Substanzen wurden Mischungen hergestellt, die der Zusammensetzung der Schamottesteine entsprechend etwa 32 Proz. Al_2O_3 , 60 Proz. SiO_2 und 3 Proz. Eisen bzw. Nickel enthielten, wobei Fe als Fe_2O_3 und Nickel als NiO beigemischt wurden. Aus den Mischungen wurden nach Befeuchten mit Wasser zylindrische Proben gepreßt und bei 1100° mehrere Stunden geglüht. Nach der Behandlung der so erhaltenen klinkerharten Körper mit CO zerfielen sowohl die Fe- wie die Ni-haltigen Proben bereits nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden in ein lockeres Pulver. Es ist somit einwandfrei erwiesen, daß die Zerstörung auf keinem spezifischen Verhalten des Eisens beruht. Sie erfolgt auch ohne Carbidbildung und muß durch die Vorgänge, die zur Abspaltung des Kohlenstoffs führen, hervorgerufen sein. Da hierbei der Kohlenstoff als einzige feste Substanz auftritt, die die Möglichkeit bietet, als Drucküberträger zu dienen — Gase kommen wegen der Porosität des Schamottematerials nicht in Frage — muß in der Art seiner Entstehung die gesuchte Erklärung liegen.

Die Beschleunigung von Gasreaktionen durch feinverteilte Metalle wird im allgemeinen als Folge von Oberflächenerscheinungen erklärt. Daß auch im vorliegenden Falle des CO-Zerfalles Oberflächenerscheinungen maßgebenden Einfluß ausüben müssen, wird durch verschiedene Versuche bestätigt.

Um zu zeigen, daß die C-Abscheidung ohne Bildung von Zwischenprodukten möglich ist, wurde versucht, die Zerfallsreaktion durch chemisch inaktive Stoffe zu erreichen. *Gerlach*²⁾ hatte bei Versuchen über gepulvertem Marmor bei 700 bis 800° eine merkliche Kohlenstoffabscheidung erhalten. Da diese immerhin auf einen geringen Eisengehalt des Marmors zurückgeführt werden

¹⁾ *Zingg*, *Stahleisen* 1926, S. 776.

²⁾ *Gerlach*, Diplomarbeit Breslau 1924.

konnte, wurden seine Versuche mit chemisch reinem Calciumcarbonat wiederholt. Es fand auch hier C-Abscheidung statt. Das gleiche ergab sich bei Verwendung von gepulvertem, chemisch reinem SiO_2 . Es sei in diesem Zusammenhange auf einen Versuch von *Meyer*¹⁾ verwiesen, dem die Kohlenoxydspaltung über Bariumsulfat gelang, das auf Tonscherben in feinsten Verteilung aufgetragen war.

Bei Nickel und Kobalt werden auch reine Oberflächenkräfte für die C-Abscheidung von den verschiedensten Forschern festgestellt²⁾. Auf Grund des durchaus gleichen Einflusses auf die Zerstörung der Steine erscheint es berechtigt, diese als Adsorptionskatalyse gekennzeichneten Vorgänge auch bei der CO-Spaltung über Eisen anzunehmen. Als weiterer Beleg dieser Ansicht sei auf die Versuche von *Taylor* und *Burns*³⁾ hingewiesen, die zeigten, daß Eisen im gewöhnlichen Sinne des Wortes adsorbieren kann. Auch eigene Beobachtungen bei Ausführung der Versuche beweisen den Einfluß der Oberflächenkräfte. Es zeigte sich dort, daß die Proben bereits rissig wurden und zerfielen, als äußerlich noch keine merkliche Kohlenstoffabscheidung zu sehen war. Diese hatte auffälligerweise nur im Inneren des Steines stattgefunden, obwohl doch die äußere, dem Gasstrom zugekehrte Seite zunächst reduziert werden mußte. Die Erklärung kann nur darin liegen, daß die durch das Pressen sehr glatten Außenflächen eine geringere Oberfläche besitzen als das rauhe Innere.

Auf Grund der Annahme von Adsorptionskatalyse läßt sich der Zerstörungsvorgang leicht erklären. Die durch Adsorption aktivierten C-Moleküle reagieren sehr leicht mit den auftreffenden CO-Molekülen des Gasraumes unter Bildung von CO_2 und C. Die Abscheidung des letzteren wird also immer von der Fe-Oberfläche aus erfolgen. Die verschiedene Adsorbierbarkeit der beiden Gase an den beiden festen Körpern Eisen und Kohlenstoff muß mit zunehmender C-Abscheidung eine Beschleunigung dieser Reaktion bewirken. *Taylor* und *Burns*³⁾ zeigen nämlich, daß bei den Metallen der Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Verdichtbarkeit, wie er von *Frl. Homfrey*⁴⁾ über Cocosnußkohle gefunden wurde, nicht besteht, sondern eine spezifische Verwandtschaft. Während also Eisen sehr stark CO adsorbiert, wird die abgesehiedene Kohle entsprechend der höheren kritischen Temperatur ($\text{CO} = -140^\circ$, $\text{CO}_2 = +31^\circ$) in größerem Maße CO_2 aufnehmen. Hierdurch wird die Annäherung an die Gleichgewichtslage auch innerhalb der Poren verhindert und eine dauernde starke C-Abscheidung begünstigt. Das ständige Nachsaugen von frischem CO wird einmal durch den unter Volumenverminderung erfolgenden Zerfall und dann durch die Adsorption des CO_2 gewährleistet.

Der ausgeschiedene Kohlenstoff ist außerordentlich kompressibel und elastisch. Es zeigte sich dies bei Versuchen, den beim Überleiten von CO

1) *Jl. Gasbel.* 1909, S. 168.

2) *Freundlich*, *Capillarchemie* 1913, S. 202.

3) *Jl. Amer. Chem. Soc.* **43** (1921), S. 1273.

4) *Freundlich*, *Capillarchemie* 1923, S. 162.

über Fe_2O_3 erhaltenen Bodenkörper von C zu Fe zu pressen. Trotz eines Druckes von 5000 kg/qcm dehnte sich die Probe bei Nachlassen des Druckes wieder aus, und der Stempel der Matrize wurde nach oben gedrückt. Erst nach Erreichen des Nullpunktes war es möglich, die Matrize aus der Presse zu entfernen. Der Preßling zerfiel beim Herausnehmen aus der Matrize.

Diese große Kompressibilität deutet auf große Abstände der Kohlepartikelchen voneinander und macht Gasdiffusion auch bei größerem Druck noch erklärlich. Das Ausbleiben der kornvergrößernden Erscheinungen ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die Oberflächenkräfte durch die adsorbierten Gase weitgehend abgesättigt sind.

Auf Grund der beiden Tatsachen: starke Adsorption von CO durch Fe — es wurden bei einer 1 Stunde lang behandelten Probe von 0,5 g Fe red. 20,2 cc Gas, davon 70 Proz. CO abgesaugt — und Gasdurchlässigkeit des Kohlepulvers trotz beginnenden Druckes erscheint also die Möglichkeit der C-Abscheidung bis zum Überschreiten der Festigkeit des Steines gegeben. Es sei noch darauf verwiesen, daß die erwähnten Oberflächenerscheinungen auch die Verschiedenheit der Werte für die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}} \cdot R \cdot T \cdot 760}$$

bei reinem Eisenpulver und im CO-Strom gekohltem Eisenpulver erklären können¹⁾, die *Falcke* festgestellt hat. Nach *Freundlich*²⁾ ergibt sich, daß die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes durch Adsorption in dem Sinne erfolgt, daß die Bildung derjenigen Stoffe begünstigt wird, die mit steigendem Druck die Oberflächenspannung erniedrigen. Es wird also die Entstehung stark adsorbierbarer Stoffe begünstigt. Bei Anwesenheit von ausgeschiedenem Kohlenstoff ist, wie bereits erwähnt, CO_2 das bei weitem stärker adsorbierbare, und die Verschiebung des Gleichgewichtes muß daher in der beobachteten Vermehrung des Partialdruckes dieses Gases erfolgen.

Die Ursache der Zerstörung der Hochofensteine ist auf die durch Adsorptionskatalyse verstärkte Abscheidung des Kohlenstoffes aus Kohlenoxyd zurückzuführen, die in Gegenwart von Katalysatoren eintritt.

¹⁾ Z. f. Elektrochemie, 1921, S. 275.

²⁾ *Freundlich*, S. 187.

Übersicht über einschlägiges Schrifttum.

- Eggert*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Leipzig 1926.
A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 1922.
Tammann, Heterogene Gleichgewichte. Braunschweig 1924.
O. Johannsen, Geschichte des Eisens. Braunschweig 1925.
Le Chatelier, Le Chauffage industriel. 1920.
O. Simmersbach, Kokschemie. 1914.
Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie. Heidelberg 1911.
Freundlich, Kapillarchemie. 1923.
Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1909.
Landolt-Börnstein, Tabellen.
Mezger und F. Piztor, Die Reaktionsfähigkeit des Kokes. Halle 1927.
Agde und Schmidt, Theorie der Reaktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks. Halle 1928.
Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten. Berlin 1922.
Korevaar, Combustion in the gas producers and the blast furnace. London 1924.
I. E. Johnson, The principles, operations and products of the blast furnace. London 1918.
H. von Jüptner, Beiträge zur Hochofentheorie. 1922.
H. Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Braunschweig 1906.
B. Osann, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde I. Berlin 1923.
W. Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Leipzig 1916.
M. Pavloff, Abmessungen von Hoch- und Martinöfen. Leipzig 1929.
Die Berichte des Erz- und Hochofenausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf.
Mitteilungen des Kaiser Wilhelms-Instituts für Eisenforschung. Düsseldorf.
Mitteilungen des Forschungsinstituts der Verein. Stahlwerke Dortmund.
Koppers-Mitteilungen. Essen.

Namenverzeichnis.

- Agde 12, 22.
Arend 21.
- Bansen, H. 74, 236, 266.
Bähr 10, 13, 17, 19.
Baily, F. I. 163.
Bardenheuer, P. 213.
Beilby 12.
Beldons 23.
Bell 303.
Benedicks 189.
Bertram, E. 230.
Berzelius 243.
Bestehorn 17.
Bischoff 301.
Bjerrum 182.
Blasberg 300.
Blome, H. 246.
Blum, L. 137, 258.
Boegehold, A. L. 222.
Bone, W. A. 265, 270.
Bormann, E. 228, 230.
Brinckmann, F. 180, 204, 305.
Bulle, G. 228, 236.
Broche 11.
Bunte 23.
Bureau of Mines 33, 34, 223.
Burns 308.
- Chaudron, G. 183, 189, 195.
Cobb 13.
Cordes, R. 241.
- Darby 303.
Day 279.
Derclaye 158.
Dieckmann 246.
Diethelm 62, 188.
Doelter, C. 302.
- Eastman 181.
Eggert 68.
Eichenberg, G. 163, 236.
- Endell 198.
Evans, E. C. 163.
- Falton 273.
Falke 309.
Feild, A. L. 273.
Feist, K. 301.
Fischer, Fr. 11, 19.
Fitz 23.
Field 247.
Fletcher, I. E. 243.
Forestier, H. 189.
Freundlich 309.
Fry 245, 251.
Fuchs, O. 249.
- Geimer, P. 231.
Gerlach, F. 306.
Gibbs 68.
Gillhausen F. 286.
Glaser 238.
Glatschke W. 191.
Grimnes 183.
Günther 183.
Gurlt 243.
- Hanemann 218, 243.
Harra 303.
Häusser 17.
Hautefeuille 243.
Haven, A. 23.
Hilpert 199.
Hirsch 301.
Hofmann, K. 181, 183, 195, 199, 271.
Hofmann, K. A. 9.
Hohl, G. M. 298.
Holthaus, 12, 13, 22.
Homfrey 308.
Honda, K. 216.
Houdremont 246.
Hove 301.
- Janssen 289.
Jellinek 62, 188.
- Johannsen, O. 108, 124, 141, 251.
Johansson, A. 185.
Johnson, I. E. 103, 216, 242, 282.
Joseph 105.
v. Jüptner, H. 239.
- Karsten 108.
v. Keil, O. 140.
Killing, R. 257.
Kinder, H. 47.
Kinney, S. P. 33, 105, 230, 233, 297.
Kohlschütter 9.
Koppers 16, 19.
Korevaar 17, 28, 189.
Kreisinger 29.
- Lebeau 245.
Le Chatelier 5, 17, 23, 113.
Ledebur, A. 243.
Lennings 228, 233.
Lent, H. 111, 231, 233.
Levin 196.
Lindeman, L. M. 252.
Lindner, G. 288.
Löfquist 189.
Lürmann F. 303.
v. Lynker 12.
- Mc Caffery 283.
Matsubara 188.
Mathesius, W. 19, 78, 93, 137, 161, 281.
Martin, F. 249.
Menke, P. O. 300.
Metz 196.
Mezger 10, 23.
Meyer, H. H. 203, 241, 264.
Michel, A. 104, 218.
Mrazek 136.
Murakami 216.

- | | | |
|---|--|---|
| <p>Nernst 65.
Nesbitt 303.
Neumann, B. 67, 279.
Neumann, G. 23.
Norton, F. H. 300.
Niedt 196.</p> <p>Oesterle I. F. 283.
Osann, B. 221, 257, 259,
264, 288.
Otto 23.</p> <p>Pervot 33.
Pfeiffer, K. 23.
Pistor, F. 10, 23.
Platz 137.
Powell 248.</p> <p>Rankin, G. A. 279.
Reeve L. 265, 271.,
Reichel, W. 191.
Rhead 23, 188.
Rheinländer, P. 236.
Richards, J. W. 246.
Roberts, F. S. 268.
Röchling, C. 9.
Rösli 22.</p> | <p>Roth, W. A. 10.
Royster, P. H. 105, 232.
Ruer 218.
Ruff, O. 218, 306.
Rütten, P. 204.</p> <p>Sauerwald, F. 201.
Saunders, H. L. 265, 271.
Schafhäütl 243.
Scheerer 243.
Schenk, H. 64, 183, 184,
188, 239, 305.
Schlesinger 196.
Schmidt 12, 22.
Schmitz 244.
Schneiderhöhn 39, 41.
Schreiner 183.
Schulz, E. 257.
Schumann F. 236.
Schwarz, C. 172.
Seigle, M. J. 142, 154.
Semiller 239.
v. Seth 185.
Siegel 67.
Simmersbach O. 12, 283.
Sims, C. E. 252.
Stoecker, J. 230.</p> | <p>Strauch, S. 11.
Strohmeyer 243.</p> <p>Tammann 180, 190.
Thau 11.
Thörner 23.
Tigerschjöld 183.
Troost 243.</p> <p>Unimo, S. 175.
Vieweger 30.
Van Vloten 30.</p> <p>Wagner, A. 33, 70, 230, 236.
Wagner, J. 21.
v. Wartenberg 244.
Weigelt 42.
Wheeler 23, 188.
William 23.
Williams, E. 252.
Wittorf 218.
Wöhler 183.
Wüst, F. 23, 176, 204, 247,
264, 276.</p> <p>Zimmermann 305.
Zingg 306.
Zoellner E. 244.</p> |
|---|--|---|

Sachverzeichnis.

- | | |
|---|--|
| <p>Anreicherung von Erzen 45.
Aufgaben des Hochofens 2.
Ausdehnungsvermögen von Mineralien 43.</p> <p>Begichtungsvorgang 119.
Bewertung der Eisenerze 38, 44.
Brikettierung 45.
Brownscher Gichtverschluß 291.</p> <p>Chalkographie 39.</p> <p>Dichte der Eisenoxyde 191.</p> <p>Eisenerze 37.
Erweichungstemperaturen 273.</p> <p>Festigkeit des Koks 13.
Feuchtigkeitsgehalte der Luft 145.</p> | <p>Gesetzmäßigkeiten der Kohlenstoffreaktionen 48.
Gestellabmessungen 122.
Gewicht der Gichten 140.
Gichtaufzüge 290.
Gichtgasanalysen 164, 232.
Gichtgasgleichung 142.
Gichtstaubbeschaffenheit 113.
Glanzkohle 10.
Gleichgewichtskonstanten 64, 67, 260.
Gleichgewichtsreaktionen 53, 177.
Graphitarten 214.
Graphit im Koks 10.
— im Roheisen 10, 214.</p> <p>Hängen der Gichten 267.
Härtezahlen für Eisenerze 41.
Hochofenprofil 117.</p> |
|---|--|

- Kieselsäurereduktion** 225, 241.
Kinetische Energie des Luftstromes 85.
Kohlenanalysen 18, 20.
Kohlenstoffarten 10.
Kohlenstoffreduktion 193.
Kohlungsgleichgewichte 185.
Koksverbrauch 164.
- Legierungsbestandteile des Eisens** 205.
- Manganausbringen** 239.
Manganerze 238.
Manganreduktion 226, 237.
Massenwirkungsgesetz 51.
Mc Kee Verschluß 292.
Möllerberechnung 125, 136.
- Ofenabmessungen** 164.
Ofenleistung 161.
- Phasenregel** 67.
Phosphorreduktion 226, 246.
Prüfverfahren für Erz 39.
 — für Koks 9.
- Raumgewichte** 47.
Reaktionsfähigkeit von Koks 10, 16, 20.
Rechnerische Zusammenhänge 142.
Reduktion der Eisenoxyde 189.
Reduktionsverlauf 195, 200, 228, 233.
Regelbarkeit des Hochofenverfahrens 4, 237.
Roheisenanalysen 164.
Roheisensorten 205, 210.
- Sauerstoffgehalte der Luft** 157, 160.
Schachtabmessungen 118.
- Schlackenanalysen** 164.
Schlackenbildung 261, 272.
Schlackenschmelzen 278.
Schwefel im Roheisen 227, 248.
Selbstgängige Erze 37.
Sinterung 198, 262, 269.
Spezifische Wärmen 54.
 — Wärme von Eisen 175.
 — — von Gasen 57.
 — — von Schlacken 286.
Stoffbilanz 134, 143.
Stückgrößen der Beschickung 107.
- Temperaturen im Hochofen** 100, 124.
 — vor den Formen 78, 236.
Temperkohle 10.
- Überwachung des Ofenganges** 104.
- Verbrennungsleistung** 162.
Verbrennungstemperaturen 25, 56.
Verbrennungsvorgang 14, 48.
Verteilungssatz 68.
- Wärmeaustausch im Hochofen** 91.
Wärmebilanz 135.
Wärmeinhalt von Schlacken 286.
Wärmethorem 65.
Wärmetönung 172.
Wasserdampfgehalt der Luft 72.
Wasserstoff im Gichtgas 231.
- Zerfall der Eisenerze** 43, 261.
Zerkleinerung der Erze 110.
Zerstörbarkeit des Mauerwerks 297.
Zündtemperatur 51.
Zustand der Gebläseluft 70.

Litinsky, L., Schamotte und Silika, ihre Eigenschaften, Verwendung und Prüfung. Mit 75 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln und 43 Zahlentafeln im Text. Geb. M. 27.—

Stahl und Eisen: . . . Der durch die Herausgabe der Zeitschrift „Feuerfest“ in weiten Kreisen bekannt gewordene Verfasser füllt mit dem vorliegenden Werke eine empfindliche Lücke im Schrifttum über feuerfeste Erzeugnisse aufs glücklichste aus. Während über die Rohstoffe und die Herstellung mancherlei vorliegt, sind hier zum ersten Male die Ansprüche des Verbrauchers an feuerfeste Steine für die verschiedensten Industriezwecke unter praktischen Gesichtspunkten zusammengestellt.

Keramos: . . . Wir stehen nicht an, das Buch als eines der besten auf diesem Gebiet zu bezeichnen . . .

Mathesius, Prof. Walther, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 39 Fig. im Text und auf 1 Tafel, 106 Diagrammen im Text und 12 Diagrammen auf 2 Tafeln. Geb. M. 15.—

Stahl und Eisen: . . . Das Buch soll eine Ergänzung bilden zu den allgemein geschätzten und überall bekannten Handbüchern für Eisenhüttenkunde von Ledebur und Wedding. Es soll gleichzeitig ein Nachschlagewerk sein, das rasch über die chemischen und physikalischen Vorgänge des gesamten Eisenhüttenwesens unterrichtet. Dieses Ziel, das der Verfasser sich steckte, darf als vollauf erreicht bezeichnet werden. Ein anzuerkennender Fleiß, eine große Arbeit gibt dem ganzen Werke eine Grundlage, die auch außergewöhnliche Belastungen — ich meine Abweichungen von dem gesteckten Ziele (das ist: nur die chemischen und physikalischen Vorgänge zu behandeln) — verträgt . . . Den Eisenhüttenleuten, ebenso den Hüttenwerken kann ich das Buch für ihre Bücherei deshalb nur wärmstens empfehlen.

Block, Berthold, Das Kalkbrennen mit besonderer Berücksichtigung des Schachtofens mit Mischfeuerung und die Gewinnung von kohlen-säurehaltigen Gasen. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 270 Fig. im Text. Geh. M. 25.—, geb. M. 27.50

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 . . . 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 . . .

Pavloff, Prof. Michael, Abmessungen von Hoch- und Martinöfen.

Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Russischen übersetzt von Prof. F. Dreyer. (Der Industrieöfen in Einzeldarstellungen. Herausgeber: Ob.-Ing. L. Litinsky, Bd. III.) Mit 150 Fig. im Text und auf 4 Tafeln, sowie 3 Tabellentafeln. Geh. RM 14,—. geb. RM 16.—

Die Wärme: Bisher ist noch nirgends eine mit so viel konkretem Material arbeitende Darstellung der Entwicklung der Abmessungen und der Konstruktion der Martinöfen, die von den ersten Anfängen bis zu den modernen Großöfen geht, veröffentlicht worden. Alles in allem kann man dem Buch, dem der Verlag außerdem eine sehr gute Ausstattung gegeben hat, nur die weiteste Verbreitung wünschen.

Heiligenstaedt, Dr.-Ing. Werner, Regeneratoren, Rekuperatoren, Winderhitzer. Die Wärmerückgewinnung in industriellen Ofenanlagen. (Der Industrieöfen in Einzeldarstellungen. Herausgeber: Ob.-Ing. L. Litinsky, Bd. V.) Mit 163 Fig. im Text. Geh. RM 33.—, geb. RM 36.—

Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure: Wohl selten ist ein technisches Gebiet mit allen Hilfsmitteln der Wissenschaft so eingehend behandelt worden, wie das über Regeneratoren und Rekuperatoren. Schon deswegen ist es begrüßenswert, wenn planmäßig die gesamten Forschungsergebnisse einmal zusammengetragen und nach dem heutigen Stand unserer Erkenntnisse entwickelt werden. Es ist aber noch mehr zu begrüßen, daß dieses Buch der verfaßt, der auf diesem Gebiete führend mitgearbeitet hat. Heiligenstaedt hat den gesamten Umfang dieses so wichtigen wärmetechnischen Forschungsgebietes in einheitlichem Aufbau unter Berücksichtigung aller rechnerischen, meßtechnischen und baulichen Eigenheiten zusammengefaßt. Natürlich steht dabei im Mittelpunkt der Betrachtungen und Berechnungen die Untersuchung über den Wärmeübergang, die Wärmedurchgangszahlen und des Wärmedurchganges. Daran gliedert sich die Anwendung der Berechnungen auf den Rekuperator und den Regenerator. Vorangestellt sind Betrachtungen über die verschiedenen Brennstoffarten, über Verbrennungsvorgänge und insbesondere über die Berechnung der Verbrennungstemperaturen. — Das Buch zeigt eine überlegene Beherrschung des Stoffes in theoretischer Hinsicht und stellt auch die Anwendung solcher Berechnungen in praktischen Beispielen geschickt dar. Es ist daher für den Wärmetheoretiker wie für den Ofenbau-Fachmann von großem Wert.

Prof. Diepschlag.

Stahl und Eisen: Das Werk bringt mehr, als der Titel besagt. Wenn auch die Einrichtungen für die Wärmerückgewinnung in industriellen Ofenanlagen den Kern bilden, so hat doch der Verfasser fast lückenlos die feuerungstechnischen Berechnungsgrundlagen für den ganzen Ofenbau in einer für die Praxis greifbaren Form zusammengestellt. Die Darstellung fußt auf physikalischen Grundlagen, bringt also statt empirischer Faustwerte streng wissenschaftliche Rechenverfahren. Sie bauen sich auf langjähriger Betriebsforschung auf und haben durch Betriebsergebnisse ihre Feuerprobe bestanden. — Bereits die Einleitung und die ersten Abschnitte breiten geschickt das ganze Gebiet aus und lassen den Einfluß von Gas- und Luftvorwärmung bei den verschiedenen Brennstoffen und Ofenbauarten auf Wirtschaftlichkeit und Leistung erkennen. Die Erläuterungen sind so eingehend, daß es jedem ein leichtes ist, das ganze Gebiet zu erfassen. Die schwierigen Fragen des Wärmeüberganges sind mit seltener Klarheit umfassend dargestellt. Die schwierigen Ableitungen kann der eilige Leser überschlagen. In muster-gültigen Rechnungsbeispielen findet er eine Anleitung zur Berechnung von Regeneratoren für Koksöfen, Siemens-Martin-Öfen, Winderhitzer, für steinerne und eiserne Rekuperatoren. Auch hier macht der Verfasser nicht bei der engen Aufgabe der Heizflächenbestimmung halt, sondern führt durch anschauliche Rechnungsbeispiele tief in die Beziehungen zwischen Wärmerückgewinnung und Heiz- und Arbeitsverfahren, Speichervorgänge, Gasersetzung, Falschluff usw. ein. Eine wertvolle Ergänzung sind die Abschnitte über Zug- und Druckverluste in den Ofenbauarten als Grundlage für die Berechnung von Querschnitten und über die bauliche Ausbildung von Rekuperatoren und Regeneratoren. — Alles in allem gibt uns der Verfasser ein Lehrbuch von hohem Wert, wie es selten anzutreffen ist. Es ist ihm das große Wagnis geglückt, aus dem Vielerlei des Schrifttums, aber vor allem aufbauend auf seinen eigenen grundlegenden Arbeiten, ein Handbuch zu schaffen, das dem Studierenden wie dem ausübenden Ingenieur ein nie versagendes Rüstzeug gibt.

Hugo Bansen.

Feuerfest. Zeitschrift für Gewinnung, Bearbeitung, Prüfung und Verwendung feuerfester Stoffe sowie insbesondere für **Ofenbau**. Schriftleitung: Ober-Ing. **L. Litinsky**. 8. Jahrgang. Erscheint monatlich einmal seit 1925. Preis vierteljährlich RM 5.—. Nach dem Ausland RM 6.—. Probenummern kostenlos.

Das Programm der Zeitschrift umfaßt die Gewinnung und Aufbereitung der Rohstoffe, die Bearbeitung dieser Stoffe zu feuerfesten Steinen, die Anforderungen der verschiedensten Industriezweige, die charakteristischen Eigenschaften einzelner Fabrikationsprozesse in ihren typischen Wechselwirkungen, die Prüfung und Beurteilung der feuerfesten Stoffe und schließlich Normalisierungsfragen; andererseits wird auch das Gebiet des Industrieofenbaues behandelt, wobei nicht nur Ofenkonstruktionen, sondern auch Fragen, die mit der wirtschaftlichen Seite der Ofenbauprobleme zusammenhängen, berücksichtigt werden.

Feuerungstechnik. Zeitschrift für den Bau und Betrieb feuerungstechnischer Anlagen. Schriftleitung: **Wa. Ostwald**. 20. Jahrgang. Erscheint seit 1912. Preis vierteljährlich RM 5.—. Nach dem Ausland RM 6.—. Probenummern kostenlos.

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.

KRAFTGAS

THEORIE UND PRAXIS DER VERGASUNG FESTER BRENNSTOFFE

Von

Prof. Dr. FERDINAND FISCHER

Zweite Auflage

Neu bearbeitet und ergänzt von Dr.-Ing. J. Gwozd

Mit 245 Fig. im Text. Geh. RM 12.—, geb. RM 15.—

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.