

424

RAD EX

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1949

INHALT

	Seite
Verzeichnis der auf der Stein-Erden-Tagung gehaltenen Vorträge	3
Zur Kenntnis der Vorgänge beim Brennen von Portlandzement <i>Von V. Berg, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg</i>	4
Die katalytische Beeinflussung des Brennens von Gips, Kalkstein und Magnesit durch die Gasphase <i>Von F. Bischoff, Technische Hochschule, Graz</i>	8
Plastizitätsmessungen an preßbaren keramischen Massen <i>Von W. Hummitzsch, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg . .</i>	14
Über die kristallinen Schlacken im System CaF_2 -CaO-MgO-FeO <i>Von H. Krainer, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg . . .</i>	19
Zur Kenntnis des Merwinitz <i>Von F. Trojer, Radenthein</i>	22
Berichtigung	29



Verzeichnis der auf der Stein-Erden-Tagung gehaltenen Vorträge.

Die Tagung fand in der Zeit vom 17. bis 21. November 1948 an der Montanistischen Hochschule Leoben statt. Um ein Bild von ihrer Bedeutung und dem Umfang der behandelten Arbeitsgebiete zu vermitteln, bringen wir nachstehend ein Verzeichnis der gehaltenen Vorträge. Die mit * bezeichneten Vorträge sind im vorliegenden Heft abgedruckt.

- Fattinger, Generaldirektor Dr. Dr. e. h.**, Verwertung des Monazitsandes (Festvortrag).
- Ali, Dr.-Ing.**, Hydrothermale Synthese, ihre wissenschaftliche und technische Bedeutung.
- * **Berg, Dr.**, Zur Kenntnis der Vorgänge beim Brennen von Portlandzement.
- * **Bischoff, Dr.-Ing.**, Die katalytische Beeinflussung des Brennens von Gips, Kalkstein und Magnesit durch die Gasphase.
- Busson, Dr.**, Die rechtlichen Grundlagen zur Gewinnung der Steine und Erden.
- Czedik-Eysenberg, Dir. Dr.**, Ausschnitt aus der Magnesitindustrie Amerikas.
- Czermak, Dr.-Ing.**, Schamotte- und Silika-Industrie in Österreich.
- Eder, Dr.**, Horizontal- und Vertikalschlammungen.
- Grech, Dipl.-Ing.**, Moderne Preßluftwerkzeuge in der Industrie der Steine und Erden.
- Hager, Dr.-Ing., und Rappold, Dipl.-Ing.**, Heimische Rohstoffe in der Schleifmittelerzeugung.
- Hamilton, Supplent, Dr.-Ing.**, Stand der Aufschlußarbeiten an Steinen und Erden in Österreich.
- Hartung, Kommerzialrat**, Industrie und Hochschule.
- Helweg, Dr.-Ing.**, Über Wärmebehandlung in der Keramik.
- Honigmann, Prof. Dr.-Ing.**, Betonmauerwerk im Wohnungsbau.
- Hüppe, Dir. Dipl.-Ing.**, Der kaustische Magnesit und seine Bedeutung für das Bauwesen.
- Hüttig, Prof. Dr.-Ing.**, Einfluß von Fremdgasen auf die während des Erhitzens stattfindenden Veränderungen des Kaolins.
- * **Hummitzsch, Dr.-Ing.**, Plastizitätsmessungen an preßbaren keramischen Massen.
- † **Kahler, Dipl.-Ing.**, Entstehung und Feinbau von aktivem MgO.
- Kirnbauer, Dr.-Ing.**, 1. Verschiedene Typen von Kaolinlagerstätten und deren Einfluß auf Art und Wirtschaftlichkeit der Abbauführung.
2. Das neue Düsenstrahlverfahren im amerikanischen Bergbau.
- Klar, Dr.**, Graphitweltmarkt.
- * **Krainer, Dozent Dr.-Ing.**, Über die kristallinen Schlacken im System $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-FeO}$.
- Krifka, Dr., und Schöberl, Dr.**, Zustellung der Stahlöfen.
- Lechner, Dipl.-Ing.**, Vorkommen von Tonen und feuerfesten Rohstoffen in Österreich.
- Majer, Oberingenieur**, Zerkleinerung — Kraftbedarf.
- Müller, Doz. Dr.-Ing.**, Verwendung von gebranntem Ziegelton als Zuschlagstoff.
- Pausch, Dipl.-Ing.**, Wirtschaftliche Fragen der Ziegelerzeugung.
- Pelzel, Dr.-Ing.**, Reaktionsvorgänge beim Sintern von Magnesiasilikaten.
- Petrascsek, Prof. Dr.-Ing. e. h.**, Über das Vorkommen keramischer Rohstoffe in Österreich.
- Pontoni, Dir. Doz. Dr.**, Der Hütteningenieur und die feuerfesten Erzeugnisse.
- Rappold, Dipl.-Ing.**, siehe unter Hager.
- Reisch, Dr.-Ing.**, Grundlagen der österreichischen Magnesitindustrie.
- Schöberl, Dr.**, siehe unter Krifka.
- Siegl, Dr.**, Erkennung der Montmorillonit-Sedimente.
- Spieß, Dipl.-Ing.**, Graphit und Kohlenstoff.
- * **Trojer, Dr.**, Zur Kenntnis des Merwinits.
- Trutnowsky, Dr.-Ing.**, Die Technik der Ziegelerzeugung unter besonderer Berücksichtigung der Trockenverfahren.
- Wieden, Dr.-Ing.**, Aktivtone.

†) Ein ausführliches Referat dieses Vortrages erscheint später.

Zur Kenntnis der Vorgänge beim Brennen von Portlandzement

Von V. Berg, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg.

(Einleitung; Bildungstemperatur der flüssigen Phase beim Brennen technischer Zement-Rohmehle und ihre Beziehung zum Verlauf der Kalkbindung; Einfluß der Menge und der Viskosität der Schmelze auf den Verlauf der Kalkbindung.)

(Introduction. The formation temperature of the fluid phase in calcining of powdered raw materials in the manufacture of technical cements and its relation to the lime-binding reaction. The influence of the quantity and viscosity of the melt upon the lime-binding process.)

(Introduction. — Température de formation de la phase liquide lors de la calcination des „poudres crues“ des ciments techniques est son influence sur le processus de formation des composés de chaux. — Influence de la masse et de la viscosité du bain de fusion sur le processus de formation des composés de chaux.)

Einleitung und Problemstellung

Die neuen Ansichten über den Mechanismus der Bildung der Klinkerminerale des Portlandzementes gehen zur Zeit allgemein dahin, daß, nachdem sogenannte präliquide Reaktionen in beschränktem Umfange zur Bildung von neuen Verbindungen geführt haben, die Kalkbindung mit dem Auftreten einer flüssigen Phase stark beschleunigt wird und im wesentlichen erst in ihrer Anwesenheit abläuft. Wie aus den Herstellungsmethoden für reines $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hervorgeht, ist das Vorhandensein einer Schmelze für die Bildung dieser wichtigen Klinkerkomponente bei langer Brenndauer allerdings nicht nötig. Im Gegensatz zu der für die Reindarstellung notwendigen langen Glühdauer und Temperatur von 1500° stehen aber beim technischen Brennprozeß für die Kalkbindung nur etwa 30 Minuten und Temperaturen, die 1500° selten erreichen, zur Verfügung. Der schnelle Ablauf der Kalkbindungsreaktionen ist hier als Folge des Auftretens einer flüssigen Phase zu verstehen. Die Wichtigkeit dieser „Sinterschmelze“ für den genügend schnellen Ablauf der Kalkbindung ist oft betont worden, es besteht aber Unklarheit darüber, ob für die Beschleunigung dieser Reaktionen

1. das erste Auftreten einer Schmelze, bzw. deren Bildungstemperatur,
2. das Vorliegen einer Mindestmenge von Schmelze kennzeichnend ist, oder ob schließlich
3. der Flüssigkeitsgrad der Schmelze eine entscheidende Rolle spielt.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Überblick über den Einfluß der genannten drei Faktoren zu erhalten.

Festlegung der Bildungstemperatur der flüssigen Phase beim Brennen technischer Rohmehle und ihre Beziehung zum Ablauf der Kalkbindung

Es war zu untersuchen, ob bereits das erste Auftreten geringer Schmelzemengen zum vollständigen Ablauf der Kalkbindung unter technischen Bedingungen führt. Die Schmelztemperaturen der im Portlandzement-Feld auftretenden flüssigen Phase sind bekannt. Verschiebungen dieser Temperaturen sind nach Rankin und Wright sowie Lea und Parker in technischen Rohmischungen durch

- a) die Gegenwart des MgO und der Alkalien,
- b) den Mahlgrad und die eventuelle Inhomogenität des Rohmehls

zu erwarten. Die Menge des in der Schmelze vorliegenden MgO , die für die Temperatur der Bildung der flüssigen Phase maßgebend ist, wurde durch Isolieren der flüssigen Phase bestimmt. Dazu wurden mit einem geringen Wasserzusatz geformte Rohmehlkugeln leicht in eine aus gefällttem CaCO_3 bestehende Unterlage gedrückt und bis zum Verklünnern erhitzt. Ein Teil der gebildeten Sinterschmelze wird in die nach dem Brennen aus hochporösem CaO bestehende Unterlage abgesaugt. Die Klinkerkugeln können nach dem Erkalten leicht von der Unterlage gelöst und diese analysiert werden. Aus der Analyse ergeben sich die Si- und Al-Moduln der Sinterschmelze und aus ihnen ist die an die sauren Bestandteile der Sinterschmelze gebundene CaO -Menge zu errechnen. Eine Kontrolle der Rechnung kann durch Brennversuche und Bestimmung des freien CaO , z. B. nach Emley, erfolgen. Führt man die Absaugversuche mit MgO -haltigem Rohmehl aus, so läßt sich die Sättigungskonzentration des MgO in der Schmelze bestimmen.

Die Ergebnisse der Vorversuche zur Prüfung der Reproduzierbarkeit sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Man findet eine befriedigende Konstanz des Si-Moduls der abgesaugten Schmelze.

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse über den MgO -Gehalt der Schmelze.

Rohmehlzusammensetzung	Brand Nr.	Silikatmod.	Temp. in $^\circ\text{C}$
CaO 70.00	1	0.31	1460 bis 1470
SiO_2 16.00	2	0.30	
Al_2O_3 14.00	3	0.31	
Si-Mod. 1.14	4	0.32	

Tabelle 1.

Moduln der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Rohmehlzusammensetzung.

Modul der Rohmischungen	Brenntemperatur	Modul der Schmelzen	% MgO in der Schmelze
Si-Mod. = 1,14	1460—1470°C	Si-Mod.	
		0,30	4,25
		0,29	4,40
		0,33	4,30
		0,30	4,40
Si-Mod. = 2,35 Ton.-Mod. = 1,20	1350—1360°C	Si-Mod. = 0,31 Ton.-Mod. = 0,87	10,5
		Si-Mod. = 0,29 Ton.-Mod. = 1,05	10,8
		Si-Mod. = 0,28 Ton.-Mod. = 0,42	12,4
		Si-Mod. = 0,29 Ton.-Mod. = 0,56	11,4

Tabelle 2.
Moduln der flüssigen Phase und Sättigungskonzentration von MgO.

Das benutzte Rohmehl enthielt 15% MgO, also einen Überschuß.

Die Sättigungskonzentration des MgO beträgt 4,35%, für den Fe₂O₃-freien und 11,3% für den Fe₂O₃-haltigen Klinker. Die starken Schwankungen des Al-Moduls der abgesaugten Schmelze sind darauf zurückzuführen, daß sich nach Elsner v. Gronow die Abhängigkeit des Al-Moduls von der Temperatur in diesem Gebiet besonders stark auswirkt. Aus der obigen Zusammenstellung kann nun ersehen werden, mit welchen MgO-Gehalten man in der Sinterschmelze zu rechnen hat.

Die Konzentration der Alkalien in der Sinterschmelze ist durch Absaugversuche natürlich nicht bestimmbar, vielmehr ergibt sie sich aus einem Anteil von normalerweise 0,5% Na₂O + K₂O am Gesamtklinker, der bei bis zu 20% Sinterschmelze einem Alkaligehalt von 2 bis 3% entspricht, wenn man, was wohl erlaubt ist, annimmt, daß sich die Alkalien zur Gänze verflüssigen.

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur der Sinterschmelze wurden vorgebrannte Mischungen, die der wie oben gefundenen Zusammensetzung der Sinterschmelze entsprachen, thermisch analysiert. Es wurden die in der folgenden Tab. 3 zusammengestellten Werte gefunden:

Haltepunkt im reinen 3-Stoffsystem CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1420°C *)
Haltepunkt im 5-Stoffsystem CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O	1300°C
Haltepunkt im reinen 4-Stoffsystem CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	1338°C
Haltepunkt im 6-Stoffsystem CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O	1260°C

Tabelle 3.
Entstehungstemperatur der flüssigen Phase.

*) Durch Eisenaufnahme in der Mühle herabgesetzt.

Insbesondere stellt der im Mehrstoffsystem CaO/SiO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃/MgO/Na₂O gefundene Haltepunkt bei 1260°C die Bildungstemperatur der Sinterschmelze im technischen Rohmehl dar. Vergleicht man die so gewonnene Temperatur von 1260°C mit der zum Ablauf der Kalkbindung in 30 Minuten nötigen Mindesttemperatur, so findet man, daß diese mit zirka 1450°C wesentlich höher liegt. Wie zu erwarten war, ist also das bloße Auftreten einer flüssigen Phase für den genügend schnellen Ablauf der Kalkbindung nicht ausreichend.

Die Menge der Sinterschmelze und ihre Beziehung zum Ablauf der Kalkbindungsreaktion

Wahrscheinlicher als eine Beziehung zwischen der Bildungstemperatur der ersten Sinterschmelze und dem Ablauf der Kalkbindung ist ein Zusammenhang zwischen der Menge der Schmelze und dem Kalkbindungsgrad. Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurden Zemente der Typen

1. eisenarmer Portlandzement
2. eisenreicher Portlandzement
3. Brownmillerzement
4. Erzzement

untersucht. Diese Zemente zeigen einen in weiten Grenzen wechselnden Anteil an Sinterschmelze und es konnte daher erwartet werden, daß ein etwaiger Zusammenhang zwischen der Menge der jeweils vorhandenen Schmelze und dem Grad der Kalkbindung beobachtbar sein würde.

Für die Versuche wurden kleine Kugeln aus dem angefeuchteten Rohmehl geformt und im Platintiegel gebrannt. Die Proben wurden jeweils 30 Minuten auf Temperatur gehalten und diese von Versuch zu Versuch um je 50°C gesteigert. Nach dem Brennen wurde die Menge des freien CaO nach Emley bestimmt und der Volumenanteil der Schmelze durch mikroskopisches Ausmessen der Anschliffe mit dem Integrationstisch planimetriert. Es wurde dabei angenommen, daß die bei der jeweiligen Brenntemperatur vorhandene Schmelze weitgehend unabhängig erstarrt und ihre Menge mit dem Anteil an Grundmasse in den Anschliffen gleichzusetzen ist. Der ausgezeichnete Kontrast zwischen den kristallisierten Klinkerbestandteilen einerseits und den Grundmassen andererseits (Bild 1)



Bild 1. V = 1050
Schliffbild eines Zements mit Tonerde-Modul 0,5;
Silikat-Modul 1,2; Brenntemperatur 1400°C.

Temperatur in °C	% Schmelze	Haften	% frei.CaO	Bemerkung
a) Portlandzement Si-Mod. = 30, Ton.-Mod. = 2,4				
1350	sehr wenig	nicht	0,6	Graue Farbe. Risse i. d. Oberfläche. Keine Verklüftung der Oberfläche. Zerrieselt.
1400	unter 3	schwach	0,1	wie oben
1450	unter 5	haftet	0,0	Oberfläche dunkel
1500	5,5	stark	—	Schwarzes fettiges Ausseh.
b) Eisenreicher Portlandzement Si-Mod. = 2,35, Ton.-Mod. = 1,2				
1300	sehr wenig	nicht	2,7	graue Farbe
1350	9,1	schwach	0,2	etwas dunkler
1400	11,3	haftet	0,0	schwarz fettig
1450	11,1	haftet	—	
1500	12,8	haftet	—	
c) Brownmilleritzement Si-Mod. = 1,2, Ton.-Mod. = 0,5				
1250	18,1	nicht	1,0	Farbe grau bis gelb
1300	19,1	schwach	Spur	fast schwarz
1350	20,3	stark	0,0	schwarz mit fettigem Glanz
1400	25,0	Kugeln haften aneinander	—	
1450	23,6? Saigerung	zusammen- gelaufen	—	
d) Erzzement Si-Mod. = 0,55, Ton.-Mod. = 0,3				
1250	etwa 20	zusammen gesintert	10,0	dunkelbraun
1300	weg. Saigerung nicht gemessen	geschmolzen	0,0	Schmelze

Tabelle 4.
Verlauf der Kalkbindung bei 4 Zementtypen.

macht das Ausmessen sehr leicht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Darstellung (Tab. 4 und Bild 2) zusammengefaßt.

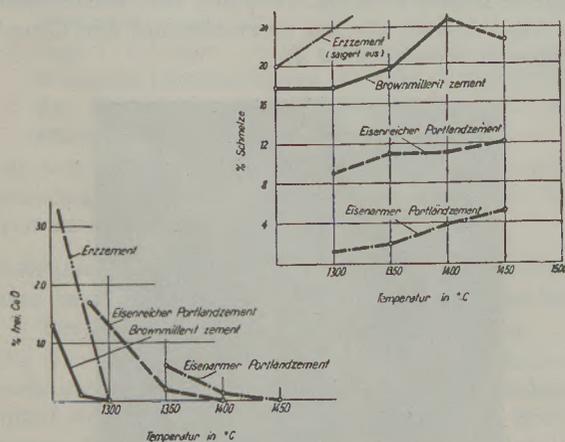


Bild 2.

Zusammenhang zwischen Brenntemperatur und Gehalt an freiem Kalk, beziehungsweise Volumprozenten Sinterschmelze bei 4 Zementtypen.

Die Angaben in der vorstehenden Tabelle, die dem Verschwinden des freien CaO entsprechen, sind besonders hervorgehoben und man erkennt, daß kein Zusammenhang zwischen der Menge der jeweils vorhandenen Schmelze einerseits und dem Verschwinden des freien CaO andererseits besteht. Der Kalk ist z. B. (nach Bild 2) im Falle des eisenarmen Portlandzementes bei 1450 °C in Gegenwart von 5 Vol.-% Schmelze vollkommen gebunden. Während der Brownmilleritzement bei 1350 °C in Gegenwart von 20,3% Schmelze gargebrannt ist. Es ist somit nachgewiesen, daß der Anteil an Sinterschmelze für den Verlauf der Kalkbindung nicht ausschlaggebend ist.

Der Einfluß des Flüssigkeitsgrades der Sinterschmelze auf den Ablauf der Kalkbindung

Wie aus den Kolonnen 3 und 5 der Tabelle hervorgeht, beobachtet man bei den jeweils zur vollständigen Kalkbindung notwendigen Temperaturen ein Haften der Klinkerkugeln an der Wand des Platintiegels, in dem die Versuchsbrände vorgenommen wurden; ein weiteres typisches Merkmal

war ein dunkelglänzendes Aussehen der Klinker, das nach Erreichen der Garbrandtemperatur auftrat. Es ist zu betonen, daß beide Erscheinungen, ebenso wie das Verschwinden des freien Kalkes, unabhängig von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Anteiles der Schmelze waren.

Sowohl das Haften am Platintiegel als auch die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms an der Oberfläche, auf die das dunkelglänzende Aussehen der Klinker zurückzuführen ist, sind Hinweise auf einen bestimmten Flüssigkeitsgrad der Sinterschmelze. Die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms muß unter dem Einfluß der Oberflächenspannung vor sich gehen, sobald ein genügender Flüssigkeitsgrad erreicht ist. Das beobachtete Zusammenfallen der Temperatur des beginnenden Haftens und der Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Oberfläche einerseits sowie der gleichzeitige, schnelle Ablauf der Kalkbindung andererseits legen es nahe, eine Beziehung zwischen dem Flüssigkeitsgrad der Schmelze und dem Ablauf der Kalkbindung zu vermuten.

Versuche, die Zähigkeit der Schmelze im Temperaturbereich der schnellen Kalkbindung mit dem Schwingviskosimeter zu messen, um absolute Zähigkeitswerte zu erhalten, zeigten allerdings, daß im interessierenden Temperaturbereich große Neigung zur Abscheidung von Kristallen besteht, die eine Messung unzuverlässig macht. Nach Messungen bei höheren Temperaturen, bei denen die Schmelze nicht mehr mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht steht, kann aber bei Sinterschmelzen, die den angeführten vier Zementtypen entsprechen, mit einem übereinstimmenden Zähigkeitswert von 0,5 bis 2 Poise gerechnet werden.

Für eine zuverlässige Kenntnis der Verhältnisse wäre es allerdings notwendig, eine Vielzahl von Viskositätsmessungen an Schmelzen vorzunehmen, wobei diese in der Zusammensetzung den Gleichgewichtsverhältnissen in Gegenwart einer festen Phase bei verschiedenen Temperaturen, die gleichzeitig die Meßtemperaturen für die Viskositätsbestimmung darstellen, zu entsprechen hätten. Durch Extrapolation wäre dann die Zusammensetzung und Viskosität der bei der technischen Garbrandtemperatur vorliegenden Schmelzen zu bestimmen. Leider war die Durchführung dieser Arbeit aus kriegsbedingten Gründen nicht mehr möglich. Immerhin ist der Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Kalkbindung und der Viskosität der Sinterschmelze zumindest qualitativ nachgewiesen. Die Beziehung erscheint durchaus verständlich, wenn man die Bildung der Klinkerminerale in folgende Teilvorgänge zerlegt:

1. Auflösen der Rohstoffkomponenten
2. Reaktion in flüssiger Phase
3. Adsorption der Reaktionsprodukte an den Kristallflächen der gebildeten Klinkerminerale und Kristallisation.

Geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang sind immer die langsamsten Teilreaktionen,

hier die Vorgänge 1 und 3 (Diffusion), die gegenüber 2 (Ionenreaktion) langsam und daher geschwindigkeitsbestimmend sein werden. Die Diffusionsvorgänge werden naturgemäß in ihrer Geschwindigkeit durch die Viskosität der flüssigen Phase bestimmt und die letztere erscheint damit für den Gesamtvorgang der Kalkbindung maßgebend. Zusätze, die die Viskosität der flüssigen Phase, in deren Gegenwart die Kalkbindungsreaktionen verlaufen, herabsetzen, begünstigen also den Brennvorgang und sind geeignet, den Brennstoffverbrauch und die Leistung einer Anlage zu erhöhen. Solche Zuschläge sind z. B. Fe_2O_3 -haltige Produkte, wie Kiesabbrand usw., deren Eisengehalt sich auch auf das technologische Verhalten des Betons günstig auswirken kann.

Zusammenfassung

Bei der Zementfabrikation ist die Reaktion der Kalkbindung zur Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ von grundlegender Bedeutung. Durch die vorliegende Untersuchung sollten die Voraussetzungen für den raschen Ablauf dieser Reaktion ermittelt werden. Es zeigte sich, daß das bloße Auftreten einer flüssigen Phase hierfür noch nicht ausreichend ist. Auch zwischen der Menge der jeweils vorhandenen Schmelze und dem Verschwinden des freien CaO konnte kein Zusammenhang gefunden werden. Dagegen ließ sich zumindest qualitativ ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Kalkbindung und der Viskosität der Schmelze feststellen.

Summary

In the manufacture of cement the reaction of the lime-binding process resulting in the formation of the compound $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ is of fundamental importance. The object of the present investigation is to ascertain the required to a rapid progress of this reaction. It has become evident that the mere presence of a fluid phase is not sufficient. No interdependence between the quantity of the fluid phase and the disappearance of the free CaO could be found. On the other hand, it was possible to establish at least in principle a relationship between the lime-binding reaction and the viscosity of the fluid phase.

Résumé

Dans la fabrication du ciment, la réaction des composés de chaux sur $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ est d'une importance fondamentale. L'objet du présent travail a été de déceler les conditions préalables nécessaires à une grande vitesse de réaction. On a constaté que le seul fait de l'existence d'une phase liquide n'était aucunement suffisant. En outre, il n'a pas été possible d'établir une relation entre la quantité de la phase liquide en présence et la disparition du CaO libre. Par contre, il a été possible d'établir une relation entre le processus de formation des composés de chaux et la viscosité du bain de fusion.

Die katalytische Beeinflussung des Brennens von Gips, Kalkstein und Magnesit durch die Gasphase

Von F. Bischoff, Technische Hochschule Graz.

(Problemstellung; Versuche mit $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ und mit CaSO_4 rein; Prüfung der Janderschen und Arrheniusschen Gleichung; Allgemeines über die Dissoziation von CaCO_3 ; Einfluß von Fremdgasen nach Versuchen von Fleißner und Schwarz v. Bergkampf und nach Versuchen von G. F. Hüttig und H. Heinz; Versuche mit Magnesit.)

(Problem to be solved. Experiments with $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ and with pure CaSO_4 ; Examination of the Jander and Arrhenius equation. General remarks relating to the dissociation of CaCO_3 . Influence of other gases according experiments by Fleißner and Schwarz v. Bergkampf and experiments by G. F. Hüttig and H. Heinz. Experiments with magnesite.)

(Theme. — Essais faits avec $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ et avec CaSO_4 à l'état pur. — Examen des équations de Jander et d'Arrhenius. — Généralités sur la dissociation du CaCO_3 . — Influence des gaz étrangers d'après les travaux de Fleißner et de Schwarz v. Bergkampf et ceux de G. F. Hüttig et H. Heinz. — Essais faits avec de la magnesite.)

Problemstellung

Bei den systematischen Untersuchungen über Oxyde und Oxyhydrate (2) sowie überhaupt an Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen (1), ist erkannt worden, daß dieselben auch für die heterogene Gaskatalyse außerordentlich bedeutsam sind. Solche katalytische Vorgänge gehen also in der Regel so vor sich, daß die eigentliche Reaktion in der Gasphase erfolgt und der Katalysator als fester Stoff durch seine bloße Gegenwart diese in bezug auf ihren Reaktionsweg und ihre Geschwindigkeit beeinflusst. Untersuchungen an festen Stoffen zeigten jedoch, daß auch diese ein beeinflussbares Verhalten zeigen (3, 4, 5), je nachdem, in welcher Gasatmosphäre ein Vorgang abläuft. Auf diesen Erkenntnissen fußend ergab sich das Interesse, die Grundlagenforschung zunächst mit chemisch reinen Stoffen in die Richtung technischer Prozesse (4, 6) weiterzuführen.

Im folgenden sollen die Ergebnisse, welche beim Brennen von Calciumsulfat, zunächst in Gegenwart von Kieselsäure, dann ohne dieselbe, ferner von Calciumcarbonat und von Magnesit in Gegenwart verschiedener Gase (Fremdgase) erhalten wurden, mitgeteilt werden.

Es muß einleitend nochmals betont werden, daß die Fremdgase nicht als Reaktionspartner an dem Geschehen chemisch teilnehmen, sondern lediglich katalytisch wirken sollen. Eine Reaktion, die etwa bei den Versuchen mit CaSO_4 durch Einfluß der Gasphase zu CaS führen würde, muß definitionsgemäß von den Betrachtungen ausgenommen bleiben.

Versuche mit $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$

Vorversuche zeigten, daß man besser reproduzierbare Werte erhält, wenn man statt $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{aq}$ das entwässerte CaSO_4 verwendet. Deshalb wurden für die Hauptversuche molare Mischungen von bei 800°C 4 Stunden lang entwässertem Gips (Fa. Schuchardt, Görlitz) und feinst gepulvertem Quarzsand (Fa. Schuchardt, Görlitz), welche beide vor-

her durch ein Sieb mit 10.000 Maschen/cm² gesiebt wurden, hergestellt.

Die Auswahl der Gase war infolge der eingangs gemachten Einschränkungen der chemischen Indifferenz beschränkt. Zur Anwendung kamen Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, SO_2 , feuchte Luft und H_2O -Dampf.

Die experimentelle Anordnung zeigt Abb. 1. Ein Heräus-Rohröfen mit Platinfolienwicklung von 60 cm Länge für Einlegrohre mit 5 cm äußerem Durchmesser diente zur Aufnahme des prismatischen Schiffchens aus Platin (2.1.8 cm), das auf einer Schamotteunterlage im temperaturhomogenen Teil des Ofens mit der darin in dünner Schicht ausgebreiteten Probe erhitzt wurde. Die darüberstreichenden Gase sind je nach ihrem Charakter durch eine entsprechende Reinigungsapparatur hindurchgeleitet worden (6). Die Gasströmungsgeschwindigkeit betrug 4 l und 2 l pro Stunde, die Temperatur 1100°C und die Erhitzungsdauer 4 Stunden. Der

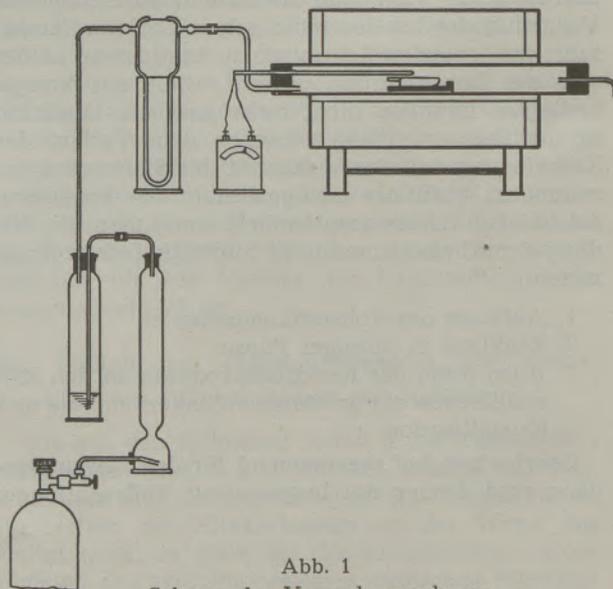
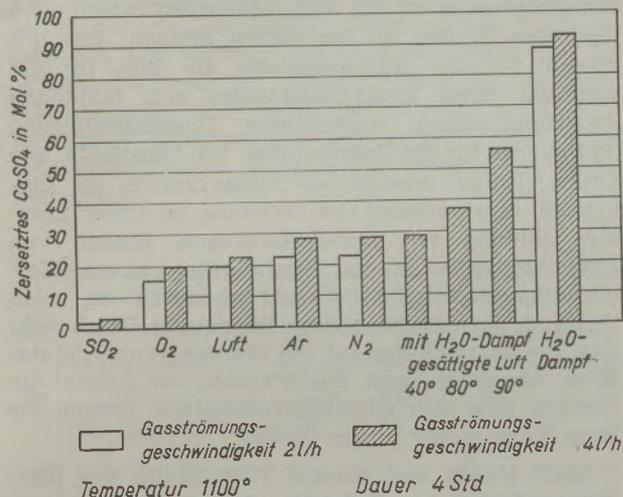


Abb. 1
Schema der Versuchsanordnung.

Verlust an SO₃ wurde durch Gewichtsabnahme festgestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 enthalten. SO₂, Sauerstoff und Luft beeinflussen offenbar das Gleichgewicht, sind also Reaktionspartner, während Stickstoff und Argon ganz indifferent sind. Der Wasserdampf wirkt mit steigender Tension immer günstiger auf die Zersetzung ein.

Abb. 2

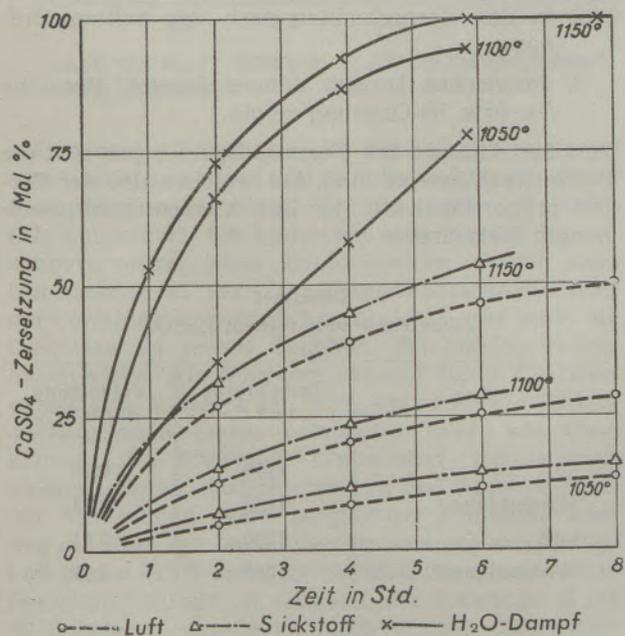
Zersetzungsgrad in verschiedenen Fremdgasströmen.



In Abb. 3 ist der Zersetzungsverlauf während mehrerer Zeitabschnitte (2, 4, 6, 8 Stunden) wiedergegeben.

Abb. 3

Zeitlicher Verlauf der Zersetzung.



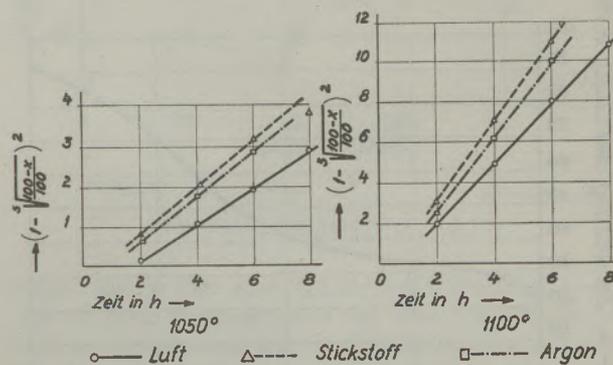
W. Jander hat, auf den Ergebnissen der Arbeiten Tammanns (7), Hedvalls (8) und Braunes (9) fußend, durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten gefunden, daß diese Reaktionen auf Diffusionsvorgängen beruhen. Er gibt hierfür bei isotherm geleiteter Reaktion folgende Gleichung an:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2 = k' \cdot \tau$$

Es bedeutet x den prozentualen Umsatz, τ die Zeit und k' eine Konstante, die durch den Diffusionskoeffizienten und den Radius der Körner bestimmt ist. Graphisch muß man demnach mit dem Wurzelausdruck als Ordinate und τ als Abszisse Gerade bekommen, wenn die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten. Wie Abb. 4 zeigt, ist dies auch der Fall.

Abb. 4

Prüfung der Janderschen Gleichung.



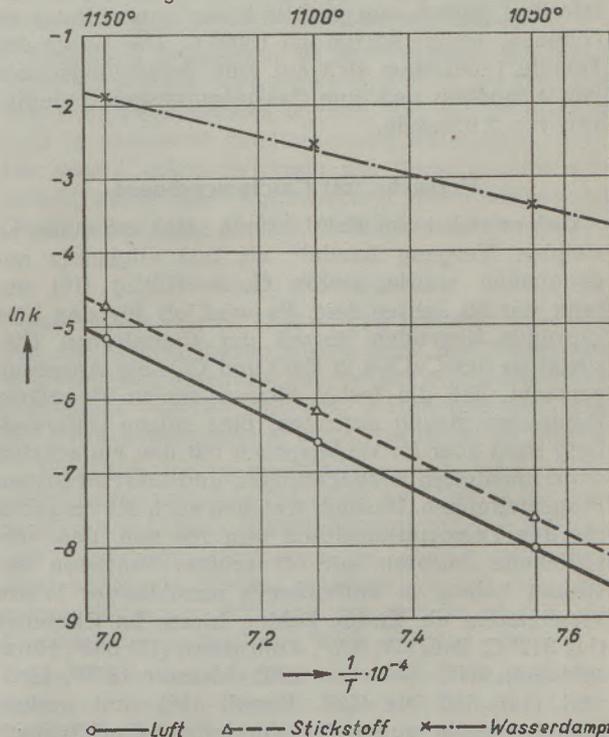
Zur Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden gemäß der Arrheniusschen Gleichung

$$\ln k = C - \frac{q}{RT}$$

die Werte von $\ln k$ und $\frac{1}{T}$ in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Geradlinigkeit ist auch hier gewahrt (Abb. 5). Für die Temperaturinkremente q

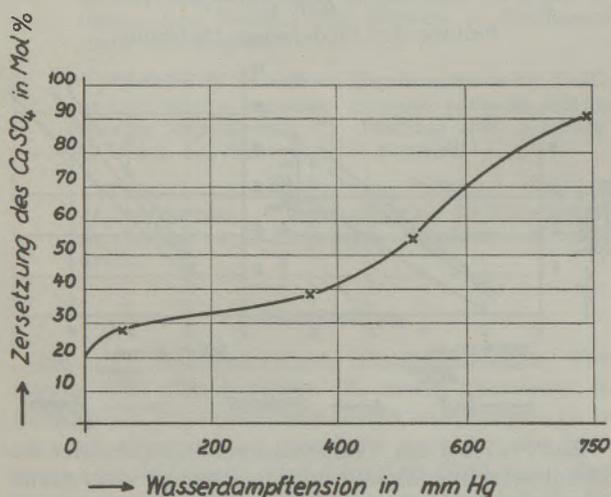
Abb. 5

Prüfung der Arrheniusschen Gleichung.



werden für die Luftreaktion 58,21 Kcal, für die Wasserdampfreaktion 29,35 Kcal gefunden. Das bedeutet, daß der Wasserdampf die Aktivierungswärme fast auf die Hälfte im Vergleich zur Luftreaktion herabsetzt und hier als typischer Katalysator anzuspochen ist. Seinen Einfluß mit steigendem Partialdruck zeigt Abb. 6.

Abb. 6
Einfluß der Wasserdampftension.



Durch röntgenspektroskopische Aufnahmen und chemische Analysen wurde festgestellt, daß die Zersetzung des CaSO₄ mit der Bildung von CaSiO₃ symbat geht.

Versuche mit reinem CaSO₄

Ohne SiO₂-Zusatz wird zwar die Zersetzung von CaSO₄ durch Wasserdampf auch stark begünstigt, erfordert jedoch, um praktisch zur Auswirkung zu kommen, Temperaturen um 1300° C. Die Werte der Tabelle 1 beziehen sich auf eine Zersetzungsdauer von 4 Stunden und eine Gasströmungsgeschwindigkeit von 2 l/Stunde.

Versuche mit Calciumcarbonat

Daß es sich beim Kalkbrennen nicht um einen so simplen Vorgang handelt, als fast allgemein angenommen wurde, stellte G. F. Hüttig (10) bereits vor 20 Jahren fest. Es wird oft für den hier zugrunde liegenden Prozeß der thermischen Dissoziation des CaCO₃ in CaO und CO₂ die Annahme gemacht, daß die festen Phasen nur in singulärer Zusammensetzung auftreten. Eine solche Unterstellung steht aber im Widerspruch mit den einfachsten experimentellen Beobachtungen und führt zu irrigen Fragestellungen. Deshalb weichen auch die Angaben für den Dissoziationsdruck von 760 mm, den verschiedene Autoren mit oft größter Präzision bestimmt haben, in vollkommen unzulässiger Weise voneinander ab. Einige Zahlen hiezu: Le Chatelier (11) 812° C, Brill (12) 825°, Andrussow (13) 882°, Herzfeld (14) 900°, Kalkstein 900°, Marmor 1030°, Hedvall (15) 910 bis 926°. Raoult (16) und andere glaubten sogar außer der Verbindung CaCO₃ noch

die Existenz einer Verbindung CaCO₃·CaO annehmen zu müssen.

Besonders die ausgedehnten Untersuchungen von Hüttig (1) lehrten uns vor allem die Mannigfaltigkeit der anorganischen Feststoffe begreifen, von welchen gesagt wird, daß es so viele von der gleichen chemischen Formel gibt, als Darstellungsmöglichkeiten bestehen. Das heißt also, daß wir es auch bei Substanzen gleicher chemischer Zusammensetzung oft mit außerordentlich verschieden gearteten Stoffen zu tun haben können. Das gilt sowohl für die Ausgangsstoffe als auch für die während eines Reaktionsablaufes sich bildenden Zwischenzustände wechselnder Zusammensetzung und ebenso für die Endprodukte. Die Umstände, wie Ordnungsgrad (amorph → kleinkristallin → Einkristall, entsprechend der Differenz an freier Energie), Bildung von festen Lösungen, Einbau von Fremdbestandteilen im Kristallgitter sowie Verunreinigungen haben sowohl chemisch als auch thermodynamisch besondere Bedeutung. Beschränkt man die Betrachtung auf die thermodynamisch stabilen Ausgangs- und Endprodukte, so gelten die Gesetze über den Gleichgewichtsdruck formal wie beim Verdampfen reiner Stoffe.

Nach Hüttig und Kappel (17) erfolgt der thermische Zerfall von Calciumcarbonat kinetisch verfolgt in einem prismatischen Schiffchen, bzw. einer von den Seitenwänden befreiten Goldbrücke im Vakuum:

1. in den Oberflächenschichten nach der ersten Reaktionsordnung,
2. in den Kernschichten nach der nullten Ordnung,
3. dazwischen lag ein dünner Bereich, der eine $\frac{1}{3}$ - bzw. $\frac{2}{3}$ -Ordnung zeigte.

Aus der Analyse des Gesamtkörpers ergab sich die nullte Reaktionsordnung, bei welcher also der Zerfall proportional mit der Zeit konzentrationsunabhängig fortschreitet.

Tabelle 1
Zersetzung von reinem CaSO₄.

Gas	Temperatur in °C	Zersetzung in Mol-%
Luft	1150	0,09
Wasserdampf	1150	0,94
Luft	1200	0,61
Wasserdampf	1200	4,27

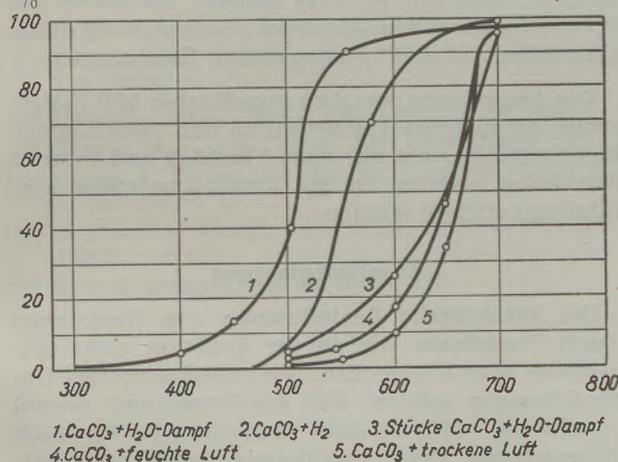
Das Verdienst, den Einfluß von Fremdgasen auf den thermischen Zerfall von CaCO₃ erstmals zuverlässig geprüft zu haben, gebührt H. Fleißner und E. Schwarz v. Bergkamp (18). Die Ergebnisse sollten in erster Linie in der Literatur vorhandene Unstimmigkeiten (14), (19), (20), (21) klarstellen. Es wurden 5 Versuchsreihen ausgeführt entsprechend den Variationen:

1. pulverförmiges CaCO_3 (Fa. Kahlbaum, p. a.) und Wasserdampf;
2. CaCO_3 -Pulver und Wasserstoff;
3. linsengroße Stücke Marmor (Mg-frei) und Wasserdampf;
4. CaCO_3 -Pulver und feuchte Luft;
5. CaCO_3 -Pulver und trockene Luft.

Die Erhitzungskurven bei einer konstanten Zeit (1 Stunde) von 300 bis 800° C sind in Abb. 7 wiedergegeben. Die Wirkung des Wasserdampfes und des Wasserstoffes ist vor allem deutlich zu erkennen. Als Erklärung wird neben der Störung des Gleichgewichtes (Wegführung des abgespaltenen CO_2) eine hydrolytische Wirkung des Wasserdampfes angenommen.

Abb. 7

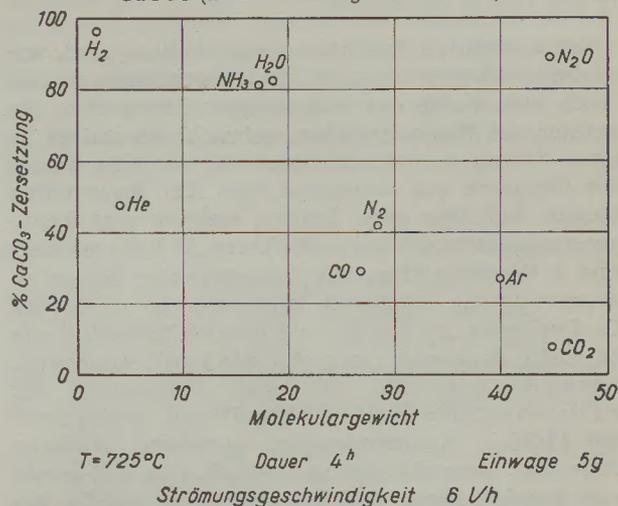
Thermische Zersetzung von CaCO_3 in Gasströmen (nach H. Fleißner und E. Schwarz v. Bergkampff).



Eine zweite Arbeit über die thermische Zersetzung von Calciumcarbonat und ihre Beeinflussung durch Fremdgase wurde von G. F. Hüttig und H. Heinz (22) ausgeführt. Sie bedienten sich für die Zersetzungsversuche eines Drehrohrofens, damit kein Unterschied in der Zersetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Pulverteilchen bestehen und auch die Gasphase zu jedem Teilchen gleichmäßig Zutritt haben sollte. Als Ausgangsmaterial diente Calciumcarbonat p. a. Merck Nr. 2067, wie es für die Silikatanalyse nach Smith verwendet wird. Als Gase kamen Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Helium, Argon, Distickstoffoxyd und Ammoniakgas zur Anwendung. Nach sorgfältiger Reinigung wurden die Gase mit definierter Strömungsgeschwindigkeit (meist 16 l/Minute) in das einseitig geschlossene Porzellandrehrohr, in dem sich die Einwaage (5 bis 10 g) befand, eingeleitet. Nach einiger Zeit wurde das Rohr in den auf die gewünschte Temperatur aufgeheizten Ofen geschoben (Reaktionsbeginn). Die Reaktionsdauer war mit dem Herausziehen des Rohres nach einem bestimmten Zeitintervall beendet. Der prozentuale Umsatz wurde durch Bestimmung des Glühverlustes bzw. fallweise der CO_2 -Bestimmung in der Probe festgestellt. Die markantesten Ergebnisse sind in Abb. 8 wiedergegeben.

Abb. 8

Einfluß der Gasart auf die thermische Zersetzung von CaCO_3 (n. G. F. Hüttig u. H. Heinz).



Diese gelten für eine Zersetzungstemperatur von 725° C, eine Einwaage von 5 g, eine Versuchsdauer von 4 Stunden und eine Strömungsgeschwindigkeit von 16 l/Minute. Es ist hier klar zu ersehen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des CaCO_3 in einem entscheidenden Ausmaß von dem dabei anwesenden Fremdgas abhängt. Die Edelgase deuten auf Verschiedenheiten a) in der Wärmeleitung, b) in der Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich das CO_2 ausbreitet, und c) in der auflockernden, die Reaktionsfreudigkeit des Bodenkörpers erhöhenden Wirkung, da sonst bei denselben weder chemische noch katalytische Einflüsse zu erwarten sind. Bei H_2 und NH_3 sind außerdem chemische Einflüsse nicht ganz von der Hand zu weisen. Wasserdampf kann hier nur katalytisch wirken, da eine Verbindungsbildung unter den gegebenen Verhältnissen unmöglich ist.

Besonders interessant ist die Wirkung des N_2O . Nach Schwab, Staeger und v. Baumbach (23) kann angenommen werden, daß der Zerfall des N_2O in Stickstoff und Sauerstoff katalysiert wird. Der katalytischen Wirkung des Bodenkörpers entspricht auch eine Gegenwirkung der katalysierten Gasphase auf das CaCO_3 , welches rascher zerfällt.

Versuche mit Magnesit

Die Arbeit von G. F. Hüttig und H. Heinz (22) gab den unmittelbaren Anlaß dazu, die Zersetzung von Magnesit ebenfalls auf die Beeinflussung durch Fremdgase, welche mit den Ausgangsstoffen und den Reaktionsprodukten nicht reagieren, zu prüfen.

Ohne auf die in der Literatur sich sehr widersprechenden Angaben (24) über den Verlauf der Zersetzung von MgCO_3 (einige Autoren nehmen Bildung von Zwischenverbindungen an, andere verneinen dies) näher einzugehen, wandten wir uns den phänomenologischen Effekten zu, welche durch die Gegenwart verschiedener Gase erhalten werden.

Die Versuche wurden mit einem natürlichen Magnesit von der Österr.-amerik. Magnesit A. G., Radenthein/Kärnten, durchgeführt, welcher auf eine

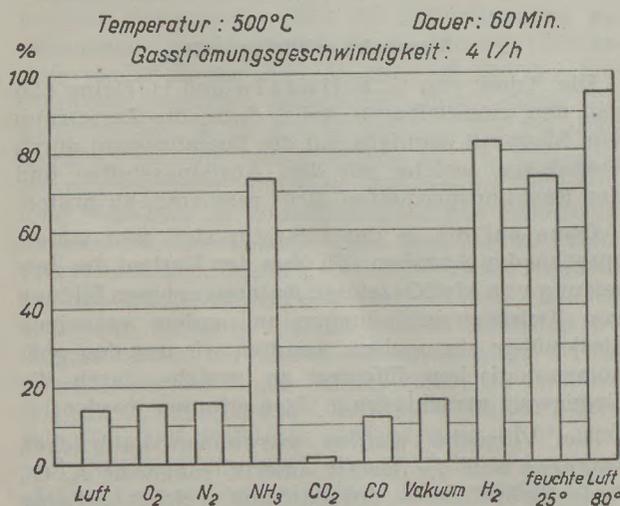
solche Mahlfeinheit gebracht wurde, daß er das 10.000-Maschen/cm²-Sieb passierte. Hierauf wurde er bei 105° C getrocknet.

Die apparative Anordnung war ähnlich jener, wie sie bei den Versuchen mit CaSO₄ beschrieben wurde. Auch hier wurde das eingewogene Material in ein geräumiges Platinschiffchen gebracht, so daß es, in ganz dünner Schicht ausgebreitet, der Einwirkung der Gasphase gut ausgesetzt war. Zur Anwendung kamen: Luft (aus einer Bombe, welcher eine Reinigungsapparatur mit Natronkalkturm, U-Rohr mit CaO und 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure folgten), Stickstoff (passierte ein glühendes Cu-Drahtnetz, im übrigen die gleiche Reinigung wie bei Luft), Sauerstoff (gereinigt wie Luft), Ammoniak (gereinigt wie Luft, nur unter Fortlassung der H₂SO₄-Waschflaschen), Kohlendioxyd (getrocknet mit H₂SO₄), Kohlenmonoxyd (passierte erhitzten Pt-Asbest, dann Reinigung wie Luft). Das CO wurde aus Ameisensäure und konzentrierter H₂SO₄ bereitet und im Gasometer gesammelt), Vakuum (Pfeiffer-Olpumpe), Wasserstoff aus Stahlflasche (über glühenden Pt-Asbest geleitet, sonst gereinigt wie bei Luft), feuchte Luft (H₂O-Dampf gesättigt bei 25° C = 23,76 mm Hg), feuchte Luft (H₂O-Dampf gesättigt bei 80° C = 355 mm Hg), Wasserdampf (durch Eintropfen von H₂O direkt auf ein Schiffchen im Ofen).

Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase betrug durchwegs 4 l/Minute. Für Vergleichszwecke wurde auch die von 2 l/Minute geprüft. Die Zersetzungstemperatur betrug 500° C, die Erhitzungsdauer 1 Stunde.

Die Ergebnisse sind in Abb. 9 wiedergegeben. Die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den Luft-, Stickstoff- und Sauerstoffversuchen sind unbedeutend und liegen fast in der Fehlergrenze. Auch gegenüber Vakuum, welches etwas besser liegt, und CO, welches schlechter liegt als die Luftversuche, sind die Unterschiede nicht groß. Bei ersterem tritt

Abb. 9
Zersetzungsgrad von Magnesit in verschiedenen Fremdgasströmen.



bessere Auflockerung des Bodenkörpers und rascherer Abtransport des gebildeten CO₂ ein. Das CO scheint das Gleichgewicht so zu beeinflussen, daß die Gegenreaktion vergrößert wird. Wasserstoff wirkt, wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit und wohl auch ein wenig chemisch (H₂O-Bildung wird beobachtet, Platinschiffchen!), reaktionsbeschleunigend. Überraschend sind die Ergebnisse bei den minimalen H₂O-Dampfmengen enthaltenden Luft-(25° C)versuchen. Sie kommen jenen mit Wasserstoff nahe. Dieser Umstand könnte sogar technisch interessant sein, da wärmetechnisch größere H₂O-Dampfmengen nur Wärmeverluste bedeuten. Daß ein größerer H₂O-Dampfgehalt bei Luft (80° C) eine weitere Erhöhung bis zur fast vollständigen Zersetzung bewirkt, ist nach dem Vorigen zu erwarten. Der Wasserdampf spielt hier die Rolle des typischen Katalysators, er verläßt die Reaktion so unverändert, wie er in dieselbe eingetreten ist. Da hier die Bedingungen zur Verbindungsbildung nicht gegeben sind, ist diese ein weiteres Beispiel für die in das Schrifttum unter dem Ausdruck „Saugwirkung durch chemische Affinität“ eingegangene Erscheinung.

Die Ausweitung der oben angeführten 500° C-Versuche auf mehrere Temperaturen und verschiedene Zeitintervalle steht vor dem Abschluß und es wird demnächst hierüber in der Radex-Rundschau ausführlich berichtet werden.

Zusammenfassung

Die katalytische Beeinflussung von Reaktionen durch Fremdgase, die an der Reaktion nicht teilnehmen, wird besprochen. Die experimentellen Untersuchungen zeigten, daß die Zersetzung sowohl von CaSO₄ + SiO₂ als auch von reinem CaSO₄ durch Wasserdampf stark beschleunigt wird. Die thermische Dissoziation des CaCO₃ wird, wie die Untersuchungen von H. Fleißner und E. Schwarz-Bergkampff sowie insbesondere von G. F. Hüttig und H. Heinz zeigen, besonders durch H₂, H₂O, NH₃ und N₂O gefördert. Die Magnesitzersetzung wird, wie eigene Untersuchungen ergaben, außer durch H₂O und NH₃ überraschenderweise auch sehr stark durch feuchte Luft begünstigt. Der Wasserdampf spielt hier die Rolle eines typischen Katalysators.

Summary

The catalytic influence of reactions caused by foreign gases not involved in the reaction, is discussed; Experimental tests have shown that the dissociation of CaSO₄ + SiO₂, as well as that of pure CaSO₄ are considerably accelerated by water vapour. The thermal dissociation of CaCO₃ is particularly promoted by H₂, H₂O, NH₃ and N₂O as shown by the experiments made by H. Fleißner and E. Schwarz-Bergkampff and by the experiments made by G. F. Hüttig and H. Heinz. As experiments made in our own laboratories have proved, the decomposition of magnesite is promoted not only by H₂O and NH₃, but also surprisingly and in a very high degree by moisture contained in the atmospheric. Water vapour in this case acts as a typical catalyst.

Résumé

Il est traité de l'influence catalytique, exercée sur les réactions, par des gaz étrangers qui n'y prennent pas part. Les essais ont démontré que tant la décomposition de $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ que celle du CaSO_4 à l'état pur sont fortement accélérées par la vapeur d'eau. Comme le montre les travaux de H. Fleißner et de E. Schwarz-Bergkampf et sur-

tout ceux de G. F. Hüttig et de H. Heinz, la dissociation thermique de CaCO_3 est particulièrement favorisée par le H_2 , le H_2O , le NH_3 et le NO_2 . Des essais faits dans nos propres laboratoires ont montré que la décomposition de la magnésite était favorisée non seulement par le H_2 et le NH_3 mais également, chose surprenante, dans une très large mesure par l'air humide. La vapeur d'eau joue dans ce cas le rôle typique d'un catalyseur.

Literaturnachweis

- (1) Hüttig, G. F., Handbuch der Katalyse, Bd. VI, Springer-Verlag, S. 322—577.
- (2) Fricke, R., und Hüttig, G. F., Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1937.
- (3) Hüttig, G. F., und Strial, K., Z. anorg. allg. Chemie 209. (1932), 249.
- (4) Hüttig, G. F., und Herrmann, E., Kolloid Z. 92. (1940), 9.
- (5) Hedvall, J. A., und Runehegen, O., Naturwiss. 28. (1940), 429.
- (6) Bischoff, F. v., Z. anorg. allg. Chem. 250. (1942), 10.
- (7) Tammann, G., Z. anorg. allg. Chem. 115. (1921), 141; 149. (1926), 21.
- (8) Hedvall, J. A., Z. anorg. allg. Chem. ab Bd. 122.
- (9) Braune, H., Z. phys. Chem. Abt. 1 110. (1924), 147.
- (10) Hüttig, G. F., und Lewinter, M., Z. angew. Chem. 41. S. 1034 (1928).
- (11) Le Chatelier. Compt. Rend. Acad. Sciences 102, 1234 (1883).
- (12) Brill, Z. anorg. Chem. 45. (1905), 275.
- (13) Andrussow, Z. phys. Chem. 116. (1925), 81.
- (14) Herzfeld, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1897, 820.
- (15) Hedvall, J. A., Z. anorg. allg. Chem. 98. (1916), 47.
- (16) Raoult, Compt. rend. Acad. Sciences 92. (1881), 189.
- (17) Hüttig, G. F., und Kappel, H., Z. angew. Chem. 53. (1940), S. 57.
- (18) Fleißner, H., und Schwarz-Bergkampf, E. v., Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 76. (1928), 60.
- (19) Gay-Lussac, J. L., und Thénard, Recherches physico-chimique II, 182 (1811).
- (20) Berger, E. E., Ind. a. Eng. Chemistry 1927, 594; Chem. Zbl. 1927, II, 1193.
- (21) Robinson, Smith, Briscoe, Journ. Chem. Soc. London 1926, 836; Chem. Zbl. 1926, II, 549.
- (22) Hüttig, G. F., und Heinz, H., Z. anorg. Chem. 255. (1948), 223.
- (23) Schwab, G. M., Staeger, R., und Baumbach, H. H. v., Z. phys. Chem. B 21. (1933), 65.
- (24) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Mg (27), Teil B, S. 306.

Plastizitätsmessungen an preßbaren keramischen Massen

Von W. Hummitch, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg.

(Die keramischen Umhüllungsmassen von Schweißelektroden und ihre Herstellung a) nach dem Tauchverfahren, b) nach dem Preßverfahren; Die Plastizität als Grundlage für die Preßfähigkeit von pulverförmigen Stoffmengen; Messung der Plastizität; Anmachflüssigkeiten; Plastizität verschiedener Massen.)

(Ceramic coatings for welding electrodes and their production a) by dipping, b) by pressing. Plasticity as a requirement for pressing mixtures of powdered substances. Measuring plasticity. Liquids required for the preparation of coating materials. Plasticity of different coating materials.)

(Les masses céramiques pour enrobages d'électrodes à souder et leur fabrication: a) d'après le procédé par immersion, b) d'après le procédé par moulage à pression. La plasticité comme élément fondamental de la compressibilité des mélanges pulvérulents. Mesure de la plasticité. Liquide de gâchage. Plasticité des différentes masses céramiques.)

Die Umhüllungsmassen von Schweißelektroden, die sogenannten Mäntel, können als keramische Massen bezeichnet werden. Sie bestehen hauptsächlich aus Stoffen, die in der Keramik üblich sind. Jedoch sind ihre Mischungsverhältnisse andere, weil die Anforderung, die an die Mäntel gestellt werden, bedeutend unterschiedlich sind. Die Stoffgemische sollen einen niedrigen Schmelzpunkt haben, der in dem Temperaturgebiet von 1100 bis 1250° C liegt. Ihre Schlacken sollen im Augenblick des Abschmelzens durch den Lichtbogen dünnflüssig sein und auch das flüssige Metallbad vollkommen benetzen. Die meisten Schlacken verhalten sich wie Gläser, ein anderer Teil wie kristalline Anordnungen. Es gibt auch solche, bei denen Kristalle und Gläser gemengt sind.

Über den Zweck, warum diese Massen als Mäntel auf die Schweißelektroden aufgetragen werden, will ich heute nicht sprechen, sondern ich will mich mit ihrer Verpreßbarkeit und insbesondere mit ihrer Plastizität befassen.

Bevor ich aber auf das eigentliche Thema eingee, seien kurz die beiden in der Ummantelungstechnik üblichen Verfahren besprochen, nämlich das Tauchverfahren und das Preßmantelverfahren.

Das Tauchverfahren

Die ursprüngliche Methode der Mantelelektrodenfertigung stellt das Tauchverfahren dar. Die Mantelmasse wird zu einem Brei angerührt und der Draht zwecks Aufnahme der Umhüllungsmasse in diesen eingetaucht. Man könnte diesen Brei mit dem in der Keramik üblichen Schlicker vergleichen. Der Flüssigkeitsgrad dieses Schlickers wird durch Zusätze von Elektrolyten, insbesondere Natronlauge und Soda, wesentlich beeinflusst. Insbesondere verringert die Natronlauge die Oberflächenspannung und auch die Viskosität des Breies. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die OH-Jonenkonzentration. Je nach der erforderlichen Hüllendicke muß der Stab, der ummantelt werden soll, einmal oder mehrere Male eingetaucht werden. Zwischen jeder Tauchung erfolgt eine Trocknung

der aufgetragenen Schicht an der Luft, wodurch ihr Porenvolumen freigelegt und somit ihre Saugwirkung erhöht wird. Für die Absatzdicke der jeweils aufgetragenen Schicht ist der Flüssigkeitsgrad des Breies, die Zeit des Verweilens der Stäbe im Brei und die Geschwindigkeit, mit welcher der Stab aus ihm herausgezogen wird, maßgebend.

Die Umhüllungsmasse setzt sich aus Bestandteilen von verschiedenen spezifischen Gewichten zusammen, wobei eine Entmischung der prozentualen Zusammensetzung sowohl innerhalb des Breies selbst als auch während des Herausziehens des eingetauchten Stabes möglich ist. Die schweren Umhüllungsstoffe bewegen sich nach unten, die leichteren bleiben oben. Durch Umwälzung des Breies kann eine Entmischung weitgehendst verhindert werden. Geschickt getauchte Elektroden können einen sehr gleichmäßigen Mantel aufweisen, der frei von all den aufgezeichneten Mängeln ist. Es gibt aber eine Reihe von Mantelstoffen, die sich infolge ihrer physikalischen Eigenschaften schwerlich oder überhaupt nicht tauchen lassen. So zum Beispiel der blättrige Kaliglimmer oder auch bestimmte Kaoline. Es können auch metallische Zusätze mit der Flüssigkeit des Breies zu Gasen reagieren, was zu Poren im Mantel führt. Mitunter können durch die Reaktionswärme der Gasbildung die Massen zum Schäumen oder Kochen gebracht werden.

Die Einhaltung der Maßhaltigkeit der Manteldicken erfordert viel Übung und ein sehr geschicktes Arbeiten.

Die Preßmantelerzeugung

Das Auftragen von plastischen Mantelmassen durch Pressen auf dem Draht brachte einen wesentlichen Fortschritt in der Erzeugung von ummantelten Schweißelektroden. Die nachteiligen Entmischungerscheinungen während des Tauchens, die Kochreaktion des Breies, veranlaßt durch den Phosphorgehalt der Ferrolegierungen, konnten vollständig ausgeschaltet werden.

Die Abmessungen der Mäntel konnten genau eingehalten werden und außerdem brachte die Preß-

mantelerzeugung eine wesentliche Steigerung ihrer Stückzahlen in der Zeiteinheit. Die Rezepturen der Umhüllungsmassen für die Preßmantelerzeugung benötigen andere prozentuale Zusammensetzungen als diejenigen der Tauchmantelelektrode gleicher Qualität.

Die Preßmasse

Wir unterscheiden nach der Qualität des Mantels 4 Gruppen von Mantelelektroden:

1. erzsäure Mäntel
2. schwacherzsäure Mäntel
3. saure Mäntel
4. kalkbasiische Mäntel.

Den Preßmassen müssen solche Eigenschaften gegeben werden, die die Massen plastisch machen und sie am Stab haften lassen. Neben den schlackebildenden und legierenden Bestandteilen müssen der Masse noch Gleitmittel zugesetzt werden, die ihre Verpreßbarkeit erst ermöglichen. Außerdem ist die Art und Menge des Flüssigkeitszusatzes, dessen Menge sich wieder nach der Saugfähigkeit der bereitgestellten Masse richtet, von ausschlaggebender Bedeutung. Ist die Preßfähigkeit einer Masse gewährleistet, so lassen sich nach dem bisherigen Stand der Konstruktionen von Elektrodenpressen einwandfreie Preßmantelelektroden herstellen.

Wir wollen uns nun mit den Mantelstoffen selbst befassen. In unserem Falle handelt es sich um ein „Plastischmachen“ von pulverförmigen Stoffgemengen. Es kommt also darauf an, diejenigen Eigenschaften von pulverförmigen Gemischen zu untersuchen, die die Plastizität fördern, und zu prüfen, wie sich danach solche Eigenschaften zur Erreichung eines möglichst günstigen Effektes vereinigen lassen. Die Plastizität unserer Systeme ist von der stofflichen Natur der fein verteilten Substanz und insbesondere von den Wechselwirkungen zwischen zerteilter Substanz und einer als Zerteilungsmittel zugesetzten Flüssigkeit abhängig. Die Plastizität solcher Systeme wird demnach durch die Größe, Gestalt und Anordnung der festen Teilchen, durch die Art, Menge und Zusammensetzung der Anmachflüssigkeit und nicht zuletzt durch die Temperatur bestimmt. Adsorptionen und Solvatation an den Teilchen und deren elektrokinetisches Potential sind weitere Einflußgrößen.

Die Teilchen müssen unter der Einwirkung einer Kraft eine gewisse Beweglichkeit gegeneinander haben und nach Aufhören der deformierenden Kraft die neugewonnene Anordnung beibehalten, andererseits aber genügend fest aneinanderhaften. Die Bedingung wird nach Searle (1) dadurch erfüllt, daß sich zwischen den Teilchen ein dünner Film von Flüssigkeit befindet, der einerseits das Gleiten der im trockenen Zustand einander stark reibenden Oberfläche gegeneinander ermöglicht, andererseits den Zusammenhalt der Teilchen während des Verschiebens gewährleistet. Eine dünne Flüssigkeitshaut dient demgemäß einerseits als Schmiermittel, andererseits als Adhäsionsmittel. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms wird durch die Art und Menge der Anmachflüssigkeit, in unserem Falle des Wasser-

glases, bestimmt. Kapillare Zugkräfte bestimmen die Dicke der Haut.

Ebenso bestimmt die Oberflächenspannung sowie die Viskosität der Anmachflüssigkeit die Hautdicke. Somit wäre die Plastizität eines Gemisches vom mittleren Teilchenabstand und von der Ausbildung der Oberfläche abhängig. Der Formänderungswiderstand und somit die Knetarbeit von plastischen Massen läßt sich mittels eines Brabenderschen Plastographen (2) (Abb. 1) messen. In einem Knetter (Abb. 2), der von einem Elektromotor angetrieben wird, werden Massen von bestimmten Volumen und Flüssigkeitsgehalten gemengt und dabei ihre Knetarbeit gemessen, die an einer Skala ablesbar ist.



Abb. 1.
Brabender-Plastograph.

Der Knetter ist mit einem Wassermantel umgeben, der mit einem Thermostaten verbunden ist, wodurch das Einhalten gleicher Knettemperaturen möglich ist.

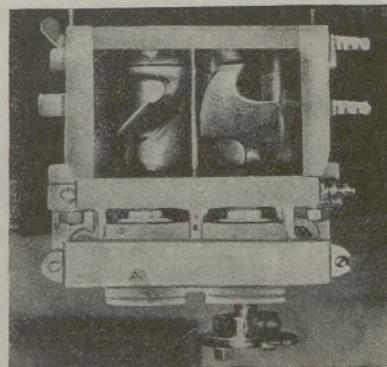


Abb. 2.
Knetter.

Die schraubenartig gestalteten Knetflügel drehen sich gegeneinander und gestatten eine Umlagerung der Teilchen auf einem langen umständlichen Weg, wodurch jedes Teilchen mit einer sehr großen Anzahl anderer Teilchen des Gemenges in innige Berührung kommt. Die Knetarbeit wird auf einem Streifen registriert. Die Empfindlichkeit der Messungen läßt sich durch einen Dämpfer abstimmen. Der Brabender-Plastograph*) erwies sich als ein

*) O. H. Brabender, Duisburg am Rhein, Schließfach 205.

vortreffliches Gerät zur Bestimmung der Einflußgrößen der Plastizität von Mantelmassen. Er gestattet eine gute Betriebskontrolle während der Fertigung und er war auch ein gutes Hilfsmittel für die Entwicklungsarbeiten an verpreßbaren Mantelmassen.

Da wir in der Elektrodenfertigung mit Mantelbestandteilen zu tun haben, die wesentlich in ihrem spezifischen Gewicht verschieden sind, wurde die Knetarbeit an gleichen Volumina gemessen. Der Meßvorgang gestaltete sich folgendermaßen:

Mittels einer Bürette wird in gleichen Zeitabschnitten je 1 cm³ Anmachflüssigkeit zugesetzt und die jeweilige Arbeitsleistung auf dem Papierstreifen registriert. Auf diese Weise ist es möglich, das höchste Knetwiderstandsmoment und somit auch die höchste Knetarbeit und auch die gleichzeitig verbrauchte Menge der Anmachflüssigkeit zu bestimmen (siehe Abb. 3 und 4).

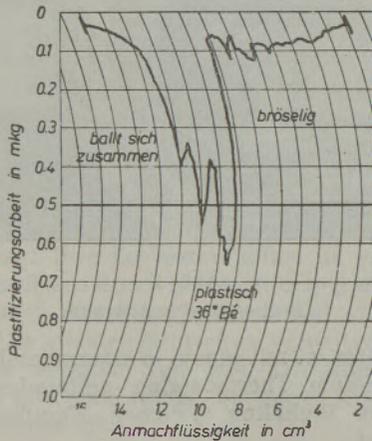


Abb. 3
Knetarbeit einer plastischen Masse.

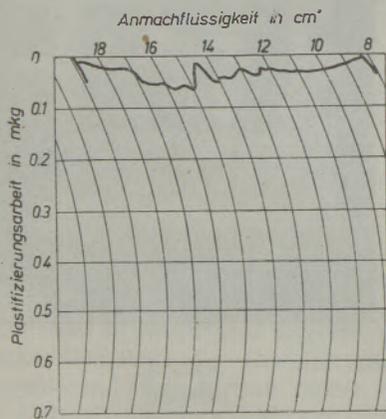


Abb. 4
Knetarbeit einer unplastischen Masse.

Es ist nicht Aufgabe dieser Untersuchung, die Meßwerte des Plastographen in Einklang mit anderen Meßgrößen der Zähigkeit oder Plastometrie zu bringen. Die hier angestellten Messungen sind Vergleichsuntersuchungen unter gleichbleibenden Bedingungen. Sie sollen dem Keramiker bzw. Elektrodenfertiger ein Hilfsmittel sein. Man kann an-

nehmen, daß die Formänderungsarbeit einer knetbaren Masse in jedem Falle ihrer Plastizität proportional ist. Offensichtlich ist die Verpreßbarkeit einer Mantelmasse eine Funktion ihrer Plastizität.

Wir wollen uns nun mit den Eigenschaften der in der Elektrodenfertigung benutzten Flüssigkeitsmittel befassen. Als Anmachflüssigkeit dienen hauptsächlich Natron- und Kaliwassergläser. Ihre Zusammensetzung zeigt Abb. 5.

Bezeichnung	Baumé*	Dichte g/cm ³	SiO ₂	Na ₂ O %	K ₂ O %	H ₂ O	Modul SiO ₂ :Na ₂ O	Viskosität Zahl
Natron-wasserglas	41	1.41	23.95	16.99	-	59.06	1.41	4.0
	40	1.38	25.16	12.47	-	62.37	2.02	18.0
	39	1.37	26.50	7.85	-	65.65	3.38	35.0
							SiO ₂ :K ₂ O	
Kali-wasserglas	35	1.32	22.56	n.b.	13.08	64.36	1.72	2.0
	37	1.30	22.70	0.5	8.8	68.0	2.60	5.0

Die Schwefelgehalte liegen bei 0.12 bis 0.37 %.

Abb. 5
Wassergläser.

Die Natronwassergläser sind viskose Lösungen von Natronsilikathydraten. Die Viskositätseigenschaften von ihnen können bei gegebener Konzentration sehr verschieden sein. Die Viskosität hängt von dem Verhältnis SiO₂:Na₂O, genannt Modul, ab. Die Viskosität steigt bis zu einem Modul von 2:1 langsam an, um dann rascher zuzunehmen (Abb. 6).

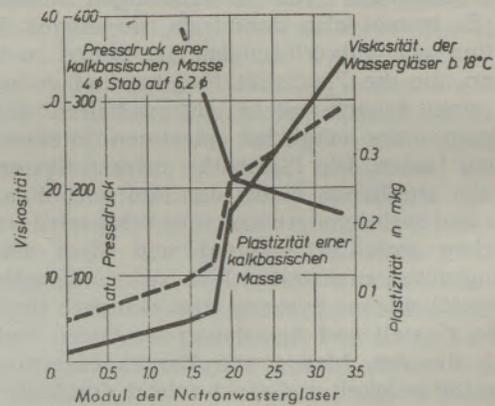


Abb. 6
Viskosität von Wassergläsern als Funktion ihres Moduls.
Dichte 39 bis 41° Bé.

Wahrscheinlich gelten in Wassergläsern mit einem Modul kleiner als 2 die Verhältnisse nichtkolloidaler Lösungen und in Wassergläsern mit einem Modul größer als 2 die Verhältnisse kolloidaler Lösungen von Solvatmolekülen, deren Größe von dem Verhältnis SiO₂:Na₂O abhängig ist.

In der Elektrodenfertigung werden Wassergläser mit einem Modul SiO₂:Na₂O = 3,25 bei einer Dichte von 39—41° Bé verwendet. Sie haben eine vorzügliche Viskosität. Ein Modul von 4 soll nicht überschritten werden, weil dann die Gefahr der Gel-Bildung besteht.

Alle Viskositäts- und Plastizitätsmessungen erfolgten bei einer Temperatur von 18° C. Die Tem-

peraturen im Knetter wurden durch einen Thermostaten reguliert.

Nachdem wir uns mit den Anmachflüssigkeiten befaßt haben, wollen wir uns den festen zerteilten Substanzen zuwenden. Man unterscheidet nach Schlackenbildnern, Erzen, Ferrolegierungen und organischen Substanzen. Die nächsten Bilder zeigen die Mantelstoffe und ihr plastisches Verhalten.

Stoffe	Kornfeinheit Sieb	Spezifisches Gewicht g/cm ³	Stoffe	Kornfeinheit Sieb	Spezifisches Gewicht g/cm ³
1. Schlackenbildner			2. Erze:		
a) Säuren:			Magnetit	DIN 50	3 0 0
Quarzmehl	DIN 80	1. 51	Ilmenit	" 40	2 9 2
Rutil künstlich	" 100	1. 59	Eisenglimmer	" 100	2 4 9
Rutil kristallin	" 80	2. 05	3. Ferrolegierungen		
b) Silikate:			Ferro - Mangan affine	DIN 40	4 2 4
Kalifeldspat	DIN 100	1. 71	Hochalufenero - Mangan	" 40	4 2 1
c) Basen:			4 Organische Substanzen:		
Kalkspat	DIN 90	1. 53	Zellmehl		feinst gemahlen
Bergkreibde	" 100	1. 28			
Magnesit	" 100	1. 93			
d) Flußmittel:					
Flußspat	DIN 100	2. 05			
e) Gleitmittel:					
Kaliglimmer	DIN 30	1. 38			
Magnesiumglimmer	" 30	1. 35			
Graphit	" 80	u. b.			
f) Plastifizierungsmittel:					
Kaolin	DIN 100	1. 05			

Abb 7
Mantelstoffe.

Stoff	Menge g	Anmachflüssigkeiten							
		destilliertes Wasser		Natronwasserglas Mod.3,3		Kaliumwasserglas Modul: 1,7			
		P Zahl	Dichte	P Zahl	Dichte	P Zahl	Dichte	P Zahl	Dichte
		m kg	g/cm ³	m kg	*Bé	m kg	*Bé	m kg	*Bé
a) Plastische Substanzen:									
Kaolin	35	0.28	1	25.5	0.840	37	28	0.860	38
Rutil 1335	35	0.44	1	20.0	0.810	36	31	0.740	36
b) Wenig plastische Substanzen:									
Bergkreibde	35	0.17	1	21.0	0.36	34	29	0.34	32
Kalkspat	35	0.14	1	21.0	0.25	32	26	0.28	30
Eisenglimmer	70	0.19	1	13.0	0.60	36	16	0.24	32
c) Gleitmittel:									
Kaliglimmer	175	—	—	—	0.145	34	30	—	—
d) Unplastische Substanzen:									
Quarzmehl	35	—	—	—	0.050	37	11	—	—
Kalifeldspat	35	—	—	—	0.060	37	15	—	—

v-% ist Volumenprozent

Abb. 8
Plastifizierungsarbeit von Zweistoffmischungen.

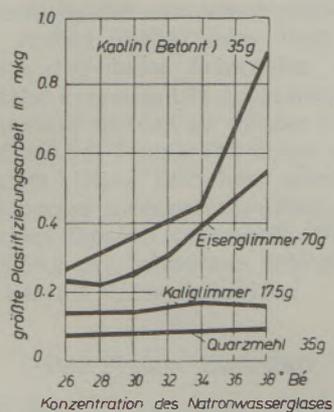


Abb. 9
Plastifizierungsarbeit als Funktion der Konzentration des Wasserglases Modul 3,3.

Bedeutenden Einfluß auf die Plastizität haben Form und Größe der Teilchen. Günstig ist die Plattchenform. Die Kornfeinheit ist kleiner als 0,1. Um

das Schwindmaß möglichst klein zu halten, müssen die Teilchengrößen aufeinander abgestimmt sein. Abb. 10, 11 und 12 zeigen die Knetarbeiten verschiedener Mäntel.

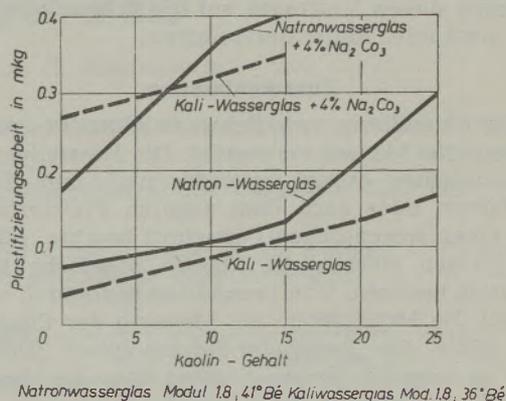


Abb. 10
Plastifizierungsarbeit einer kalkbasischen Masse als Funktion ihres Kaolin- und Sodagehaltes.

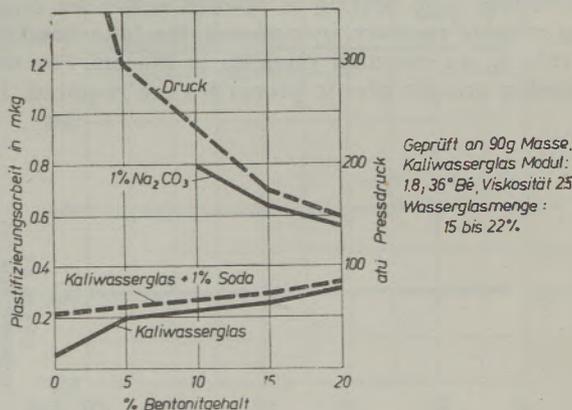


Abb. 11
Preßdruck und Plastifizierungsarbeit einer sauren Masse.

Andererseits kann durch Zusätze von Gleitmitteln in Form von Glimmer die Gleitfähigkeit einer unplastischen Masse wesentlich vergrößert und dieselbe verpreßbar gemacht werden. Durch diese

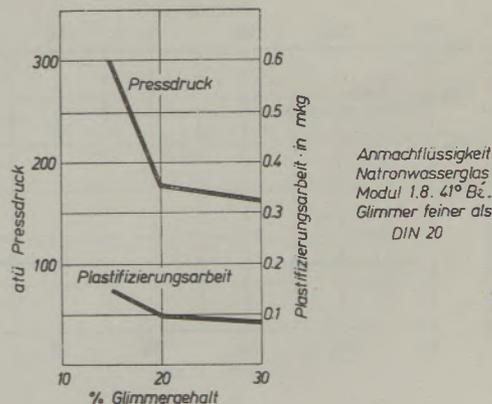


Abb. 12
Plastifizierungsarbeit und Preßdruck einer unplastischen Masse bei steigendem Glimmerzusatz.

Maßnahme wird der Preßdruck einer unplastischen Masse bedeutend verringert.

Ich könnte noch eine große Reihe von Untersuchungsergebnissen bringen, muß mich jedoch im Rahmen dieses Vortrages auf die Wiedergabe einiger markanter Bilder beschränken.

Zusammenfassung

Zur Umhüllung von Schweißelektroden werden keramische Massen verwendet. Die Herstellung der Ummantelung erfolgt entweder nach dem Tauchverfahren oder nach dem neueren Preßverfahren, das einen wesentlichen Fortschritt brachte. Für das Verpressen müssen die Massen plastische Eigenschaften besitzen. Von besonderer Bedeutung wurde hierbei die Möglichkeit zur Messung der Plastizität mit Hilfe des Brabender-Plastographen. Dadurch war es möglich, genaue Studien über die Verpreßbarkeit der Massen zu machen.

Summary

Ceramic masses are used for coating welding electrodes. The coating is applied either by dipping or more recently, by pressing, the latter method involving an essential progress in the art. For the pressing process plastic properties are required. In

this connection the possibility of measuring the plasticity by means of the Brabender Plastograph is of particular importance. This enabled a thorough study of the pressing properties of ceramic masses.

Résumé

Pour l'enrobages des électrodes à souder on utilise des masses céramiques. La fabrication des enrobages a lieu soit d'après le procédé par immersion, soit d'après le plus récent procédé de moulage à pression, procédé qui a constitué un progrès notable. Pour pouvoir appliquer le moulage à pression, il faut que les masses possèdent des propriétés plastiques. La possibilité de mesurer la plasticité à l'aide du plastographe de Brabender a été à cet effet d'une importance toute particulière. Il a été aussi possible d'effectuer des recherches exactes sur la compressibilité des masses céramiques.

Literaturnachweis

- (1) A. B. Searle, Chemistry and Physics of Clay, London (1924), p. 258 ff.
- (2) Plastizität und Preßbarkeit von Mantelmassen der Schweißelektroden v. W. Hummitzsch. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 92. Heft 12, p. 211—221.

Über die kristallinen Schlacken im System $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-FeO}$

Von H. Krainer, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg.

(CaF_2 als Bestandteil von Umhüllungsmassen für Schweißelektroden; Besprechung der Systeme $\text{CaF}_2\text{-CaO}$, $\text{CaF}_2\text{-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-FeO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-FeO}$.)

(CaF_2 as component of coatings for welding electrodes. Discussion of the $\text{CaF}_2\text{-CaO}$, $\text{CaF}_2\text{-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-FeO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-FeO}$ systems.)

(La CaF_2 comme constituant des masses céramiques pour l'enrobage des électrodes à souder. — Considérations sur les systèmes $\text{CaF}_2\text{-CaO}$; $\text{CaF}_2\text{-MgO}$; $\text{CaF}_2\text{-FeO}$; $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$; $\text{CaF}_2\text{-CaO-FeO}$.)

Ein recht bedeutender Teil der für die Lichtbogenschweißung von Eisen und Stahl verwendeten Elektroden wird mit einer Umhüllung, die vorwiegend aus Schlackenbildnern besteht, hergestellt. Es ist hier nicht möglich, auf die Zusammensetzung und den Zweck der Umhüllungen näher einzugehen. Es sei verwiesen auf den grundlegenden Bericht von F. Rapatz und W. Hummitzsch (1) oder z. B. auf das Stahleisenbuch „Schweißen von Eisen und Stahl“ von K. L. Zeyen und H. Lohmann. Die sich aus den Umhüllungsstoffen bildenden Schlacken erstarren zumeist glasig. Die sogenannten kalkbasischen Umhüllungen ergeben jedoch kristalline oder vorwiegend kristallin erstarrende Schlacken. Auf Titansäure aufgebaute saure Umhüllungen ergeben teilweise kristallin erstarrende Schlacken.

Die kalkbasischen Umhüllungen enthalten als kennzeichnende Bestandteile Flußspat und Kalk, daneben sind noch eine Reihe weiterer Bestandteile enthalten, deren Auswahl vom Verwendungszweck der Elektroden abhängt.

Um nun den Aufbau dieser Schlacken kennenzulernen, wurden zunächst einmal einige Systeme von Schlackenbildnern mit Flußspat untersucht.

Die Herstellung der röntgenographisch zu untersuchenden Proben sollte unter Bedingungen geschehen, die den beim Schweißen vorliegenden möglichst nahe kommen. Die eingemahlene pulverförmigen Ansätze wurden zu dünnen Stäbchen verpreßt und diese bei Temperaturen um etwa 1000°C kurz gesintert. Diese Stäbchen wurden dann in einem Lichtbogen niedergeschmolzen und die abgeschmolzenen Tropfen gesammelt. Die Erstarrung und Abkühlung der Schmelzen erfolgt dabei noch etwas rascher als beim Schweißen.

Das System $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

Nach W. Eitel (2) zeigt das Zustandsbild $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ bei 1362°C und knapp 20% CaO ein Eutektikum. Die untersuchten Proben (Abb. 1) ließen in Übereinstimmung damit immer CaO und CaF_2 nebeneinander erkennen. Die praktische Konstanz der Gitterkonstante deutet an, daß in festem Zustande keine merkbare Löslichkeit der Komponenten ineinander besteht.

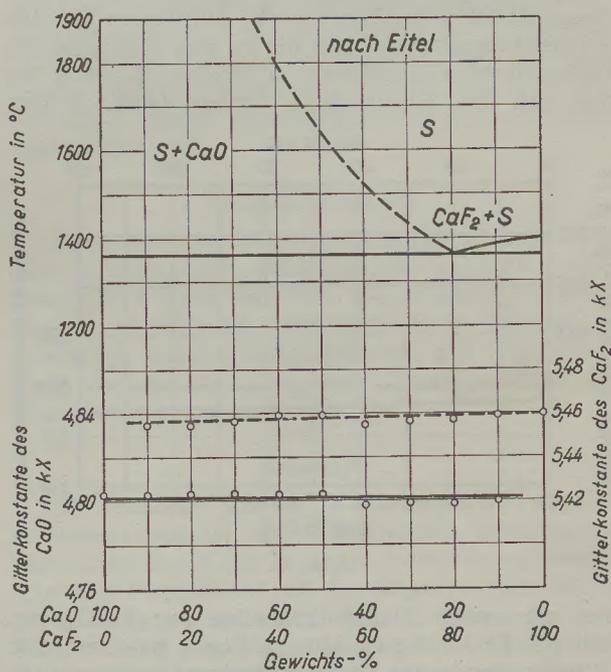


Abb. 1

Das System $\text{CaF}_2\text{-MgO}$

Dieses System ist dem vorher besprochenen weitgehend ähnlich (Abb. 2). Die Gitterkonstante des

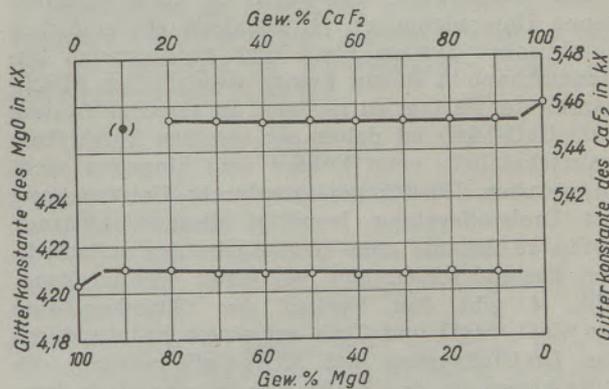


Abb. 2

MgO liegt bei den Gemischen geringfügig höher als die des reinen MgO , die zu 4.2038 \AA gefunden

wurde. Die Änderung der Gitterkonstante würde eine Löslichkeit von etwa 1% CaO in MgO andeuten, wobei das CaO von der Zersetzung des Flußspates herrühren kann. Die Gitterkonstante des Flußspates wird ebenfalls geringfügig vermindert, was vielleicht durch eine sehr geringe Löslichkeit von MgF₂, das sich ja durch Umsetzung aus CaF₂ und MgO bilden könnte, erklärbar ist.

Das System CaF₂-FeO

Dieses System wurde von W. Oelsen und H. Maetz (3) untersucht. Die Forscher weisen darauf hin, daß man richtiger von einem Vierstoffsystem Fe-O-F-Ca sprechen sollte, da schon das reine Eisenoxyd gar nicht existierte. Sie fanden auch bei ihren Versuchen immer Fe₂O₃ neben FeO. Nach diesen Untersuchungen besteht auch eine bei den Schmelztemperaturen fast bis zu den Komponenten reichende Mischungslücke im flüssigen Zustand. Bei den von uns untersuchten Proben (Abb. 3) fan-

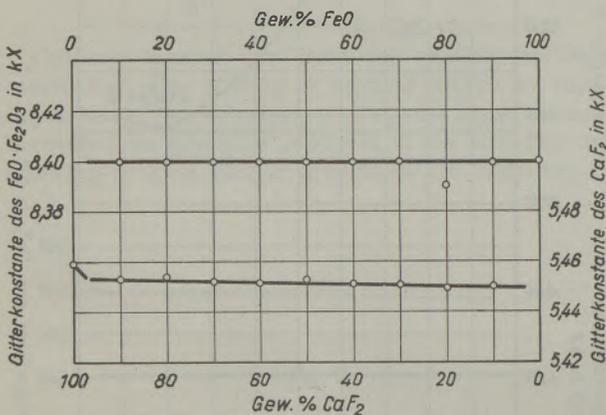


Abb. 3

den wir neben Flußspatkristallen nur Fe₃O₄, ein Teil des FeO hat sich also zu Fe₂O₃ oxydiert. Die Gitterkonstante des Flußspates nimmt unwesentlich mit steigendem Eisenoxydgehalt ab, die Gitterkonstante des Spinells zeigt keinerlei Veränderungen.

Das System CaF₂-CaO-MgO

Das Randsystem CaO-MgO ist nach verschiedenen Untersuchungen (4) ebenfalls ein einfaches eutektisches System. Nach dem vorliegenden Zustandsschaubild ist mit keiner wesentlichen Mischbarkeit der Partner zu rechnen. Im ternären System CaF₂-CaO-MgO ist daher ein ternäres Eutektikum wahrscheinlich, neue Phasen sind hingegen nicht zu erwarten. Die röntgenographische Untersuchung des Dreistoffsystems bestätigt diese Voraussage völlig, so daß auf eine Wiedergabe des vollständigen Zustandsschaubildes verzichtet werden kann. Abb. 4 gibt den Verlauf der Gitterkonstante des CaO, MgO und CaF₂ auf einem Schnitt durch das Dreistoffsystem bei 10% CaF₂ wieder; die Gitterkonstante des Flußspates ist praktisch konstant, lediglich die der MgO-freien Probe ist etwas höher, die Gitterkonstante des CaO nimmt etwas ab, die des MgO jedoch etwas zu. Die Abnahme der Gitterkonstante des CaO macht eine Löslich-

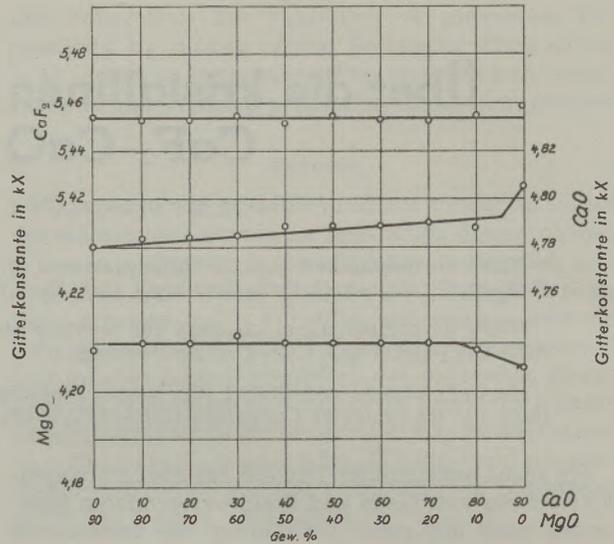


Abb. 4

keit von 2 bis 3% MgO in CaO wahrscheinlich, die geringere Zunahme der Gitterkonstante des MgO deutet hingegen auf eine Löslichkeit von nur etwa 1% oder weniger CaO in MgO hin. Ternäre Schmelzen auf der Basis CaF₂-CaO-MgO bestehen also im erstarrten Zustand aus CaF₂, CaO und MgO-Kristallen.

Das System CaF₂-CaO-FeO

Dieses Zustandsschaubild (Abb. 5) ist nicht mehr so einfach als das vorige, tritt hier doch eine neue Phase „Kalkferrit“ auf. Betrachten wir zu-

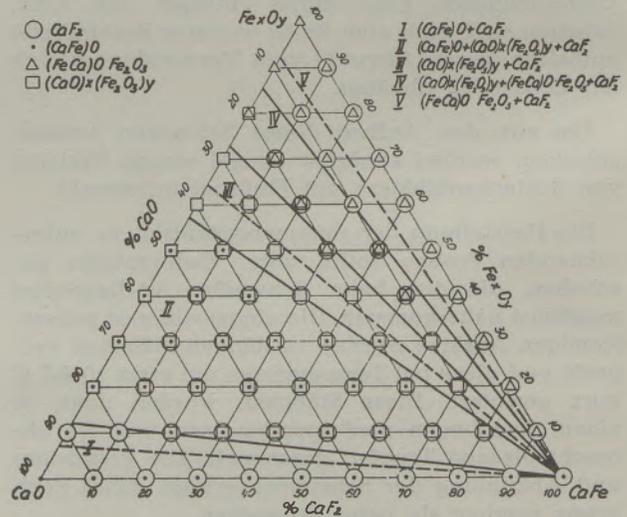


Abb. 5

nächst das Randsystem CaO-FeO, vielleicht richtiger CaO-Fe₃O₄. Das CaO vermag unter den gegebenen Bedingungen etwas FeO, vielleicht 6 Gewichtsprozent, wie man aus der Gitterkonstantenänderung schließen kann, zu lösen. Dann ist ein breites, bis etwa 40% CaO reichendes zweiphasiges Gebiet, in welchem (Ca, Fe)O-Mischkristalle und Kalkferrit vorliegen, zu beobachten. Zwischen etwa 40 und 30% CaO wird nur Kalkferrit gefunden. Die genaue Zusammensetzung und die Struktur des

Kalkferrites konnten auf Grund dieser Untersuchungen noch nicht ermittelt werden, dies muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Daran schließt sich wieder ein zweiphasiges Gebiet an, in welchem Kalkferrit und kalkhaltiger Magnetit $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ nebeneinander existieren. Die Anwesenheit von CaO scheint unter den angewandten Herstellungsbedingungen die Bildung von Fe_2O_3 zu begünstigen. Es wird offenbar das Eisenoxyd bei Anwesenheit von Kalk zu seiner „sauren“ Oxydationsstufe oxydiert; bei Abwesenheit von Kalk verlief die Oxydation nur bis zu Fe_3O_4 . Nun schließt wieder ein Einphasengebiet, das des kalkhaltigen Magnetites $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, an. Man kann abschätzen, daß etwa ein Drittel der zweiwertigen Eisenatome durch Calcium ersetzt werden kann. Das Dreistoffsystem leitet sich ohne Schwierigkeiten vom Zweistoffsystem ab, es tritt als neue Phase lediglich Flußspat hinzu. Die einzelnen Mehrphasengebiete sind in Abb. 5 auf Grund der Feinstrukturuntersuchung mit voll ausgezogenen Linien abgegrenzt. Berücksichtigt man, daß bei den Feinstrukturuntersuchungen eine zweite Phase im allgemeinen erst nachweisbar ist, wenn ihr Mengenanteil etwa 5% oder mehr beträgt, so wären die Abgrenzungen der Zustandsfelder etwa wie strichliert eingetragen vorzunehmen.

Die Abb. 6 gibt nun noch einen Schnitt durch das Dreistoffsystem bei 10% CaF_2 , aus dem die Veränderungen der Gitterkonstanten entnommen

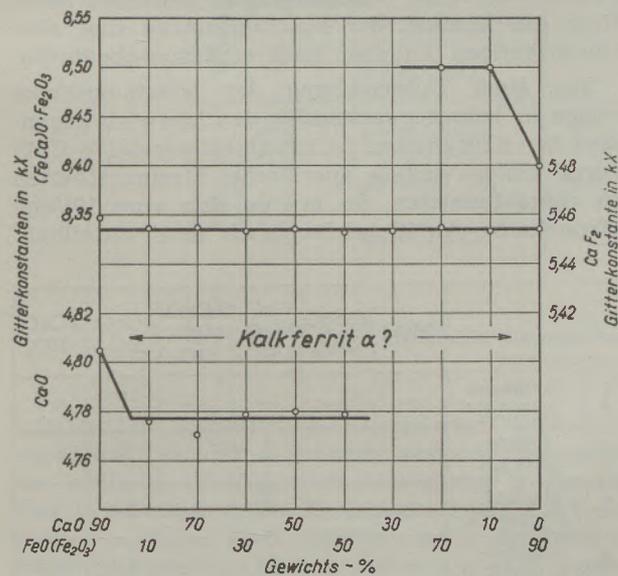


Abb. 6

werden können. Das Spinellgitter wird durch den Eintritt des CaO von 8,4 auf 8,50 Å aufgeweitet, die Gitterkonstante des CaO nimmt durch das gelöste FeO um etwa 0,03 Å ab. Die Gitterkonstante des Flußspates ist bei den eisenoxydhaltigen Proben auch hier ein wenig kleiner als in den eisenfreien. Der Bereich, in dem Kalkferrit auftritt, konnte nur angedeutet werden, da dessen genaue Strukturbestimmung noch aussteht, es scheint aber auch beim Kalkferrit eine Abhängigkeit der Zellengröße

von der Zusammensetzung vorzuliegen. Die Interferenzen des Kalkferrites sind auch nicht besonders scharf, was anzeigt, daß entweder Schwankungen der Gitterkonstante oder Gitterstörungen vorliegen.

Es wäre natürlich eine Reihe weiterer ternärer und quaternärer Systeme zu untersuchen, wollte man alle in kalkbasischen Schweißschlacken auftretenden Gefügebestandteile erfassen. Aber schon jetzt können eine Reihe der häufigsten Bestandteile der kalkbasischen Schlacken identifiziert werden. In allen kalkbasischen Schlacken findet man immer den Flußspat als kristalline Phase. Daneben treten auch andere kristalline Phasen auf, z. B. CaO -Mischkristalle; wenn Kieselsäure zugegen ist, können gegebenenfalls Calciumsilikate oder komplexere Silikate beobachtet werden. Neben den kristallinen Bestandteilen enthalten solche Schlacken aber sehr häufig noch glasig erstarrte Anteile, wie man dies besonders durch mikroskopische Untersuchungen nachweisen kann.

Zusammenfassung

Die sogenannten kalkbasischen Umhüllungen von Schweißelektroden enthalten als kennzeichnende Bestandteile CaF_2 und CaO . Um in den Aufbau der daraus entstehenden Schlacken einen Einblick zu gewinnen, wurden einige Systeme mit CaF_2 untersucht und die Änderung der Gitterkonstanten der Komponenten gemessen.

Summary

The so-called lime-basic coatings for welding electrodes contain, as characteristic components, both CaF_2 and CaO . In order to obtain an insight into the composition of the slags formed during the welding process, some of the CaF_2 systems have been studied, and the changes of the lattice constants of the components were measured.

Résumé

Les constituants caractéristiques des enrobages dits „basiques calcaires“ des électrodes à souder sont le CaO et la CaF_2 . Pour se faire une idée de la composition du laitier, on a examiné plusieurs systèmes à CaF_2 et mesuré les modifications subies par les constantes des représentations graphiques des constituants à l'état pur.

Literaturnachweis

- (1) Stahl und Eisen, Band 65 (1945), Heft 9/10, S. 109/118, Heft 11/12, S. 141/143.
- (2) Zement, Band 27 (1938), S. 455/59 u. 469/72.
- (3) Mitt. K. W. I. für Eisenforschung, Band 23 (1941), S. 195/245.
- (4) F. Körber u. W. Oelsen, Stahl und Eisen, Band 60 (1940), S. 921/29; Shepherd, E. S., und G. A. Rankin: Z. anorg. allg. Chem. 68 (1910), S. 370/420; Rankin, G. A., und H. E. Merwin: Z. anorg. allg. Chem. 96 (1916), S. 291/316; Wartenberg, H. v., und E. Prophet: Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932), S. 369/81; Wartenberg, H. v., u. H. Reusch: Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932), S. 1/20.

Zur Kenntnis des Merwinit

Von F. Trojer, Radenthein.

(Mikroskopische Untersuchung über Merwinit und die Mischungslücke zwischen Merwinit und $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; Entwicklung geeigneter Ätzmittel.)

(Microscopic studies of merwenite and the mixture gap between merwenite and $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Development of appropriate etching reagents.)

(Examen microscopique de la merwinite et la zone hétérogène entre la merwinite et le $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Détermination des réactifs caustiques appropriés.)

In feuerfesten Magnesiamassen tritt unter bestimmten Bedingungen auch die Kristallart Merwinit (= C_3MS_2^*) auf. Diese Kristallart wird bei mikroskopischen Untersuchungen wegen der sehr ähnlichen optischen und strukturellen Eigenschaften allgemein mit β -Dicalciumsilikat = $\beta\text{-C}_2\text{S}$ verwechselt, wodurch sich zwischen der Zusammensetzung der Magnesiaprodukte und deren Eigenschaften Unstimmigkeiten einstellen.

Den Merwinit kannte man lange Zeit nur als natürliches Mineral aus Kontaktlagerstätten. Man vertrat weiter, nachdem das C_3MS_2 auch in Schlacken und intermediär in Zementklinkern bekannt wurde, die Meinung, daß Merwinit sich nur im festen Zustand bilden könnte. Erst im Jahre 1943 legte E. F. Osborn (1) in einer ausführlichen Arbeit dar, daß Merwinit im System CaO-MgO-SiO_2 ein Ausscheidungsfeld besitzen muß. Er vermochte bei seinen statischen Untersuchungen allerdings nicht die Orthosilikate C_2S und C_3MS_2 mikroskopisch voneinander zu trennen, so daß das Diagramm der Abb. 1 bezüglich Merwinit als ein hauptsächlich theoretisches Ergebnis anzusehen ist. Nach E. F. Osborn schmilzt Merwinit inkongruent bei 1575°C

unter Abscheidung von Periklas und Dicalciumsilikat. Des weiteren besteht zwischen C_3MS_2 und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ eine breite Mischungslücke.

K. Konopicky und F. Trojer brachten (2) 1947 erstmalig Angaben über die Identifizierung des Merwinit in technischen Produkten durch Ätzung an polierten Anschliffen und desgleichen auch einige Mikrobilder über Merwinit und seine Kristallparagenesen. Gleichzeitig veröffentlichte auch R. B. Snow (3) Ätzmittel, allerdings anderer Natur (NH_4Cl), und Mikrobilder von Merwinit aus S.M.-Herdböden und Schlacken.

Auch aus den letzteren Arbeiten (2), (3) bzw. den darin gebrachten Mikroaufnahmen geht ganz eindeutig hervor, daß C_3MS_2 neben $\beta\text{-C}_2\text{S}$ als eigene Phase beständig ist und daher zwischen beiden Kristallarten eine Mischungslücke bestehen muß. Über das Ausmaß der Mischungslücke sind aber alle bisherigen Angaben noch ergänzungsbedürftig.

Vor einer Untersuchung der Mischungslücke schien es jedoch zweckmäßig, den Merwinit gegenüber den Kristallarten $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und Monticellit = CMS durch einige weitere spezifische Ätzeigenschaften zu charakterisieren. So erwies sich eine 10%ige alkoholische $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung als sehr vorteilhaft.

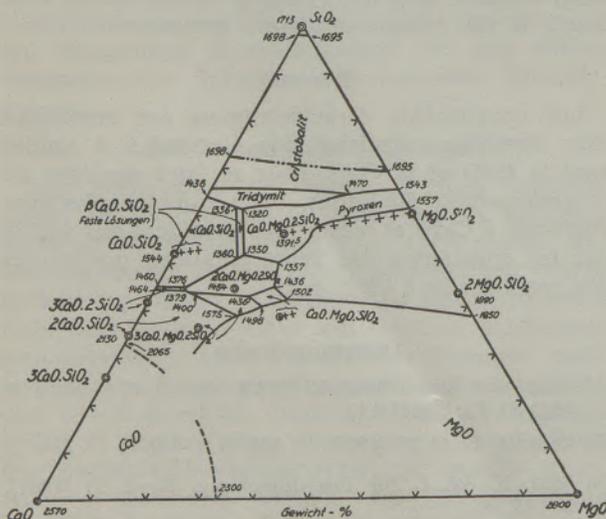


Abb. 1.

Schmelzdiagramm des Systems CaO-MgO-SiO_2 nach J. B. Ferguson u. H. E. Merwin, ergänzt nach E. F. Osborn.

*) Abgekürzte Formel für $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, ein anderes Beispiel $\text{MF} = \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Allgemeine Abkürzungen für die Oxydkomponenten: $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{CaO} = \text{C}$ und $\text{MgO} = \text{M}$.

		MgO	$2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	$3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
1	farbloses $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	—	—	—	—		++
2	gelbes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	—	--	—	—	+	++
3	alkohol. $1 \frac{0}{10} \text{HNO}_3$	—	—	—		++	++
4	alkohol. $5 \frac{0}{10} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	—	—	—	+	++	++
5	alkohol. $1 \frac{0}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	+	+	++	++
6	Konz. HF	+	—	++	+++	++	++
	Schleifhärte in Alkohol	+++	+++	++	+	+	+
	Reflexion	++++	+	+	++	+++	++

Tafel 1.

Ätzreaktionen, Schleifhärte und Reflexion (Ätzreaktionen: 1 = Ätzung, jedoch keine Färbung; + = Färbung; — = keine Ätzung).

Dieses Reagenz ätzte und färbte Merwinit intensiv, je nach der kristallographischen Lage der Schlißflächen verschieden, so daß hiedurch auch die inneren Strukturverhältnisse sehr schön zum Ausdruck kommen. Gegenüber CMS ist diese alkoholische $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung indifferent. Des weiteren ätzt und färbt gelbes Ammonsulfid das $\beta\text{-C}_2\text{S}$, nicht dagegen C_3MS_2 und schließlich ätzt 1%ige alkoholische HNO_3 den Merwinit, verfärbt ihn aber nicht, während dieses Ätzmittel das $\beta\text{-C}_2\text{S}$ intensiv färbt. Durch Aneinanderreihen der Ätzungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, alkohol. HNO_3 und schließlich alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ erhält man für die Identifizierung des Merwinit eindeutige Resultate. Die Ätzlösungen und ihre Reaktionen sind in der Tafel 1 vermerkt.

Nun wurde eine umfangreichere Reihe von Testproben aus Periklas-MgO und den in Betracht

Silikatparagenesen eingetragen, die sich im Gleichgewichtsfall ergeben würden. Die unterste Reihe davon bezieht sich auf den Stand der Kenntnisse vor 1943, als eine Kristallisation des Merwinit aus dem Schmelzfluß noch nicht bekannt war.

Die Testprobe a dürfte laut den Phasengleichgewichten der Abb. 2 und der Zahlentafel 2 nur eine Silikatphase enthalten, nämlich CMS mit den Spuren an M_2S (Forsterit) in fester Lösung. Tatsächlich ist unter dem Mikroskop nur eine Silikatphase zu bemerken, die genau die Ätz-, Härte- und Reflexionseigenschaften des CMS besitzt (Tafel 1). Die Abb. 3 gibt die Testprobe a nach Ätzung mit alkohol. H_2SO_4 wieder.

Die Testprobe 1 besitzt ein $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.0. Sie befindet sich nach Abb. 2 im

Probe		a	1	2	3	4	5	6	7
Chemische Zusammen- setzung	SiO_2	10,04	10,0	10,0	9,94	10,91	11,27	10,94	10,2
	CaO	9,26	10,0	13,0	14,18	16,62	18,46	19,52	19,7
	$\text{CaO}:\text{SiO}_2$	0,92	1,0	1,3	1,43	1,53	1,64	1,78	1,93
Normativer Kristallbestand, wenn C_3MS_2 existiert	$2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	0,19	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	25,9	22,4	5,7	—	—	—	—	—
	$3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	—	3,8	21,3	26,0	21,7	15,2	6,0	—
	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	—	—	—	1,4	8,4	15,8	26,0	29,5
Normativer Kristall- bestand, wenn C_3MS_2 nicht existiert	$2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	0,19	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	25,9	24,8	15,9	12,3	10,3	7,3	3,3	—
	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	—	2,0	11,2	15,2	19,7	24,1	28,1	29,3

Tafel 2.

Die chemische Zusammensetzung der Testproben und ihr normativer Kristallbestand.

kommenden silikatischen Kristallarten angesetzt, wiederholt bei 1575°C gebrannt und zwischendurch zur völligen Gleichgewichtseinstellung mehrmals einzeln pulverisiert. Die Zusammensetzung der Testproben bezüglich CaO und SiO_2 ist in der Tafel 2 wiedergegeben. Die Proben sind ferner noch in das Diagramm für die Phasengleichgewichte des Systems CaO-MgO-SiO_2 der Abb. 2 eingetragen. Man beachte hierbei gleich die strenge Abhängigkeit der Orthosilikate vom herrschenden $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis.

Sämtliche Proben enthielten noch etwa 10% Fe_2O_3 , um für die Bildwiedergabe durch die Anwesenheit heller Magnesiumferrite = MF als Entmischungen in den Periklasen genügend Kontraste zu schaffen und gleichzeitig in den Mikroaufnahmen die Periklase ohne Ätzung nachgewiesen zu haben.

Im unteren Teil der Tafel 2 sind zwei Reihen von

3-Phasenfeld: Periklas-Monticellit-Merwinit. Wenn sich C_3MS_2 aus dem Schmelzfluß nicht ausscheiden könnte, müßte die Probe statt Merwinit eben $\beta\text{-C}_2\text{S}$ enthalten. Welche Verhältnisse liegen in der Testprobe vor? Einmal bemerkt man im ungeätzten Anschliff zwei Silikatphasen unterschiedlicher Härte. Das weichere Silikat reagiert mit Ammonsulfid nicht, kann daher nicht C_2S sein (Abb. 4). Mit alkohol. HNO_3 wird dieses weichere Silikat wohl geätzt, aber nicht gefärbt, und zeigt je nach Schnittlage eine innige Zwillingslamellierung. Dieselbe Schlißstelle mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ behandelt, zeigt, daß die vorhin geätzte Kristallphase sich nun intensiv verfärbt und es sich nach Tafel 1 hier um Merwinit handelt, Abb. 5. Die zweite härtere Silikatphase verfärbt sich erst nach Ätzung mit HF, sie ist daher CMS. Der überwiegende Teil der Silikate dieser Probe besteht aus CMS (allerdings im Schlißbild gerade

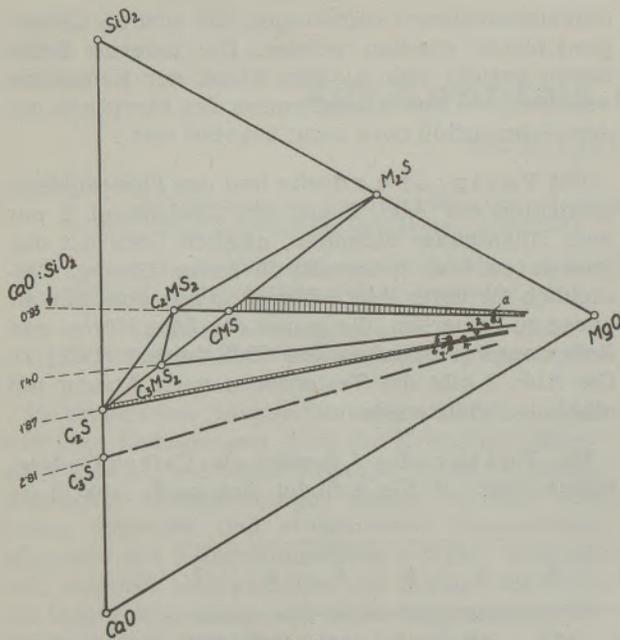


Abb. 2.

Phasengleichgewicht des Systems $\text{CaO-MgO}_2\text{-SiO}_3$ mit den untersuchten Testproben.

nicht). Ein Teil des Merwinit kristallisierte in der Probe vor dem CMS.

Die Silikatgesellschaft richtet sich nach der ersten Berechnungsart der Tafel 2. Die im Phasendiagramm eingetragene Konode $\text{C}_3\text{MS}_2\text{-MgO}$ besteht also zu Recht.

Die Testprobe 2 weist ein $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.3 auf. Die Silikate der Probe müßten im Gleichgewichtsfall überwiegend aus C_3MS_2 und zum geringeren Teil aus CMS bestehen. Hätte C_3MS_2 im System CaO-MgO-SiO_2 kein Ausscheidungsfeld, dann müßte der Schliff eben $\beta\text{-C}_2\text{S}$ neben überwiegend CMS enthalten. Die Silikatkomponenten bestehen zum größten Teil aus C_3MS_2 und zum kleineren Teil aus CMS. Die Abb. 6 gibt die Testprobe nach Ätzung mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ wieder. Darin erscheint das innig verzwilligte C_3MS_2 intensiv gefärbt.

Die Testprobe 3 mit einem $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.43 dürfte keinen Monticellit enthalten. Dies trifft auch tatsächlich zu. Im Anschliff findet man statt CMS eine Silikatphase, die sich mit gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wie Dicalciumsilikat intensiv verfärbt. Mit alkohol. Salpetersäure verfärbt sich das C_2S ebenfalls und gleichzeitig wird auch das übrige Silikat wie Merwinit geätzt, aber nicht gefärbt, Abb. 7.

Die Kristallgesellschaft der Testprobe 3 paßt daher in das Phasendreieck Periklas-Merwinit-Dicalciumsilikat. Entsprechend der geringeren Entfernung von der Konode $\text{C}_3\text{MS}_2\text{-MgO}$ enthält die Probe nur wenig C_2S . Wir sehen ferner, daß der Merwinit bei der Kristallisation aus der Schmelze kein oder nur wenig C_2S in fester Lösung aufnimmt, denn rechnermäßig bestehen 5% der Silikatsumme aus C_2S und davon ist mindestens der größte Teil als freie Phase vorhanden. Merwinit kann daher nur wesentlich weniger als 5% C_2S

in Lösung nehmen. In der Fachliteratur war hingegen bis 1943 völlige Mischbarkeit zwischen $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und C_3MS_2 vertreten worden.

Der C_2S -Kristall der Abb. 7 enthält wie alle C_2S -Kristalle in Gesellschaft mit C_3MS_2 der folgenden Proben zahllose Entmischungen, die, wie sich später noch zeigen wird, C_3MS_2 -Entmischungen sind.

Die Testprobe 4 mit einem $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.53 befindet sich ebenfalls im Dreiphasenfeld $\text{C}_3\text{MS}_2\text{-C}_2\text{S-MgO}$. Sie zeigt daher dieselbe Kristallgemeinschaft. Die folgende Bilderreihe bringt daher nichts Neues, soll aber die Reihenfolge einer Silikatidentifizierung vor Augen führen (Abb. 8—11).

Die Testprobe 5 mit einem $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.64 enthält ebenfalls $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und C_3MS_2 als Silikatphasen.

Die Testprobe 6 weist ein CaO-SiO_2 -Verhältnis von 1.78 auf, also schon sehr nahe dem des C_2S , dessen $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis 1.87 ist. An dieser Probe interessiert vor allem, ob sich die, bezogen auf die Silikatsumme, errechneten 19% Merwinit nun im C_2S völlig gelöst haben, denn eine gewisse Löslichkeit von Merwinit in Dicalciumsilikat konnte vorhin schon festgestellt werden. Überraschenderweise findet man aber im Anschliff noch immer bedeutende Mengen freien Merwinit, das heißt: die Löslichkeit von Merwinit in Dicalciumsilikat liegt bei der Kristallisationstemperatur bedeutend unter 19%. Die Abb. 12—16 mögen die Verhältnisse veranschaulichen.

Interessanterweise gestalten sich die Merwinitentmischungen im C_2S nun lamellar (Abb. 13). Gewisse Ansätze hiezu waren schon früher zu beobachten. Wenn man nun zum Nachweis des C_3MS_2 den Anschliff mit alkohol. HNO_3 ätzt, so erhält man an den primären C_3MS_2 -Kristallen die typische Ätzung ohne Färbung. Die lamellaren C_3MS_2 -Entmischungen hingegen werden nach geraumer Zeit gefärbt, Abb. 14 und 15. Sie sind, wie die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Ätzung beweist, sicher nicht C_2S (Abb. 13). Ihre erhöhte Empfindlichkeit dürfte daher mit der Ausscheidung aus dem festen Zustand zusammenhängen.

Endlich weist das Auftreten von C_3MS_2 -Entmischungen auf eine völlige Unlöslichkeit des C_3MS_2 in C_2S bei Raumtemperatur hin.

Gehen wir mit dem CaO-SiO_2 -Verhältnis über das C_2S -Verhältnis hinaus, überschreiten wir also die Konode $\text{C}_2\text{S-MgO}$, so müssen natürlich im Gleichgewichtsfall letzten Endes auch die C_3MS_2 -Entmischungen im C_2S verschwinden. Dies trifft auch für die Testprobe 7 mit einem $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1.93 zu. Es liegt nur eine Silikatphase vor, die sich einwandfrei als C_2S bestimmen läßt. Auch bei stärkerer Vergrößerung merken wir keine lamellaren Entmischungen mehr, sondern lediglich eine polysynthetische Zwillingslamellierung in mehreren verschieden orientierten Scharen (Abb. 17).

E. F. Osborn stellte fest, daß C_3MS_2 bei 1575° inkongruent unter Abscheidung von C_2S und Periklas

schmilzt. Dies kann man auch an Hand einer Mikroaufnahme allerdings in indirekter Form veranschaulichen. Die Abb. 18 zeigt die Mikrostruktur einer Testprobe mit $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:2$, die rasch von 1600°C abgekühlt wurde. Während der Erstarrung der Schmelzphase traf die Kristallisationsbahn nach Abb. 1 zunächst auf die Feldergrenze $\text{C}_2\text{S}-\text{MgO}$. Von da an kristallisierte C_2S bis zum absteigenden Gabelpunkt, wo bei Einhaltung des Gleichgewichtes das C_2S zugunsten einer Neubil-

dung von C_3MS_2 resorbiert werden müßte. Da die Probe jedoch rasch gekühlt wurde, war hiezu keine Zeit. Die flüssige Phase kristallisierte selbständig weiter entlang der Feldergrenze $\text{C}_3\text{MS}_2-\text{MgO}$, bis bei 1498°C die Kristallisation mit den Kristallarten C_3MS_2 und CMS zu Ende ging. In diesem Falle liegen nur 3 Silikatphasen vor, nämlich C_2S , C_3MS_2 und CMS . Würde C_3MS_2 kongruent schmelzen, wären in der letzten Testprobe nur die Silikate C_3MS_2 und CMS möglich.

Die Mikroaufnahmen

(500 \times)

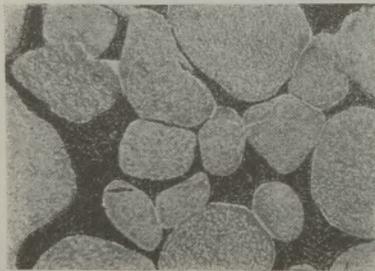


Abb. 3

(500 \times)

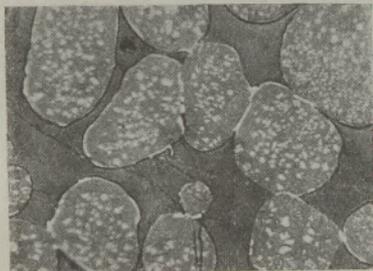


Abb. 4

(500 \times)

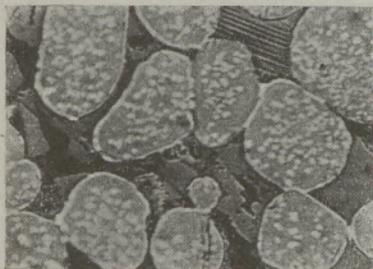


Abb. 5

(500 \times)

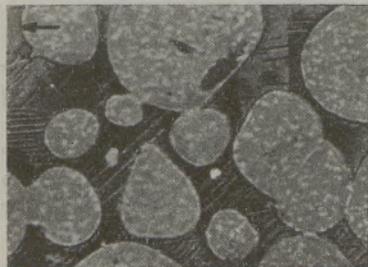


Abb. 6

Abb. 3 (500 \times). Testprobe a, $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0.92$, geätzt mit alkohol. H_2SO_4 . Die Silikatphase ist CMS und durch die Ätzung dunkel, im Bilde schwarz gefärbt. Ungeätzt sind die rundlichen Periklase mit den zahllosen MF-Entmischungen.

Abb. 4 (500 \times). Testprobe 1, $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1.0$, behandelt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, aber keines der Silikate geätzt. Die Silikate bestehen aus C_3MS_2 und CMS .

Abb. 5 (500 \times). Dieselbe Schliiffstelle wie Abb. 4, jedoch mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung geätzt. Die weicheren Silikate sind geätzt und gefärbt. Gegen den oberen Bildrand ein C_3MS_2 -Kristall (\downarrow) mit Zwillingslamellierung. Die rundlichen Periklase mit den in allen Abbildungen wiederkehrenden MF-Entmischungen.

Abb. 6 (500 \times). Dieselbe Schliiffstelle wie Abb. 4, jedoch mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ geätzt. Die Silikate bestehen überwiegend aus polysynthetisch verzwilligten C_3MS_2 -Kristallen, die intensiv gefärbt sind und im Bilde dunkel erscheinen. Die Zwillingslamellen sind schön zu sehen. In der linken oberen Ecke ein ungeätzter Monticellit (\downarrow).

(500 X)



Abb. 7

(500 X)

Abb. 7 (500 X). Testprobe 3, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.43$. Geätzt mit alkohol. HNO_3 . Links oben ein C_2S -Kristall (\downarrow) mit C_3MS_2 -Entmischungen. Das C_2S ist dunkel gefärbt, die C_3MS_2 -Entmischungen sind nicht gefärbt. Der überwiegende Teil des Bildes (rechts und unten) wird von C_3MS_2 eingenommen, das durch das alkohol. HNO_3 wohl geätzt, aber nicht gefärbt wurde. Das C_3MS_2 weist zahlreiche Zwillingslamellen auf, die im ungeätzten Zustand nicht zu sehen waren. Nur an den Bildrändern sind Periklase zu bemerken. Wegen der günstigen Bildwirkung wurde eine zufällig silikatreichere Stelle photographiert.

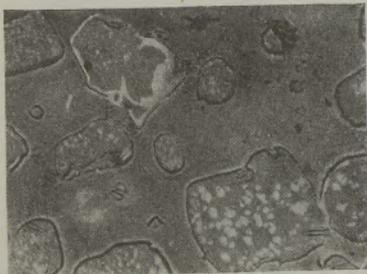


Abb. 8

(500 X)

Abb. 8 (500 X). Testprobe 4, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.53$. Ungeätzt. An den grauen Silikaten ist im ungeätzten Zustand nicht zu erkennen, daß sie aus zwei Kristallarten bestehen.

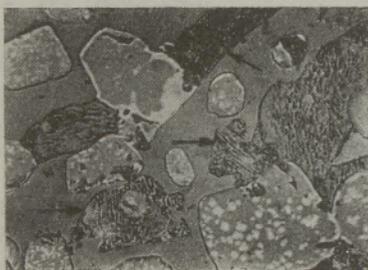


Abb. 9

(500 X)

Abb. 9 (500 X). Dieselbe Schliiffstelle wie Abb. 8, jedoch mit gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ geätzt. Gefärbt sind nun die C_2S -Kristalle (\downarrow), die zahlreiche C_3MS_2 -Entmischungen enthalten. Die 2. Silikatphase ist C_3MS_2 , das aus dem Schmelzfluß kristallisierte und vom Ätzmittel nicht angegriffen wurde.

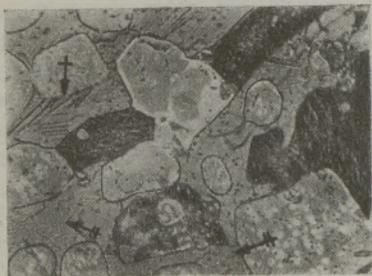


Abb. 10

(500 X)

Abb. 10 (500 X). Dieselbe Schliiffstelle wie Abb. 8, jedoch die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Ätzung durch eine Ätzung mit alkohol. HNO_3 überlagert. Jetzt ist auch das C_3MS_2 geätzt, aber nicht gefärbt. Zum Teil ist die bekannte Zwillingslamellierung des C_3MS_2 ($\leftarrow\rightarrow$) zu sehen.

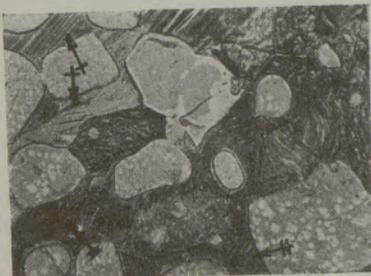


Abb. 11

Abb. 11 (500 X). Dieselbe Schliiffstelle wie Abb. 8. Die zwei Ätzungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und alkohol. HNO_3 überlagert durch eine Ätzung mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Sämtliche C_3MS_2 -Kristalle sind nun einschließlich jener ohne Lamellierung ($\leftarrow\rightarrow$) intensiv gefärbt. Die verzwilligten C_3MS_2 -Kristalle in der linken, oberen Bildecke ($\leftarrow\rightarrow$) erhielten Farben höherer Ordnung, die in der Schwarz-Weiß-Photographie wieder heller erscheinen.

(500 ×)

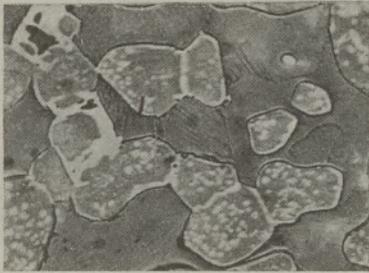


Abb. 12

(500 ×)



Abb. 13

(500 ×)

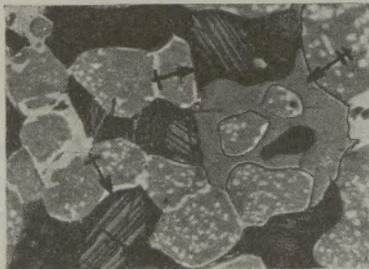


Abb. 14

(500 ×)

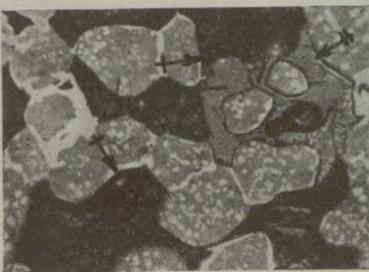


Abb. 15

(500 ×)

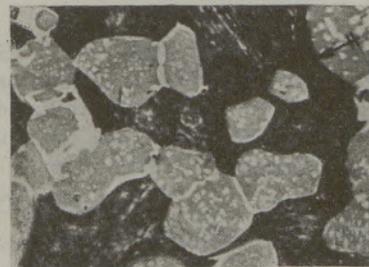


Abb. 16

Abb. 12 (500 ×). Testprobe 6, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.78$. Ungeätzt. Die verschiedenen Silikatphasen sind gleichmäßig grau und kaum in der Schleifhärte zu unterscheiden.

Abb. 13 (500 ×). Dieselbe Schliﬀstelle wie Abb. 12, jedoch mit gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ geätzt. Die C_2S -Kristalle sind intensiv gefärbt (im Bilde schwarz) und enthalten lamellare C_3MS_2 -Entmischungen ($\leftarrow+$), die ungeätzt blieben. Des weiteren enthält diese Probe C_3MS_2 , welches aus der flüssigen Phase kristallisiert ($\leftarrow+$) und ebenfalls ungeätzt verblieb.

Abb. 14 (500 ×). Dieselbe Schliﬀstelle wie Abb. 12, jedoch die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Ätzung durch eine Ätzung mit alkohol. HNO_3 überlagert. Dadurch weitere Intensivierung der C_2S -Färbung. Das C_3MS_2 ($\leftarrow+$) ist jetzt ebenfalls geätzt, aber nicht gefärbt.

Abb. 15 (500 ×). Dieselbe Schliﬀstelle wie Abb. 12, aber ein zweites Mal mit alkohol. HNO_3 geätzt, wodurch nun auch die lamellaren C_3MS_2 -Entmischungen gefärbt sind. Gegenüber Abb. 14 stärkere Ätzung des aus der flüssigen Phase kristallisierten C_3MS_2 ($\leftarrow+$).

Abb. 16 (500 ×). Dieselbe Schliﬀstelle wie Abb. 12. Die zwei Ätzungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und alkohol. HNO_3 überlagert durch eine weitere Ätzung mit alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, wodurch jetzt auch das aus dem Schmelzfluß kristallisierte C_3MS_2 ($\leftarrow+$) intensiv gefärbt wurde und der Nachweis für C_3MS_2 erbracht ist.

(500 X)

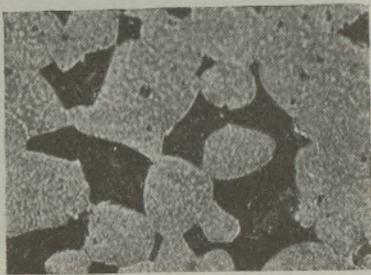


Abb. 17

Abb. 17 (500 X). Testprobe 7, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.93$. Geätzt mit alkohol. HNO_3 . Sämtliche Silikate sind dunkel gefärbt und daher C_2S , welches, im Bilde schlecht sichtbar, polysynthetisch verzwilligt ist.

(500 X)

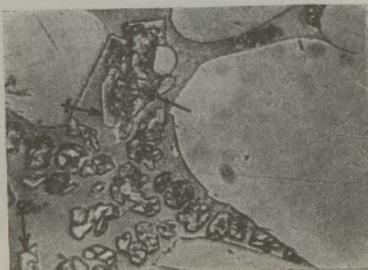


Abb. 18

Abb. 18 (500 X). Testprobe 8, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.2$. Geätzt mit alkohol. HNO_3 . C_2S (\leftarrow), dunkelgefärbt, wird resorbiert durch C_3MS_2 ($\leftarrow+$), welches wohl geätzt, aber nicht gefärbt ist. Das C_3MS_2 ist idiomorph ausgebildet und zum Teil skelettförmig ($\leftarrow\circ$), beide Silikate eingebettet in CMS, das nicht geätzt ist. Durch die rasche Abkühlung kam es in den rundlichen Periklas-Ballen zu keinen MF-Entmischungen, sämtliches MF verblieb in fester Lösung.

Zusammenfassung

Die in feuerfesten Magnesiummassen vorkommende Kristallart Merwinite = $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ und deren Gleichgewichtsverhältnisse im System $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ werden an Hand mikroskopischer Untersuchungen beschrieben. Folgende Feststellungen sind hiebei gemacht worden:

1. Merwinite besitzt im System $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ein Ausscheidungsfeld.
2. Merwinite ist bei Kristallisationstemperatur im β - $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu bedeutend weniger als 19% C_3MS_2 löslich, also besteht zwischen beiden Verbindungen bei Ausscheidungstemperatur eine ausgedehnte Mischungslücke. Bei Raumtemperatur weist β - C_2S für C_3MS_2 überhaupt keine Löslichkeit auf.
3. Merwinite läßt sich im Anschliff mit Hilfe der Anlaufätzung von β - C_2S einwandfrei unterscheiden. Hiefür erwiesen sich die Reagenzien $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, alkohol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und alkohol. HNO_3 am geeignetsten.
4. Über den inkongruenten Schmelzpunkt des Merwinits wird auch eine Mikroaufnahme gebracht.

Summary

The formation of crystalline merwinite = $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ occurring in refractory magnesia masses and its equilibrium conditions in the system

$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ are described based upon microscopic studies. They established the following facts:

- 1) Merwinite possesses in system $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ a crystallization region.
- 2) At crystallization temperature the solubility of merwinite in β - $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ is considerably less than 19 percent C_3MS_2 . Consequently there exists between the two compounds at crystallization temperature a wide mixture gap. At room temperature C_3MS_2 is not at all soluble in β - C_2S .
- 3) Merwinite can be clearly distinguished from β - C_2S in the polished section through colouring by etching treatment. For this treatment $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and the alcoholic solutions of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and HNO_3 have been found to be the most efficient reagents.
- 4) The incongruent melting point of merwinite is shown in a Microphoto.

Résumé

Description de la merwinite, $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, produit rencontré dans les masses réfractaires de magnésie, ainsi que ses conditions d'équilibre dans le système $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, sur la base d'examen microscopiques. On a pu établir ainsi que:

- 1° La merwinite possède dans le système $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ une zone de précipitation.
- 2° A la température de cristallisation dans le β - $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, la solubilité de la merwinite est

de beaucoup inférieure à 19% C_3MS_2 , il existe par conséquent, à la température de précipitation, une large zone hétérogène entre les deux composés. A la température habituelle le β - C_2S n'a plus aucune action solvante sur le C_3MS_2 .

3° La merwinite peut-être distinguée d'une façon certaine dans une section polie, au moyen d'un traitement caustique du β - C_2S . A cet effet, le $(NH_4)_2S$, la solution alcoolique de $Al(NO_3)_3$ et

la solution alcoolique de HNO_3 se sont montrés comme étant les réactifs les plus appropriés.

4° Une microphoto montre le point incongru de fusion de la merwinite.

Literaturachweis

- (1) Journ. Amer. Cer. Soc., Okt. 1943, No. 10.
- (2) Radex-Rundschau, Juni 1947, Heft 1/2, mit weiteren Literaturangaben.
- (3) A. I. M. E. Technical Publication 2167, Juni 1947.

Berichtigung

Im Artikel „Die Entwicklung der Magnesitsteine im Spiegel der Patente“, von K. Konopicky, Heft 5/6, Jahrgang 1948, fehlten versehentlich im Literaturachweis, S. 113, die nachstehend aufgeführten Angaben:

- (19) US 2,238.438 (20. 5. 38/15. 4. 41) M. 6. Seaton, H. H. Hartzell, An Basic Dol.
- (27) DRP 660.485 (20. 4. 33/27. 5. 38), K. Konopicky.
- (28) DRP 707.570 (zus. 660.485), K. Konopicky.
- (29) E 432.303 (9. 4. 34/27. 7. 35), K. Konopicky.
- (30) F 771.959 (D 19. 4. 33/20. 10. 34), K. Konopicky.
- (31) US 2,160.923 (11. 2. 37/10. 5. 38), I. D. Sullivan.
- (32) CAN 373.654 (11. 2. 37/10. 5. 38), I. D. Sullivan.
- (33) DRP 225.472 (8. 7. 09/5. 9. 10), E. Merk.
- (34) US 1,444.527, Ch. A. Scharschu.
- (35) DRP 437.106, Dynamidon-Engelhorn.

Im Artikel „Die Schlacke als Ersatz für den Portlandzement“ von Y. Kanko, Heft 7/8, Jahrgang 1948, soll es S. 137 in Tabelle 1 statt „Hochofenschlacke, zementiert“ usw. richtig heißen „Hochofenschlackenzement“ usw. sowie linke Spalte, dritte Zeile von unten, statt „Magnesiummetalle“ richtig „Magnesiumsalze“.

424

RAD EX

R U N D S C H A U

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1949

INHALT

	Seite
Zum heutigen Stand der Entwicklung des Frischens mit Sauerstoff im Siemens-Martinofen und Elektrostahlofen Von C. V. Schwarz, Salzburg	33
Die basischen Salze des Magnesiums Von E. Hayek, Chem. Institut der Universität Innsbruck	54
Zur Kenntnis des Verbrauches von Calciumhydroxyd beim Erhärten der Schlacke Von Yrjö Kauko und Hagbard Holmén, physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule zu Helsingfors, Finnland	60
Die Entwicklung des SM-Ofens Bauart Maerz Von F. Bartu, Millstatt	65



Zum heutigen Stand der Entwicklung des Frischens mit Sauerstoff im Siemens-Martinofen und Elektrostahlöfen

Von C. V. Schwarz, Salzburg.

I. Teil

(Erste Versuche zum Frischen mit Sauerstoff an der Technischen Hochschule in Aachen; Betriebsversuche in den USA; Sauerstoffpreis in USA; Wirtschaftlichkeitsberechnung; Das Wesen der Blasverfahren; Das Arbeiten mit Strahlrohren und mit Düsen; Metallurgische Gesichtspunkte; Verlauf der Entkohlung; Gaszusammensetzung und Frischgeschwindigkeit; Ausnutzung von Erz und eingeblasenem Sauerstoff; Verblasen mit O₂-angereicherter Luft; Einfluß des Stickstoffes.)

(First trials to use pure oxygen for the decarbonisation of pigiron and steel by means of oxygen, carried out at the Technical University of Aachen. — Investigations in the U. S. A. in an industrial scale. — Price of oxygen in the U. S. A. — Calculation of the savings through the use of oxygen in open hearth and electric arc steel furnaces. — Main principles of the blowing process. — Using lances or jet devices. — Metallurgical viewpoints. — The character and the velocity of decarburization. — Influence of various oxygen contents in the gas blown in on the efficiency of the ore and oxygen. — Influence of nitrogen.)

(Premiers essais d'affinage de l'acier par l'oxygène à l'Institut Technique d'Aix-la-Chapelle. — Expériences faites dans les aciéries des Etats-Unis. — Prix de l'oxygène aux Etats-Unis. — Calcul de la rentabilité. — Méthodes de soufflage. — Emploi de tubes d'injection submergés et de tuyères d'injection. — Considérations métallurgiques. — Caractéristiques de la décarburation. — Effet de la composition du gaz soufflé dans le bain et vitesse d'affinage. — Utilisation de minéral et d'oxygène insufflé. — Soufflage d'air enrichi d'oxygène. — Influence de l'azote.)

Erste Versuche zum Frischen mit Sauerstoff

Die Stickstoffaufnahme beim Windfrischverfahren, die sowohl bei der Herstellung von Schienenstahl als auch bezüglich Tiefziehgüte erhebliche Schwierigkeiten macht, führte bereits im Jahre 1937 zu Versuchen auf der Technischen Hochschule in Aachen zum Studium des Verblasens mit reinem Sauerstoff.

Die Übertragung des Einblasens von Gasen auf die vorhandenen Hochfrequenzöfen und den Lichtbogenofen wurde zunächst durch Einführung einer wassergekühlten Düse in den Boden des 50-kg-Hochfrequenzofens versucht. Um die Düse während des Einschmelzens offenzuhalten, wurde während dieser Zeit Stickstoff durchgeblasen. Nach dem Einschmelzen wurde dann auf Sauerstoff umgestellt. Beim Ausleeren der Schmelzen hatte sich die Düse mit einer festen porösen Kruste von Stahl überzogen, die den Düsenwiderstand erheblich steigerte. Trotzdem war die Düse nach dem dritten Versuch derartig abgenützt, daß wir schon mit Rücksicht auf die Gefahren von Explosionen diese Methode verließen. Abgesehen davon war es unmöglich, bei diesem Verfahren ohne Einbau einer, bei den kleinen Dimensionen der Zuleitung schwierigen, Meßeinrichtung für das Gas auszukommen.

Aus diesem Grunde verfielen wir auf den Gedanken, den Sauerstoff mit kritischer oder überkritischer Geschwindigkeit im 100-kg-Lichtbogenofen von oben einzublasen (1). Dabei waren die eingeblasenen Mengen eindeutig durch Druck und Temperatur bestimmt, so daß wir sie jederzeit gut in der Hand hatten. Der Durchmesser der Zuleitung betrug $\frac{3}{4}$ ''.

Der ursprünglich mit 4 mm bemessene Düsendurchmesser wurde nach den ersten Schmelzen auf 3,5 mm verringert, da bei ersterem die Sauerstoffverluste zu groß waren. Außerdem wurde für den Einblasewinkel als günstigster Wert 55° und eine optimale Entfernung von 35 mm von der Badoberfläche festgestellt. In Bild 1 ist schematisch der Ofen und die Blaseinrichtung dargestellt.

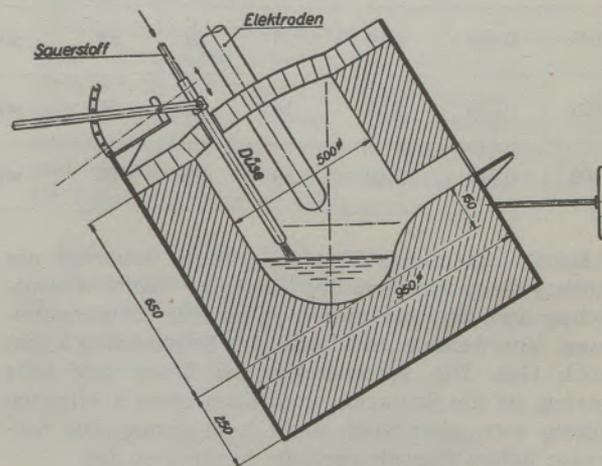


Bild 1

Versuchslichtbogenofen für 100 kg in Kippstellung beim Einblasen von Sauerstoff.

Das eingesetzte Thomaseisen hatte eine Zusammensetzung von:

3,44% C, 0,74% Mn, 1,7% P und 0,39% Si.

Die Ergebnisse der mit der günstigsten Einstellung der Düse geblasenen Chargen sind in Zahlen-

tafel 1 in zwei Gruppen wiedergegeben. Da der Ofen für jede Schmelze frisch aufgeheizt werden mußte, ließ sich die erste Gruppe der Schmelzen, bei denen der Lichtbogen vom Beginn des Blasens bis zum Abstich abgestellt war, nur schlecht vergießen. Bei der zweiten Gruppe wurde nach der Probenahme bei beendetem Blasen der Strom wieder eingeschaltet und während der Desoxydation und des Abstechens geheizt. Dies führte in den meisten Fällen zu einer erheblichen Aufstickung, wie aus Zahlentafel 1 ersichtlich ist.

W. Va., zur Erhöhung ihrer Stahlproduktion um 500.000 Jato eine Sauerstoffanlage für eine Leistung von rund 110.000 Jato oder 10.500 Nm³/h vorgesehen (2). Der Gesamtpreis der Anlage wird mit 4.000.000 \$ angegeben. Dies entspricht einer relativen Anlagesumme von rund 36 \$/t und Jahr (3). Bei einem Reinheitsgrad von 93 bis 95% unter Festsetzung von 1 t = 700 Nm³ ergeben sich daher für 1000 Nm³ Anlagekosten von 51 \$. Setzt man die Amortisation mit 20 bzw. 10% ein, so entfallen auf 1000 Nm³ 10,20 bzw. 5,10 \$. Der Strompreis wird in

Zahlentafel 1

Versuchsergebnisse des Verblasens von Thomasroheisen mit Sauerstoff im Lichtbogenofen

Nr.	Nm ³ O ₂ je		Blasezeit Min.	Düsenstellung		Zuschlag kg	Verfl. Zeit Min.	Desoxy- dation kg Fe Mn	Pr.	Analysen: a nach Verblasen, b nach Desoxydation			
	Min.	Charge		Höhe mm	Winkel Grad					% C	% Mn	% P	% N
1. Ohne Nachheizung													
94	0,288	5,75	20	35	60	10 Kalk 5 W. S. 1 Quarz	7	0,0 0,8	a	0,032	0,03	0,054	0,0035
									b				0,0038
95	0,326	5,70	17,5	35	55	wie 94	7	0,00 0,80	a	0,015	0,06	0,078	0,0029
									b	0,019	0,19	0,058	0,0030
96	0,377	5,65	15	35	55	wie 94	7	0,00 1,20	a	0,019	0,04	0,075	0,0044
									b	0,068	0,50	0,055	0,0045
2. Mit Nachheizung													
97	0,300	4,53	15	35	55	wie 94	7	0,15 0,55	a	0,028	0,09	0,345	0,0027
									b	0,047	0,32	0,287	0,0110
105	0,345	5,15	15	ins Bad	55	wie 94	6	0,30 0,51	a	0,029	0,08	0,124	0,0039
									b	0,046	0,24	0,074	0,0130
106	0,340	5,10	15	35	55	11 Kalk 5 W. S. 1 Quarz	6,5	0,30 0,30	a	0,016	0,12	0,072	0,0031
									b	0,037	0,22	0,123	0,0032
107	0,340	5,10	15	45	55	wie 106	6	0,30 0,55	a	0,046	0,15	0,108	0,0029
									b	0,068	0,57	0,091	0,0210
108	0,314	5,65	18	35	55	wie 106	5,5	0,30 0,30	a	0,010	0,08	0,076	0,0038
									b	0,011	0,08	0,101	0,0240
109	0,284	5,40	19	35	55	wie 106	5	0,30 0,70	a	0,024	0,10	0,093	0,0020
									b	0,048	0,39	0,090	0,0120

Beim Verlauf des Blasens erfolgte zunächst ein starkes Aufschäumen der Schlacke ohne wesentliches Spritzen bis zum Beginn der Entphosphorung. Von da ab entwich aus der Schmelzung kaum noch Gas. Die Ausnutzung des Erzes war sehr gering, da die Schlacke wohl nach etwa 7 Minuten flüssig war, aber noch nicht heiß genug. Die teilweise hohen Phosphorgehalte bestätigen das.

Zu Großversuchen kam es während des Krieges in Europa nicht. Dagegen wurden nach dem Krieg in den Vereinigten Staaten bis Anfang 1948 bereits einige tausend Sauerstoffchargen erschmolzen, die bei Roheisenschmelzen und extraweichen Schrott-Roheisenschmelzen sehr gute Ergebnisse gezeitigt und das Verfahren zu einer gewissen Betriebsreife gebracht haben. In der Erkenntnis der Vorteile des Verfahrens hat die Weirton-Steel-Co, Weirton

den amerikanischen Zeitschriften mit 0,7 cts eingesetzt. Hiemit läßt sich der seinerzeit an dieser Stelle geschätzte Sauerstoffpreis genauer angeben (4):

Amortisation	20%	10%
Arbeit usw.	4,00 \$	4,00 \$
Strom: 400 kWh, à 0,7 cts	2,80 „	2,80 „
Amortisation	10,20 „	5,10 „
Zusammen je 1000 Nm ³	17,00 \$	11,90 \$
Gestehungskosten je t 93- bis 95%igen O ₂ =	11,90 \$	8,33 \$

Neuerdings wurden Gestehungskosten von 8,82 \$/t inklusive Amortisation genannt (5). Bei Fremdbezug verlangt Linde 40,70 \$/t (6).

Wirtschaftlichkeitsberechnung

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung sind noch die Kosten für die Ofenstunde maßgebend. Diese schließen alle Aufwendungen ein, die als zeitkonstant angesehen werden können, wie Arbeit, Zustellungskosten usw., ausgenommen den Brennstoffverbrauch.

In den Jahren 1930 bis 1938 waren auf einem großen europäischen Werk beim Roheisen-Schrott-Verfahren die Umwandlungskosten in Kippöfen mit einem Ausbringen von 130 t guten Blöcken 16 bis 17 RM/t nach Abzug der Gießgrubenkosten. Hierbei wurde die Ofenstunde mit 20 RM eingesetzt. Heute wird dieser Wert in den amerikanischen Veröffentlichungen mit 40 bis 60 \$ für Ofen mit 250 bis 150 t Kapazität angegeben. Für Brennstoff rechnet man die USA-Gallone (3,785 lit.) zu 5 cts für „Furnace C-Oel“ oder schweres Brennöl. Im folgenden werden daher 1,3 cts/l eingesetzt.

Um zu Vergleichsziffern für die Wirtschaftlichkeit zu kommen, wurde in einem offensichtlich von der amerikanischen Lindegesellschaft ausgehenden Artikel folgender Wirtschaftlichkeitsfaktor benützt:

$$WF = \frac{\text{Chargenverkürzung in \% der reinen Chargenzeit}}{\text{Kubikfuß Sauerstoff je t guter Blöcke}} \quad (6)$$

Unter „reiner“ Chargenzeit ist die Schmelzungsdauer von Chargierbeginn bis Abstich verstanden, im Gegensatz zur Gesamtchargendauer von Abstich zu Abstich. Letztere ist also: Reine Chargenzeit + Flickzeit. Dies geschah, um den Einfluß der Flickzeiten auszuschalten, die bei großen Öfen teilweise mit 1,5 bis 2,5 h angegeben werden und so vielfach über 13% der Gesamtchargendauer betragen. Da dieser Betrag nach den Erfahrungen des Verfassers außergewöhnlich hoch im Vergleich mit europäischen Verhältnissen ist, wurde versucht, unter Berücksichtigung der Flickzeit zu Ergebnissen für die Wirtschaftlichkeit zu gelangen, die den wirklich zu erwartenden Verhältnissen näher kommen.

Die Auswertung des vorliegenden Zahlenmaterials hat gezeigt, daß die mittleren Flickzeiten bei Chargenreihen mit und ohne Sauerstoff keine systematische Abhängigkeit von der Sauerstoffverwendung zeigen. Es ist daher weder richtig, beim Vergleich diese Flickzeiten mit ihrem jeweils festgestellten Wert einzusetzen, noch sie unbeachtet zu lassen. Es muß vielmehr mit dem für jedes Werk charakteristischen Durchschnittswert gerechnet werden, der für beide Verfahren gültig ist.

Die Verwendung der Kosten einer Ofenstunde setzt voraus, daß die Ofenhaltbarkeit im wesentlichen bei beiden Verfahren die gleiche ist. Dies ist nun nach dem Bericht von W. C. Kitto (7) keineswegs immer der Fall. Besonders bei Silika-Gewölben, bei denen nicht doppelt gebrannte „Superduty“-Steine verwendet werden, scheint die Haltbarkeit zurückgegangen zu sein. Dies gilt sowohl für die Sauerstoffverwendung im Brenner als auch für das Einblasen. Im ersteren Fall ist bei dem

Arbeiten mit heißgehenden Öfen und nicht sehr sorgfältiger Ofenführung ein gewöhnliches Silikagewölbe stets in Gefahr und die Zukunft gehört unter allen Umständen den Hochleistungsgewölben, sei es aus Spezial-Silika oder aus basischen Steinen. Letztere dürften vor allem auch beim Blasen am Platze sein, da sie besonders dem Angriff der nicht zu umgehenden Spritzer besser widerstehen als saure Steine. Sowohl von diesem Standpunkt aus als auch von der Tatsache ausgehend, daß jede Neuerung eine gewisse Zeit zur Umstellung der Ofenbedienung erfordert, ist es daher mit Rücksicht auf die Vereinfachung zweckmäßig, trotzdem bei der Verwendung des Begriffes „Kosten einer Ofenstunde“ zu bleiben, in dem Bewußtsein, daß auf diese Weise nur eine verbesserte Schätzung zustande kommt.

Eine weitere Frage ist die Berücksichtigung des Ausbringens. In einer ganzen Reihe von Versuchen im betriebsmäßigen Maßstab ist eine Steigerung des guten Ausbringens um einige Procente festgestellt worden, besonders beim Einblasen von Sauerstoff. Bei der Abhängigkeit des guten Ausbringens von der Gießgrubenarbeit und der starken Beeinflussung der Ofenarbeit durch die Verwendung von Sauerstoff ist es daher zweckmäßiger, bei den Berechnungen das Schmelzgewicht zur Grundlage der Berechnung der Wirtschaftlichkeit zu machen. Berechnet man das Schmelzgewicht als Quotient des Blockausbringens durch ein mittleres Ausbringen, das für beide Fälle gleich angesetzt wird, so liegt darin eine gewisse Reserve, die in erster Annäherung zunächst als Größe zweiter Ordnung vernachlässigt werden kann. Um außerdem eine Möglichkeit der Berücksichtigung des Ausbringens offenzulassen, soll der Gedankengang, welcher der zur besseren Beurteilung der Wirtschaftlichkeit entwickelten Endformel zugrunde liegt, etwas ausführlicher dargestellt werden. Die Bedeutung der Zeichen ist in Zahlentafel 2 zusammengestellt. Diese enthält außerdem in der letzten Kolonne Mittelwerte, die einer Reihe von 64 Versuchschargen mit und ebensoviel ohne Verwendung von Sauerstoff als Zusatz im Brenner entstammen (8).

Bedeutet Z_1 und Z_2 die reine Chargenzeit mit beziehungsweise ohne Sauerstoffverwendung, F die für beide Fälle gleich lange, mittlere Flickzeit sowie z die Zeitersparnis je Charge in %, so ist die zu erwartende Geldersparnis E_h :

$$E_h = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + F} \cdot k = \frac{z \cdot k}{100} \text{ S/h} \quad (1)$$

wenn k die Kosten einer Ofenstunde ohne Brennstoff bedeutet. Wird die Stundenproduktion auf das Schmelzgewicht G bezogen, das sich aus dem Ausbringen an guten Blöcken von a % und Blockgewicht A zu $G = 100 A/a$ errechnet, so erhält man

$$P_1 \cdot (Z_1 + F) = P_2 \cdot (Z_2 + F) = G \quad (2)$$

Infolgedessen ergibt sich die auf 1 t Schmelzgewicht bezogene Ersparnis aus (1):

Zahlentafel 2

Bezeichnungen für Formeln zur Wirtschaftlichkeitsberechnung

Zeichen	Bedeutung	Werte für ein Beispiel
Index 1	Werte für den Betrieb ohne Sauerstoff	
Index 2	Werte für den Betrieb mit Sauerstoff	
Z	„Reine Chargendauer“ (Chargierbeginn-Abstich)	$Z_1 = 15,22$ h $Z_2 = 11,33$ h
F	Mittlere Flickzeit je Charge	$F = 1,6$ h
G	„Schmelzgewicht“ je Charge = $100 \cdot A/a$	$G = 265$ t
a	Ausbringen an guten Blöcken in %	$a = 87,6$ %
A	Gewichte der guten Blöcke	$A = 232$ t
P	Stundenproduktion = $G/(Z + F)$	$P_1 = 17,4$ t/h $P_2 = 23,4$ t/h
z	Zeitersparnis = $100 \cdot (Z_1 - Z_2)/(Z_1 + F)$	$z = 25,5$ %
B	Brennstoffverbrauch je t Schmelzgewicht (t oder l) (In diesem Fall Teer-Öl)	$B_1 = 102$ Liter $B_2 = 87$ Liter
b	Brennstoffersparnis = $(B_1 - B_2) \cdot 100/B_1$	$b = 15$ %
k	Kosten einer Ofenstunde	$k = 40$ S/h
q	Brennstoffpreis	$q = 1,3$ cts/l
E_h	Kostenverminderung durch Zeitersparnis je h	$E_h = 10,2$ S/h
E_t	Kostenverminderung durch Zeitersparnis je t Stahl	$E_t = 58,5$ cts
B_t	Kostenverminderung durch Brennstoffersparnis je t Stahl	$B_t = 19,5$ cts
E	Gesamtkostenverminderung je t Stahl = $E_t + B_t$	$E = 78,0$ cts
R	Sauerstoffverbrauch je t Schmelzgewicht	$R = 20$ Nm ³ /t
r	Sauerstoffpreis	$r = 1,5$ cts/Nm ³
R . r	Kostenaufwand je t Schmelzgewicht durch O ₂ -Verwendung	$R \cdot r = 30$ cts/t
W_s	Gewinn durch O ₂ -Verwendung je t Schmelzgewicht	$W_s = 48$ cts/t
W_t	Gewinn durch O ₂ -Verwendung je t gute Blöcke	$W_t = 55$ cts/t

$$E_t = E_h / P_1 = \frac{z \cdot k}{100 \cdot P_1} \text{ S/t} = \frac{Z_1 - Z_2}{G} \cdot k \text{ S/t} \quad (3)$$

Die Ersparnis aus dem verminderten Brennstoffverbrauch ist, wenn q den Brennstoffpreis — eventuell zuzüglich der Aufwendungen für Zerstäuberdampf beziehungsweise Vergasungskosten — je Einheit bedeutet und für prozentuale Brennstoffersparnisse mit $B = \text{Brennstoffverbrauch je t}$ $b = 100 \cdot (B_1 - B_2)/B_1$ gesetzt wird

$$B_t = (B_1 - B_2) \cdot q = (B_1 \cdot b \cdot q/100) \text{ S/t} \quad (4)$$

Die Gesamtersparnis ergibt sich somit zu:

$$E = 0,01 \cdot \left(\frac{z \cdot k}{P_1} + B_1 \cdot b \cdot q \right) \text{ S/t} \quad (5)$$

Ihr gegenüber steht der Aufwand für den Sauerstoff, der bei den Kosten von r je Einheit und einem Verbrauch von $R = \text{Einheiten/t}$ $r \cdot R$ S/t beträgt. Die Wirtschaftlichkeit ergibt sich somit in Form des Gewinnes von

$$W_s = 0,01 \cdot \left(\frac{z \cdot k}{P_1} + B_1 \cdot b \cdot q \right) - r \cdot R \text{ S/t} \quad (6)$$

der in dieser Form auf das Schmelzgewicht bezogen ist. Seine Umrechnung auf die t gute Blöcke erfolgt einfach durch

$$W_t = 100 \cdot W_s/a \text{ S/t} \quad (7)$$

Diese Berechnung setzt selbstverständlich voraus,

daß die Vergleichsschmelzen an einem und demselben Ofen und mit weitgehend gleichen Einsatzbedingungen gemacht worden sind.

Aus der Beziehung (6) läßt sich sehr leicht eine Bewertungsziffer ableiten, die nicht bloß schnell einen Überblick über die möglichen Ersparnisse, sondern auch eine Beurteilung der Begrenzung der Wirtschaftlichkeit durch den Sauerstoffpreis ermöglicht. Wird die rechte Seite dieser Formel zu 0 so bedeutet dies, daß für die vorliegenden Verhältnisse der Preis des Sauerstoffes an der Grenze der wirtschaftlichen Möglichkeiten angekommen ist. Dieser Maximalpreis r_{\max} ergibt sich dann zu:

$$r_{\max} = \left(\frac{z \cdot k}{P_1} + B_1 \cdot b \cdot q \right) / 100 \cdot R \text{ S/Einh. Sauerstoff} \quad (8)$$

Und die Wirtschaftlichkeit wird zu:

$$W_s = (r_{\max} - r) R \text{ S/t Stahl} \quad (9)$$

In dem in Tafel 1 durchgerechneten Beispiel ergibt sich r_{\max} zu 0,039 \$/Nm³, entsprechend 27,30 \$ je t, so daß der von Linde angegebene Preis jede wirtschaftliche Verwendung von Sauerstoff ausschließen würde. Die weiter oben berechneten Gestehungskosten von rund 12,— \$/1000 Nm³ hingegen würden eine Ersparnis von 54 cts/t und der im Beispiel eingesetzte Preis von 15,— \$ je

1000 Nm³ einen Gewinn von 48 cts je t Schmelzgewicht oder bei 87% Ausbringen 55 cts je t gute Blöcke zur Folge haben. Dies zeigt, daß auch die Verwendung von Sauerstoff als Zusatz im Brenner ein wirtschaftlicher Erfolg werden kann, wenn eine nach modernsten Gesichtspunkten ausgeführte Anlage die Herstellungskosten auf ein Niveau drückt, wie es vor dem Krieg in den Anlagen von Messer-Frankfurt und Linde-München üblich war.

Einrichtung und Leistungsfähigkeit von Strahlrohren und Düsen

Das Wesen der Blasverfahren besteht darin, daß das Gas mit so hoher Geschwindigkeit in das flüssige Stahlbad eingeblasen wird, daß es sich in genügendem Maße verteilt und auch genügend lange im Bad verweilt, um vollständig ausgenützt zu werden. Ähnliches gilt auch für das beschleunigte Niederschmelzen von warmem Schrott durch Aufblasen von Sauerstoff.

Für das erste Verfahren verwendet man:

1. Strahlrohre, die in das Bad eingetaucht werden (Bild 2).

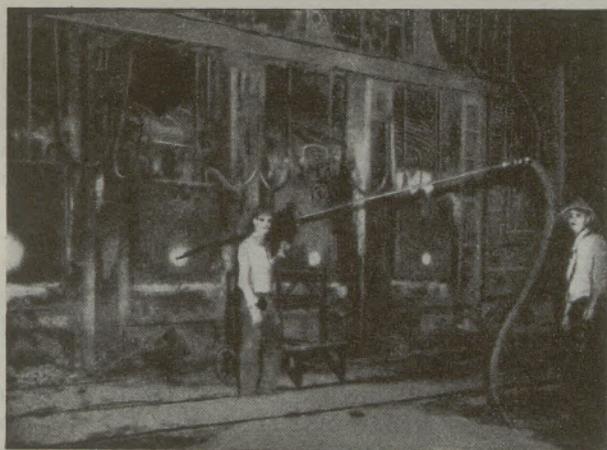


Bild 2.

Einblasen von Sauerstoff im 230 t SM-Ofen mit dem Strahlrohr (aus Blast Furnace and Steel Plant 36 [1948], Heft 1, S. 64).

2. Düsen, die mit Schallgeschwindigkeit oder Überschallgeschwindigkeit arbeiten, so daß das Gas in geschlossenem Strahl in das Bad eindringt (Bild 3).

Für das zweite Verfahren verwendet man zweckmäßig nur Hochdruckdüsen, damit der Sauerstoff auch entfernter liegende Schrottstücke noch mit genügender Auftreffgeschwindigkeit erreicht. Überschüssiger Sauerstoff verbrennt dabei dann noch mit dem Gasüberschuß im Ofen.

Die Strahlrohre sind im allgemeinen etwa 6 m (20 ft) lang und haben Durchmesser von $\frac{3}{4}$ bis 1". Sie sind leicht auswechselbar an eine Leitung aus Hochdruckschläuchen oder biegsamen Rohren von 1 bis 2" angeschlossen. Neuerdings werden sie in einen Vorschubapparat eingespannt, wie er auf

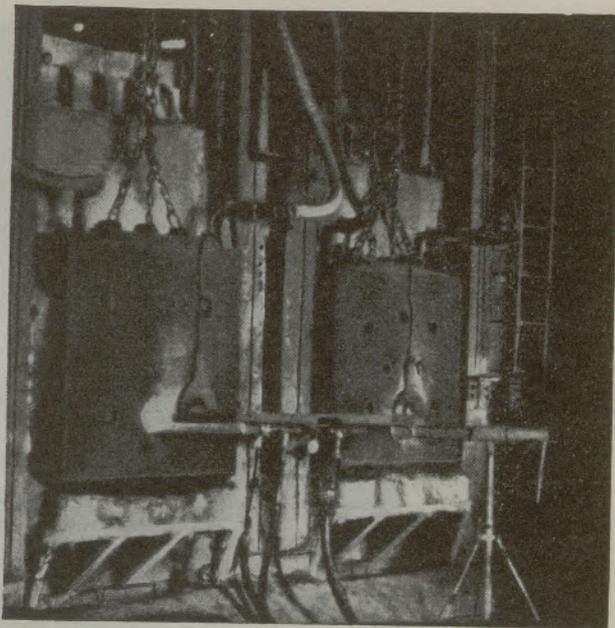


Bild 3.

Einblasen von Sauerstoff mit der Düse im 230 t SM-Ofen (aus Blast Furnace and Steel Plant 35 [1947], Heft 10, S. 1224).

Bild 2 zu sehen ist. Das Durchmesser Verhältnis zwischen Zuleitung und Strahlrohr sollte 1,5:1 nicht unterschreiten. Am zweckmäßigsten dürfte 2:1 sein, da sonst die Widerstände in der Zuleitung zu groß werden; bei einer Länge von 15 bis 20 m dürften diese Widerstände mit Rücksicht auf die zusätzlichen Widerstände am Anschluß an die Verteilungsleitung, die Rohrreibung und die Krümmungen der Zuleitung etwa bei 0,1 bis 0,2 at liegen, wenn mit 7 atü Vordruck gearbeitet wird. Die Widerstände sind trotz der hohen Geschwindigkeit verhältnismäßig klein, sofern das Rohr sich beim Eintauchen nicht versetzt und nicht deformiert wird. Um Versetzungen zu verhüten, muß der Sauerstoff bereits vor dem Eintauchen angestellt werden, was selbstverständlich zu Gasverlusten führt. Die Rohre brennen während des Blasens ab. Bei den Versuchen von E. B. Hughes (9), die Anfang 1947 durchgeführt worden sein dürften, hielten sie bei richtiger Eintauchtiefe und richtigem Eintauchwinkel 6 bis 10 Min. G. V. Slottman (10) gibt Jänner 1948 Haltbarkeiten von 30 bis 60 Min. an. Diese Steigerung ist durch Verwendung wärmebeständiger Stähle — „stainless“, in diesem Fall wahrscheinlich sichromalartiger Zusammensetzung — und durch Anstriche erreicht worden. Das Auswechseln bedeutet natürlich neben dem Zeitverlust mit Rücksicht auf die nicht zu umgehende vorzeitige Anstellung des Sauerstoffs auch Gasverluste. Das Auswechseln erforderte bei den Versuchen von E. B. Hughes 1 bis 2 Min.

Das Arbeiten mit Düsen hat zunächst den Vorteil, daß sie nicht in das Bad eingetaucht werden. Dadurch sind Zeitverluste während des Blasens vermieden, desgleichen auch die damit verbunde-

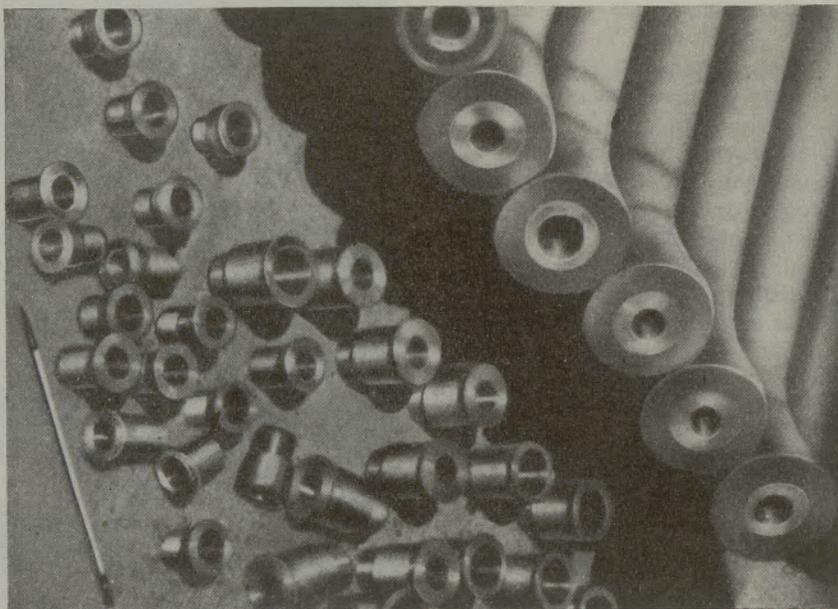


Bild 4

Düsenmündungen mit einschraubbaren Düsen in das wassergekühlte Zuleitungsrohr (Reklamebild der Linde Airproducts Co.)

nen Gasverluste. Auch ungleichmäßige Leistungen durch Versetzung oder Deformation fallen fort. Infolge der Wasserkühlung des Zuleitungsrohres ist durch Erwärmung des Gases eine Steigerung des Düsenwiderstandes, beziehungsweise eine entsprechende Minderleistung, nicht zu erwarten, so daß die eingeblasene Sauerstoffmenge aus dem Druck am Anfang des Zuleitungsrohres und der dort herrschenden Gastemperatur ziemlich genau zu berechnen ist. Wie Bild 4 zeigt (11), sind die Düsen am Ende des wassergekühlten Rohres eingeschraubt, so daß sie bei Versetzungen durch unbeabsichtigtes Eintauchen ausgewechselt werden können. Soweit man aus dem Bild entnehmen kann, sind die Düsen nicht erweitert, so daß sie nur insofern über Schallgeschwindigkeit arbeiten, als es durch eine sehr kurze, auf dem Bilde nicht sichtbare, Erweiterungslänge bedingt wäre. Bei den Versuchen in Aachen wurden Düsen ohne jede Erweiterung verwendet. Dabei dringt der Strahl, ohne zu spritzen, in den Stahl ein. Erst dort, wo die Kohlenoxydblasen das

Bad verlassen, kommen bei falschem Strahlwinkel Spritzer zustande. Bei richtig eingestelltem Rohr hingegen tritt lediglich ein Schäumen der Schlacke ein. Wesentlich hiefür ist auch, daß der durch den Gasstrom verursachten Strömung im Bad durch die Richtung der Düse die Möglichkeit gegeben wird, sich frei auszuwirken und das ganze Bad in kreisende Bewegung zu setzen, so daß vor der Düse stets möglichst viel frisches Material angesogen wird. Die Gesamtanordnung der Düse vermittelt Bild 5 (12).

Der einzige Nachteil der Düse gegenüber dem Strahlrohr ist die etwas stärkere Blockierung des Verkehrs vor den Ofen während des Blasens, da außer der Sauerstoffzuleitung auch noch die Kühlwasserleitungen an das rückwärtige Ende des Blaskwerkzeuges herangeführt werden müssen. Beides ist jedoch nicht ausschlaggebend, denn bei guter Planung wird das Kühlwasser aus der Hauptkühlwasserzuleitung für die Ofenkühlungen unmittelbar vor dem Ofen entnommen und die Rohrleitung für den Sauerstoff kann ebenfalls unter der Bühne so verlegt werden, daß der Anschluß unmittelbar vor den Ofenköpfen liegt. Dadurch würde auch erheblich an Schlauchleitungen gespart werden. Eine Behinderung des Verkehrs braucht also überhaupt nicht aufzutreten.

Einen Vergleich der Wirkungsweise von Düse und Strahlrohr gibt Bild 6 und 7. Bild 6 zeigt das Arbeiten der Düse. Das Bad wallt stark und man sieht etwas weiter entfernt von der Stelle, an der der Strahl auftrifft, das Aufspritzen des Bades. Bei dieser Einstellung der Düse wurden in 20 Min. 15 Punkte Kohlenstoff herausgefrischt, und zwar von 0,20% C auf 0,05% C.

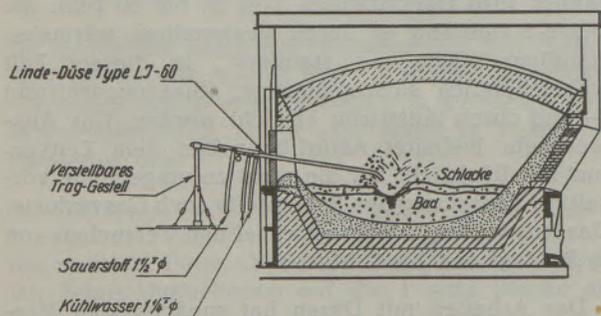


Bild 5

Schematische Darstellung des Blasens mit der Düse, nach Linde.



Bild 6

Arbeit der Düse im Bad. Entkohlung von 0,20 auf 0,05% C in 20 Minuten. (Nach Linde Blast Furnace and Steel Plant 35 [1947], H. 9, S. 1092.)

Bild 7 hingegen gibt das Verhalten des Bades beim Arbeiten mit dem Strahlrohr wieder. Leider ist

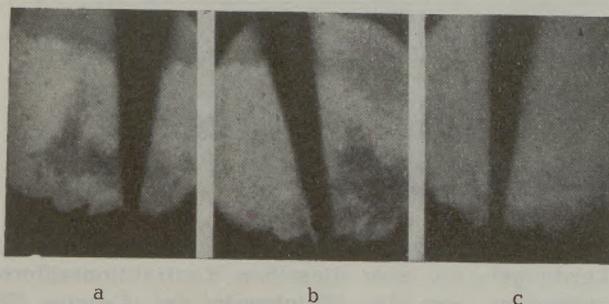


Bild 7

Arbeit des Strahlrohres im Bad: a) bei 0,18% C, b) bei 0,08% C, c) bei 0,04% C (nach Hughes, Blast Furnace and Steel Plant 35 [1947], Heft 6, S. 683).

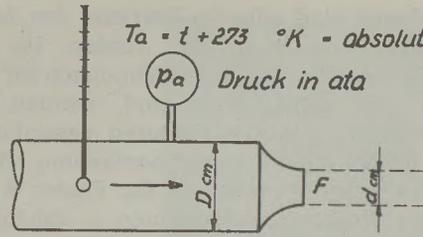
hier keine Entkohlungsgeschwindigkeit angegeben; da die Aufnahmen von Hughes stammen, ist wohl anzunehmen, daß die Frischzeit in der Gegend von 30 bis 40 Min. liegt. Das Aufspritzen in den Aufnahmen 7a und 7b bei 0,18 und 0,08% C ist hier erheblich intensiver als in Bild 6. Freilich ist aus der Arbeit von Linde nicht ohne weiteres zu ersehen, mit welchen absoluten Mengen gearbeitet wurde, da die Ofengröße nicht angegeben ist. Bei 0,05% C arbeitet das Bad außerordentlich ruhig, eine Beobachtung, die ja auch in Aachen gemacht worden ist.

Die Leistungsfähigkeit von Düsen, die mit kritischen Druckverhältnissen arbeiten, läßt sich nach den in Bild 8 angegebenen Formeln vorausberechnen, wenn Druck und Temperatur in der Leitung unmittelbar oder in nicht zu großer Entfernung vor

der Düse bekannt sind oder im Betriebe den Messungen entsprechend eingestellt werden. Da die theoretischen Formeln für die Berechnungen für die Zahlenarbeit sehr umständlich sind, wurden sie durch Ausrechnung von drei Faktoren vereinfacht. Der Faktor 0,5092 ist die Zusammenfassung sämtlicher physikalischer Konstanten; der Faktor A ist lediglich vom Expansionsexponenten α abhängig. Er wurde für den Wert $\alpha = 1,4$ berechnet, der für die Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff exakt und für Wasserstoff (1,41) und Stickoxydul (1,39) mit großer Annäherung gilt. Voraussetzung hierfür ist allerdings adiabatische Expansion, die aber bei den großen Geschwindigkeiten praktisch erreicht wird. Der Faktor B berücksichtigt den Einfluß der Vorgeschwindigkeit. Er ist sowohl von dem Durchmesser Verhältnis als auch von α abhängig und wurde ebenfalls für $\alpha = 1,4$ ermittelt und die Abhängigkeit vom Durchmesser Verhältnis als ausgezogene Kurve „B“ in das Schaubild eingetragen. Für Düsen moderner Form gilt die Kontraktionsziffer 0,98 bis 1,0. Man sieht, daß man für Düsen bei Durchmesser Verhältnissen von 0,3 bis 0,6 bei Außerachtlassung der Vorgeschwindigkeit ziemlich innerhalb der durch die Kontraktionsziffer gegebenen Fehlergrenze bleibt, wenn man es nicht vorzieht, die Konstante durch Eichung zu bestimmen. Beim Arbeiten mit wassergekühlten Düsen und Rohren hat bei den Messungen in Aachen diese Berechnungsart sehr gute Ergebnisse erzielt. Sie wird auch in den von Linde dargestellten Einrichtungen benutzt, wie die auf den Bildern 3 und 5 sichtbaren Manometer zeigen.

Bei der Arbeitsweise mit dem Strahlrohr müßte an das Ende der Zufuhrschlauchleitung für Sauerstoff ein etwa 500 mm langes Rohr gleichen Durchmessers vor das Reduzierstück vorgeschaltet und letzteres düsenförmig ausgebildet werden. Dadurch könnten etwa 30 bis 40% an Sauerstoffdruck erspart werden gegenüber dem Arbeiten mit einfachen Verschraubungen. Dann wäre auch eine einwandfreie Messung von Druck und Temperatur unmittelbar vor dem Reduzierstück für den Strahlrohranschluß möglich.

Die Arbeit von E. B. Hughes bietet Gelegenheit, das Arbeiten mit verschiedenen Drücken und Querschnittsverhältnissen näher zu untersuchen. Zunächst wurden die Strahlrohrleistungen in Abhängigkeit von den angegebenen Drücken in Schaubild 9 dargestellt. Aus der Streuung der Punkte für gleiche Kombinationen ist zu ersehen, daß die Druckmessung vor dem Ventil erfolgte. Theoretisch müßten bei gleicher Temperatur und verschiedenen Drücken, unmittelbar vor dem Reduzierstück gemessen, die Punkte für ein und dieselbe Kombination annähernd auf Strahlen liegen, die durch den 0-Punkt des Koordinatensystems gehen, wenn der Druck in ata angegeben wird. Da die Temperatur des Sauerstoffs nicht angegeben ist, können zwar Schwankungen auftreten, die von wechselnden Temperaturen herrühren, doch sind diese Schwankungen kaum mit 100 und mehr Grad anzunehmen, wie es die Streu-



Durchflußmenge:

$$G = 0,5092 \cdot A \cdot B \sqrt{\gamma_0} \frac{p_a}{\sqrt{T_a}} \alpha \cdot F \text{ kg/sec}$$

$$V_0 = 0,5092 \cdot A \cdot B \frac{1}{\sqrt{\gamma_0}} \cdot \frac{p_a}{\sqrt{T_a}} \alpha \cdot F \text{ Nm}^3/\text{sec}$$

$$A = \sqrt{x \left(\frac{2}{x+1} \right)^{\frac{x+1}{x-1}}}$$

für O_2, N_2 und CO : $x = 1,4$

$$A = 0,68474$$

B = Vorgeswindigkeitsfaktor

in Abhängigkeit vom Durchmesser-
verhältnis d/D

γ_0 = spez. Gewicht des Gases
in kg/Nm^3 (0°C , 760 mm QS.)

α = Kontraktionsziffer

für Düsen $\alpha = 0,98 \div 1$

für Stauflanschen mit scharfer
Kante ---o---

F = engster Düsenquerschnitt

$$\frac{\pi d^2}{4} \text{ in cm}^2$$

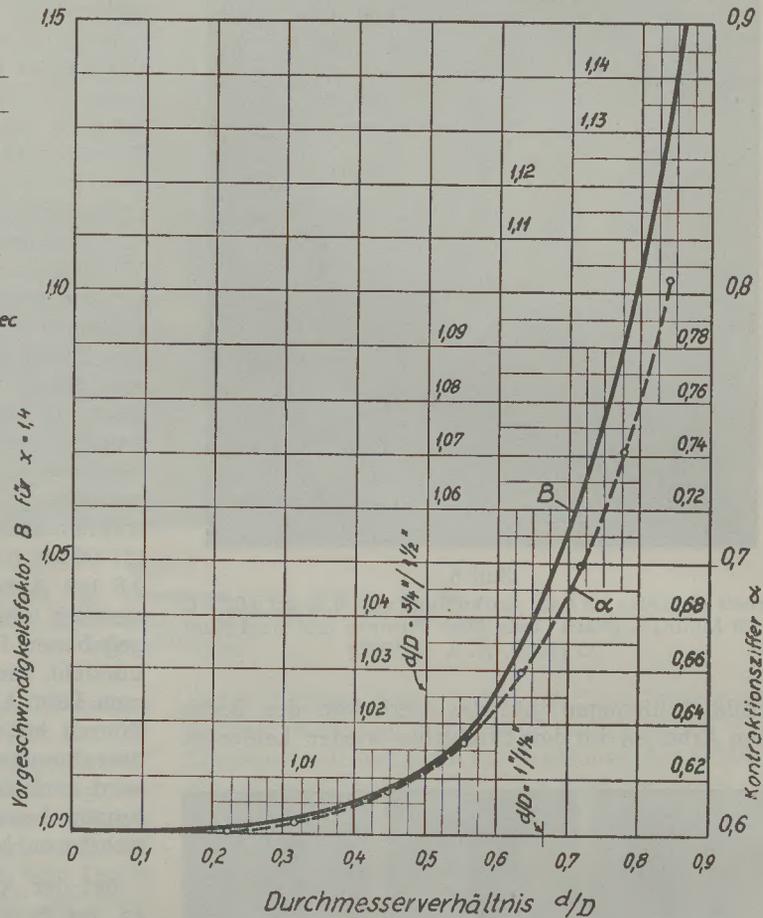


Bild 8

Leistung von Düsen bei überkritischen Druckverhältnissen.

ung zum Ausgleich erfordern würde. Um immerhin gewisse Anhaltspunkte zu erhalten, wurden aus den gezogenen Strahlen die Kontraktionsziffern berechnet und den zunächst nach der Lage der Punkte willkürlich gezogenen Strahlen beige setzt.

Bei der Kombination, die Hughes als die günstigste bezeichnet, liegen bei einem angegebenen Druck von etwa 8 ata von 10 Punkten 7 sehr nahe beieinander. Es ist dies die Gruppe III mit einer Zuleitung von $1\frac{1}{2}$ " und einem Strahlrohr von $\frac{3}{4}$ " Durchmesser. Unter Annahme einer Sauerstofftemperatur von 25°C würde sich hier eine Kontraktionsziffer von 0,516 ergeben, wenn der Druck vor dem Ventil gemessen wurde. Dies entspricht dem Strahl 2. Die obere Begrenzung der zusammenliegenden Punkte bildet Strahl 1, entsprechend $\alpha = 0,540$, der auch den zugehörigen Punkt bei 11,5 ata trifft. Für die untere Begrenzung kann man Strahl 4 nehmen, der mit $\alpha = 0,468$ den Punkt bei 10,9 ata erreicht. Dies bedeutet aber, daß man bei düsenförmiger Ausbildung des Reduzierstückes unter Abzug der Widerstände mit Vordrücken auskommen wäre, die etwa 60% der angegebenen betragen, um gleiche Leistungen zu erreichen.

Von der Gruppe I liegen 2 Punkte bei relativ hohen Leistungen, die aber dieselben Kontraktionsziffern aufweisen wie die Mittelwerte der Gruppe III (Strahl 5 und 6). Bei den übrigen Versuchen mit der Kombination von 1" Strahlrohr und $1\frac{1}{2}$ " Zuleitung ist stark gedrosselt worden, wie die niedrigen Kontraktionsziffern von 0,382 bis 0,324 zeigen. Die Kombinationen II und IV arbeiteten mit noch stärkerer Drosselung ($\alpha = 0,255$), so daß der austretende Strahl bei Kombination IV nur noch etwa 1 bis 1,3 ata Eigendruck gehabt haben dürfte.

Unter Eigendruck des Strahles ist der Druck verstanden, der bei Erreichen der kritischen Geschwindigkeit zurückbleibt, wenn bei der Düse hinter der engsten Stelle keine Erweiterung vorhanden ist. Die kritische Geschwindigkeit errechnet sich, wenn T_a = Temperatur vor der Düse in Grad Kelvin, γ_0 = spezifisches Gewicht der Gase in kg/Nm^3 und $x = 1,4$ bedeuten, zu:

$$W_s = 20,57 \cdot \sqrt{T_a / \gamma_0}$$

Streng genommen gilt dies für Düsen, bei denen das Gas vor der Düse in Ruhe ist. Bis zu einem Verhältnis der Rohrdurchmesser von $m < 0,6$ bleibt der Fehler jedoch unter 2%, so daß man in diesem

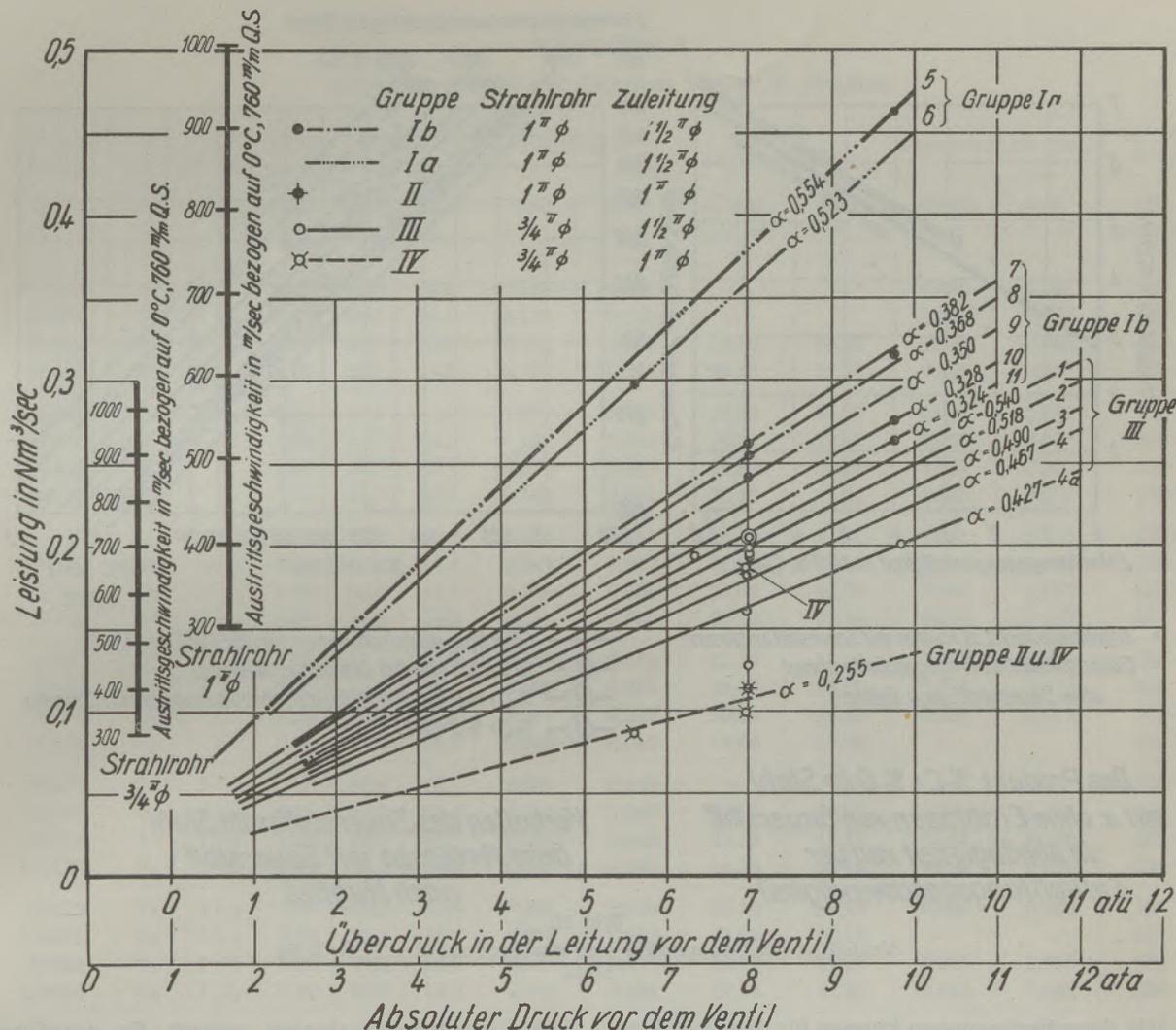


Bild 9
Leistung von Strahlrohren in Abhängigkeit vom Vordruck.

Fälle auf die Berücksichtigung der Vorgeschwindigkeit verzichten kann. Für Sauerstoff ergibt sich hieraus für eine Temperatur von $T_a = 298^{\circ}K$ ($25^{\circ}C$) die kritische Geschwindigkeit zu 300 m/sec. Für $0^{\circ}C$ sinkt sie auf 284 und für $+50^{\circ}C$ steigt sie auf 312 m/sec. Bezieht man diese Geschwindigkeit auf $0^{\circ}C$ und 760 mm Quecksilber, so läßt sie sich aus der Strahlrohrleistung in $Nm^3 = V_0$ und dem Rohrquerschnitt F in m^2 zu:

$$W_s = \frac{V_0}{F} \cdot \frac{0,00314 \cdot T_a}{p_k} \quad (10)$$

errechnen.

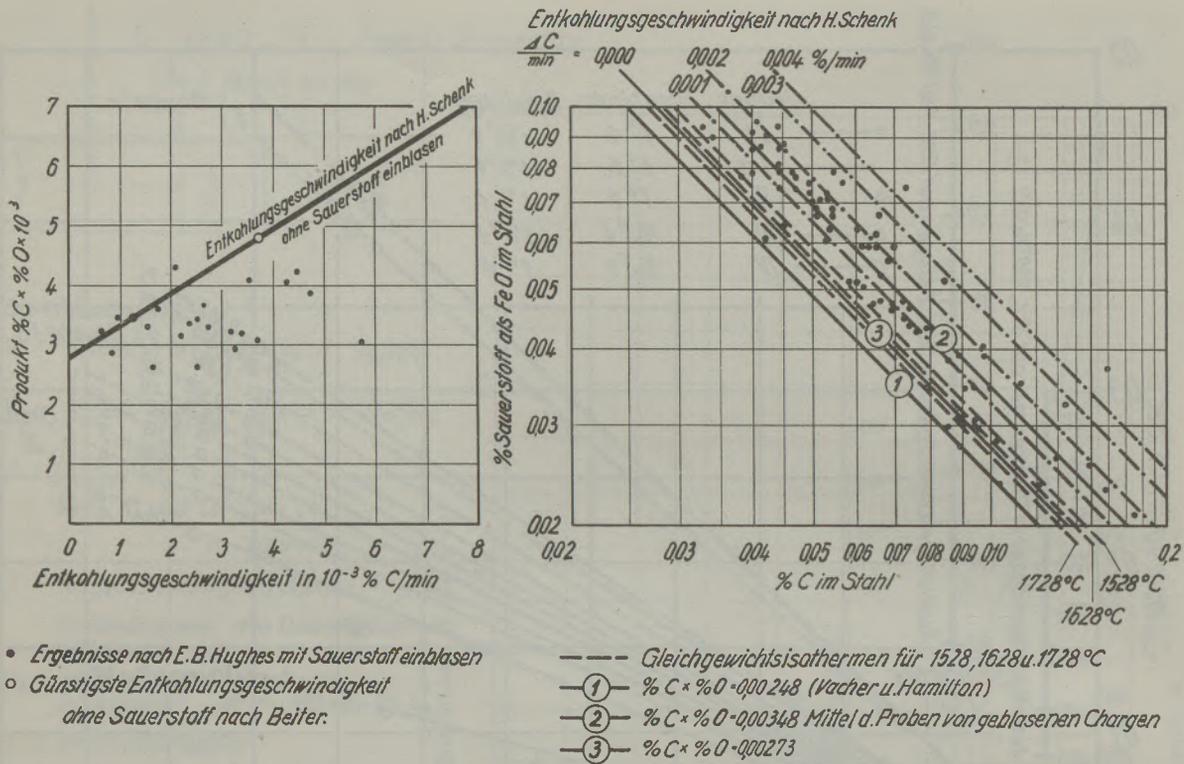
Mit $T_a = 289^{\circ}K$ und $V_0/F = W_0$ folgt hieraus der kritische Druck p_k , der dem „Innendruck“ des Strahles entspricht zu:

$$p_k = \frac{W_s}{0,94 \cdot W_0} \quad (11)$$

Aus diesem Grunde sind in Schaubild 9 auf der linken Seite die Maßstäbe für die auf Normalbedingungen reduzierten Geschwindigkeiten des Sauerstoffes im Strahlrohr sowohl für 1" als auch

für 3/4" Ø eingezeichnet worden. Sie ermöglichen die annähernde Berechnung des Eigendruckes der Strahlen beim Austritt aus dem Rohr und den Vergleich der Geschwindigkeiten für beide Rohrdurchmesser.

Die Energie des Strahles ist proportional dem sekundlichen Durchflußgewicht und dem Quadrat der wirklichen Geschwindigkeit. Die Energie ist von wesentlichem Einfluß auf die Eindringtiefe, während der Eigendruck von Bedeutung für die Expansion und damit für die Aufsplitterung des Strahles im Stahlbad sein dürfte. Als dritte Einflußgröße kommt noch die Richtung des Strahles in Betracht. Zu steile Strahlen dringen wohl tiefer ein, vermindern aber das Nachströmen frischen Materials, während zu flache Winkel zwischen Strahl und Bad die Gefahr der teilweisen Reflexion und ein zu schnelles Aufsteigen der Blasen zur Folge haben. Mit Rücksicht auf günstigstes Nachströmen frischen Materials muß dafür gesorgt werden, daß möglichst eine kreisende Bewegung der Stahlmassen zustande kommt, die den Dimensionen des Bades angepaßt ist.



- Ergebnisse nach E. B. Hughes mit Sauerstoff einblasen
- Günstigste Entkohlungsgeschwindigkeit ohne Sauerstoff nach Beiler.

Das Produkt %C x %O im Stahl mit u. ohne Einblasen von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Entkohlungsgeschwindigkeit

Verhalten des Sauerstoffes im Stahl beim Verblasen mit Sauerstoff nach Hughes

Bild 10 Verhalten des Sauerstoffes und das Produkt % C x % O im Stahl.

Alle diese Bedingungen können für den jeweiligen Einzelfall nur durch Versuche ermittelt werden. Sobald das Optimum festliegt, ist dieses mit möglichster Genauigkeit einzuhalten.

Metallurgische Gesichtspunkte

Das Frischen mit Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen und im Elektroofen bringt Ersparnisse an Brennstoff und an Zeit. Die Wärmeersparnisse sind, abgesehen von der durch die Zeitersparnis an sich bedingten Verminderung des Brennstoffaufwandes, eine Folge davon, daß die Oxydation des Kohlenstoffes durch Erz Wärme verbraucht, während die durch Sauerstoff Wärme spendet. Hinzu kommt, daß diese Wärmeentwicklung innerhalb des Bades stattfindet, so daß die günstigsten Wärmeübertragungsbedingungen gegeben sind. Die Frischgeschwindigkeit ist abhängig:

1. Von der Sauerstoffzufuhr je Zeiteinheit.
2. Von dem Sauerstoffverbrauch der Eisenbegleiter.

Häufig wird sowohl beim Windfrischverfahren als auch beim Einblasen von Sauerstoff eine Verschlechterung der Qualität des Stahles befürchtet. Daß dies nicht der Fall ist, hat sich bereits bei der laufenden Verwendung von angereichertem Wind

beim Windfrischverfahren gezeigt. Da der Qualitätsunterschied zwischen SM- und Windfrischstahl in erster Linie auf die Stickstoffgehalte zurückzuführen ist, kann also eine Qualitätsverbesserung nur dort erwartet werden, wo mit so hochprozentigem Sauerstoff gearbeitet wird, daß eine wesentliche Anreicherung des Stickstoffes im Stahl unterbleibt.

Einen besonderen Anreiz zur Verwendung des Sauerstoff-Frischens bietet die Erschmelzung von extraweichen Qualitäten wie Stählen unter 0,05% C, Dynamoblechen, Armcoeisen und dergleichen. Diese Methode wurde durch E. B. Hughes (9) bei einer Reihe von Schmelzen in einem 200-t-Ofen untersucht, bei denen der Sauerstoff mit dem Strahlrohr einblasen wurde. Die Proben zur Sauerstoffbestimmung wurden in der gleichen Art wie seinerzeit auf der August-Thyssen-Hütte in Hamborn von Leiber (13) in evakuierten Bomben entnommen, die mit einem dünnen Stahlblech verschlossen sind, das nach dem Eintauchen durchschmilzt. Der Stahl strömt ohne Sauerstoff aufnehmen zu können ein und wird durch eine in der Bombe befindliche Aluminiumspirale sofort beruhigt. Dieses Verfahren gibt sehr gute Resultate und vermeidet jeden Sauerstoffverlust.

Zahlfenel 3
Einzelergebnisse der Chargen von E. B. Hughes

Charge Nr	Rohr- kombination		Druck am Ventil atü	Blasezeit		Kohlenstoff		Fe O in der Schlacke		Sauerstoff im Stahl		Sauer- stoff Gas Nm ³ /Charge
	Strahl- rohr "Ø	Zu- leitung "Ø		Anfang- Abstich Min	Reine Blasezeit Min	Anfang % C	Ende % C	Anfang % Fe O	Ende % Fe O	Anfang % O	Ende % O	
16370	1"	1 1/2	8,75	95,0	50,6	0,134	0,029	—	—	0,030	0,091	1405
96404	1"	1 1/2	8,75	43,0	24,1	0,131	0,047	—	—	0,031	0,087	377
106473	1"	1 1/2	8,75	29,8	15,7	0,113	0,047	30,12	36,68	0,032	0,086	259
96417	1"	1 1/2	8,75	25,1	10,9	0,121	0,058	26,38	33,20	0,024	0,052	203
96424	3/4"	1 1/2	8,75	32,5	14,2	0,089	0,054	19,56	27,73	0,039	0,064	172
96426	3/4"	1 1/2	7,00	41,7	24,3	0,129	0,040	10,81	20,91	0,027	0,076	284
106486	3/4"	1	7,00	30,9	32,4	0,073	0,045	29,86	34,04	0,045	0,064	190
96437	1"	1	7,00	44,7	25,5	0,134	0,044	23,42	35,52	0,033	0,078	180
96439	3/4"	1	5,60	55,1	52,2	0,104	0,044	18,15	27,80	0,045	0,073	258,5
96441	1"	1 1/2	5,60	33,6	14,4	0,084	0,042	31,40	36,30	0,030	0,078	256,5
76455	3/4"	1 1/2	7,00	60,0	42,1	0,238	0,054	20,08	29,79	0,024	0,078	510
96450	1"	1 1/2	7,00	44,8	34,0	0,111	0,049	21,10	33,34	0,030	0,073	407
86506	1"	1 1/2	7,00	41,4	32,7	0,158	0,038	21,10	33,46	0,037	0,077	506
86508	3/4"	1 1/2	7,00	48,4	30,4	0,089	0,036	28,58	36,68	0,028	0,072	290
96454	3/4"	1	7,00	46,0	54,6	0,091	0,047	30,62	36,30	0,035	0,073	379
96455	3/4"	1	7,00	21,0	14,7	0,080	0,042	19,69	23,68	—	—	166
96457	3/4"	1 1/2	7,00	59,8	42,7	0,085	0,049	—	—	—	—	324
106515	3/4"	1 1/2	6,30	75,5	57,8	0,144	0,038	24,97	42,72	0,020	0,083	676
86516	1"	1 1/2	7,00	56,0	40,2	0,078	0,040	32,18	44,14	0,044	0,085	576
116498	3/4"	1 1/2	7,00	34,3	18,8	0,104	0,040	14,80	23,42	0,028	0,078	204
86520	3/4"	1 1/2	7,00	27,9	10,8	0,094	0,060	26,12	28,58	0,031	0,053	127
116501	3/4"	1 1/2	7,00	29,0	26,3	0,062	0,042	31,28	39,12	—	—	311
86524	3/4"	1 1/2	7,00	36,3	25,9	0,098	0,045	18,02	27,28	0,035	0,095	300
116504	3/4"	1 1/2	7,00	29,5	16,5	0,098	0,054	22,52	31,92	0,040	0,068	206
116511	3/4"	1 1/2	10,50	40,7	32,3	0,058	0,034	36,56	45,16	0,052	0,094	572
107013	3/4"	1 1/2	7,00	70,0	42,5	0,240	0,044	—	—	0,016	0,087	506
27014	3/4"	1 1/2	9,80	34,0	17,7	0,269	0,074	—	—	0,014	0,044	257,5

Das Ergebnis stellte Hughes in einem Schaubild (Abb. 10, rechte Seite) dar. Als Richtlinie zeichnete er noch die Gleichgewichtsgerade nach Vacher und Hamilton (14) mit $\% C \times \% O = 0,00248$ ein, sowie die Linie für $\% C \times \% O = 0,00348$, die annähernd dem Mittelwert der eingetragenen Punkte entspricht. Vom Verfasser wurde das Bild noch durch die thermodynamisch berechneten Gleichgewichts-Isothermen für 1528, 1628 und 1728° C und die strichpunktierten Linien für die Werte des Produktes bei Frischgeschwindigkeiten bis zu 0,004° C/Min. nach H. Schenk (15) ergänzt, die an Hand ausgedehnter Untersuchungen an Siemens-Martin-Ofen bei Krupp in Essen festgestellt worden sind. Diese repräsentieren daher die tragbaren Sauerstoffgehalte für die Herstellung einwandfreien SM-Stahles. Aus der Lage der Punkte zu diesen Linien sieht man schon, daß die Sauerstoffgehalte beim Blasen mit Sauerstoff keineswegs diese Werte übersteigen. An Hand der in Zahlfenel 3 zusammengestellten Werte wurde vom Verfasser ein Schaubild entworfen (Abbildung 10, linke Seite), das die Abhängigkeit der

von Hughes gefundenen Produkte $\% C \times \% O$ von der Frischgeschwindigkeit im Vergleich mit der beim gewöhnlichen SM-Verfahren von Schenk festgestellten zeigt. Man sieht, daß die Sauerstoffgehalte beim Sauerstoff-Frischen besonders bei höheren Frischgeschwindigkeiten wesentlich tiefer liegen als beim Arbeiten ohne Sauerstoff. Besonders interessant ist auch die Lage der Punkte zu der von Beiter-Rheinmetall (16) als Optimum gefundenen Frischgeschwindigkeit. Im übrigen sei bemerkt, daß die Linie für die Frischgeschwindigkeit nach Schenk nur bis etwa 0,20° C gilt. Bei höheren Kohlenstoffgehalten ist die Abhängigkeit komplizierter.

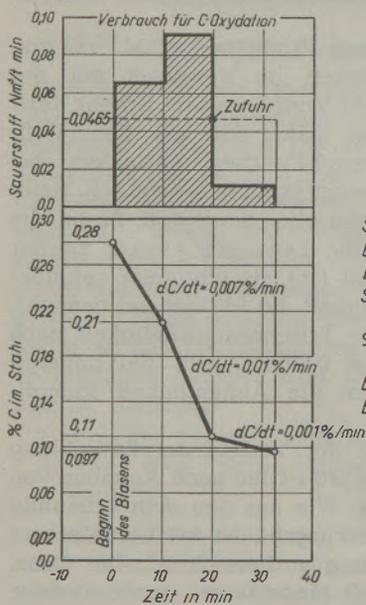
In Schaubild 11 ist der Verlauf der Entkohlung einer Charge in einem 240-t-Ofen nach Angaben von Linde (12) dargestellt. Wie aus den dem Schaubild beigefügten Daten hervorgeht, ist bis herunter auf 0,11° C die Entkohlung vorherrschend. Die Düse, mit der der Sauerstoff eingeblasen wurde, lieferte während der 33 Minuten dauernden Blasezeit konstant je Minute 11,13 Nm³ Sauerstoff. Die Entkoh-

Zahrentafel 4

Betriebsdaten der Chargen von E. B. Hughes

Charge No.	Einsatz						Sauerstoff insges. Nm ³	Zeit		Desoxydation			Abstichgewicht			
	Roh-eisen t	Schrott t	Metall. Ein-satz t	Gebr. Kalk kg	Erz			von Abstich zu Abstich	von 0,1% C bis Abstich	FeSi kg	Fe Mn kg	Spiegel kg	Stum-mel t	Bären t	Gute Blöcke t	Gutes Aus-bring. %
					Ein-satz kg	Nach-satz kg										
1. Erzschnmelzen																
66504	83,0	80,1	173,1	907	3991	5986	—	16h 05'	3h 00'	2313	1088	453	3,175	0,907	138,8	80,2
86472	86,2	79,7	173,4	907	—	5986	—	13h 35'	2h 50'	2449	907	453	2,267	0,907	157,3	90,5
16441	89,4	84,1	181,1	226	—	5986	—	14h 55'	3h 15'	2404	1008	453	3,175	—	153,1	84,4
66464	76,7	82,0	170,0	907	7738	3991	—	14h 50'	2h 10'	2358	1008	680	3,628	1,814	148,1	87,2
106444	74,8	84,2	169,2	226	3991	5986	—	13h 55'	2h 00'	2585	1008	453	3,628	1,360	144,3	85,3
16430	72,1	87,3	171,7	2948	5905	8010	—	15h 00'	3h 05'	2358	1043	453	2,721	0,907	145,7	84,9
106436	66,7	92,3	171,2	1587	5905	3991	—	13h 05'	2h 20'	2313	1088	453	4,082	—	136,4	80,3
46427	74,8	83,9	168,6	1587	5905	3991	—	13h 00'	2h 00'	2267	1054	453	2,267	—	147,3	87,4
Mittel	77,9	84,4	172,1	1160	4240	5488	—	14h 18'	2h 35'	2384	1015	481	3,120	0,736	146,4	85,0
2. Sauerstoffschnmelzen																
86508	82,1	77,0	163,3	861	1995	—	290	13h 20'	48'	2313	589	—	2,267	0,453	137,2	84,1
86506	82,7	76,2	162,3	181	997	—	506	13h 00'	30'	2358	635	—	2,267	0,907	150,3	92,6
96450	73,9	103,0	182,9	907	—	—	407	15h 20'	43'	2449	544	—	2,267	0,453	161,9	88,5
76455	75,3	83,4	165,3	907	5986	—	519	11h 55'	48'	2267	589	—	2,267	—	144,2	87,2
106486	85,7	81,9	170,7	226	—	—	190	13h 15'	33'	2358	635	—	2,721	0,453	151,0	88,4
96404	82,1	85,7	171,3	226	997	—	377	14h 00'	35'	2358	509	—	2,267	—	158,7	92,7
Mittel	80,3	84,2	169,3	621	1662	—	382	13h 28'	40'	2349	583	—	2,313	0,377	151,0	88,9

lungsgeschwindigkeit betrug zunächst 0,007% C/Min. und dann 0,01% C/Min. Von 0,11% C ab beginnt die stärkere Oxydation des Eisens und seiner übrigen Begleitelemente, vor allem des Mangans und,

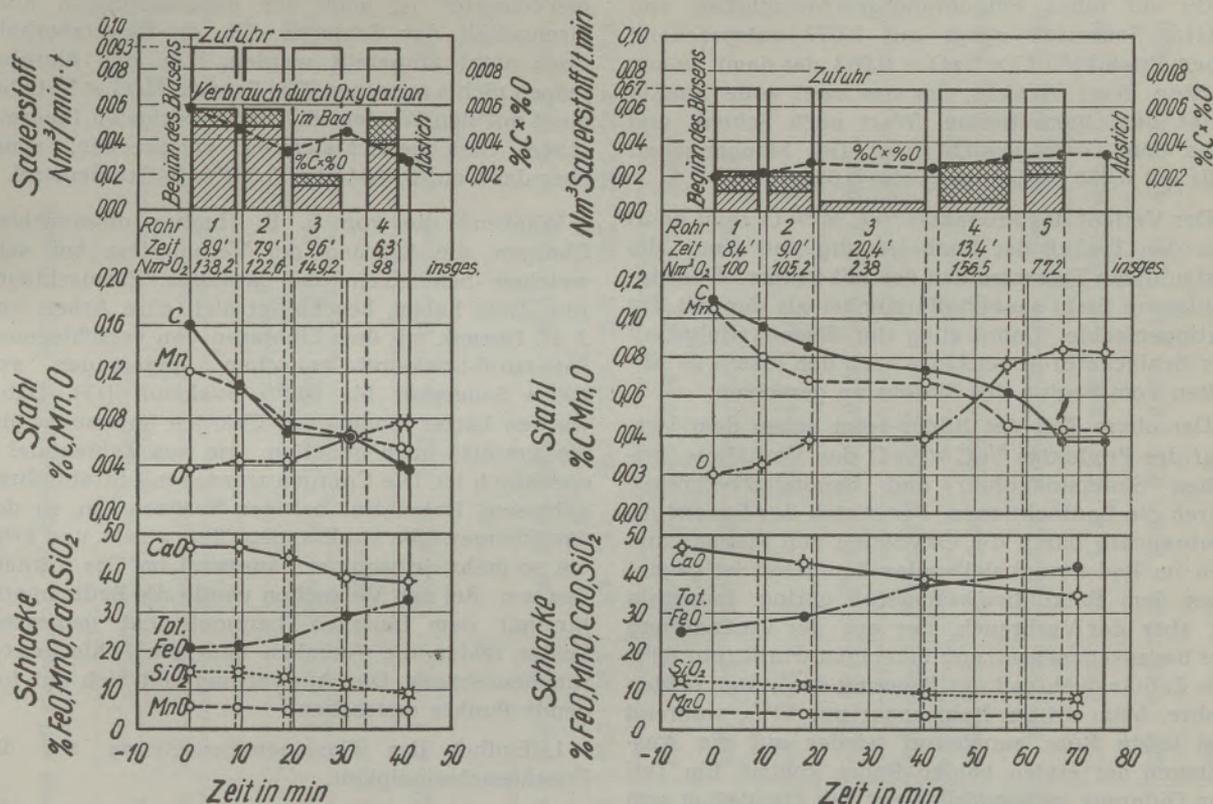


Schmelzgewicht 230-240t
 Blockausbringen 219t
 Düsenleistung 11,13 Nm³/min
 Sauerstoffverbrauch 368 Nm³/Charge
 Sauerstoffverbrauch je t Blöcke 1,88 Nm³/t
 Entkohlung 0,183 %C
 Blasezeit 33 min

Bild 11

Verlauf des Blasens mit der Düse, nach Linde.

bei geeigneter Schlackenzusammensetzung, des Phosphors, ähnlich wie beim Windfrischverfahren. Die Entkohlungsgeschwindigkeit sinkt auf 0,001% C/Min. Im oberen Teil des Schaubildes ist die Sauerstoffzufuhr, gestrichelt, mit dem durch die Entkohlung bedingten Sauerstoffverbrauch in Vergleich gesetzt. Letzterer wurde in Nm³/t·Min. berechnet und durch Schraffierung hervorgehoben. Er betrug anfänglich 0,065 und zwischen der 10. und 20. Minute sogar 0,093 Nm³/t·Min., während die Zufuhr nur 0,0465 Nm³/t·Min. erreichte. Wenn auch Linde die zugesetzten Erzmengen nicht angibt, so ist doch anzunehmen, daß der Mehrverbrauch durch die Bewegung des Bades aus dem Erzsauerstoff der Schlacke gedeckt wurde. Während der letzten Periode wird die Bewegung des Bades schwächer, da erheblich weniger Kohlenoxydblasen entstehen, so daß ähnliche Verhältnisse auftreten wie im gewöhnlichen Herdfrischverfahren, bei dem bei solchen Chargen der zur Entkohlung notwendige Sauerstoff immer mehr durch Diffusion dem Bade zugeführt wird. Angaben über das Verhalten von Mangan und anderen Eisenbegleitern fehlen. Während die von Linde beschriebene Schmelze bereits bei 0,097% C abgebrochen wurde, teilt E. B. Hughes in seiner Arbeit den Verlauf von zwei mit Strahlrohr geblasenen Schmelzen mit, die auf 0,04% C heruntergearbeitet wurden. Der Verlauf



Charge 86506. Normaler Verlauf

Charge 106515, bei schlecht eingetauchten Strahlrohren

Schmelzgewicht	163,2t
Blockausbringen	150,3t
Strahlrohrleistung	15,6 Nm ³ /min
Sauerstoffverbrauch	5385 Nm ³ /Charge
Sauerstoffverbrauch	3,55 Nm ³ /Blöcke int
Entkohlung	0,14 %C
Reine Blase-Zeit	32,7 min

Schmelzgewicht	~ 165t
Blockausbringen	~ 150t
Strahlrohrleistung	11,7 Nm ³ /min
Sauerstoffverbrauch	676 Nm ³ /Charge
Sauerstoffverbrauch	4,52 Nm ³ /Blöcke int
Entkohlung	0,072 %C
Reine Blase-Zeit	57,8 min

Bild 12

Verlauf des Blasens mit dem Strahlrohr nach Hughes.

der ersten — Charge 86.506 — wird als normal bezeichnet. Die Daten über das Verblasen finden sich in Zahlentafel 3, die für Einsatz, Fertigmachen und Ausbringen in Zahlentafel 4. Bild 12, linke Seite, gibt die Darstellung der Chargenentwicklung nach Hughes wieder, ergänzt durch die Gegenüberstellung von Sauerstoffzufuhr und Sauerstoffverbrauch durch die Entkohlung, die Oxydation des Mangans und die Sauerstoffzunahme im Bad, die der Oxydation des Eisens entspricht. Die Zunahme des Eisenoxydulgehaltes der Schlacke konnte nicht berücksichtigt werden, da die Erzanalysen fehlen. Aus den Daten in Zahlentafel 4 ergibt sich der erstaunlich niedrige Kalkeinsatz von 1,12 kg und der Erzeinsatz von rund 6 kg je t Schmelzgewicht bei einem Roheiseneinsatz von 51%. Bei Beginn des Blasens war der Phosphorgehalt des Bades 0,01% und der Schwefelgehalt 0,038 %.

Der Gesamtvorgang des Blasens währte 40 Minuten. Davon wurden 7,3 Minuten oder 18% für das Wechseln der Rohre verbraucht, so daß die reine Blaszeit nur 32,7 Minuten betrug. Die ersten drei

Rohre hielten bei 6 m Länge 8 bis 10 Minuten. Das vierte Rohr blies nur 6,3 Minuten; dies kann aber durch vorzeitigen Abbruch des Blasens mit Rücksicht auf den angestrebten C-Gehalt von 0,04% bedingt gewesen sein.

Während des Blasens der ersten beiden Rohre war die Entwicklung so gleichmäßig, daß sie zur Beurteilung zusammengenommen werden konnten. In dieser Zeit von 16,4 reinen Blasminuten fiel der Kohlenstoffgehalt von 0,158% auf 0,069% entsprechend einer Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,00553%/C/Min. bei gleichzeitiger Steigerung des Sauerstoffgehaltes von 0,037 auf 0,047% O. Dabei fiel das Produkt % C × % O von 0,00585 auf 0,00324, was einer relativen Desoxydation entspricht. Der Mangangehalt fällt etwas schwächer von 0,120 auf 0,078%. Beim dritten Rohr ändern sich die Verhältnisse grundlegend. Mangan und Kohlenstoff bleiben fast stehen, nur der Sauerstoffgehalt steigt stärker und das Produkt % C × % O steigt wieder auf 0,00428; bei Rohr 4 folgt wieder ein Abfall des Kohlenstoffgehaltes auf 0,040 beziehungsweise auf

0,038 mit einer Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,0415. Sauerstoff steigt auf 0,077 entsprechend einem Produkt $\% C \times \% O = 0,003$, das damit seinen tiefsten Wert erreicht, der um zwei volle Punkte unter dem theoretischen Wert nach Schenk und nahe dem Gleichgewicht liegt. Der Mangengehalt fällt auf 0,058 beziehungsweise 0,056 %.

Der Verlauf des Produktes $\% C \times \% O$ zeigt deutlich den Einfluß der Badbewegung und damit die erstaunliche Tatsache, daß der mit Sauerstoff fertigeblasene Stahl sauerstoffärmer ist als der mit Erz fertiggemachte. Dabei stieg der Eisenoxydulgehalt der Schlacke in erster Linie nach den ersten 20 Minuten vom Beginn des Blasens an gerechnet.

Der obere Teil des Bildes zeigt neben dem Verlauf des Produktes $\% C \times \% O$ das Verhältnis zwischen Sauerstoffzufuhr und Sauerstoffverbrauch durch die Badreaktionen. Der Anteil des Sauerstoffverbrauches durch die Oxydation von Mangan und den im Bad zurückbleibenden Sauerstoff ist gegenüber dem Entkohlungssauerstoff gering. Immerhin ist aber der Verbrauch, der aus der Veränderung der Badzusammensetzung berechnet wurde, nur 63% der Zufuhr während der Blasezeit der ersten beiden Rohre, beim dritten Rohr sogar nur 21%, während das letzte Rohr annähernd wieder auf die Ausnützung der ersten beiden Rohre kommt. Ein Teil der Differenz ist zweifellos auf die Oxydation von Eisen zurückzuführen, das aber als Eisenoxydul in die Schlacke ging, um das Gleichgewicht für die Eisenoxydulverteilung zwischen Bad und Schlacke aufrecht zu erhalten. An sich entstehen ähnliche Schlacken beim Verblasen phosphorarmen Roheisens im basisch zugestellten Konverter, wobei sich stark calciumferrithaltige Schlacken bilden. Andererseits zeigt ein roher Überschlag über die möglichen Verhältnisse bereits, daß ein großer Teil des Sauerstoffes nicht an den Reaktionen teilgenommen haben kann, so daß Verluste von 25 bis 30 % vermutet werden müssen.

Besonders aufschlußreich ist in dieser Beziehung die in Bild 12 rechts dargestellte Schmelzung 106515, bei der die Rohre schlecht eingetaucht waren. Außerdem wurde nicht mit 8 ata, sondern nur mit 7,3 ata geblasen. Die Sauerstoffzufuhr betrug 0,067 Nm³/t. Min. Die rechnerisch erfaßbare Menge war hier bei den ersten beiden Rohren nur 32,6% und sank beim dritten Rohr sogar auf 9,4%. Erst bei Rohr 4 und 5 wurden 44,5% erreicht. Es scheint also ein erheblicher Teil des Sauerstoffes nicht in das Bad gekommen zu sein, wahrscheinlich weil beim Abbrennen das Rohr so kurz wurde, daß es lediglich in der Schlackendecke oder überhaupt nicht eingetaucht war. Darauf deutet auch die lange Haltbarkeit besonders des dritten Rohres hin, eine Beobachtung, die von Hughes wiederholt gemacht worden ist. Darüber hinaus fällt der hohe Anteil des zur Mangan- und Eisenoxydation verbrauchten Sauerstoffes im Verhältnis zur Entkohlung auf.

Im übrigen ist der Habitus der Entkohlung ähnlich wie bei der normal verlaufenden Charge. Be-

merkenswert ist auch der außerordentlich hohe Eisengehalt der Schlacke. Da die Einsatzverhältnisse nicht mitgeteilt werden, läßt sich hierüber jedoch nichts aussagen. Das Produkt $\% C \times \% O$ beginnt mit den Werten, die den niedrigsten theoretischen Gleichgewichtswerten entsprechen, steigt aber dann auf 0,00344 bei 0,037% Endkohlenstoff.

Während die von E. B. Hughes untersuchten Chargen die Klärung der Verhältnisse bei sehr weichen Schmelzen und geringen Erzzuschlägen zum Ziele haben, beschäftigt sich eine Arbeit von J. H. Hornak mit dem Einblasen von verschiedenen Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen, angefangen von 100% Sauerstoff bis 100% Stickstoff (17). Dabei wurden härter eingehende Chargen untersucht und die Erzsätze hoch gehalten, wie aus Zahlentafel 5 ersichtlich ist. Die Chargen wurden mit Strahlrohren geblasen. Dabei trat heftiges Spritzen ein, so daß das Ofengewölbe stark angegriffen wurde, und zwar um so mehr, je weniger Sauerstoff im Gas vorhanden war. Bei den Versuchen wurde die Badtemperatur mit dem Eintauch-Thermoelement gemessen. Leider fehlen die Angaben über die Schlackenzusammensetzung. Die Auswertung soll sich auf folgende Punkte erstrecken:

1. Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Frischgeschwindigkeit.
2. Zusammenwirken von Erz und eingeblasenem Gas.
3. Die Stickstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration im Gas.

Von diesen ist Punkt 1 und 3 durch die Daten der Arbeit gegeben. Die Erzausnützung wurde an Hand von Nachrechnungen vom Verfasser durchgeführt.

Die Frischgeschwindigkeit hängt bei gleichzeitiger Verwendung von Erz und sauerstoffhaltigen Gasen einerseits von der je Zeiteinheit zugeführten Sauerstoffmenge und andererseits von der Aktivierung des Erzes durch Bewegung und Durchwirbelung ab. Von dem Einfluß der Bewegung wurde schon früher bei kleineren Öfen beim Durchrühren mit Stangen Gebrauch gemacht, um Erz zu sparen und kleinere Entkohlungsspannen gegen Ende der Chargen schnell zu erreichen.

Um zunächst einen Überblick von den Zusammenhängen zwischen Frischgeschwindigkeit und Ausnützung von eingeblasenem Sauerstoff und Erz zu erhalten, wurde in Bild 13 an Hand der Zahlentafel 5 die Entkohlungsgeschwindigkeit in % C je Minute in Abhängigkeit von der minutlichen Gasbeziehungsweise Sauerstoffzufuhr in Nm³ je t, bezogen auf das Nenngewicht der Schmelzen, graphisch aufgetragen. Letzteres wird für alle Chargen mit 228,6 t (= 225 long tons) angegeben. Um das Arbeiten mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen sofort kenntlich zu machen, wurden die in der Legende angegebenen Signaturen verwendet. Als Grundsignatur für das Arbeiten mit Gas gilt der Kreis. Erzchargen ohne Einblasen von Gas

Zahrentafel 5

Vergleich zwischen dem Arbeiten mit 100% Sauerstoff und mit Gasen mit steigenden Stickstoffgehalten nach Hornak

Zusammensetzung des Gases Kurzbezeichnung	100 % Sauerstoff			90 % Sauerstoff			70 % Sauer- stoff 70 b	44 % Sauerstoff		20,8 % Sauerstoff Synthetische Luft			20,8 % Sauerstoff Preßluft			100 % Stickstoff			Normale Roh- eisen-Schrott Charge o. Gas	
	100 a	100 b	100 c	90 a	90 b	90 c		44 a	44 b	20,8 Sa	20,8 Sb	20,8 Sc	20,8 a	20,8 b	20,8 c	100 Na	100 Nb	100 Nc	Erz b	Erz a
Anzahl der Chargen	26	32	12	2	2	2	4	2	3	1	4	4	5	1	1	2	1	1	15	8
C-Gehalt bei Beginn des Blasens in %	1,01- 1,40	0,61- 1,00	0,25- 0,60	1,01- 1,40	0,61- 1,00	0,25- 0,60	0,61- 1,00	1,01- 1,40	0,61- 1,00	1,01- 1,40	0,61- 1,00	0,25- 0,60	1,01- 1,40	0,61- 1,00	0,25- 0,60	1,01- 1,40	0,61- 1,00	0,25- 0,60	0,60- 1,00	1,00- 1,40
Nominalgewicht der Charge	Durchschnittswerte 228,6 t																			
Einsatzkalk kg/t (Kalkstein)	59,1	54,7	54,7	63,6	63,6	63,6	50,17	54,79	50,21	63,6	45,4	49,9	50,1	54,8	54,8	50,0	50,0	50,0	54,8	63,6
Nachgeworfener Kalkstein kg/t	1,63	0,77	0,50	4,04	—	—	—	3,04	—	—	1,50	—	1,22	—	—	—	—	—	3,50	1,50
Eingesetztes Erz kg/t	127,5	104,5	116,6	108,9	112,7	93,9	94,9	91,6	91,6	96,8	123,4	112,5	68,04	108,0	64,4	91,6	78,5	91,6	94,8	79,8
Nachgeworfenes Erz kg/t	11,5	10,5	4,9	14,1	12,1	18,1	10,4	15,0	14,5	20,0	12,7	3,8	18,1	16,3	12,2	25,2	15,1	10,1	13,8	18,8
Gasmenge Nm ³ /Min	26,7	27,6	28,6	23,8	19,35	22,0	23,3	25,4	24,6	23,6	26,8	24,4	23,8	20,6	23,0	21,8	16,7	14,8	—	—
Gasmenge Nm ³ /Charge	2164	1542	1116	1855	618	1012	1352	2325	1456	2073	1880	1190	1942	1482	1588	2290	1337	741	—	—
Gasdruck am Ventil atü	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,4	2,1-4,6	4,4	4,9	4,9	4,9	—	—
Nm ³ Gas je t und Min	0,117	0,121	0,125	0,104	0,085	0,096	0,102	0,111	0,108	0,103	0,117	0,107	0,104	0,090	0,101	0,095	0,073	0,065	—	—
Nm ³ O ₂ je t und Min	0,117	0,121	0,125	0,0936	0,0765	0,0866	0,0714	0,049	0,047	0,0214	0,0244	0,022	0,0216	0,018	0,0210	—	—	—	—	—
Stickstoff im Stahl %	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	n. b.	n. b.	0,004	0,004
Entkohlung kg C/Min . t	0,14	0,132	0,100	0,136	0,166	0,078	0,133	0,125	0,134	0,130	0,104	0,078	0,131	0,092	0,070	0,091	0,072	0,068	0,051	0,059
C-Gehalt bei Beginn des Blasens %	1,21	0,82	0,46	1,16	0,77	0,41	0,86	1,27	0,87	1,22	0,87	0,46	1,15	0,79	0,55	1,14	0,72	0,44	0,77	1,19
C-Gehalt bei Ende des Blasens %	0,08	0,09	0,08	0,10	0,24	0,05	0,09	0,13	0,08	0,08	0,12	0,07	0,09	0,13	0,07	0,18	0,14	0,11	0,10	0,20
Blasezeit Min (Frischzeit)	81	56	39	78	32	46	58	91,5	59	88	72	49	81	72	69	105	80	34	(131)	(108)

wurden durch volle Punkte gekennzeichnet. Da die durchschnittliche Frischgeschwindigkeit sowohl vom Anfangs- als auch vom Endkohlenstoff abhängig ist, wurden die in Zahlentafel 5 zusammengefaßten Gruppen mit einem Anfangskohlenstoffgehalt von 1,4 bis 1,0, beziehungsweise 1,0 bis 0,6, beziehungsweise 0,6 bis 0,25% C durch die beige-setzten Buchstaben a beziehungsweise b beziehungsweise c gekennzeichnet. Außerdem wurde bei den Schmelzen, die im Endkohlenstoffgehalt von dem angestrebten Wert zwischen 0,09 und 0,07% C abweichen, noch die Angabe des Endkohlenstoffgehaltes in Punkten (1 Punkt = 0,01%) hinzugesetzt. Abgesehen von den mit reinem Sauerstoff verblasenen Chargen, bei denen Gas- und Sauerstoffzufuhr zusammenfallen, wurde jede Charge durch zwei Punkte dargestellt, von denen der weiter rechts liegende die Gesamtgaszufuhr und der links liegende die Sauerstoffzufuhr angibt. Beide wurden durch verschieden gestrichelte, waagrechte Linien verbunden, um ihre Zusammengehörigkeit hervorzuheben. Endlich wurde noch als Beurteilungsgrundlage die Linie O—A eingezeichnet, die den theoretischen Verbrauch an Sauerstoff in Abhängigkeit von der Entkohlungsgeschwindigkeit angibt. Dieser beträgt für 0,01% C je Minute $0,00933 \text{ Nm}^3/\text{Min. t}$.

Durch die Linie O—A wird das Diagramm in zwei Felder eingeteilt. Sauerstoffpunkte im Feld I links oberhalb O—A zeigen an, daß weniger Sauerstoff in Gasform verbraucht wurde, als der tatsächlichen Entkohlungsgeschwindigkeit entspricht, während Sauerstoffpunkte rechts unterhalb von O—A in Feld II einen Überschuß an Sauerstoffzufuhr anzeigen. Dabei entspricht die horizontale Entfernung vom Sauerstoffpunkt zur theoretischen Linie maßstäblich dem aus dem Erz aufgenommenen, beziehungsweise dem zu viel zugesetzten Sauerstoff. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die Oxydation von Metall tatsächlich mehr Sauerstoff verbraucht wird, als der Entkohlung entspricht. Andererseits ist natürlich die Möglichkeit vorhanden, daß mehr Erz zur Reaktion kam, als das Bild angibt, wenn unkontrollierbare Sauerstoffmengen wirkungslos verlorengegangen sind.

Sicher ist aber unter allen Umständen, daß dann, wenn die Sauerstoffmenge an sich schon ausreichen würde, um den Bedarf der gesamten Entkohlung zu decken und gleichzeitig fast ebensoviel Erz aufgewendet wurde, erhebliche Verluste an Sauerstoff beiderlei Herkunft anzunehmen sind. Mangels Angabe des Roheiseneinsatzes und sämtlicher Angaben über die Zusammensetzung der Einsatzstoffe ist jedoch ein tieferes Eindringen in diese Verhältnisse vorläufig nicht möglich.

In den Sauerstoffüberschußraum II fallen zwei Punkte, und zwar die c-Punkte für die Chargengruppen, die mit 100% Sauerstoff verblasen wurden. Nach Bild 12 ist dies ohne weiteres verständlich. Bei den niedrigen Kohlenstoffgehalten tritt die Metalloxydation immer mehr in den Vordergrund. Die Kohlenoxydbildung, und damit die Badbewegung, wird immer schwächer, da das von der

Metalloxydation verbrauchte Sauerstoffvolumen als solches verschwindet. Infolgedessen ist die Diffusion des Eisenoxyduls aus der Schlacke in das Bad gegenüber der Eisen- und Manganoxydulbildung aus gasförmigen Sauerstoff fast belanglos, so daß Oxydulmengen, die das örtliche Lösungsvermögen des Stahles übersteigen, den umgekehrten Weg nehmen und in die Schlacke abwandern, oder auch als Dampf entweichen. Damit ist aber die Wirkung des Erzes ausgeschaltet. Allerdings besteht bei höheren Kohlenstoffgehalten zwischen der Düse und dem Strahlrohr der Unterschied, daß erstere beim Durchdringen des Strahles durch die Schlackendecke eine gewisse Menge Schlacke mit in den Stahl hineinreißt. Dadurch wird das Sauerstoffangebot zusätzlich durch feinstverteiltes FeO erhöht, das infolge der Temperatursteigerung durch die mit reinem Sauerstoff vor sich gehenden Oxydationen in hoch flüssiger und infolge der großen Oberfläche in hoch reaktionsfähiger Form auftritt. Beim eingetauchten Strahlrohr fehlt dieser Effekt. Infolgedessen kann bei weichen Schmelzen nur dann mit dem Strahlrohr eine höhere Erzausnützung erreicht werden, wenn ein gewisser Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, der die nötige Durchwirbelung zwischen Bad und Schlacke erzeugt, wenn nicht dieser Sauerstoffüberschuß durch ein inertes Gas, wie zum Beispiel Stickstoff, ersetzt wird. Dies zeigt sich besonders bei der mit 90% Sauerstoff verblasenen Charge der c-Gruppe, die mit hohem Erzüberschuß bis auf 0,05% C heruntergefrischt wurde. Bei den mit 100% Sauerstoff behandelten c-Chargen wurde bei noch größerem Sauerstoff- und Erzüberschuß nur ein Endkohlenstoff von 0,08% erreicht. Dabei handelt es sich bei den mit 90% Sauerstoff verblasenen Chargen um Mittelwerte aus nur zwei Schmelzen, während die Werte für die mit reinem Sauerstoff behandelten Chargen das Mittel aus 12 Chargen darstellen. Im übrigen zeigen die c-Punkte aller Gruppen die relativ geringsten Frischgeschwindigkeiten, wie dies nach den Ergebnissen von Hughes auch zu erwarten war.

Die Gruppen mit Anfangskohlenstoffgehalten von 1,0 bis 0,6% C, die den b-Punkten entsprechen, zeigen teilweise ein regelmäßiges Verhalten. Der b-Punkt der mit reinem Sauerstoff verblasenen Schmelzen, der den Mittelwert aus 32 Chargen darstellt, deckt den Sauerstoffbedarf der Entkohlung fast vollständig, so daß entweder mit einer sehr geringen Erzausnützung oder mit großen Sauerstoffverlusten zu rechnen ist. Der b-Punkt der mit 70% Sauerstoff verblasenen Schmelze deckt bei etwa 20% geringerer Gasmenge den Sauerstoffbedarf nur zu 57%, so daß das Erz schon einen erheblichen Anteil an der Entkohlung haben mußte. Überraschend ist die Lage der übrigen b-Punkte. Verbindet man nämlich diese untereinander, ausgehend von dem Stickstoff-b-Punkt auf der Y-Achse, so erhält man den ausgezogenen Linienzug, der nicht viel von einer in demselben Punkt beginnenden, gestrichelt gezeichneten Parallelen zur Geraden des theoretischen Sauerstoffbedarfs abweicht. Von dieser aus

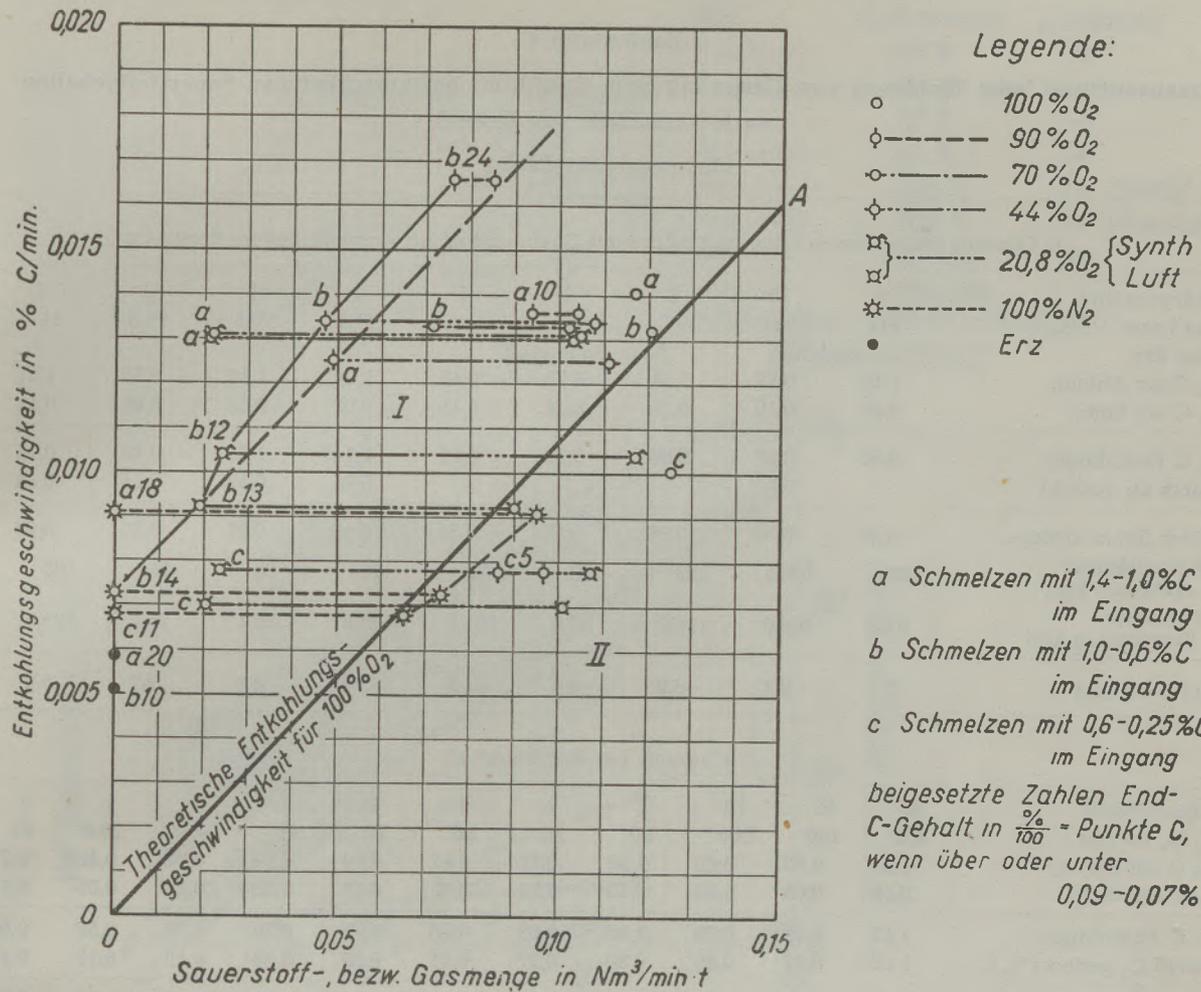


Bild 13
 Abhängigkeit der Entkohlungsgeschwindigkeit von der je Tonne und Minute eingeblasenen Sauerstoff-, bzw. Gasmenge.

gesehen, liegt auch der b-Punkt der mit 70% Sauerstoff behandelten Charge nicht weit aus dem Streubereich. Das bedeutet aber, daß bei allen diesen Gruppen annähernd die gleiche Sauerstoffmenge von 0,073 Nm³/t. Min. aus dem Sauerstoff des Erzes gedeckt wurde. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Endkohlenstoffgehalte, abgesehen von der mit 44% Sauerstoff verblasenen Charge, auf 0,12 bis 0,14% C, bei 90% Sauerstoff sogar auf 0,24% Kohlenstoff liegen.

Bei den a-Punkten könnte man ein ähnliches Verhalten konstruieren für eine Sauerstoffdeckung von etwa 0,085 Nm³ aus dem Erz, jedoch ist die Regelmäßigkeit bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den b-Punkten.

Betrachtet man die Lage der Punkte gleicher Sauerstoffkonzentrationen, so ergibt sich nur beim Verblasen mit Stickstoff eine ausgeprägte, fast lineare Steigerung der Frischgeschwindigkeit mit steigender Menge je Zeiteinheit. Dabei wird aber auch bei der Höchstmenge nur eine Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,0091% C/Min. erreicht, gegenüber dem Höchstwert von 0,014% C bei 100% und

0,0166% C/Min. bei 90% Sauerstoff. Im Übrigen finden sich keine hervorstechenden Gesetzmäßigkeiten für das Blasen.

Die Entkohlungsgeschwindigkeiten für reine Erzchargen liegen bei Endkohlenstoffgehalten von 0,10 beziehungsweise 0,20% C bei den üblichen Werten von 0,0051 beziehungsweise 0,0059% C/Min., entsprechend einer Sauerstofflieferung von 0,047 beziehungsweise 0,055 Nm³/Min. t bei Mittelwerten aus 15 beziehungsweise 8 Schmelzen.

Um einen tieferen Einblick in die Ausnützung des Erzes zu vermitteln, wurde in Bild 14 die Entkohlungsgeschwindigkeit, der Erzeinsatz und der Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Entkohlung in kg C je t aufgetragen. Der Maßstab für den Sauerstoffverbrauch in Nm³ je t Stahl befindet sich auf der linken, der für den Erzzusatz in kg/t auf der rechten Seite im unteren Teil des Schaubildes. Die Entkohlungsgeschwindigkeiten sind im oberen Teil des Schaubildes in kg C/t. Min. dargestellt, wobei 1 kg C/t. Min. = 0,1% C/Min. entspricht. Die Signaturen sind wieder dieselben wie in Bild 13. Die Erzsätze werden dadurch von den

Zahlentafel 6

Erzausnutzung beim Einblasen von Gasen mit dem Strahlrohr bei verschiedenen Sauerstoffgehalten nach Versuchen von Hornak

Chargengewicht 228,6 t

1. Chargen ohne Gasinjektion und solche mit Gasinjektion mit ausgeglichenem Erzzusatz										
Chargenzahl	8	15	2	1	1	1	5	1	2	
Gas bezw. % O ₂ oder Erz	Erz	Erz	N ₂	N ₂	N ₂	20,8	20,8	20,8	44	
	ohne Gas		Kein Sauerstoff							
% C am Anfang	1,19	0,77	1,14	0,72	0,45	1,22	1,15	0,55	1,27	
% C am Ende	0,20	0,10	0,18	0,14	0,11	0,08	0,09	0,07	0,13	
% C Entkohlung	0,99	0,67	0,96	0,58	0,34	1,14	1,06	0,48	0,14	
Durch O ₂ gedeckt	—	—	—	—	—	0,21	0,19	0,16	0,48	
Durch Erz zu decken:	0,99	0,67	0,96	0,58	0,34	0,93	0,87	0,32	0,66	
Überschlägiger Erzbedarf kg/t	100	100,5	123	93	75	120	95	74	100	
Wirklicher Erzzuschlag kg/t	98,6	108,6	116,8	93,6	101,7	116,8	86,1	76,7	105,6	
Differenz kg/t	-1,4	+8,1	-6,2	-0,6	+26,7	-3,2	-8,9	+2,7	+5,6	
2. Chargen mit Erzüberschuß										
Chargenzahl	26	32	12	2	2	2	4	3	4	4
% O ₂ im Gas	100	100	100	90	90	90	70	44	20,8	20,8
% C am Anfang	1,21	0,82	0,46	1,16	0,77	0,41	0,86	0,87	0,87	0,46
% C am Ende	0,08	0,09	0,08	0,10	0,24	0,05	0,09	0,08	0,12	0,07
% C Entkohlung	1,13	0,73	0,38	1,06	0,53	0,36	0,77	0,79	0,75	0,39
Durch O ₂ gedeckt % C	1,00	0,72	0,45	0,80	0,27	0,41	0,35	0,30	0,19	0,12
Durch Erz zu decken:	0,13	0,11	—	0,26	0,26	—	0,22	0,49	0,56	0,27
Überschlägiger Erzbedarf kg/t	60	51	—	70	70	—	74	87	100	71
Wirklicher Erzzuschlag kg/t	140	105	122	123	125	112	105	106	136	116
Differenz kg/t (Erzüberschuß)	+80	+54	+122	+53	+55	+112	+31	+19	+36	+45

übrigen Punkten unterschieden, daß sie an Stelle der Kreise den vollen Punkt als Grundsignatur haben. Zur Beurteilung der Lage der Punkte wurde wieder die Gerade O—A für den theoretischen Sauerstoffverbrauch und außerdem Richtlinien für den Erzverbrauch eingezeichnet. Da die Zusammensetzung der Einsatzstoffe nicht angegeben ist, wurde der erforderliche Erzeinsatz nach den Erzeinsätzen bei den Chargen ohne Gasinjektion unter Berücksichtigung des Endkohlenstoffes geschätzt und zum Vergleich in das Schaubild für FeO-Gehalte der Schlacke von 13% beziehungsweise 30% eingezeichnet und der zwischen beiden Linien liegende Teil des Schaubildes schraffiert.

Da die Punkte der Gruppen a, b und c nach den Eingangskohlenstoffgehalten von 1,4 bis 1%, 1,0 bis 0,6% beziehungsweise 0,6 bis 0,25% C sich durch ihre Lage gut unterscheiden lassen, wurden die entsprechenden Räume im Diagramm durch strichpunktierte Linien mit Randschraffierung hervorge-

hoben. Dadurch wird eine besondere Kennzeichnung der Punkte durch die Buchstaben a, b und c überflüssig. Da der Endkohlenstoffgehalt der Schmelzen den Erzbedarf wesentlich beeinflusst, wurden, wie in Bild 13, die Endkohlenstoffgehalte, soweit sie von 0,07 bis 0,09% abweichen, in Punkten Kohlenstoff den Signaturen beige setzt. Die Lage der Punkte ist durch den gemeinsamen Maßstab in der X-Richtung für beide Diagramme verbunden, so daß diese Angaben ohne weiteres auf den unteren Teil des Diagrammes übertragen werden können.

An Hand des Bildes wurden nun die Erzsätze in Zahlentafel 6 nachgerechnet. Es zeigt sich, daß die Schätzung bei den zwei Wertegruppen der mit Stickstoff geblasenen Schmelzen innerhalb der Fehlergruppen liegt, die durch die näherungsweise Schätzung bedingt sind. Nur der c-Punkt der mit Stickstoff verblasenen Chargen zeigt einen offensichtlichen Erzüberschuß. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß für die mit Gas behandelten

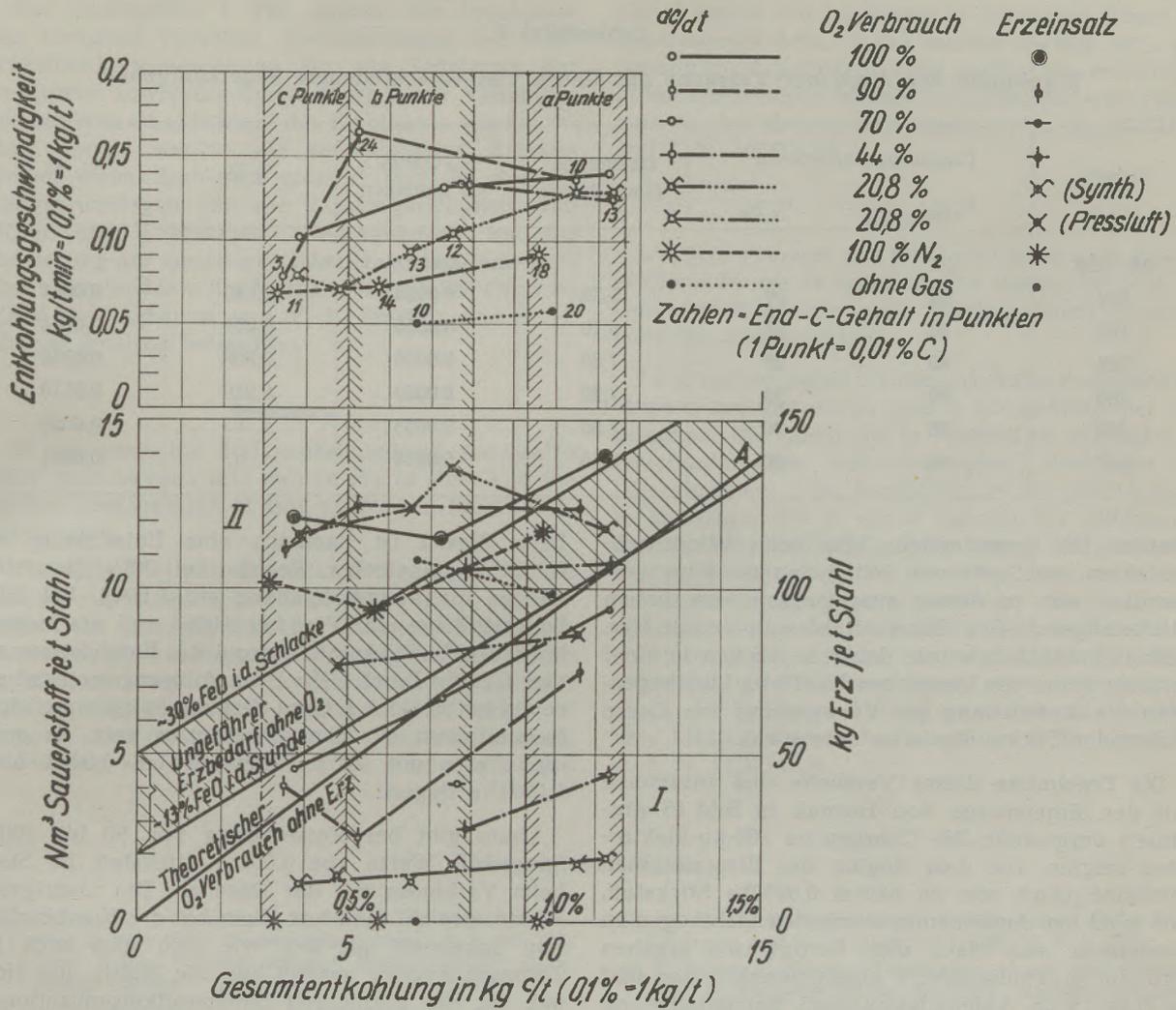


Bild 14
Entkohlungsgeschwindigkeit, Erzeinsatz und Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Gesamtenkohlung bei den Versuchen von Hornak mit dem Strahlrohr.

Schmelzen die obere Begrenzung des geschätzten Erzbedarfes für die Beurteilung eingesetzt wurde. Bei Chargen mit höheren Endkohlenstoffgehalten ist dabei höchstens mit einem größeren, keinesfalls aber mit einem zu kleinen Erzüberschuß zu rechnen. Bei den mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelten Chargen zeigt sich nach Abzug des Sauerstoffangebotes in Gasform, daß von den mit 20,8% Sauerstoff verblasenen Wertegruppen annähernd drei eine vollständige Ausnutzung des Erzsauerstoffes aufweisen, ebenso der a-Punkt für 44% Sauerstoff. Bei der zweiten Gruppe der Werte zeigen sich erhebliche Sauerstoffüberschüsse, besonders bei den c-Werten der mit hochprozentigem Sauerstoff verblasenen Chargen. An sich erscheinen hier die Sauerstoffüberschüsse als Erzüberschüsse. In Wirklichkeit wird es sich hierbei teils um unausgenutztes Erz (30% FeO in der Schlacke!), zum Teil aber auch um unausgenutzten, gasförmigen Sauerstoff handeln. Eine Unterscheidung ist aber mangels geeigneter Angaben unmöglich.

Die Zusammenhänge zwischen Frischgeschwindigkeit und Gesamtenkohlung treten im oberen Teil des Schaubildes 14 um so deutlicher hervor, je niedriger der Sauerstoffgehalt des eingeblasenen Gases ist. Bei den mit 100% Sauerstoff verblasenen Chargen ist ähnlich wie bei den mit Luft behandelten Schmelzen eine Steigerung der Entkohlungsgeschwindigkeit mit steigender Gesamtenkohlung von der c-Gruppe zur b-Gruppe festzustellen. Dagegen hält diese bei der Fortsetzung zur a-Gruppe nicht an. Besonders auffällig ist die Spitze der Entkohlungsgeschwindigkeit bei 90b. Zwar ist der hohe Endkohlenstoff ein Faktor, der hohe Durchschnittswerte für die Entkohlungsgeschwindigkeit begünstigt, aber wahrscheinlich haben hier noch andere Faktoren mitgespielt, die aus den vorliegenden Angaben nicht zu erkennen sind.

Die Verwendung von Gasen mit niedrigem Sauerstoffgehalt findet ihre Grenze weniger durch die erzielbare Frischgeschwindigkeit und die Wirtschaftlichkeit als durch die Stickstoffaufnahme des

Zah lentafel 7

Ergebnisse der Aachener Versuche mit Gasen von verschiedenem Sauerstoffgehalt

Charge	Gaszusammensetzung		Gasmenge Nm ³ /Charge	N ₂ -Gehalt im Roheisen	% P	% N ₂
	% O ₂	% N ₂				
94—109	100		siehe Zah lentafel 1.			
182	90	10	5,70	0,0056	1,030	0,0064
183	90	10	6,10	0,0056	0,071	0,0064
184	80	20	7,60	0,0056	0,308	0,0063
185	80	20	7,20	0,0056	0,216	0,0110
186	70	30	7,30	0,0056	n. b.	0,0060
187	70	30	9,10	0,0056	n. b.	0,0071

Stahles. Die ursprüngliche Idee beim Windfrischverfahren, an Stelle von Wind Sauerstoff zu verwenden, war ja davon ausgegangen, den hohen Stickstoffgehalt des Thomasstahles zu vermindern. Selbstverständlich wurde daher in Aachen in einer zweiten Reihe von Versuchen im 100-kg-Lichtbogenofen die Aufstickung bei Verwendung von Gasen steigender Stickstoffgehalte untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind zusammen mit den Ergebnissen von Hornak in Bild 15 graphisch dargestellt. Die Chargen im 100-kg-Elektrofen zeigten vor dem Beginn des Blasens einen Stickstoffgehalt von im Mittel 0,0056‰ Stickstoff, der wohl der Aufstickung durch den Lichtbogen zu verdanken war. Nach dem Fertigblasen ergaben sich die in Zah lentafel 7 zusammengestellten und in Bild 15 in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt eingezeichneten Werte. Beim Arbeiten mit reinem Sauerstoff schwankten sie zwischen 0,0022 und 0,0044‰ N bei einem Mittelwert von 0,0035‰.

Beim Blasen ist demnach eine Entstickung um 0,0021‰ eingetreten. Bereits bei 90‰ Sauerstoff stiegen die Stickstoffgehalte auf 0,0064; bei 80‰ Sauerstoff lag ein Wert bei 0,0063 und ein zweiter bei 0,0110‰ Stickstoff, obwohl die Entphosphorung erst 0,216‰ P bei 1,7‰ P im Ausgangsmaterial erreicht hatte. Doch scheint dies die Folge einer nicht feststellbaren Ursache gewesen zu sein, da auch die Werte mit 70‰ Sauerstoff bei 0,0063 bzw. 0,0071‰ liegen.

Linde gibt bei Verwendung von 90 bis 100‰ Sauerstoff Werte von 0,002‰ Stickstoff im Stahl beim Verblasen mit der Düse an. Die niedrigsten Werte erreicht man vor allem bei der Kombination von Sauerstoff mit Erz, wie sich dies auch im Thomaskonverter gezeigt hat. Die Werte, die Hornak für die geringeren Sauerstoffkonzentrationen fand, sind erstaunlich niedrig. Während bei den Versuchen im Hochfrequenzofen beim Blasen von unten Aufstickungen bis zu 0,013‰ N gefunden wurden, sobald reiner Stickstoff durch das Bad geblasen wurde und beim Thomaskonverter beim Blasen mit angereichertem Wind mit 30 bis 35‰ Sauerstoff Werte von 0,013 bis 0,015‰ N die Regel waren, findet er bei Luft nur 0,004 und bei reinem Stickstoff nur 0,006‰ N im Stahl. Zum Teil mag dies darauf zurückzuführen sein, daß hier beim Einblasen mit großen Geschwindigkeiten in ein großes Stahlvolumen mit einer einzigen Düse von mittleren Mengen Sauerstoff je t Stahl — bei den Aachener Versuchen wurden Mengen von 50 bis 60 Nm³ je t in 15 Minuten verbraucht — die Aufstickung geringer ist, besonders wenn noch Erz mitverwendet wird. Möglicherweise war auch bei der großen Oberfläche des Bades die Verteilung im Stahl ungleichmäßig. Jedenfalls bedarf diese Frage noch einer eingehenden Klärung.

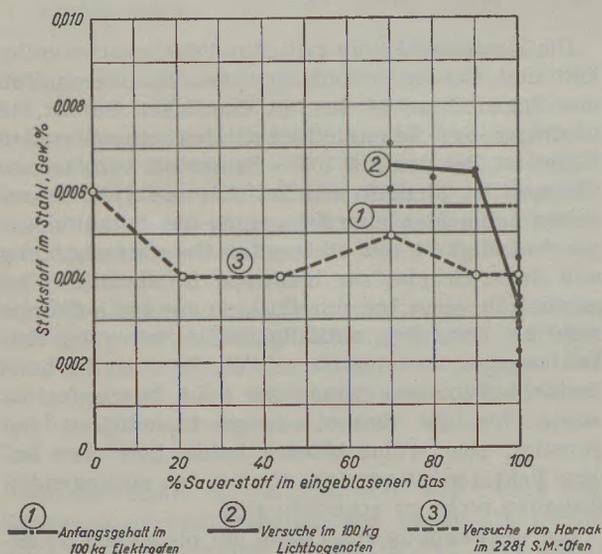


Bild 15

Stickstoffgehalt im Stahl in Abhängigkeit vom O₂-Gehalt des Gases.

Zusammenfassung

Die Arbeit beschäftigt sich mit den ersten Versuchen in Aachen zum Einblasen von O₂ in das Stahlbad und der weiteren Entwicklung dieses Verfahrens in den USA.

Der vorliegende 1. Teil enthält die Ergebnisse der Aachener Versuche, die Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Schätzung der O₂-Kosten sowie die Entwicklung einer Kennziffer für die Wirtschaftlichkeit des Einblasens von Sauerstoff. Ferner werden die verschiedenen Arbeitsweisen beim Einblasen erörtert und die Berechnungsgrundlagen für die Leistungsfähigkeit von Düsen und Strahlrohren wiedergegeben. Bei der Erörterung der metallurgischen Gesichtspunkte werden in erster Linie die Verhältnisse im SM-Ofen an Hand der Arbeiten von E. B. Hughes und J. H. Hornak kritisch beleuchtet.

Summary

In this issue the first experiments at Aachen to blow pure oxygen into molten pig or steel and the further development of this process in the U. S. A. are treated.

The following part I. contains the results of the Aachen experiments, the basic data for the calculation of the economy and the influence of the price of the oxygen on the process with reference to the savings. A coefficient is calculated to estimate quickly the economical limits of the price of oxygen, used in steelmaking. The various methods of blowing are discussed and the efficiency of the

use of lances and jet device is calculated, based on experimental data. In the section dealing with the metallurgical points of view mainly the conditions of the open-hearth furnace are discussed with reference to the observations made by E. B. HUGHES and J. H. HORNAK.

Résumé

L'article s'occupe des premiers essais faits à Aix-la-Chapelle sur le soufflage de l'oxygène dans le bain d'acier ainsi que du développement de cette méthode aux Etats-Unis.

La première partie du rapport traite des résultats obtenus lors des essais faits à Aix-la-Chapelle, des principes du calcul de la rentabilité appliqués à l'évaluation des frais d'oxygène ainsi que de l'établissement d'un coefficient de rentabilité pour le soufflage. On y décrit ensuite les différentes méthodes de soufflage et on compare le rendement d'oxygène et de minerai dans les deux méthodes. La discussion des divers points de vue de la métallurgie comporte en premier lieu une analyse critique de la variation des teneurs en différents métaux et oxydes dans l'acier et les scories, au cours de l'affinage à l'oxygène dans le bain du four Martin, d'après les essais de E. B. HUGHES et J. H. HORNAK.

Literaturverzeichnis

- (1) Bisher nur veröffentlicht im D. R. P. 735 196 (Priorität vom 23. Nov. 1939). Ferner Anmeldung U. S. A. 333 388; franz. Patent 868 354; schwed. Patent 109 847; span. Patent 149 244.
- (2) Steel 122 (1947), Nr. 15, S. 49. Die Anlage wird von H. A. Brassert & Co. gebaut. Außerdem werden nach Berichten in Blast Furnace and Steel Plant 36 (1948), H. 5, S. 565, noch drei weitere Anlagen gebaut, eine davon bei der Weirton Steel Corp., Werk Steubenville.
- (3) In Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947), H. 6, S. 685, wird angegeben, daß 1000 cft Sauerstoff bei einem Bezugsdruck von 30 mm Hg Überdruck (765 Hg abs) und 70° F = 21,1° C 83,33 lbs wiegen. Außerdem wird eine t Sauerstoff mit 24.000 cft gerechnet. Hieraus ergibt sich, daß der Sauerstoff gewichtsmäßig mit 1 short t = 2000 lbs gehandelt wird. Dementsprechend sind 1000 cft = 26,45 Nm³ (760 mm QS, 0° C) zu setzen. Im folgenden bedeutet t immer metrische t.
- (4) Vgl. C. Schwarz, Sauerstoff im Herdfrischverfahren, Radex-Rundschau 1947, H. 3, S. 35, besonders S. 49.
- (5) I. W. Reagen, Developments in the Electric Furnace Industry during 1947. Blast Furnace and Steel Plant 36 (1948), H. 1, S. 61.
- (6) Use of Oxygen in the Open Hearth Furnace. Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947), H. 8, S. 949.
- (7) W. C. Kitto: Open Hearth Developments 1947. Blast Furnace and Steel Plant 36 (1948), H. 1, S. 57.
- (8) C. Schwarz: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Stahlerzeugung in Amerika. Radex-Rundschau 1948, H. 3/4, S. 66/75, besonders S. 70, Zahlentafel 2.
- (9) E. B. Hughes: Oxygen in the Open Hearth. Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947), H. 6, S. 677.
- (10) G. V. Slottman: The Use of Oxygen in the Steel Ind., Past, Present and Future. Blast Furnace and Steel Plant 36 (1948), H. 1, S. 64.
- (11) Reklamebild aus Iron Age 160 (1947), H. 22 vom 13. November, S. 37.
- (12) The Use of Oxygen in the Open Hearth, Part II. Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947), H. 9, S. 1091.
- (13) G. Leiber: Das Reduktionsgeschehen im basischen S.-M.-Ofen. Stahl und Eisen 57 (1937), S. 237.
- (14) Vacher und Hamilton: Techn. Publications AIME 490 (1931). Vgl. Stahl und Eisen 51 (1931), S. 1033 sowie 53 (1933), S. 1049.
- (15) H. Schenk: Z. Elektrochemie 38 (1932), S. 562. Ferner Stahl und Eisen 52 (1932), S. 593. Ferner C. Schwarz, Stahl und Eisen 53 (1933), S. 1000.
- (16) F. Beitter: Stahl und Eisen 53 (1933), S. 369 bzw. 398.
- (17) J. H. Hornak: Accelerating Carbon Elimination of the Open Hearth Bath, Iron and Steel Engineer, Januar 1948, S. 39. S. a. Iron Age 160 (1947), No. 26, v. 25. Dez., S. 69.

Die basischen Salze des Magnesiums

Von E. H a y e k, Chemisches Institut der Universität Innsbruck.

(Der Begriff „Basisches Salz“; heterogene Gleichgewichte in wäßriger Lösung; Reaktion zwischen fester Phase und Gasphase; basische Salze in Lösung; Magnesia-zemente; Spezielle Struktureigenschaften basischer Salze.)

(The apprehension of "Basic Salt". — Heterogeneous equilibria in aqueous solutions. — Reaction of the solid phase with the gaseous phases. — Solution of basic salts. — Magnesia-cements. — Special textures of basic salts.)

(La définition de « sels basiques ». — Equilibres hétérogènes en solution aqueuse. — Réaction entre la phase solide et la phase gazeuse. — Sels basiques en solution. — Ciments de magnésite. — Propriétés structurales spéciales des sels basiques.)

1. Der Begriff „basisches Salz“

Basische Salze sind aus der Analyse gut bekannt. Vor allem werden amorphe Fällungsprodukte so bezeichnet, die häufig bei Zusatz von Alkali-hydroxyd zu Metallsalzlösungen entstehen und dementsprechend bedeutet der Begriff etwas undefiniertes, Zweitrangiges. Durch die Forschung der letzten 20 Jahre sind diese Produkte aber besser bekannt geworden. Es wurde festgestellt, daß man auf verschiedenen Wegen wohldefinierte chemische Individuen erhalten kann, die zur großen Stoffklasse der basischen Salze gehören, d. h. derjenigen Salze, bei denen ein Teil der Säurereste durch Hydroxylgruppen oder Sauerstoff ersetzt ist. Vertreter dieser Gruppe sind wichtige natürliche und technische Produkte: der Hydroxylapatit, Hauptbestandteil der Knochen, ein zehntelbasisches Calciumphosphat $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, sowie die Malerfarbe Chromrot, das einhalb basische Bleichromat PbCrO_4 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Diese beiden sind Beispiele für feste Produkte, es sind aber auch Lösungen technisch interessant, wie die basischen Chromsulfate für Gerbezwecke und basische Aluminiumchloride als Beizmittel in der Färberei.

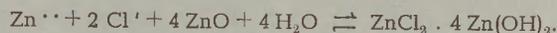
Auch unter den Magnesiumverbindungen finden sich wichtige Produkte, die zu dieser Stoffklasse gehören. So ist z. B. die Bildung des Magnesia-zementes ein komplizierter Vorgang, der über eine basische Lösung zur Bildung eines Gemisches von Hydroxyd und basischem Salz führt; dabei spielen auch kolloide Erscheinungen eine Rolle. Magnesia alba, das Fällungsprodukt von Magnesiumsalzen mit Soda, ist ein basisches Karbonat, das im chemisch-technischen Gewerbe vielfach verwendet wird. Basische Magnesiumkarbonate entstehen möglicherweise auch als Zwischenprodukte beim Brennen des Magnesits. Zum Verständnis dieser Vorgänge, die alle ziemlich komplexer Natur sind, sollen im folgenden die Grundlagen der Chemie der basischen Salze und der zu ihnen führenden Reaktionen an den einfachsten derartigen Systemen klargestellt und die Anwendung dieser Erfahrungen auf die Magnesiumsalze durchgeführt werden.

2. Heterogene Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen

Die einfachsten Systeme, in denen sich basische Salze bilden, sind feste Gemische von Salz und

Oxyd, die auch bei der thermischen Zersetzung von Salzen flüchtiger Säuren, wie Karbonaten, entstehen. Diese festen Systeme, die erst bei höheren Temperaturen in Reaktion treten, sind aber der Untersuchung schwer zugänglich und daher liegen allgemeine Gesetzmäßigkeiten noch kaum vor; es wird weiter unten darauf näher eingegangen werden.

Leichter zu handhaben und den normalen Bildungsbedingungen öfter entsprechend sind die Systeme, in denen Metallkation, Säureanion und Hydroxylion in wäßriger Lösung zusammentreffen oder sich aus festen Körpern in Lösung bilden können. Unter diesen Systemen sind wieder diejenigen die übersichtlichsten, die nur diese Ionen enthalten, also aus Hydroxyd oder Oxyd und dem betreffenden Salz oder der Säure in der wäßrigen Lösung bzw. Aufschlammung ohne weitere Komponenten bestehen. Diese Bestandteile reagieren in der Lösung mehr oder weniger rasch, bis zur Einstellung eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes, z. B. in der Reaktion:



Eine solche Gleichgewichtseinstellung dauert mitunter bei normaler Temperatur wochenlang, so daß es zweckmäßig ist, durch empfindliche physikalische Messung, z. B. der Leitfähigkeit, die Konstanz der Zusammensetzung der Lösung festzustellen. Die Reaktionsprodukte sind meist gut definierte, gut kristallisierte Verbindungen. Ergebnisse solcher Untersuchungen an Zinksalzen (1) (2) sind in Tabelle 1 neben weniger eindeutigen Bestimmungen an Magnesiumsalzen (3) (4) zusammengestellt. Diese Tabelle zeigt die in den Systemen Salz—Oxyd—Wasser in verschiedenen Salzkonzentrationen stabilen festen basischen Salze.

Hier, wie in allen bekannten Fällen, sind in konzentrierteren Lösungen basische Salze stabil, deren Existenzgebiet auf der Seite höherer Konzentration durch die Sättigungskonzentration des Neutralsalzes abgeschlossen wird. (In der Tabelle nicht eingezeichnet.) Bei niedriger Konzentration schließt sich entweder höher basisches Salz (in Tabelle 1 beim Zinkchlorid) oder sofort Hydroxyd an (beim Magnesiumsalz). Die beiden Magnesiumsalze sind — soweit die Genauigkeit der bisherigen Messungen diese Feststellung zuläßt — in dieser Beziehung praktisch gleich, die Zinksalze sehr verschieden.

Tabelle 1

Stabilitätsgebiete basischer Salze in den Neutralsalzlösungen

(Nach der Phasenregel sind in einem solchen System zwei feste Bodenkörper nur bei einer bestimmten „Gleichgewichtskonzentration“ stabil, diese scheidet mithin — bei bestimmter Temperatur — die Existenzgebiete zweier basischer Salze voneinander.)

MgCl ₂	Mg(OH) ₂		MgCl ₂ · 3 Mg(OH) ₂ · 8 H ₂ O
MgSO ₄	Mg(OH) ₂		MgSO ₄ · 3 Mg(OH) ₂ · 8 H ₂ O
ZnCl ₂	Zn(OH) ₂		ZnCl ₂ · 4 Zn(OH) ₂ ... ZnCl ₂ · Zn(OH) ₂
ZnSO ₄	Zn(OH) ₂		ZnSO ₄ · 3 Zn(OH) ₂
log [Me ⁿ⁺]	-4	-3	-2
		-1	0
			1
			2

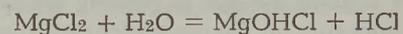
Für die Zusammensetzung des ersten Fällungsproduktes, welches beim Zufügen einer starken Lauge zu den Salzlösungen entsteht, folgt aus der Figur unter anderem, daß aus den Magnesiumsalzlösungen unter 1-normaler Konzentration das Hydroxyd ausfällt, während sich aus einer gleich starken Zinkchloridlösung das $\frac{4}{5}$ basische Salz bildet. Aus einer unter $\frac{1}{1000}$ normalen Zinksulfatlösung fällt das Hydroxyd aus. Aus höher konzentrierter Lösung fällt im letzteren Falle zunächst das basische Sulfat, welches erst durch größeren Zusatz an Lauge, nachdem die Zinkionenkonzentration unter $\frac{1}{1000}$ normal gefallen ist, in das Hydroxyd übergeführt wird.

Andererseits zeigt die Figur, daß die beiden basischen Magnesiumsalze in reinem Wasser nicht stabil sind, sondern darin Hydrolyse zu Hydroxyd und neutralem Salz erleiden müssen, bis die Salzkonzentration etwa 1-normal wird. Bei Erreichung der Gleichgewichtskonzentration — die sich bei höheren Temperaturen in das Gebiet höherer Salzkonzentration verschiebt — bleiben dann Hydroxyd und basisches Salz nebeneinander stabil.

Für die Stabilität eines basischen Salzes als Bodenkörper einer Lösung ist, wie bei allen Salzen, die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes notwendig, wie Feitknecht (5) erstmalig abgeleitet hat. Es muß beispielsweise beim basischen Magnesiumchlorid das Produkt der Konzentration der aufbauenden Ionen $[Mg^{2+}]^4 \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [OH^-]^6$ einen bestimmten, allerdings nicht näher bekannten, Wert erreichen. Dabei ist der Wert der Einzelkonzentrationen unwesentlich, es fällt das $\frac{3}{4}$ basische Magnesiumsulfat auch aus einer an Magnesiumionen schwächeren als 1-normalen Lösung aus, bei entsprechend erhöhter Hydroxyl- oder Sulfationenkonzentration. Man beherrscht also, zumindest in verdünnten Lösungen, durch Zusatz von gleichionigen Neutralsalzen die Zusammensetzung der Fällung. Dies wurde auch für analytische Zwecke bei Bleisalzen ausgenutzt (6). In konzentrierteren Lösungen ist die Voraussage schwierig, weil an Stelle der analytisch erfaßbaren Konzentrationen die Aktivitäten, die vom gesamten Salzgehalt abhängig sind, eingesetzt werden müssen und außerdem auch Komplexbildung auftreten kann.

3. Reaktion zwischen fester Phase und Gasphase

Im System Oxyd-Salzlösung müssen nicht alle existierenden basischen Salze aufzufinden sein. Insbesondere kann als Zwischenstufe des Überganges vom Neutralsalz zum Oxyd oder umgekehrt bei der Reaktion vom Oxyd mit Säure zu Neutralsalz, wo feste Phase und Gasphase besonders bei höheren Temperaturen eine Rolle spielen, eine neue Type eines basischen Salzes auftreten. Bei solchen Reaktionen spielt eine wichtige Rolle das $\frac{1}{2}$ basische Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot Mg(OH)_2$. Beim Eindampfen einer konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid entweicht bereits Chlorwasserstoff bevor das Hydrat $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ auskristallisiert. Beim Erreichen höherer Temperaturen wird die Chlorwasserstoffentwicklung so stark, daß diese Reaktion zeitweilig zur Salzsäuregewinnung benützt wurde. Wie nun Moldenhauer (7) feststellte, geht die Hydrolyse nach



als exotherme Reaktion bei Temperaturen bis 505° vor sich. Obzwar sowohl Magnesiumoxyd als auch Magnesiumchlorid bei dieser Temperatur schon lange wasserfrei sind, hält das entstehende basische Salz das Konstitutionswasser hartnäckig zurück. Erst bei weiterem Erhitzen wird die zweite Hälfte des Chlorwasserstoffes in endothermer Reaktion unter gleichzeitiger Wasserabgabe durch Bildung des Oxydes frei. Im praktischen Verfahren der Magnesiumoxydbildung aus Magnesiumchlorid hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, nicht in diesen zwei Stufen zu arbeiten, sondern der Salzschmelze von Anfang an Magnesiumoxyd zuzusetzen, weil aus der entstehenden festen Masse Chlorwasserstoff rascher entweicht als aus der flüssigen Schmelze, die ohne diesen Zusatz sich zunächst aus dem Neutralsalz bildet.

Die leichte Abspaltung des Chlorwasserstoffes unter Bildung des $\frac{1}{2}$ basischen Salzes macht sich unangenehm bemerkbar, wenn das wasserfreie Magnesiumchlorid gewonnen werden soll, das für die elektrolytische Magnesiumgewinnung benötigt wird. Die Entwässerung des Hexahydrats wird daher im allgemeinen so vorgenommen, daß durch einfaches Erhitzen das Dihydrat gewonnen und dann im Chlorwasserstoffstrom die Reaktion zu

Ende geführt wird (8). Um die Schwierigkeiten des Arbeitens mit Chlorwasserstoff zu umgehen, wurden Verfahren entwickelt, die auf der Reaktion von Magnesiumoxyd mit Chlor in Gegenwart von Kohle oder Kohlenoxyd beruhen, wobei zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit als porenbildend unter anderem basisches Magnesiumchlorid zugesetzt wird (9).

Die Bildung basischer Magnesiumchloride ist in mancher Beziehung einfacher zu verfolgen, als die Bildung der basischen Karbonate. Vor allem ist bei den letzteren auch das Neutralsalz schwer löslich, so daß die einfache Reaktion Salz—Oxyd nur über äußerst verdünnte Lösungen vor sich geht. Wenn die Fällung eines leicht löslichen Magnesiumsalzes mit Alkalikarbonat vorgenommen wird, fällt infolge der stark alkalischen Reaktion der Karbonatlösung immer ein undefiniertes Gemisch von Hydroxyd und basischem Salz aus. Dasselbe gilt für die Fällung aller Metallsalze mit Alkalisalzen schwacher Säuren, also Silikaten, Boraten, Phosphaten usw. Wenn man die hydrolytische Spaltung des neutralen Karbonates vornehmen will, so addiert sich zur homogenen Reaktion des Neutralsalzes mit Wasser das Entweichen des Zersetzungsproduktes Kohlendioxyd in die Gasphase, so daß eine Gleichgewichtseinstellung infolge laufender Verminderung eines Reaktionsproduktes nicht zustande kommt, wenn man nicht im geschlossenen Gefäß arbeitet. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr vom Verteilungsgrad abhängig, so daß es bei grobkristallinen Präparaten von Magnesiumkarbonat auch bei tagelangem Kochen in Wasser zu keiner nennenswerten Abgabe von Kohlendioxyd kommt. Umgekehrt scheint die mit normalem Karbonat bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht in Wasser befindliche Menge Kohlendioxyd so gering zu sein, daß der mittlere Gehalt der Atmosphäre dazu genügt, um das Wasser mit dem Gas so stark zu sättigen, daß basisches Karbonat in wässriger Aufschlämmung in neutrales Karbonat umgewandelt wird (10). Infolge der Unübersichtlichkeit der Verhältnisse ist es trotz der zahlreichen darüber durchgeführten Arbeiten bis heute noch nicht eindeutig geklärt, welche Verbindung dem als *Magnesia alba* bekannten Produkt im wesentlichen zugrunde liegt. Wahrscheinlich $4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ oder $3 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Eine andere Frage ist, ob bei der rein thermischen Zersetzung von Magnesiumkarbonat in homogener Phase, also dem technischen Vorgang des Magnesitbrennens, basische Salze — im weiteren Sinne — als Zwischenprodukte entstehen. Solche basische Salze sind bei der thermischen Zersetzung verschiedener Metallkarbonate beschrieben, aber kaum noch eindeutig nachgewiesen worden. Wenn ihre Bildung beim Magnesitbrennen erfolgt, wie Hüttig und Mitarbeiter (11) sowie andere Autoren annehmen, könnte sie eine Ursache der starken Verzögerung der Kohlensäureabgabe zum Schluß des Prozesses sein. Andere Autoren widersprechen dem jedoch und neue Untersuchungen (11a) haben ergeben,

daß morphologisch nichts darauf hindeutet, daß außer dem Magnesiumoxyd eine neue Phase, also irgend ein basisches Salz entsteht. Allgemein wird aber bei der thermischen Zersetzung von Salzen der Sauerstoffsäuren diese Möglichkeit zu berücksichtigen sein. Die Oxydbildung wird natürlich stets in Gegenwart von Wasserdampf bei bedeutend niedrigerer Temperatur vor sich gehen, als ohne diesen, weil sie chemisch und durch Abtransport des Zersetzungsproduktes begünstigt wird.

4. Basische Salze in Lösung

Bei den bisher besprochenen Systemen handelte es sich im wesentlichen um die basischen Salze in fester Phase. Wenn man die Zusammensetzung der Lösungen, unter denen diese stabil sind, untersucht, kann man feststellen, daß auch die Lösung unter Umständen erhebliche Überschüsse des Kations über den Säurerest enthält. Systematische Untersuchungen (12) ergaben, daß zwei Typen solcher Lösungen zu unterscheiden sind:

1. solche Salze, die nur in konzentrierter Lösung Oxyd aufzunehmen vermögen, wobei das Mol-Verhältnis Oxyd : Salz 1 : 1 nie übersteigt, während die verdünnten Lösungen praktisch gar nichts lösen und

2. solche, die auch in verdünnten Lösungen einen Überschuß an Oxyd enthalten, wobei das Mol-Verhältnis Oxyd : Salz insbesondere in den verdünnten Lösungen bis etwa 3 : 1 erreichen kann. Zur ersten Gruppe gehören die meisten zweiwertigen Salze, auch die des Magnesiums, mit Ausnahme der leicht löslichen Salze von Beryllium und Blei. Zur zweiten Gruppe, die letzteren und dreiwertige, wie die von Eisen, Aluminium und Chrom. Zwischen beiden Gruppen bestehen Übergänge.

Als Erklärung des Lösungsvorganges wird die Anlagerung der Hydroxydmoleküle, welche Dipolcharakter aufweisen, an das Salzkation angenommen, ein Vorgang, der zur Bildung von Hydraten und Ammoniakaten in Parallele zu setzen ist. Ein entstehender Komplex hat also bei einem Vertreter des zweiten Typus beispielsweise die Formel $[\text{Pb}(\text{Pb}(\text{OH})_2)_2] \cdot [\text{ClO}_4]_2$. Das durch diese Formel ausgedrückte Mol-Verhältnis beweist, daß die Existenz solcher Lösungen nicht durch einfachen Ersatz eines Säurerestes durch eine Hydroxylgruppe, also z. B. durch die Formel PbOHClO_4 erklärt werden kann.

Während unter den Vertretern des ersten Typus Zinksalze noch bis etwa 30 Mol % Oxyd lösen können, ist diese Fähigkeit bei Magnesium recht gering. Messungen über das Lösungsvermögen beim Magnesiumchlorid (13) ergaben, daß es in 7 normaler Lösung bei 100° ca. 1 Mol %, also nur etwa 4 g Magnesiumoxyd pro Liter, in 10 normaler Lösung 1,4 Mol % aufzunehmen vermag. Bei höherer Konzentration nimmt die Lösungsfähigkeit wieder ab, so daß in 13 normaler Lösung, im Gleichgewicht nur 0,6 Mol % Oxyd enthalten sind. Während sich aber beim Zink relativ rasch ein Gleichgewicht mit wohldefinierten, kristallisierten Salzen als Bodenkörper einstellt, verhält sich Magnesiumchlorid

unter gleichen Umständen anders. Zunächst werden größere Mengen Oxyd aufgenommen, diese fallen aber nach einiger Zeit wieder in Form eines gelartigen basischen Salzes bzw. in verdünnter Lösung als Magnesiumhydroxyd aus und es bleiben nur die oben angeführten relativ geringen Mengen in Lösung. Feitknecht und Held (14) haben neuerdings nachgewiesen, daß zuerst das instabile $\frac{5}{6}$ basische Salz $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt, welches aber bald in das $\frac{3}{4}$ basische Salz übergeht.

Merkwürdig erscheint zunächst, daß nur Oxyd, nicht aber Hydroxyd aufgenommen wird — dieses zumindest viel langsamer —, worauf bereits Feitknecht (15) hingewiesen hat, und daß sich außerdem das beim Abkühlen ausscheidende basische Salz beim Erwärmen nicht wieder löst. Das Hydroxyd setzt sich aber unter der Lösung zu basischem Salz um. Die Gleichgewichtseinstellung bei diesen Reaktionen der Magnesiumsalze erfolgt sehr langsam.

Eine Möglichkeit der Erklärung für den Vorgang der Auflösung des Magnesiumoxydes in Magnesiumchlorid wäre die, daß sich zunächst das Oxyd an das Magnesiumion anlagert und dieses angelagerte Oxyd langsam eine Hydratisierung erleidet. Als Hydroxyd kann es nur in geringerem Ausmaß komplex gebunden werden als das Magnesiumoxyd, so daß eine teilweise Ausscheidung erfolgen muß, und zwar je nach der Konzentration als Hydroxyd oder basisches Salz.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit beruht auf folgender Tatsache: Die Reaktionsfähigkeit des Magnesiumoxydes mit der Salzlösung ist sehr abhängig von der Temperatur, der es bei der Herstellung ausgesetzt war. Nicht nur die Geschwindigkeit der Auflösung, sondern auch die maximal aufgelöste Menge nimmt mit Steigen dieser Temperatur ab. Die aufgelöste Menge ist außerdem direkt von der Gesamtmenge des zugesetzten Oxyds abhängig und ebenso die Geschwindigkeit des Wiederausfallens des Oxyds als basisches Salz bzw. Hydroxyd und die Einstellung des endgültigen Lösungsgleichgewichtes. Diese Umstände weisen darauf hin, daß es sich um kolloide Löslichkeit handelt, welche sich natürlich leichter aus dem feinteiligsten Magnesiumoxyd ergibt, als aus dem durch Temperaturerhöhung vergrößerten Korn. Vielleicht ist auch die außerordentlich schlechte Löslichkeit des Magnesiumhydroxydes in Magnesiumchloridlösung nur verursacht durch den Umstand, daß das Hydroxyd nach den üblichen Darstellungsmethoden kein so feines Korn hat, wie das aus dem Zusammenbruch des Karbonatgitters entstandene äußerst feinteilige Oxyd, das bei niederen Herstellungstemperaturen noch keinerlei Rekristallisationsmöglichkeiten besitzt.

5. Magnesiaemente (3) (15) (16)

Die im vorigen Abschnitt geschilderten besonderen Verhältnisse bewirken die bekannte Erscheinung der Bildung des Magnesiaementes bei Reaktion zwischen konzentrierter Magnesiumchloridlösung und Magnesiumoxyd. Sie geht ähnlich aber langsamer mit konzentriertem Magnesiumsulfat vor sich.

Die erste Teilreaktion ist eine teilweise Auflösung des Magnesiumoxydes, dann erfolgt die Abscheidung eines Gels und Hydratisierung des überschüssigen Oxydes. Im Röntgendiagramm des frischen Zementes erscheinen die Linien des Hydroxydes sehr deutlich, langsamer treten dann die des basischen Salzes auf und nehmen an Stärke zu. Die Ursache der Festigkeit des Zementes liegt in der engen Verkittung der Bestandteile durch das gequellte Magnesiumoxyd sowie durch das sich ausscheidende Gel und durch die verfilzten Kristallnadeln des basischen Salzes. Es hat sich in der Praxis schon lange ergeben, daß das Mischungsverhältnis, welches dem neuerdings gefundenen $\frac{5}{6}$ basischen Salz (14) entspricht, das günstigste ist.

Das Gel enthält in seinen Poren nach Annahme von Bury und Davies (3) noch Magnesiumchloridlösung, die natürlich mit Oxyd gesättigt ist. Sie soll die relativ hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Zementes bewirken. Dieser Annahme widerspricht die Beobachtung von Feitknecht (15), daß die Zemente in konzentrierter Magnesiumchloridlösung an Gewicht zunehmen. Dies ist wahrscheinlich durch Umsatz des Hydroxydes zu basischem Salz verursacht und könnte nicht eintreten, wenn der Zement sich gegenüber der eingeschlossenen Salzlösung als indifferent erwies. Jedenfalls besteht eine Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die mit der Zeit geringer wird. Ursache für dieses Resistent-Werden ist die Aufnahme von Kohlensäure durch das Magnesiumhydroxyd unter Entstehung von (basischem) Karbonat, das eine Schutzschicht bildet, welche die Aufnahme des Wassers verzögert.

6. Spezielle Struktureigenschaften der basischen Salze

Die äußere Form der Kristalle basischer Salze, die einhalb oder höher basisch sind, ist meist plättchenartig, d. h. sie bilden Kristalle, welche in einer Richtung eine viel geringere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen als in den beiden anderen und daher in Form von rechteckigen, sechseckigen oder anders polygonalen Tafeln auftreten. Dies erscheint begrifflich, da sämtliche Hydroxyde der zwei- und dreiwertigen Metalle in dieser Form kristallisieren, nämlich Schichtengitter bilden, d. h. eine Kristallstruktur aufweisen, in welcher die in einer Ebene liegenden Metall-Ionen auf beiden Seiten durch Schichten von Hydroxyl-Ionen umgeben sind. Sie bilden also in zwei Dimensionen praktisch unendliche Schichten, die sich immer wiederholen. Zwischen diesen Schichten besteht infolge des Gegenüberstehens der negativen Gitterbestandteile eine relativ schwache Bindung. Der Kristall weist daher eine große Spaltbarkeit parallel zu den Schichten auf, wie sie, wenn auch aus anderen Gründen, beim Graphit bekannt ist. Ähnliche Strukturen zeigen auch die hochbasischen Salze. So auch das einhalb basische Cadmiumchlorid (17), wo das Cadmium auf einer Seite von 3 Hydroxyl-Ionen, auf der anderen von 3 Chlor-Ionen umgeben ist und diese Gruppierung ein Schichtenpaket bildet, welches in relativ

großem Abstand von dem darunter und darüber liegenden steht. Eine andere Möglichkeit ist die, daß im Gitter des basischen Salzes Hydroxydschichten mit solchen des Neutralsalzes abwechseln.

Diese Strukturtypen ermöglichen einen relativ leichten Zutritt für Flüssigkeiten und Gase, durch die weiten Zwischenräume der Schichten, sofern sie eine gewisse Affinität zueinander aufweisen. So kann man zum Beispiel durch Auslaugen von $1/4$ basischem Kupfernitrat mit Wasser Kupferhydroxyd erhalten, welches in seiner Röntgenstruktur Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege gewonnenen kristallisierten Kupferhydroxyd zeigt, aber in der äußeren Form und auch mikroskopisch bleibt das Bild des basischen Salzes erhalten. Es handelt sich also um eine Pseudomorphose, bei der die Strukturelemente bis zu sehr kleinen Dimensionen erhalten bleiben. In einem anderen Fall, beim basischen Zinknitrat, entsteht durch das Auslaugen nicht das Hydroxyd der gleichen Struktur wie sie sonst bekannt ist, sondern eine auf normalem Wege nicht erhältliche Form (18). Untersuchungen dieser Art sind an basischen Magnesiumsalzen noch nicht durchgeführt worden, sie könnten aber Hinweise zur Erklärung von spezifischen Reaktionsweisen geben, die eben an basischen Salzen aus den geschilderten Gründen leicht vor sich gehen.

Eine gänzlich andere Struktur zeigen die niederbasischen Salze, wie zum Beispiel der Hydroxylapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Hier ist von der Schichtengitterstruktur entsprechend dem geringen Hydroxyl-Ionengehalt nichts mehr zu bemerken, sondern es bildet sich ein Koordinationsgitter, in dem wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe eine zentrale Stellung einnimmt. Bemerkenswert ist die hohe Stabilität dieses Gitters, welche zur Folge hat, daß tertiäres Calciumphosphat in Wasser sich sofort in das $1/10$ basische Salz umwandelt (19), obwohl sonst Calciumsalze infolge der relativ leichten Löslichkeit des Hydroxydes und seiner hohen Basizität eine solche Hydrolyse nicht erleiden. Auch beim Magnesium ist ein ähnlicher Vorgang bekannt (20). Das sekundäre Magnesiumphosphat wird durch öfters erneuertes Wasser bei 37° zu $3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ hydrolysiert. Merkwürdigerweise zeigt dieses Salz das gleiche Röntgendiagramm wie das neutrale tertiäre Salz. Zur Apatitstruktur hat es keine Beziehung.

Zusammenfassung

Basische Salze sind solche Salze, bei denen ein Teil der Säurereste durch Hydroxylgruppen oder Sauerstoff ersetzt ist. Sie entstehen zum Beispiel, wenn Metallkation, Säureanion und Hydroxylion in wäßriger Lösung zusammentreffen, wobei sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellt und meist gut definierte und gut kristallisierte Verbindungen gebildet werden (Tab. 1). Für die Stabilität eines basischen Salzes als Bodenkörper einer Lösung ist, wie bei allen Salzen, die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes notwendig.

Bei Reaktionen zwischen fester Phase und Gasphase können neue Salztypen auftreten, zum Beispiel aus $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in exothermer Reaktion bei 505°C das MgOHCl .

Komplizierter zu verfolgen ist die Bildung basischer Karbonate. Ob bei der thermischen Zersetzung des Karbonates, also beim technischen Vorgang des Magnesitbrennens, basische Salze als Zwischenprodukte entstehen, war lange fraglich und ist auf Grund neuer Untersuchungen zu verneinen.

Basische Salze in Lösung können durch Aufnahme von Oxyd durch konzentrierte oder verdünnte Salzlösungen erhalten werden. Bei Magnesiumsalzlösungen zum Beispiel ist die Löslichkeit des MgO in MgCl_2 gering. Zur Erklärung für den Vorgang der Auflösung kann entweder eine primäre Anlagerung des MgO an das Magnesiumion und anschließende langsame Hydratisierung oder aber eine kolloide Löslichkeit angenommen werden. Auf der dabei auftretenden Abscheidung eines Gels und Hydratisierung des überschüssigen Oxydes beruht die Bildung der Magnesiaelemente. Die Kristallform basischer Salze, die einhalb oder höher basisch sind, ist meist plättchenartig, was aus dem Gitterbau verständlich wird. Niederbasische Salze, wie zum Beispiel der Hydroxylapatit, bilden dagegen Koordinationsgitter.

Summary

By the term of basic salts those salts are understood in which the acid radicals are partly replaced by hydroxyl groups or by oxygen. They are formed e.g. when the metal-cation, the acid-anion, and the hydroxyl-ion react in an aqueous solution. Then well defined and crystallised compositions are produced, dependent on the temperature (table 1). The indispensable condition to get stable basic salts is that the limit of solubility is surpassed, it means the product of solubility is exceeded by the concentrations.

It solid phases react with gaseous phases new types salts may be formed, e.g. the MgOHCl is formed as a result of the exothermal reaction $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 505°C .

But the formation of basic carbonates is very difficult to study. It was dubious for a long time whether basic salts are formed as intermediary products during the thermal decomposition of the carbonate, i. e. during the industrial calcination of magnesite, but according to new investigations no basic salts are formed.

Basic salts in solutions can be obtained using concentrated or diluted salt solutions if they pick up oxides. In solution of salts of magnesium the solubility of the MgO in e.g. MgCl_2 is low. The process of dissolution can be explained either by assuming a primary combination of the MgO with the magnesium-ion followed by a slow hydration, or by assuming a colloidal solubility. The formation

of the magnesia-cements is caused by the formation of a gel and the hydration of the oxide in excess. The crystals of basic salts, having a basicity of one half or more, mostly show the shape of small plates which is easily understood in view of the lattice structure, whereas salts of low basicity always form coordination lattices, as e. g. the hydroxylapatite.

Résumé:

Les sels basiques sont des sels dans lesquels une partie des radicaux acides ont été remplacés par des groupes hydroxyles ou par l'oxygène. Ils se forment lorsque, par exemple, des cations métalliques, des anions acides et des ions hydroxyles se trouvent en présence en milieu aqueux; dans ces conditions des combinaisons prennent naissance, bien définies et bien cristallisées pour la plupart, par suite d'un équilibre qui s'établit en fonction de température (v. tableau I). Comme pour tous les sels en dissolution, il est nécessaire pour précipiter un sel basique ayant assez de stabilité, de dépasser le produit de solubilité, c'est-à-dire le point de saturation de la solution.

Lors des réactions qui ont lieu entre la phase solide et la phase gazeuse, de nouveaux sels peuvent se former; ainsi, par exemple, $MgOHCl$ prend

naissance comme résultat de la réaction exothermique: $MgCl_2 + H_2O$ à 505° .

La formation des carbonates basiques est plus difficile à expliquer. Pendant longtemps il n'a pas été possible de constater avec précision si des sels basiques se formaient comme produits intermédiaires au cours de la calcination de la magnésite à l'échelle industrielle. Cependant, à la lumière des recherches les plus récentes, il est possible d'affirmer qu'il n'y a pas, dans ce cas, de formation de tels sels intermédiaires.

Des sels basiques peuvent être obtenus au moyen de la fixation d'oxyde par des solutions salines concentrées ou diluées. En ce qui concerne les solutions des sels de magnésium, la solubilité du MgO par exemple dans le $MgCl_2$ est très réduite. Pour expliquer le mécanisme de la dissolution, on peut admettre soit une fixation primaire du MgO par l'ion magnésium suivie d'une hydratation lente, soit une solution colloïdale, car la formation des ciments de magnésite est basée sur la séparation d'un gel et sur l'hydratation de l'oxyde en excès, qui en résultent. La forme cristalline des sels basiques ayant une basicité de 50% ou même plus se présente en général sous l'aspect de lamelles, en un système à treillis. Par contre, les sels faiblement basiques, comme par exemple l'hydroxylapatite, forment un système à coordonnées.

Literaturverzeichnis

- (1) W. Feitknecht, *Helv. Chim. acta* 13 (1930), 22.
- (2) E. Hayek, *Z. anorg. Ch.* 207 (1932), 41.
- (3) C. H. Bury u. E. R. Davis, *S. chem. Soc.* 1932, 2009.
- (4) M. L. Delyon. *Contributions à l'Etude des Sulfates basiques de Magnésium*, Paris 1937.
- (5) W. Feitknecht, *Helv. Chim. acta* 16 (1933), 1302.
- (6) E. Hayek, *Monatsh. Ch.* 65 (1934), 585.
- (7) W. Moldenhauer, *Z. anorg. Ch.* 51 (1906), 369.
- (8) The Dow Chemical Co., *US Pat.-Nr.* 1 835 818, 1 880 505, 1 927 660.
- (9) I. G. Farbenindustrie A. G., *D. R. P.* 450 979, *US Pat.-Nr.* 1 749 854.
- (10) G. v. Knorre, *Z. anorg. Ch.* 34 (1903), 265.
- (11) G. Hüttig u. R. Nestler, *Ber.* 67 (1934), 1378.
- (11 a) F. Kahler, *Radex-Rundschau* 1947, 50.
- (12) E. Hayek, *Z. anorg. Ch.* 219 (1934), 296.
- (13) E. Hayek, *Monatsh. Ch.* 77 (1948), 58.
- (14) W. Feitknecht und F. Held, *Helv. chim. acta* 27 (1944), 1480.
- (15) W. Feitknecht, *Helv. Chim. acta* 9 (1926), 1018; 10 (1927), 140; 13 (1930), 1380.
- (16) H. S. Lukens, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), 2372.
- (17) J. Hoard u. J. D. Grenko, *Z. Krist.* 87 (1934), 110.
- (18) W. Feitknecht, *Helv. Chim. acta* 16 (1933), 444; 18 (1935), 1369.
- (19) A. Schleede, W. Schmidt, H. Kindt, *Z. Elektrochemie* 38 (1932), 632.
- (20) R. Klement u. E. Hoffmann, *Z. anorg. Chemie* 228 (1936), 234.

Zur Kenntnis des Verbrauches von Calciumhydroxyd beim Erhärten der Schlacke

Von Yrjö Kauko und Hagbard Holmén, physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule zu Helsingfors, Finnland.

(Reaktionen der Schlacke mit Wasser; das freie Calciumhydroxyd in der erhärteten Schlacke; seine Bestimmung durch Titration; Berechnung des günstigsten Mischungsverhältnisses für Portlandzement-Schlackengemische.)

(Reaction of the slag with water. — The free calcium-hydroxide in the hardened slag. — Its determination by way of titration. — Calculation of the most favourable mixing ratio for mixing portland cement and slags.)

(Réactions des scories par l'eau. — L'hydroxyde de calcium libre dans les scories durcies. — Son dosage par titrage. — Calcul des proportions les plus favorables pour les mélanges de ciment Portland et de scories.)

Es ist eine allgemeine Auffassung (1), daß die Schlacke zur Erhärtung eines „Erregers“ oder eines Katalysators bedarf. Als solche Erreger dienen Hydroxyde und Sulfate, besonders diejenigen von Calcium. Trotz dieser noch vor kurzem von M u s s g n u g (2) betonten katalytischen Wirkung der Zusätze hat schon Passow (3) gezeigt, daß, obwohl die Schlacken im Wasser Alkalien abgeben, sie bei Anwesenheit überschüssiger Alkalien diese auch aufnehmen können.

Kauko-Erkkola (4) haben dann bewiesen, daß die alkalischen Schlacken durch Ionenaustausch an das Wasser Kationen abgeben, wobei sich eine reversible und im Anfange reproduzierbare Gleichgewichtslage einstellt. Durch Zusetzen von zum Beispiel Calciumhydroxyd wird der Ionenaustausch zurückgedrängt und bei einer bestimmten OH-Ionenaktivität der Zustand erreicht, daß die Schlacke weder Kationen abgeben noch aufnehmen hat. Dieser Nullpunkt des Kationenaustausches ist natürlich bei verschiedenen Schlacken verschieden, aber auch bei derselben Schlacke wird der Nullpunkt durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft (5), wahrscheinlich infolge der Einwirkung auf die Schwefelionen und durch die in der Schlacke vor sich gehenden Veränderungen, verschoben. Kauko und Hyryläinen (6) konnten nämlich zeigen, daß neben den im allgemeinen angenommenen physikalischen Vorgängen bei der Erhärtung der Schlacke auch rein chemische Prozesse ablaufen, die die Geschwindigkeit in einem großen Teil des Vorganges bestimmen. Bei den physikalischen Vorgängen können die „Katalysatoren“ keine Rolle spielen, wohl aber können sie bei den chemischen Vorgängen einen gewissen Einfluß haben. Es ist aber auch möglich, daß die Zusatzstoffe bei der Erhärtung tatsächlich chemisch reagieren oder wenigstens von der Schlacke aufgenommen werden, wobei dann die Erhärtung stattfindet.

Die Entscheidung über die Frage, ob die zugesetzte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge von der Schlacke aufgenommen oder ob bei der Erhärtung der Schlacke Calciumhydroxyd abgegeben wird, läuft letzten Endes

auf die Bestimmung des freien Calciumhydroxydes in der erhärteten Schlacke hinaus. Die diesbezüglichen Methoden in der Literatur (7) sind teils sehr umständlich, teils in diesem Falle nicht anwendbar, weil der Schlackenzement beim Erhitzen sehr stark weiterreagiert. Wir haben aber schon in einem anderen Zusammenhange (1) gezeigt, daß man durch potentiometrisches Titrieren das freie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter den Salzen des Calciums bestimmen kann. Wir haben uns über die Anwendbarkeit der Methode nochmals vergewissert, indem wir eine Mischung von Calciumhydroxydlösung und festem Calciumcarbonat mit Wasserstoff- und Glaselektrode titrierten (Fig. 1). Die beiden Elektroden geben vollkommen übereinstimmende Werte. Das Beenden der Neutralisation des Hydroxydes machte sich durch einen scharfen Knick nach aufwärts und die Zersetzung des Carbonates durch den waagrechteten Teil bei $\text{pH} = 5$ der Kurve bemerkbar.

Bei der Schlacke gibt es aber noch die Schwierigkeit, daß der Begriff: „freies Calciumhydroxyd“

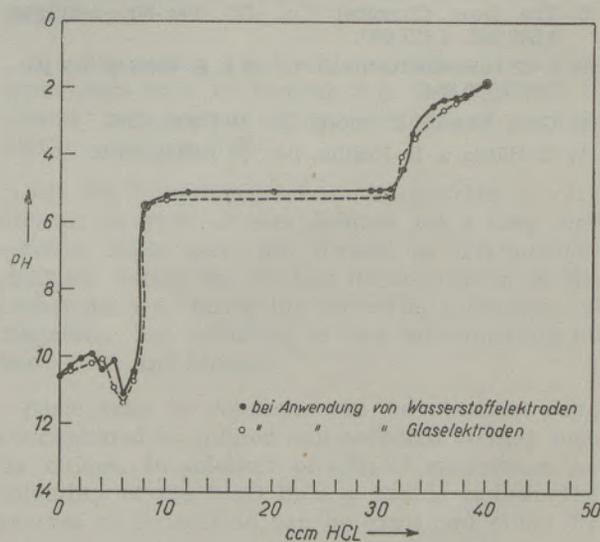


Fig. 1

Titrationkurven einer Mischung von gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und festem CaCO_3 mit 0,14-n HCl.

schwer zu definieren ist. Zu jeder Mischung Schlacke-Wasser gehört eine Gleichgewichtslage und eine alkalische Reaktion des Wassers. Man könnte den Alkaligehalt der Lösung als „frei“ bezeichnen, weil ja vom Standpunkte des Gleichgewichtes aus eine unendlich kleine Lösungsmenge genug wäre. Diese Alkalimenge wäre durch den p_H -Wert und durch die Menge der Lösung bestimmt. Durch sie ist aber das „freie“ Alkali der Schlacke doch nicht angegeben, weil, wie die letzten Versuche (8) zeigen, unter Umständen beinahe alles Alkali frei gemacht werden kann, wenn auch ein Teil der Kationen der Schlacke besonders beweglich zu sein scheint.

Aber auch das absorbierte Alkali ist nicht als „frei“ zu bezeichnen, obgleich diesem in der wässrigen Lösung eine bestimmte Gleichgewichtsaktivität entspricht. Man sollte nun denken, daß der Teil des der Schlacke zugesetzten Alkalis, der beim Behandeln der Mischung mit wenig Wasser als zum Beispiel ungelöstes $Ca(OH)_2$ übrigbleibt, doch als „freies“ Calciumhydroxyd betrachtet werden muß. Das potentiometrisch-titrimetrische Bestimmen dieses $Ca(OH)_2$ würde keine Schwierigkeiten bieten, wie aus den Figuren 2—6 ersichtlich ist.*)

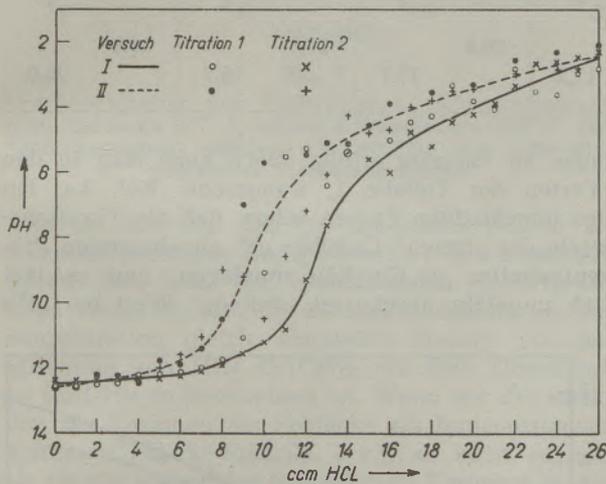


Fig. 2

Titrationen, aufgenommen in N_2 -Atmosphäre von den Mischungen 10 ccm Wasser + 0,2 g Schlackenzement (70% Hochofenschlacke + 30% $Ca(OH)_2$) mit 0,104-n HCl. I: Die Mischung direkt titriert; II: die Mischung zuerst 4 Stunden auf $100^{\circ}C$ erwärmt. In beiden Fällen wurden zwei Titrationen ausgeführt.

Der waagrechte Teil der Titrationen stellt den Bodenkörper $Ca(OH)_2$ dar. Eigentlich sollte p_H 12,5 (7) sein, aber bei kleineren Zusätzen an Hydroxyd als 30% sinkt dieser p_H -Wert gegen 12,3 ab. Dies läßt sich wohl daraus erklären, daß auch diese großen Mengen von $Ca(OH)_2$ von der Schlacke absorbiert werden und deswegen beim Titrieren mit einem kleineren p_H -Wert auftreten.

*) Die untersuchte Hochofenschlacke von Noerbottens Jarnverk A. B. hatte die Zusammensetzung: 45,5% CaO , 4% MgO , 3,35% FeO , 34,6% SiO_2 , 8,5% Al_2O_3 .

Aus den Titrationskurven (Fig. 2—6) ergibt sich die Tabelle 1.

Es liegt in der Natur der heterogenen Reaktionen, daß bei der Titration schwer vollständig reproduzierbare Kurven erhalten werden. Wir haben deswegen immer zwei Titrationen nebeneinander ausgeführt, um eine Kontrolle für die Beendigung der Neutralisation zu haben.

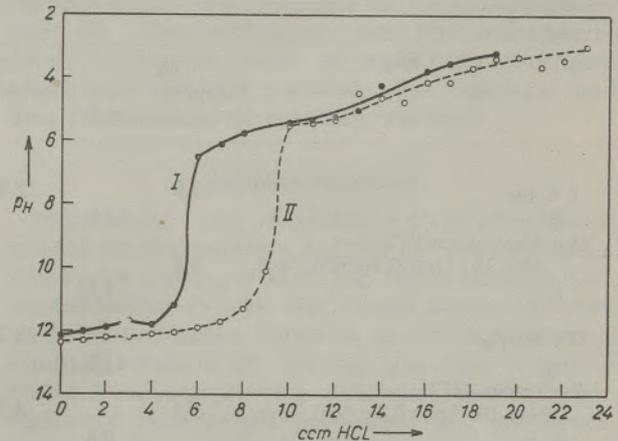


Fig. 3

Titrationen, aufgenommen in N_2 -Atmosphäre von den Mischungen 10 ccm Wasser + 0,2 g Schlackenzement (74% Hochofenschlacke + 26% $Ca(OH)_2$) mit 0,111-n HCl. I: Die Mischung direkt titriert; II: die Mischung zuerst 4 Stunden auf $100^{\circ}C$ erwärmt.

In der Tabelle 1 sind die Titrationswerte so zusammengestellt, daß wir die ungekochten und gekochten Schlackenzementproben bis zu den p_H -Werten von zirka 12,3, 11,7 und 4 titriert haben. Die erste Titration ($p_H = 12,3$) erfolgte bei allen Versuchen unter konstantem p_H -Wert, die zweite Titrationsgrenze mit $p_H = 11,7$ ist deshalb gewählt worden, weil die Titrationskurven bei diesem p_H -Wert

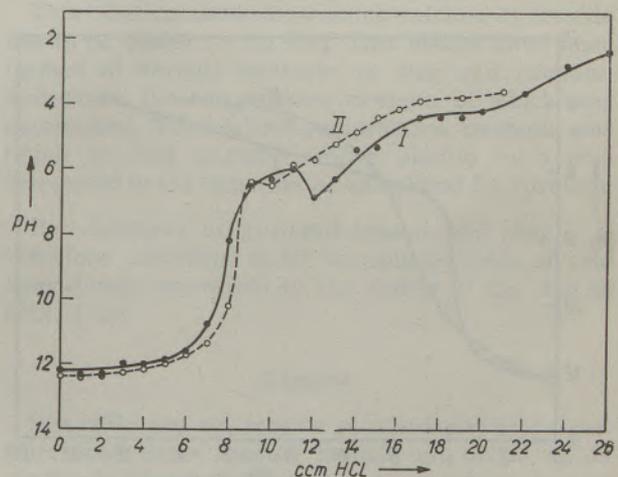


Fig. 4

Titrationen, aufgenommen in N_2 -Atmosphäre, von den Mischungen 10 ccm Wasser + 0,2 g Schlackenzement (78% Hochofenschlacke + 22% $Ca(OH)_2$) mit 0,104-n HCl. I: Die Mischung sofort titriert; II: die Mischung zuerst 4 Stunden auf $100^{\circ}C$ erwärmt.

Tabelle 1

Kolonne 1 bis 4 : 0,2 g Schlackenzement + 10 ccm H₂O
 Kolonne 5 : 0,2 g Schlackenzement + 25 ccm H₂O

- a) „ungek.“ bedeutet Schlacke und Ca(OH)₂ mit H₂O gemischt und pH-Wert gemessen
 b) „gek.“ bedeutet Schlacke und Ca(OH)₂ mit H₂O gemischt, 4 St. in H₂O Dampf bei 100° erhitzt, und dann erst pH-Wert gemessen.

Ca (OH) ₂ a b	1		2		3		4		5	
	30 % ungek.	gek.	26 % ungek.	gek.	22 % ungek.	gek.	18 % ungek.	gek.	15 % ungek.	gek.
I a pH	12,5		12,2		12,3		12,1		11,7	
b		12,5		12,3		12,3		12,3		11,5
II a Verbrauch HCl Mol. 10 ⁻⁴ per 0,2 g Schl. Zem.	2,8				2,8		1,04			
b		4,16		3,12		3,12		3,12		
II a bis pH	11,7		11,7		11,7		11,7		11,7	
b		11,7		11,7		11,7		11,7		11,5
2 a Verbr. HCl Mol. 10 ⁻⁴ per 0,2 g Schl. Zem.	9,4		4,7		5,7		2,08			
b		6,8		7,3		6,2		6,8		
III a bis pH	4		4		4		4		4	
b		4		4		4		4		4
3 a Verbr. HCl Mol. 10 ⁻⁴ per 0,2 g Schl. Zem.	20,8		24,3		20,9		17,6		13,6	
b		17,7		17,2		17,7		18,7		26,0

sich steiler aufwärts biegen und der Nullpunkt der Adsorption in der Gegend dieses pH-Wertes liegt. Der pH-Wert = 4 schließlich stellt die Grenze der Angriffsmöglichkeit der Kohlensäure dar.

An Hand dieser Tabelle kann man feststellen, daß die Werte mit den ungekochten Mischungen Ca(OH)₂ + Schlacke unsicher sind, was leicht zu verstehen ist, da die Einstellung der Gleichgewichts-

lagen zu langsam erfolgt. Doch kann man in den Werten der Tabelle 1, waagrechte Kol. 2 a, bei den ungekochten Proben sehen, daß die Titrationswerte des „freien“ Ca(OH)₂ mit abnehmenden Prozentgehalten an Ca(OH)₂ abnehmen, und es läßt sich ungefähr abschätzen, daß der Wert bei 15%

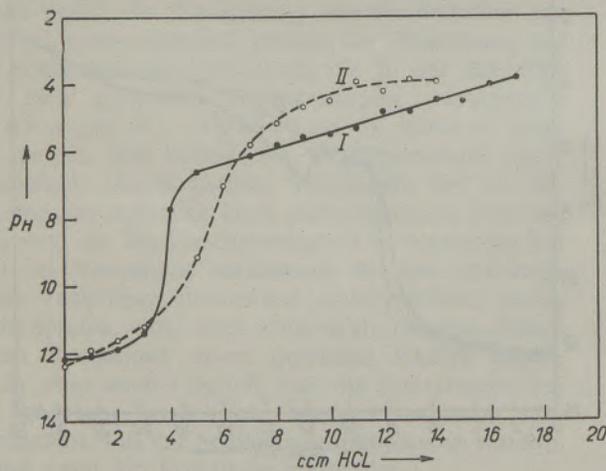


Fig. 5

Titrationen, aufgenommen in N₂-Atmosphäre, von den Mischungen 10 ccm Wasser + 0,2 g Schlackenzement (88% Hochofenschlacke + 12% Ca(OH)₂) mit 0,111-n HCl. I: Die Mischung sofort titriert; II: die Mischung zuerst 4 Stunden auf 100° C erwärmt.

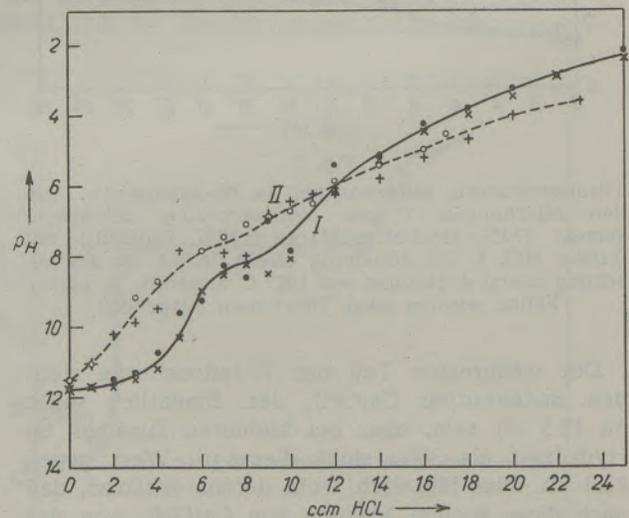


Fig. 6

Titrationen von den Mischungen 25 ccm Wasser + 0,2 g Schlackenzement (85% Hochofenschlacke + 15% Ca(OH)₂) mit 0,111-n HCl titriert. I: Die Mischung sofort titriert; II: die Mischung zuerst 4 Stunden auf 100° C erwärmt.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Schlackenzement Null wird. Dies würde einer solchen Mischung entsprechen, in der kein Überschuß an Kalk mehr vorhanden ist. Durch Herstellen von Probekörpern, bestehend aus Schlackenzement und granul. Schlacke (1:1), und durch Prüfen der Druckfestigkeiten der 4 Stunden lang (Mussnug) gekochten Proben, haben wir feststellen können, daß eine Mischung mit 15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die größte Druckfestigkeit aufweist (Fig. 7).

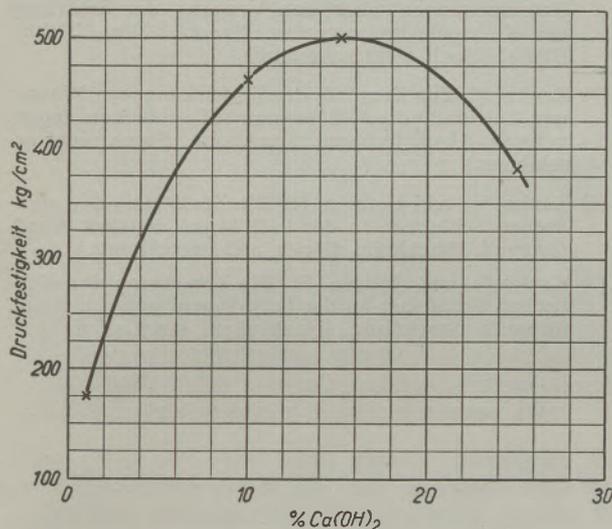


Fig. 7

Druckfestigkeiten von Probekörpern; Schlackenzement: gran. Schlacke = 1:1, erhitzt 4 Stunden bis 100°C . Der Schlackenzement enthielt x% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $(100-x)$ % gemahlene Hochofenschlacke.

Es ist auffällig, daß die gekochten Proben erstaunlich konstante Analysenwerte (1 b, 2 b und 3 b) geben. Also trotz der verschiedenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zusätze verhalten sich die Schlackenzemente bei der Säuretitation gleich, abgesehen freilich von der Mischung von 15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wo kein Überschuß an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu beobachten ist. Wenn wir die Reaktion der Kationen der Schlacke als Ionenaustausch auffassen (Kauko-Erkola, l. c.), so sieht es aus, als ob die Menge der beweglichen Kationen in der Schlacke in unseren Versuchen von der zugesetzten Kalkmenge unabhängig sei. Der mögliche Überschuß des Kalkes würde zur Bildung beständiger Verbindungen (zum Beispiel $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) verbraucht werden, aber die Druckfestigkeit des Schlackenzementes wird dadurch nicht erhöht.

Es soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Anfangswert $p_{\text{H}} = 12,3$ ziemlich konstant und davon beinahe unabhängig ist, wieviel Kalk zugesetzt worden ist (9). Aber beim Titrieren bis $p_{\text{H}} = 11,7$ kommt bei dem ungekochten Schlackenzement das überschüssige Calciumhydroxyd zum Vorschein. Es dürfte folglich möglich sein, den Kalkbedarf der Schlacke aus den Zahlen der waagrechten Kolonne 2a zu berechnen, so wie es in diesem Falle wirklich getan worden ist. Auf diese Art erspart man sich die umständlichen Serienbestimmungen der Druckfestigkeit.

Es werden oft Mischungen von Portlandzement und Schlacke als Zement angewandt. Dabei wird vom Portlandzement Calciumhydroxyd abgegeben und dieses von der Schlacke aufgenommen. Nimmt die Schlacke zu viel oder zu wenig Kalk auf, so erhärtet sie schlecht; es gibt ein Optimum in dem Verhältnis Schlacke:Zement, welches dadurch definiert ist, daß der Portlandzement gerade so viel Kalk abgibt, als von der Schlacke verbraucht wird. Da der Bedarf der Schlacke an Calciumhydroxyd und die Abgabefähigkeit des Portlandzementes daran bestimmbar sind, so kann das günstigste Mischungsverhältnis zwischen der Schlacke und dem Portlandzement ermittelt werden.

Zusammenfassung

Mischungen von Schlacke + Calciumhydroxyd werden bis zur scharfen Aufbiegung der Säuretitationskurve (bei $p_{\text{H}} = 11,7$) auf überschüssiges Calciumhydroxyd titriert. Auf Grund dieser Titration wird der Bedarf der Schlacke an Calciumhydroxyd ermittelt. Andererseits werden aus den verschiedenen Mischungen von Schlacke und Calciumhydroxyd Probekörper hergestellt und die Druckfestigkeit derselben bestimmt. Diejenige Mischung, deren Mischungsverhältnis dem aus der Titration errechneten Optimum entspricht, ergab die größte Druckfestigkeit. Bei den Mischungen von Portlandzement und Schlacke sollte das Mischungsverhältnis dieser Bestandteile daher auf Grund der Abgabefähigkeit des Portlandzementes und der Aufnahmefähigkeit der Schlacke an Calciumhydroxyd gewählt werden.

Summary

Calcium-hydroxide in mixtures of slags and calcium-hydroxide are titrated in excess up to the keen flexure upwards of the acid titration curve (at $p_{\text{H}} = 11,7$).

This titration shows how much calcium-hydroxide has to be added to the slag. Test bodies have been formed of various mixtures of slag and calcium-hydroxide, the compressive strength of which was determined. The highest compressive strength was found in that mixture whose mixing ratio corresponded to the optimum as calculated by titration.

For mixtures of portland-cement and slag it is therefore advisable to fix the mixing ratio of said constituents according to the ability of the slag to pick it up.

Résumé

Des mélanges de scories et d'hydroxyde de calcium sont titrés jusqu'à montée en flèche de la courbe de titrage acide (pour $p_{\text{H}} = 11,7$) sur hydroxyde de calcium en excès.

On établit par ce titrage la quantité optimale d'hydroxyde de calcium pour les scories.

D'autre part, à partir de différents mélanges de

scories et d'hydroxyde de calcium, on a préparé des échantillons sur lesquels on a déterminé la résistance à la compression. Les mélanges dont les proportions correspondaient à l'optimum établi par titrage ont montré la plus grande résistance à la

compression. Il en résulte que les proportions des constituants dans un mélange de ciment Portland et de scories doivent être établies en raison des réactions du ciment Portland et des scories en présence d'hydroxyde de calcium.

Literaturverzeichnis

- (1) Lea, F. M., Desch, G. H., Die Chemie des Zementes und Betons, Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2, 1937.
- (2) Mussnug, G., Die hydraulischen Eigenschaften der Hochofenschlacke, Zement 28 (1939), 248, 261, 279 und 293.
- (3) Passow, H., Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie, Würzburg 1908.
- (4) Kauko, Y., und Erkkola, R., Über die Ursache der alkalischen Reaktion des Systems Schlacke-Wasser. (Noch nicht erschienen.)
- (5) Kauko, Y., und Erkkola, R., Beiträge zur Kenntnis des Systems Schlacke-Wasser. (Noch nicht erschienen.) Kämpfe, Die Reaktion zwischen Hochofenschlacke und Wasser. Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 1934.
- (6) Kauko, Y., und Hyyryläinnen, E. S., Kalorimetrische Untersuchungen über den Vorgang der Erhärtung des Kalkschlackenzementes, Svensk Kem. Tidskr. (1948). (Noch nicht erschienen.)
- (7) Kauko, Y., Zur Kenntnis der Einwirkung von Wasser und Calciumhydroxydlösungen auf Schlacken, Ingen. vetensk Akad. förhandl. Stockholm. (Noch nicht erschienen.)
- (8) Kauko, Y., und Holmén, H., Die Zersetzung der alkalischen Schlacken in der Luft. Ingen. vetensk Akad. förhandl. Stockholm. (Noch nicht erschienen.)
- (9) Kauko, Y., und Holmén, H., Die Zersetzung der alkalischen Schlacken an der Luft. Ingen. vetensk Akad. förhandl. Stockholm. (Noch nicht erschienen.)

Die Entwicklung des SM-Ofens, Bauart Maerz

Von F. Bartu, Millstatt

(Entwurf des Ofenkopfes, Bauart Maerz; Strömungsvorgänge und Verbrennungsablauf im Maerzofen; die Modifikationen der Kopfabmessungen im Laufe der Entwicklung; Der Vorteil basischer Steine im Maerzofen; Vermeidung zu heißer Luftkammern; der Kaltgasofen.)

(Design of the furnace ends of an openhearth furnace type "Maerz". — Flow of gases and progress of the combustion in the Maerz-furnace. — The improvements of the burner during the years of development. — Advantage of employing basic bricks in the Maerz furnace. — Too high a temperature in the checker chambers has to be avoided. — The furnaces using not preheated gases.)

(Projet de tête de four système Maerz. — La circulation du gaz et de l'air et la marche de la combustion dans le laboratoire des fours Maerz. — Modifications des dimensions de la tête de four au cours de son évolution. — Avantages du revêtement basique dans les fours Maerz. — Comment on peut éviter la surchauffe des chambres à air. — Le four à gaz à vent froid.)

Die Bauart Maerz hat eigentlich erst im letzten Jahrzehnt, vor allem seit der Einführung basischer Ofenbaustoffe, allgemeine Anerkennung gefunden, obwohl die Konstruktion schon seit 1910 besteht. Deshalb dürfte eine Zusammenfassung über die Entwicklung des Maerzofens von Interesse sein.

In den SM-Ofen alter Bauart unterliegt der Mauerwerksteil zwischen den schrägen Gas- und Luftzügen, die sogenannte Zunge, einer starken Beanspruchung und einem allmählichen Verschleiß. Der Rückbrand verschlechtert im allgemeinen die Flammenführung und verursacht einen Leistungsabfall. Manchmal findet man aber Ofen, die trotz stark abgebrannter Zunge noch gut schmelzen. Ing. Maerz entwarf deshalb einen Brennerkopf, ähnlich jenem Zustand, den sich die Natur bis zum Ende der Ofenreise selbst schafft, einen Ofenkopf ohne Zunge, bei dem die lotrechten Luftschächte direkt von unten in den Herdraum einmünden. Im Laufe der Jahre hat Ing. Maerz fast alle nur denkbaren Änderungen an seiner Bauart versucht und auf die meisten Vorschläge kann man heute antworten: „Das hat schon Ing. Maerz probiert.“ In der folgenden Abhandlung sollen die wesentlichen Modifikationen besprochen und damit der Stand der Technik festgelegt werden.

Zur richtigen Beurteilung aller Einzelheiten ist es notwendig, zuerst ein wahres Bild der Strömungsvorgänge im Maerzofen zu entwerfen, weil darüber vielfach noch falsche Vorstellungen bestehen.

Durch den Entfall eines schrägen Luftzuges entsteht im Maerzofen eine Luftströmung, die wesentlich verschieden ist von der in alten SM-Ofen mit übereinanderliegenden Zügen. Die Austrittsrichtung des Gasstromes, die stärkste Komponente der Flammenführung, wird wie beim alten Ofen durch Höhenlage und Neigung des schrägen Gaszuges bestimmt. Hingegen ändert die Verbrennungsluft vom Austritt aus den Luftschächten bis zum Zusammentreffen mit dem Gas mehrmals ihre Richtung. Sie strömt nach dem Trägheitsgesetz in der Richtung der Luftschächte bis zum Gewölbe, wird dort

umgelenkt und fließt als Schichte von bestimmter Stärke in alle Richtungen entlang der Gewölbeninnenfläche (Bild 1). Die Vorstellung, daß der am Gewölbe auftreffende Luftstrahl reflektiert werde, ist vollkommen falsch, da die Luft nicht als elastisches, sondern als plastisches Medium anzusehen ist. Die unter verschiedenen Winkeln gegeneinander gerichteten Stromfäden werden beim Zusammentreffen nach abwärts umgelenkt und beaufschlagen den Gasstrom von oben (Bild 2). Die äußeren Stromfäden, die unter einem sehr spitzen Winkel zueinander stehen, würden sich erst sehr

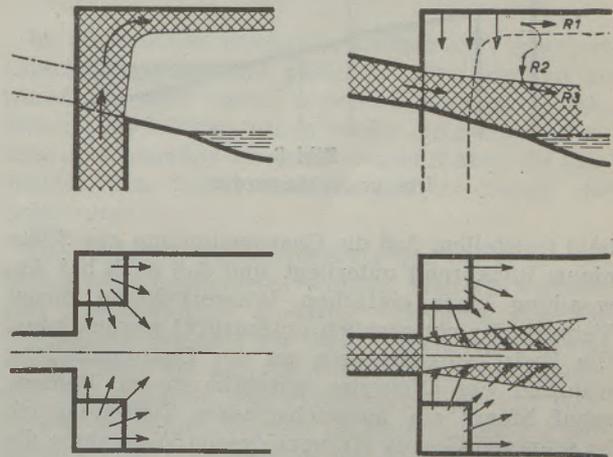


Bild 1
Umlenkung der Verbrennungsluft am Gewölbe (schematisch).

Bild 2
Zusammentreffen von Gas und Luft (schematisch).

weit im Herdraum drinnen, die äußersten, parallelen Stromfäden überhaupt nie vereinigen. Diese Teile der Luft werden, da sie ihre Strömungsenergie immer mehr verlieren, durch den Gasstrom beziehungsweise die Flamme angesaugt. Die am Gewölbe umgelenkte Luft hat zufolge der Trägheit die Richtung R₁ parallel zum Gewölbe, die vom Freistahl „Flamme“ angesaugte Luft unmittelbar vor dem Eintritt in die Flamme die Richtung R₂ senk-

recht zum Gasstrom und nach der Vereinigung mit dem Gasstrom die Richtung R_3 . Die in Richtung R_1 wirkende Strömungsenergie und die vom Gasstrom bestimmte Ansaugrichtung R_2 ergeben als Resultierende die im Raum liegende strichpunktierte S-Kurve. Im Maerzofen mischen sich also Gas und Luft nach zwei verschiedenen Gesetzen. Die sogenannte „Erstluft“ tritt sehr steil auf den Gasstrom auf und mischt sich mit diesem schnell; die Verbrennung wird rasch eingeleitet und in kurzer Zeit bereits eine hohe Flammentemperatur erreicht. Die später angesaugte „Zweitluft“ mischt sich mit der Flamme langsamer und nach den Gesetzen des freien Strahles. Durch Änderung des Mengenverhältnisses Erstluft : Zweitluft läßt sich eine kurze und heiße, oder eine lange und weiche Flamme erzielen.

Der erste Maerzofen wurde 1910 entworfen. Interessanterweise zeigte der Brennerkopf dieses Ofens die meisten Merkmale der heutigen Konstruktion, lediglich die Gewölbeführung war der alten Kopfbauart nachgebildet. Das Gewölbe über dem Vorverbrennungsraum war wie das Luftzuggewölbe der Ofen mit übereinanderliegenden Zügen gegen den Herd hin geneigt und ein tiefliegender Führungsbogen bildete die Verschneidung mit dem Herdgewölbe. Der Gaszug schloß bündig mit der Ofenstirnwand ab (Bild 3). Leider mußte Ing. Maerz

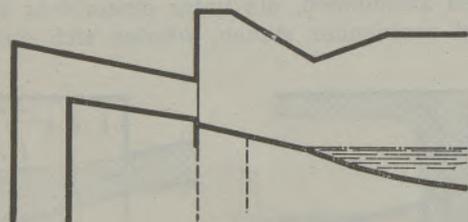


Bild 3
Der erste Maerzofen.

bald feststellen, daß die Gaszugmündung aus Silika einem Rückbrand unterliegt und daß auch bei Anwendung einer einfachen Wasserkühlung dieser Verschleiß nicht gänzlich unterdrückt werden kann. Um Zwischenreparaturen an der Gaszugmündung während der Ofenreise durchführen zu können, schuf Maerz ein auswechselbares Zwischenstück im schrägen Gaszug (1), nach dessen Wegnahme die Gaszugmündung leicht zugänglich war und von außen repariert werden konnte (Bild 4). Dann wurde versucht, durch Verlängerung des Gaszuges in den

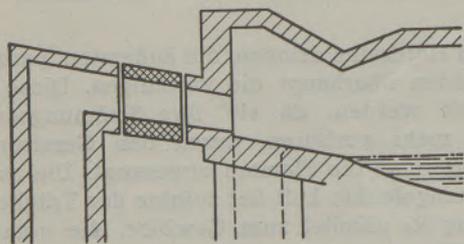


Bild 4
Auswechselbares Gaszugstück.

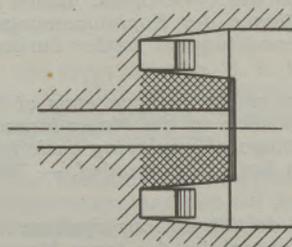
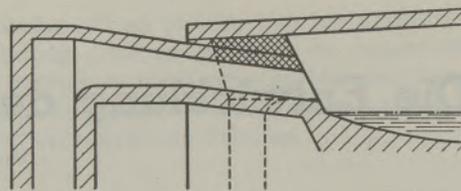


Bild 5
Gaszug mit großer Verschleißlänge.

Ofen hinein eine gewisse „Verschleißlänge“ zu schaffen. Ein 35-t-Ofen aus dem Jahre 1919 (Bild 5) hatte einen soweit verlängerten Gaszug, daß man ihn wegen des vollkommen veränderten Strömungsvorganges eigentlich nicht mehr als „Maerzofen“ ansprechen konnte. Später wurde das Gaszugende als wassergekühlte, ausgemauerte Hundehütte ausgebildet (2). Die Ausmauerung brachte aber nicht die erwartete Haltbarkeit, so daß man dazu überging, das feuerfeste Futter ganz wegzulassen und mit blanker Düse, deren Länge der Dicke der Stirnwand entsprach, zu arbeiten (Bild 6). Nach Heraus-

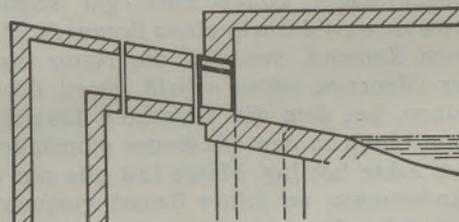


Bild 6
Gaszugmündung mit blanker wassergekühlter Düse.

nehmen des Gaszug-Zwischenstückes kann die Düse leicht ausgewechselt werden. Die Flammenführung ist bei solchen Ofen sehr gut und über die ganze Ofenreise vollkommen gleichmäßig. Natürlich muß bei der Verwendung einer blanken Düse ein gewisser Wärmeverlust in Kauf genommen werden, der aber bei größeren Ofeneinheiten und bei reicheren Brennstoffen nicht besonders nachteilig ist.

Um die Gaszugmündung, vor allem die Auflager für das Gaszuggewölbe zu schützen, baute Ing. Maerz eine Zeit hindurch Mäuerchen als Verlängerung der Gaszug-Seitenwände (Bild 7). Diese Mäuerchen schützten gleichzeitig die Luftschachtmündung auf der Abgasseite. Einen Einfluß auf das Flammenbild hatten sie nicht, sie versperrten aber den seitlichen Zugang zur Feuerbrücke und erschwerten so die Reinigungsarbeiten. Ing. Maerz ist deshalb von diesen Mäuerchen wieder abgegangen.

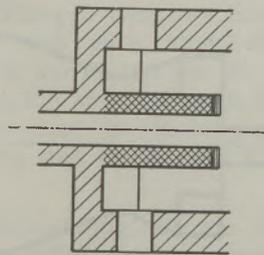
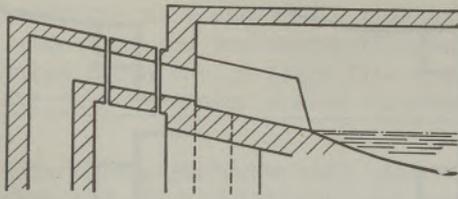


Bild 7

Mäuerchen vor der Gaszugmündung.

Mit der Verwendung basischer Steine an der Gaszugmündung waren die Schwierigkeiten mit einem Schläge behoben. Eine geringe Wasserkühlung genügte, um Mündung und Querschnitt über die Ofenreise konstant zu halten und gleichbleibende Flammenführung und Verbrennung zu schaffen. Es war nunmehr auch überflüssig, den Gaszug über die Stirnwand vorzuziehen.

Die Querschnittsform des Gaszuges, vor allem an der Mündung, wurde im Laufe der Zeit mehrmals geändert. Die alten Maerzöfen hatten einen sehr breiten Gaszug mit Stichgewölbe; die heutige Ausführungsform ist schlanker und hat Halbkreisgewölbe. Zwischendurch wurden auch Ofen mit kreisförmiger Gaszugmündung gebaut (Bild 8).

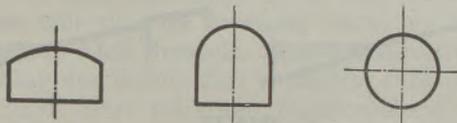


Bild 8

Mündungsquerschnitte der Gaszüge.

Die Gasschächte standen im allgemeinen lotrecht. Nachdem Ing. Maerz als einer der ersten dazu übergegangen war, die Schlackenammern vollständig zu trennen und an Stelle der gemeinsamen Trennwand zwei Außenwände mit Abstand voneinander zu bauen, stellte er den Gasschacht manchmal schräg, um an Baulänge für den Gaszug zu sparen.

Noch größere Unterschiede als die Gaszüge weisen die Luftzüge der vielen Maerzöfen auf. Wir dürfen beim Maerzofen eigentlich nur von Luftschächten sprechen, denn im Entfall der schrägen Luftzüge besteht ja die große Vereinfachung gegenüber der alten Bauweise. Die Luftschächte wurden, soweit es die örtlichen Verhältnisse zuließen, immer lotrecht gebaut. Alle Ofen mit stark schräg ge-

stellten Luftschächten brachten Schwierigkeiten, bei Silikazustellung durch Ausschmelzen, bei basischer Mauerung durch Ansatzbildung. Die Form der Luftschachtquerschnitte wurde im Laufe der Jahre oftmals gewechselt. Am häufigsten wurde die quadratische Form angewendet oder die Rechteckform, mit der Längsseite parallel zur Ofenachse, manchmal auch quer dazu (2) (Bild 9). Vereinzelt wurde auch die Halbkreisform gewählt, die man heute noch bei einigen Maerzöfen findet.

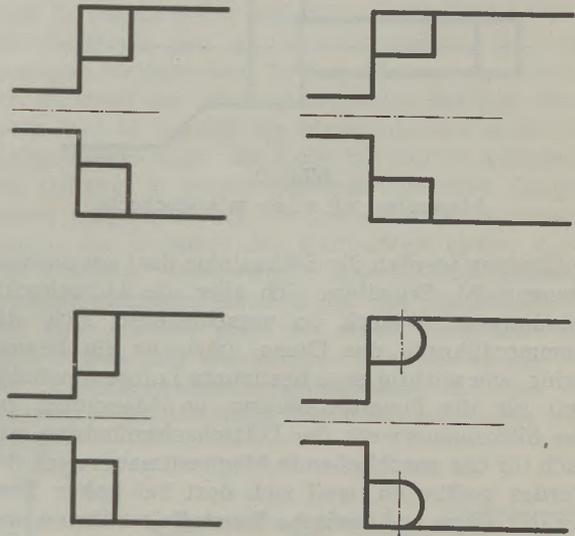


Bild 9

Mündungsquerschnitte der Luftschächte.

Im allgemeinen hatten die Luftschächte gleichen Querschnitt über ihre gesamte Höhe, ab und zu waren sie nach unten erweitert. Eine trompetenförmige Ausbildung bringt weder strömungstechnische noch sonstige Vorteile, vermehrt aber die Baukosten, den Steinverbrauch und erschwert die Armierung.

Der Abstand der Luftschächte und die Breite des Vorverbrennungsraumes wurden vielfach variiert; sehr umfangreiche derartige Versuche hat die Julienhütte gemacht (2). Man rückte schrittweise die Luftzüge bis auf 800 mm Abstand aneinander, mit dem Ergebnis, daß Flammenführung und Haltbarkeit schlechter wurden. Im Hinblick auf die Entwicklung des Kaltgasofens war der Gedanke naheliegend, auch beim Heißgasofen die beiden Luftschächte zu einem gemeinsamen Schacht zu vereinen. Ein Ofenkopf nach Bild 10 wurde bereits 1911 gebaut (3). Bemerkenswert ist, daß eine ganz neue, sehr umfangreiche britische Forschungsarbeit über den Maerzofen (4) zu einem ähnlichen Vorschlag kommt und einen breiteren Luftschacht vor dem Gaszug als „geeignetste Form“ des Maerzkopfes empfiehlt.

Schwierigkeiten hatte man seinerzeit wegen der ungenügenden Haltbarkeit der Luftschachtmündungen, denn auf der Abgasseite sind diese Kanalmündungen am stärksten der chemischen Einwirkung des Flugstaubes ausgesetzt und bei basischer Pro-

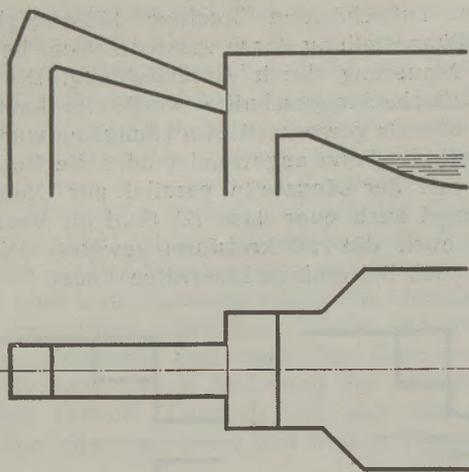


Bild 10
Maerzofen mit einem Luftschaft.

zeßführung werden die Silikasteine dort am meisten beansprucht. Erweitern sich aber die Luftschaftmündungen zu stark, so verschlechtert sich die Flammenführung des Ofens; übrigens ein Beweis dafür, wie wichtig eine bestimmte Luftgeschwindigkeit für die Flammenführung im Maerzofen ist. Das Silikamauerwerk der Luftschaftmündung war auch für das anschließende Magnesitmauerwerk des Herdes gefährlich, weil sich dort bei hoher Temperatur saure und basische Baustoffe berührten, was zu gegenseitiger Zerstörung führen konnte. Ingenieur Maerz hatte an dieser Stelle Kühlkästen eingelegt. Die Nachteile der sauer zugestellten Luftschaftmündungen waren vor allem die Ursache, daß der Maerzofen, der im ersten Jahrzehnt eine rasche Verbreitung erfahren hatte, in der darauffolgenden Zeit weniger gebaut wurde und sich erst nach Einführung der basischen Steine endgültig durchsetzen konnte.

Eine Gefahr für das Herdmauerwerk kann auch die Bewegung der Luftschächte, hervorgerufen durch die Ausdehnung des Mauerwerkes beim Anheizen des Ofens, bringen. Durch eine spezielle Zustellungsweise der Luftschächte wird aber das Steigen der Unterofenwände, des Gewölbes und des Schachtmauerwerkes vom Herd ferngehalten und somit eine Lockerung des Herdmauerwerkes vermieden.

Die ersten Maerzöfen hatten im Vorverbrennungsraum Seitenwände parallel zur Ofenlängsachse; später wurden diese Wände vielfach schräg gestellt, entweder mit allmählicher Erweiterung gegen den Herdraum hin oder als venturiförmige Einschnürung (Bild 11).

Viele Änderungen wurden an der Linienführung des Gewölbes, insbesondere über den Herdenden, versucht. In Anlehnung an die Gewölbeführung der alten Kopfbauweise wählte Ing. Maerz für seine ersten Ofen ein gegen den Herd hin fallendes Gewölbe über dem Vorverbrennungsraum (Bild 12). Dabei blieb natürlich der durch die Abgase stark beanspruchte Führungsbogen erhalten. Ein weiterer

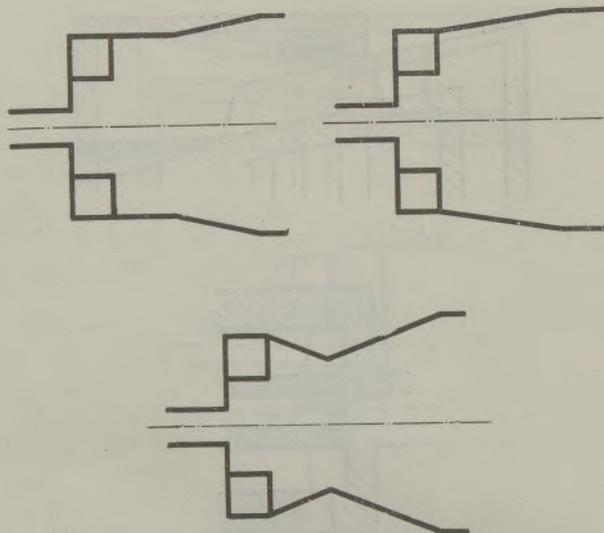


Bild 11
Seitenwände des Vorverbrennungsraumes.

Nachteil war die Höhe der Stirnwand über der Gaszugmündung, denn die Haltbarkeit dieser Stirnwand und damit die Haltbarkeit der Gaszugmündung selbst nimmt mit zunehmender Höhe ab. Ing. Maerz ging deshalb bald zum waagrechten Gewölbe oder zum gegen den Herd hin ansteigenden Gewölbe nach Bild 13 über, das die besten Haltbarkeiten des Kopfes und der Gewölbeenden brachte. Bei der letzteren Gewölbeführung entfällt einerseits der tief liegende Führungsbogen, andererseits wird die Höhe der Stirnwand auf das Mindestmaß reduziert. Die Haltbarkeit des Gewölbes und der Stirnwand stiegen beträchtlich.

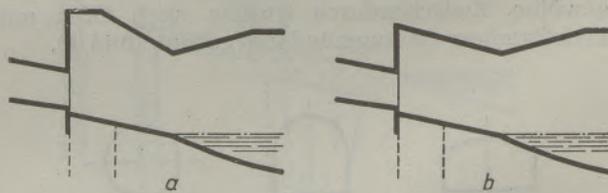


Bild 12
Gewölbeführung bei den ersten Maerzöfen.

Strömungstechnisch hat die Linienführung des Gewölbes nach Bild 13 keinen Nachteil gegenüber der in Bild 12, denn die Beaufschlagung des Gasstromes beziehungsweise der Flamme durch die Verbrennungsluft ist von einer Reihe weiterer Faktoren abhängig. 1933 hat Ing. Maerz bei einem 50-t-Ofen nochmals auf die Gewölbeform nach Bild 12 zurückgegriffen, sie aber dann endgültig verlassen. Man hört heute noch die Meinung, die

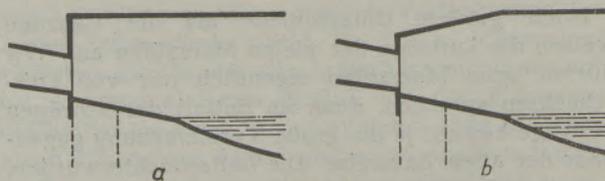


Bild 13
Spätere, verbesserte Gewölbeführung.

Gewölbeführung nach Bild 12 sei strömungstechnisch besser und auf besonderes Drängen eines Stahlwerkes haben wir im Jahre 1944 einen 30-t-Ofen abermals mit einem solchen Gewölbe konstruiert.

Die Entwicklungsgeschichte zeigt, daß sich der Maerzofen erst nach Einführung der basischen Steine endgültig durchsetzen konnte. Die Erfahrung lehrte aber nicht nur, daß für die Maerzkonstruktion gewisse Mengen basischer Steine erforderlich sind, sondern daß auch umgekehrt gerade der Maerzofen sich am besten für die allbasische Zustellung eignet. Ein 75-t-Maerzofen bei den Mannesmann-Röhrenwerken in Huckingen hat bekanntlich in Leistung und Haltbarkeit Rekordzahlen erreicht.

Auf eine Befürchtung, die die Entwicklung des Maerzofens beeinflusst hat, sei noch eingegangen: Die Angst vor zu heißen Luftkammern. Nach Entfall des schrägen Luftzuges blieben gegenüber der alten Bauart nur die geraden und kurzen Luftschächte als Verbindungskanäle zwischen Herdraum und Unterofen bestehen. Die Strömungswiderstände in den Abgaswegen zur Luftkammer wurden damit beträchtlich vermindert und gleichzeitig auch die dem Gitterwerk vorgeschaltete Heizfläche reduziert. Bei gleichem Unterdruck im Gitterwerk mußten daher beim Übergang zum Maerzkopf größere und heißere Abgasmengen in die Luftkammer gelangen. Dies trat auch meistens dort ein, wo keine Möglichkeit bestand, die Abgasverteilung auf die beiden Kammern zu regeln. Ing. Maerz hat als einer der ersten immer wieder auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Rauchgasbeaufschlagung der Kammern durch Abgasschieber zu regeln und die Brennerkopfferschnitte in erster Linie den Erfordernissen der einströmenden Seite anzupassen. Mit Hilfe von Rauchgasschiebern in den Luftwechselkanälen läßt sich der Essenzug leicht auf das entsprechende Maß drosseln. Eine konstruktive Verbesserung der letzten Zeit vermeidet auch die Notwendigkeit einer stärkeren Zugdrosselung auf der Luft-Abgasseite und ermöglicht es, den Ofen mit geringerem Essenzug zu betreiben. Der Hauptanteil des Unterdruckes im abziehenden Gaszug wird nicht für die Beschleunigung, sondern für das Ansaugen der Rauchgase zur Gaszugmündung hin aufgebraucht. Nach der neuen Konstruktion (5) wird dies dadurch erreicht, daß entsprechend geformte Pfeiler (Bild 14) die Rauchgase direkt zur Gaszug-

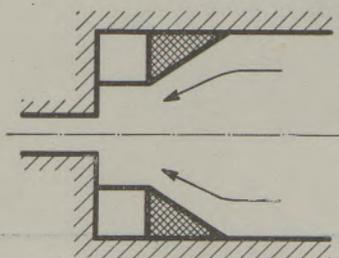


Bild 14

Leitpfeiler für gute Beaufschlagung des Gaszuges.

mündung leiten und an dieser nur mehr ein geringer Unterdruck für die Beschleunigungsarbeit notwendig wird. Die Gefahr zu heißen Luftkammern ist damit endgültig und ohne größeren Zugaufwand für die Gaskammer beseitigt.

Die Darstellung der Entwicklung des Maerzofens wäre unvollständig, würde sie sich nur auf die Bauart Maerz für Ofen mit Gasvorwärmung beschränken, denn auch die übliche Brennerkopfform des Kaltgasofens stammt von Ing. Maerz. Die ersten Kaltgasöfen (für Wassergas) wurden bereits mehrfach in der Literatur besprochen (2). Bild 15 zeigt die Kopfform des ersten Kaltgasofens, die dem heutigen Heißgasofen, System Maerz, sehr ähnlich ist, während der zweite Kaltgasofen des Ing. Maerz nach Bild 16 bereits die Merkmale des modernen Kaltgasofens zeigt; der Kopf hat nur einen breiten Luftzug, in dessen Spiegelwand zwei Kaltgasdüsen eingesetzt sind. Die lotrechte Ofenstirnwand wurde aus Gründen der Haltbarkeit später durch ein schräges Herdgewölbe ersetzt. Die bekannte trompetenförmige Erweiterung des unteren Teiles des Luftschachtes nach der Bauart „Hoesch“ soll eine direkte und gleichzeitige Beaufschlagung beider Schlackenammern ermöglichen und eine unzulässig hohe Belastung der Kammergewölbe vermeiden.

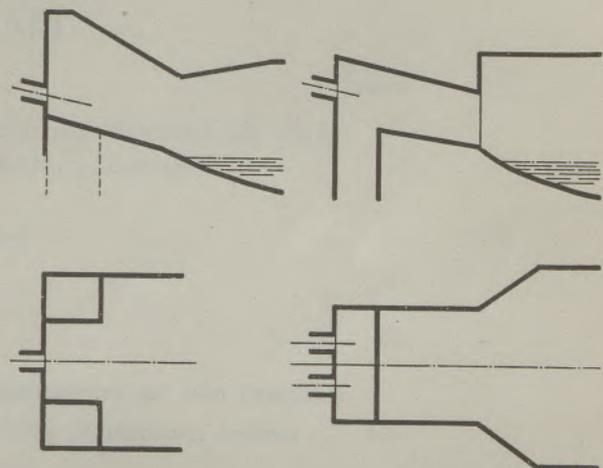


Bild 15

Der erste Kaltgasofen.

Bild 16

Der zweite Kaltgasofen.

Die Maerz-Konstruktion ist einer der vielen Vorschläge, die seit Bestehen des SM-Ofens für die Ausführung der Köpfe gemacht wurden. Keine der anderen Konstruktionen konnte sich in Europa so lange Zeit bewähren und letzten Endes jene Anerkennung finden, die die Bauart Maerz genießt. Auch in Amerika verläßt man heute die massiven Kopfbauarten wie das Venturi-System und kommt in folgerichtiger Weiterentwicklung auf die dem Maerzkopf zugrunde liegenden Ideen (6). Es sei deshalb an dieser Stelle des Mannes gedacht, der diese geniale Bauweise entworfen und in zäher Entwicklungsarbeit weiter vervollständigt hat. Wir sind uns der Verpflichtung bewußt, die wir als Nachfolger des Ofenbauers Maerz übernommen haben.

Zusammenfassung

Es wird die Entwicklung des SM-Ofenkopfes, Bauart „Maerz“, seit 1910 besprochen. An Hand von Skizzen werden die wichtigsten der früher versuchten Modifikationen gezeigt und die Strömungs- und Verbrennungsvorgänge im Maerz-Ofen beschrieben. Die früher am Maerz-Ofen aufgetretenen Schwierigkeiten sind seit der Einführung basischer Steine behoben. Schließlich wird die Entwicklung des Kaltgasofens aus der Maerz-Konstruktion gezeigt.

Summary

The flow of fuel gas, air, and the combustion gases in the laboratory of an open hearth furnace type Maerz are described. Carefully taken analyses show the performance of the combustion. The development of the open hearth furnace, type Maerz, since 1910 is discussed, and the most important steps of improvement are explained and illustrated by sketches. Most of the earlier difficulties in the Maerz furnace have been overcome by the introduction of the basic bricks.

Résumé

La circulation du gaz et de l'air et le développement de la combustion dans le laboratoire du four sont expliqués en détail. L'article étudie l'évolution de la tête de four Martin, système de construction Maerz, depuis 1910 et présente, à l'aide d'esquisses, les principales modifications qui ont été essayées autrefois. Les difficultés qui se présentaient ont été surmontées grâce à l'emploi de revêtements en briques basiques. On peut se rendre compte de l'évolution subie par le four à gaz à vent froid à partir du système de construction Maerz.

Literaturnachweis

- (1) DRP-Nr. 300.415.
- (2) E. Killing, Bericht 170, Stahlw. Aussch. d. VDEh.
- (3) R. Becker, Stahl und Eisen 33 (1913), S. 467.
- (4) G. F. Allen, I. H. Cook, G. Fenton, Journal of the Iron and Steel Institute 192, Sept. 1948.
- (5) Patente erteilt beziehungsweise angemeldet.
- (6) A. Mund, Stahl und Eisen 68 (1948), S. 468.

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.
HEFT 3 RADENTHEIN, IM MAI 1949

INHALT

	Seite
Zum heutigen Stand der Entwicklung des Frischens mit Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen und Elektrostahlofen (II. Teil und Schluß) Von C. V. Schwarz, Salzburg	73
Wege zum Entstaubungsgroßgerät Von E. Feitel, Wien	88
Die festen Brennstoffe. Eine Kurzdarstellung für den Praktiker Von R. Mitsche, Montanistische Hochschule, Leoben . . .	105
Über die Darstellung von synthetischem, kristallisiertem Magnesiumkarbonat Von G. Jantsch und F. Zemek. Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz	110
Für den Praktiker: Verfahren zur Förderung der Ansatzbildung in Zementrötieröfen	112



Zum heutigen Stand der Entwicklung des Frischens mit Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen und Elektrostahlofen

Von C. V. Schwarz, Salzburg

II. Teil und Schluß*)

(Brennstoffverbrauch; Sauerstoffverbrauch und Entkohlungsgeschwindigkeit; Betriebliche Überlegungen für den SM-Ofen; Verhältnisse im Elektroofen; Allgemeine Übersicht; Thermochemische Gesichtspunkte für das Arbeiten mit Sauerstoff und mit Erz; Verhalten von Cr, Mn und Si; Verblasen im Elektroofen; Betriebsergebnisse; Aufblasen von O₂ auf Schrott während des Einschmelzens.)

(Fuel consumption. — Consumption of Oxygen and speed of decarburization. — Considerations on melting and adapting the open hearth furnace by blowing oxygen in the bath. — Use of oxygen in the electric arc furnace. — Points of view in using ore and oxygen together. Recovery of Cr, Mn, and Si. — Methods of blowing oxygen in the bath of electric arc furnaces. Data of several charges. — Blowing oxygen on scrap during melt down.)

(Consommation de combustible; consommation d'oxygène et vitesse de décarburation; considérations techniques sur le fonctionnement des fours Siemens-Martin; conditions régnant dans les fours électriques; aperçu général; considérations thermo-chimiques concernant l'utilisation de l'oxygène et des minerais; comportement du Cr, du Mn et du Si; soufflage dans les fours électriques; résultats techniques; soufflage de O₂ sur les riblons au cours de la refonte.)

Einen Vergleich zwischen dem Brennstoffverbrauch einer mit reinem Sauerstoff und einer mit reinem Stickstoff verblasenen Charge vermittelt Bild 16, welches das Brennstoffdiagramm darstellt, so wie es während des Betriebes aufgenommen wurde. Leider ist nicht zu ersehen, wann das Papier gewechselt, bzw. ob die Stickstoffcharge vom Einsatz an auf der gleichen Karte aufgezeichnet wurde. Die Sauerstoffcharge dauerte bei einem Nenngewicht von 228,6 t 9 Stunden 46 Minuten und erreichte somit eine Schmelzleistung von 23,5 t/h bei einem Einsatz von etwa 75% Roheisen, von Abstich zu Abstich gerechnet. Die Flickzeit betrug 40 Minuten. Der Brennstoffaufwand ist bereits beim Einschmelzen bei der Stickstoffcharge höher, selbst wenn man nur die Zeit von 6 Uhr morgens an zum Vergleich heranzieht. Während des Blasens mußte infolge der Abkühlung durch die heftige Erzreaktion und die eingeblasenen Stickstoffmengen die Brennstoffzufuhr auf etwa das 1,3fache gegenüber dem Verbrauch beim Einschmelzen gesteigert werden. Bei der Sauerstoffcharge hingegen fiel sie auf etwa 60% des Einschmelzverbrauches. Dabei wurde die Brennstoffzufuhr in Abhängigkeit von den Ablesungen am Eintauchthermoelement, also objektiv, geregelt. Hornak weist auch darauf hin, daß beim Arbeiten mit Stickstoff allein schon durch die höheren Erzsätze ein Mehrverbrauch an Brennstoff gegeben sei. Dies würde auch trotz der erhöhten Frischgeschwindigkeit eine längere Chargendauer bedeuten.

Für die Herstellung weicher und weichster Qualitäten hat E. B. Hughes eine Darstellung des Sauerstoffverbrauches in Abhängigkeit vom Kohlenstoff-

gehalt bei Beginn des Blasens gebracht, die den mittleren Teil von Bild 17 bildet. Schon aus Bild 12*) geht hervor, daß bei sehr geringen Mangan- und Phosphorgehalten der Schmelzen die Eisenoxydation immerhin erheblichen Umfang annimmt, wenn der Kohlenstoffgehalt unter etwa 0,060% sinkt. Daß dabei ein Teil des entstandenen Eisenoxyduls infolge der örtlichen Sättigung des Bades unmittelbar in die Schlacke abgeführt wird, zeigt der Anstieg des Eisenoxydulgehaltes in Bild 13 sowie die Daten von Zahlentafel 3. Allerdings waren hier die Schlackenmengen und die Erzsätze sehr klein. An sich bildet bei kleinen und kleinsten Kohlenstoffgehalten die Entkohlungsgeschwindigkeit keinen Maßstab mehr für den Sauerstoffverbrauch. Das beste Beispiel hierfür bildet die Anreicherung des Nickelgehaltes in hoch chrom- und nickelhaltigem Roheisen durch Verblasen im Konverter beim Verhütten der griechischen Lokriserze. Dabei wird der Chromgehalt in der Schlacke so hoch, daß die Schlacke bei rechtzeitigem Abziehen auf Chrom verarbeitet werden kann. In diesem Falle würde der auf die Entkohlung bezogene Sauerstoffverbrauch praktisch unendlich werden, da der Kohlenstoff im letzten Stadium des Prozesses bereits ganz verschwunden ist.

In der ursprünglichen Darstellung von Hughes waren nur 13 Werte für den Sauerstoffverbrauch je Charge und Punkt Kohlenstoff eingezeichnet. Bild 17 hingegen umfaßt die Sauerstoffverbrauchsahlen sämtlicher Chargen von Hughes unter gleichzeitiger Eintragung des Anfangs- und Endkohlenstoffgehaltes. Letzteres ist mit Rücksicht auf den großen Einfluß niedriger Kohlenstoffgehalte für die Beurteilung der Werte sehr wichtig. Als Maßstab für den Sauerstoffverbrauch wurde der Verbrauch je kg

*) I. Teil siehe Radex-Rundschau 1949, Heft 2, S. 33.

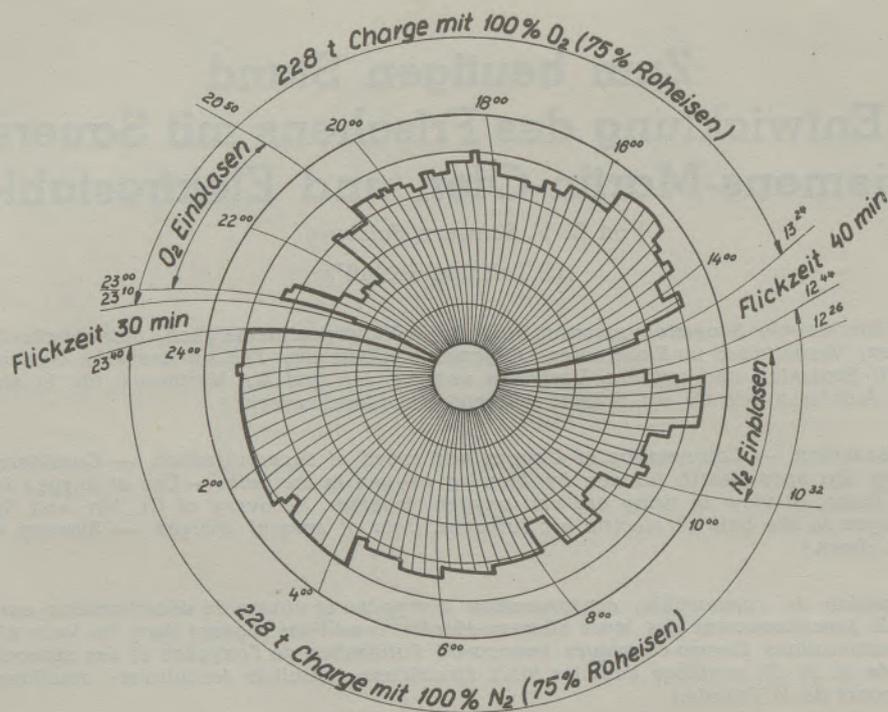


Bild 16

Brennstoffzufuhr nach Hornak bei aufeinanderfolgenden Chargen, die mit reinem N_2 und O_2 verblasen wurden.

Kohlenstoff, das heißt je $0,1\%$ C und t gewählt, um den Daten einen auch auf andere Verhältnisse übertragbaren Charakter zu geben. Die beiden zusammengehörigen Punkte, deren oberer dem Anfangs- und deren unterer dem Endkohlenstoffgehalt entspricht, wurden durch eine Senkrechte miteinander verbunden. Dort, wo mehrere Punkte auf ein und dieselbe Senkrechte fallen, sind sie durch die Signaturen voneinander zu unterscheiden. Nur in einem Fall, wo gleiche Zeichen verwendet werden mußten, wurden die Punkte durch die Ziffern 1 und 2 gekennzeichnet.

Aus dem Schaubild zog Hughes den Schluß, daß für seinen Betrieb, dessen Programm zu 85% Stähle mit $0,07\text{--}0,10\%$ C, 10% Stähle mit $0,04\text{--}0,06\%$ C und 1% Stähle mit unter $0,03\%$ C umfaßt, die günstigste Kombination das $\frac{3}{4}$ "-Strahlrohr bei $1\frac{1}{2}$ " Zuleitung und einem Vordruck am Ventil von 7 atü ist. Dies entspricht der Kurve I, für die er die günstigsten Verbrauchszahlen bei geringster durchschnittlicher Blasezeit festgestellt hat. Die Werte für die Kombination $1\frac{1}{4}$ " bei 7 atü Vordruck am Ventil wurden von ihm in der Kurve II zusammengefaßt. Punkte gleichen Anfangskohlenstoffgehaltes liegen auf ihr erheblich weiter rechts, das heißt, es wird für den gleichen Anfangskohlenstoffgehalt mehr Sauerstoff verbraucht als bei Kurve I. Die Chargen 106515 und 16370 fallen vollständig aus dem Rahmen. Die erstere wurde bereits an Hand von Bild 12, rechte Seite, durchgesprochen. Hier handelt es sich eindeutig um Fehler bei der

Einstellung des Strahlrohres. Bei der zweiten hingegen fehlen derartig ausführliche Daten, aber ihr Endkohlenstoffgehalt liegt auf $0,029\%$, das ist der tiefste Endkohlenstoffgehalt aller Chargen. Trotzdem ist der Verbrauch von $7,86\text{ Nm}^3/\text{kg C}$ gegenüber ähnlichen Chargen wie 96404 bei weitem zu hoch und läßt auf erhebliche Sauerstoffverluste schließen, trotzdem deren Endkohlenstoffgehalt auf $0,047\%$ C lag. Um die Verhältnisse weiter zu klären, ist im oberen Teil des Schaubildes die Sauerstoffzufuhr je Sekunde und im unteren Teil die Entkohlungsgeschwindigkeit, ebenfalls in Abhängigkeit von dem Sauerstoffverbrauch, aufgetragen. Es zeigt sich nun, daß die Parallelcharge 96404, die mit der gleichen Rohrkomination und mit fast der gleichen Kohlenstoffabnahme arbeitet, mit einer Sauerstoffzufuhr von $0,262\text{ Nm}^3/\text{sec}$ eine Entkohlungsgeschwindigkeit von $0,0035\%$ C/min erreichte, während Charge 16370 bei $0,464\text{ Nm}^3/\text{sec}$ nur auf eine Entkohlungsgeschwindigkeit von $0,0025\%$ C/min kam. Drei weitere Chargen hatten fast gleiche Anfangs- und Endkohlenstoffgehalte bei ganz verschiedenen Verbrauchszahlen für Sauerstoff. Sie sind in Zahlentafel 8 einander gegenübergestellt.

Es zeigt sich, daß die geringste Sauerstoffzufuhr bei gleichzeitig höchster Geschwindigkeit bei Charge 96455 stattfand. Gleichzeitig hatte sie eine Entkohlungsgeschwindigkeit, die nur unwesentlich hinter der von Charge 96441 zurückblieb. Während bei letzterer aber die Sauerstoffzufuhr fast das 1,6fache je Zeiteinheit betrug, stieg der Sauerstoff-

Zahlentafel 8

Charge Nr.	Kohlenstoff		Abbrand an C %	Frisch- geschw. % C/min	Sauerstoff			FeO in der Schlacke	
	Anfang %	Ende %			Nm ³ /sec	Nm ³ / Charge	Nm ³ /kg C	Anfang %	Ende %
96455	0,080	0,042	0,038	0,00257	0,188	660	2,56	19,69	23,68
96441	0,084	0,042	0,042	0,00280	0,298	586	3,90	31,40	36,30
86516	0,078	0,040	0,088	0,00095	0,240	472	8,82	32,18	44,14

verbrauch je kg C auf das 1,4fache, die Entkohlungsgeschwindigkeit jedoch nur auf das 1,09 fache. Bei Charge 86516 hingegen betrug die Sauerstoffzufuhr je Zeiteinheit nur das 1,28 fache bei einer Geschwindigkeit, die 71,5% und einer Entkohlungsgeschwindigkeit, die nur 37% von Charge 96455 erreichte. Der spezifische Verbrauch hingegen stieg auf 8,82 Nm³/kg C, das heißt auf das 3,45 fache. Hier dürfte offensichtlich eine falsche Einstellung des Strahlrohres mitgespielt haben.

Der Durchmesser der Zuleitung scheint nicht die Rolle zu spielen wie der des Strahlrohres, was an sich auch theoretisch verständlich ist. In dieser Beziehung ist die vom Verfasser im mittleren Teil des Bildes eingezeichnete, gestrichelte Kurve aufschlußreich, die die Punkte verbindet, die den günstigsten Verbrauch an Sauerstoff ergeben. Sie trifft sechs Punkte, von denen drei der Kombination $\frac{3}{4}''/1\frac{1}{2}''$, zwei der Kombination $\frac{3}{4}''/1''$ und einer der Kombination $1''/1''$ angehören. Letzterer fällt nur insofern heraus, als er eine verhältnismäßig niedrige Frischgeschwindigkeit aufweist, wie der untere Teil des Bildes zeigt. Hier ergeben die Frischgeschwindigkeiten zwei sehr gut durch die verschiedenen Betriebsergebnisse definierte Kurven, von denen Kurve I die Frischgeschwindigkeiten darstellt, die mit dem $\frac{3}{4}''$ -Strahlrohr erreicht wurden, während die Kuve II dem Arbeiten mit dem $1''$ -Strahlrohr zukommt. Letztere zeigt viel höhere Frischgeschwindigkeiten bei höheren Werten für die Sauerstoffzufuhr. Bei genauerem Zusehen wird aber der Sauerstoff schlechter ausgenutzt, da sie bei gleichen Anfangs- und Endkohlenstoffgehalten höhere Verbrauchszahlen an Sauerstoff je kg/C ergeben.

Die auf Normalbedingungen reduzierte Sauerstoffzufuhr je Zeiteinheit gibt keine eindeutigen Anhaltspunkte in Richtung günstiger Verbrauchszahlen. Die Übertragung der Kurven II und III auf den oberen Teil des Schaubildes zeigt dies deutlich. Man kann sich aber des Eindrucks nicht erwehren, daß neben der Einstellung des Rohres, die ja infolge des Abbrennens immer ein schwacher Punkt des Strahlrohres ist, auch die metallurgischen Bedingungen bei den Versuchen noch zu wenig Berücksichtigung gefunden haben. Vor allem gilt dies für die Bemessung der Erzsätze, für die Schlackenmenge an sich und für den Kieselsäuregehalt der Schlacke.

Über die Entschwefelung wird nur von Kitto⁷⁾ erwähnt, daß bei Verwendung von Sauerstoff der

Schwefel von 0,025 auf 0,005% gedrückt worden ist. Berücksichtigt man die starke Temperatursteigerung und die dadurch gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Schlacke, so ist dies ohne weiteres erklärlich, wenn der Eisenoxydgehalt tief gehalten werden kann.

Bei höheren Roheisensätzen hat es sich herausgestellt, daß bei Chargen, die infolge zu hohen Siliziumgehaltes schlecht kochen, eine kurze Sauerstoffinjektion von großem Vorteil ist, da hierbei das Silizium schnell verbrannt werden kann. Ebenso kann durch das Einblasen von Sauerstoff der für die Tiefziehgüte besonders gefährliche Chromgehalt des Schrottes ausgeschaltet werden.

Betriebsfragen

Vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit und des Betriebes an sich ist selbstverständlich die günstigste Ausnutzung des Sauerstoffes wesentlich. In Bild 18 ist daher der Sauerstoffverbrauch aller im Augenblick erreichbaren Schmelzen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffabbrand zusammengestellt. Dabei wurde durch vom Koordinatenursprung ausgehende Strahlen das Verhältnis des wirklichen zum theoretischen in % des theoretischen Sauerstoffverbrauches gekennzeichnet. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß auch die Erzausnutzung eine Rolle spielt und als Maßstab nur die Entkohlung gewertet wird. Da aber das Erz im Verhältnis zum Sauerstoff billig ist, fällt dies nicht so sehr ins Gewicht. Die weichen, mit nur wenig Erz gefahrenen Chargen von Hughes kennzeichnen sich durch Verbrauchszahlen, die bei geringen Entkohlungsspannen entsprechend dem tiefen Endkohlenstoffgehalt auf etwa 300—200% des theoretischen Verbrauches liegen.

Von den Chargen von Hornak sind die Werte für 100 und 90% Sauerstoff eingetragen. Bei den letzteren ist der Verbrauch an Gesamtgas durch ein Viereck und der eigentliche Sauerstoffverbrauch durch einen Kreis mit Kreuz dargestellt. Beide Signaturen wurden durch eine Senkrechte miteinander verbunden. Diese Versuchsreihen wurden mit Strahlrohren geblasen. Nach Angaben von Linde wurden noch einige weitere Schmelzen berücksichtigt, die mit Strahlrohr und solche, die mit Düse geblasen wurden. Letztere wurden durchwegs bei Kohlenstoffgehalten von 0,07—0,20% abgebrochen. Hierbei liegen von 12 Punkten der verschiedenen Versuchsgruppen 10 bei einem Verbrauch von etwa

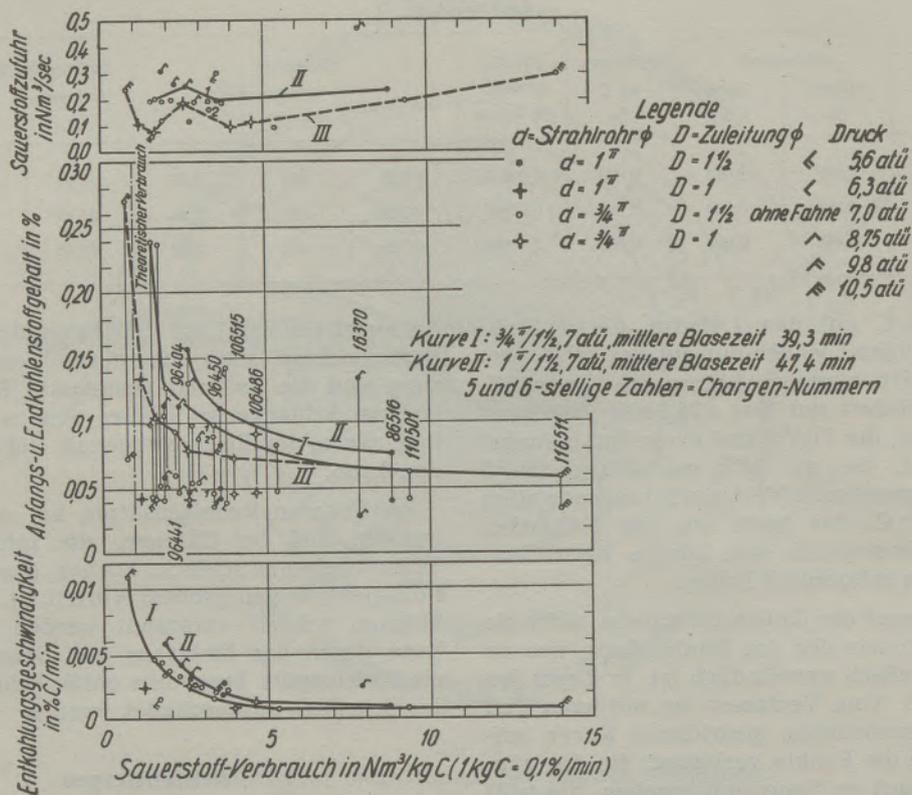


Bild 17
Graphische Auswertung der Versuchs-Chargen von Hughes.

65—30% des theoretischen Wertes, während, abgesehen von zwei Punkten, bei der Benutzung von Strahlrohren in allen Fällen mehr als 70% des theoretischen Wertes verbraucht wurden. Linde hat auch Versuche mit legierten Stählen durchgeführt. Die Mittelwerte aus zwei bzw. drei Chargen wurden im Schaubild durch ein beigeseztes A hervorgehoben. Die Daten mehrerer unter ähnlichen Verhältnissen verblasener Chargengruppen sind in Zahlentafel 9 zusammengestellt.

Beim Vergleich der Werte fällt zunächst auf, daß bei den mit Düsen geblasenen Chargen die Düsen über eine Leistung von 11,1 Nm³/min nicht hinausgehen, während die Strahlrohre bis zu fast 28 Nm³/min leisten. Wahrscheinlich ist dies die Folge zu kleiner Querschnitte. Für eine Düse mit einem Querschnittsverhältnis von $T_m < 0,6$ kann man bei einer Gastemperatur von 170 C (290° K) mit großer Annäherung rechnen:

$$V = 1,03 \cdot p_a \text{ Nm}^3/\text{min Sauerstoff je cm}^2 \text{ Düsenquerschnitt}$$

$$V = 1,09 \cdot p_a \text{ Nm}^3/\text{min Luft je cm}^2 \text{ Düsenquerschnitt, wenn der Vordruck } p_a \text{ in Atmosphären absolut eingesetzt wird, wie sich leicht aus den Angaben in Bild 8 ermitteln läßt.}$$

Bei Nachprüfung der Konstruktion der Düse mit einem zentralen Sauerstoffrohr und zwei konzentrischen Rohren für das Kühlwasser ergibt sich, daß

diese für größere Düsendurchmesser zu schwer wird. Das höhere Gewicht der Düse, ebenso wie die einfachere Herstellung des Strahlrohres sind auch der Grund, warum sich vorläufig das Strahlrohr trotz des ungünstigeren Sauerstoffverbrauches schneller eingeführt hat als die Düse. Es ist aber nicht schwer, leichtere Konstruktionen auch für größere Düsen zu bauen. Außerdem ist auch die Einstellvorrichtung so, wie sie in Bild 3 und 4 dargestellt ist, zu primitiv, um Einstellwinkel und Entfernung der Düsenmündung von der Badoberfläche exakt auf ein Optimum zu bringen. Nichtsdestoweniger nützt die Düse, mit Ausnahme von Charge V, deren Werte nach Bild 11 berechnet wurden, in allen Fällen den Sauerstoff besser aus, wie die Zahlen für den wirklichen Sauerstoffverbrauch in % des theoretischen Wertes zeigen.

Wie weit das allerdings auch mit der Aufnahmefähigkeit des Stahles für den Sauerstoff beim Blasen mit einem einzigen Blasrohr zusammenhängt, kann im Augenblick noch nicht gesagt werden. Daß die Produktionssteigerung in erster Linie von der Sauerstoffzufuhr abhängt, beweisen deutlich die Wertereihen Ia und Ib.

Die Stundenleistung wurde auf die reine Chargenzeit vom Beginn des Einsatzes bis zum Abstich und auf das Ausbringen an guten Blöcken bezogen, da die von Linde¹⁸⁾ angegebenen Daten der Reihen I—V die Flickzeit und das Schmelzgewicht

Zahrentafel 9
Vergleich des Arbeitens mit Düse und Strahlrohr

Chargenbezeichnung		Ia	Ib	IIa	IIb	III	IV	V	VI
Nenngewicht	t	228,6	228,6	228,6	228,6	198	195	219	150,5
Blaswerkzeug		Düse	Strahlrohr	Düse	Strahlrohr	Düse	Düse	Düse	Strahlrohr (Hughes)
Anzahl der Chargen		8	29	7	7	2	2	1	6
Blasezeit mit Sauerstoff	Min.	75	56,5	62	47	37	35	33	32,6
% C zu Beginn des Blasens	%	0,83	1,27	0,77	0,72	0,27	0,41	0,28	0,133
% C am Ende des Blasens	%	0,17	0,14	0,18	0,16	0,07	0,20	0,097	0,045
% C Entkohlung	%	0,66	1,13	0,59	0,56	0,20	0,21	0,183	0,089
Entkohlungsgeschwindigkeit	% C/Min.	0,0080	0,0200	0,0095	0,0120	0,0054	0,0060	0,0056	0,0028
Sauerstoffverbrauch je Charge	Nm ³	670	1570	602	966	233	262	366	332,5
Sauerstoffverbrauch je Min.	Nm ³ /Min.	8,34	27,8	9,72	20,6	6,3	7,2	11,1	11,7
Sauerstoffverbrauch je t	Nm ³ /t	2,93	6,98	2,63	4,33	1,20	1,34	1,67	2,55
Sauerstoffverbrauch in % des theoretischen Wertes	%	48,0	65,2	47,7	82	64,3	67,6	98,2	308
Reine Chargenzeit mit O ₂	h	10,1	8,9	10,0	10,3	n. a.	11	n. a.	12,80
Reine Chargenzeit ohne O ₂	h	13,0	12,0	11,0	11,0	n. a.	11,3	n. a.	13,63
Flickzeit (angenommen)	Min.	40	40	40	40	40	40	40	40
Stundenleistung, bezogen auf d. Nenngew. u. reine Ch.-Z. ohne O ₂	t h	22,6	25,8	22,8	22,0	—	17,7	—	11,75
	t/h	17,6	19,1	20,8	20,8	—	17,25	—	10,72
Produktionssteigerung	%	28,6	35,0	9,6	5,8	—	2,60	—	9,6
Ersparnis in am. cts/t Blöcke	cts/t	86,0	89,3	26,3	15,1	—	8	—	34

nicht enthalten. Um eine Vergleichsbasis zu schaffen, wurde für alle Chargen mit einer einheitlichen Flickzeit von 40 Minuten gerechnet. Bei der Reihe VI, die sich auf die in Zahrentafel 3 angegebenen Werte von Hughes stützt, ist daher die Gesamtchargendauer, die seinen Angaben entspricht, um die Flickzeit vermindert worden. Der Wert von 300% des Sauerstoffverbrauches ist auf die Auswahl der Chargen mit zum Teil sehr niedrigen Endkohlenstoffgehalten zurückzuführen. (Vgl. Bild 18.)

Zum Vergleich der Wirtschaftlichkeit wurden nach Formel 1—7 die Ersparnisse unter Zugrundelegung eines Preises von 15 \$ je 1000 Nm³ Sauerstoff und einer Bewertung der Ofenstunde mit 40 \$ sowie einem Brennstoffpreis von 0,013 \$ je Liter berechnet. Nur bei der Reihe VI wurde in Übereinstimmung mit Hughes die Ofenstunde mit 60 \$ eingesetzt. Als Brennstoffverbrauch wurde in allen Fällen 100 l Öl je t Stahl beim Schmelzen ohne Sauerstoff eingesetzt und die Ersparnisse proportional der Zeitersparnis mit einem Zuschlag von 10% mit Rücksicht auf die Verminderung der Ölzufuhr während des Blasens berechnet. Diese Werte, die als Richtzahlen zu betrachten sind, zeigen, daß bei großen Entkohlungsgeschwindigkeiten auch große

Verluste in Kauf genommen werden können. (Vgl. Ia und Ib.) Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Sauerstoffverbrauch mit 1—3 Nm³ je t viel kleiner ist als beim Zusatz im Brenner und daß die Ofenstunde doch einen ziemlichen Wert bedeutet.

Über das Verhalten der Ofen liegen nur spärliche Angaben vor. Die Verringerung der Gewölbehaltbarkeit wurde bei Silikagewölben mit 30% angegeben. Sie tritt beim Arbeiten mit dem Strahlrohr stärker in Erscheinung als bei der Düse. Auch das Arbeiten mit stickstoffreichen Gasgemischen gefährdet die Gewölbe mehr als das Arbeiten mit 80—100%igem Sauerstoff. Es ist aber nicht bloß die Verschlackung der Gewölbe durch Schlackenspritzer, sondern auch die durch die hohen Temperaturen auftretende Verdampfung des Eisens, die sich hierbei bemerkbar macht und auch zur stärkeren Verstaubung der Kammern führt. Im allgemeinen genügt es, die Kammern jede Woche einmal mit Preßluft abzublasen. Die Kammern selbst sind besonders durch die Nachverbrennung der großen Kohlenoxydmengen, die beim beschleunigten Frischen auftreten, gefährdet. Deshalb muß in diesem Falle entsprechend Brennstoff abgedreht und die Luftzufuhr genügend hoch gehalten werden, um das Kohlenoxyd noch im Herdraum zu verbrennen.

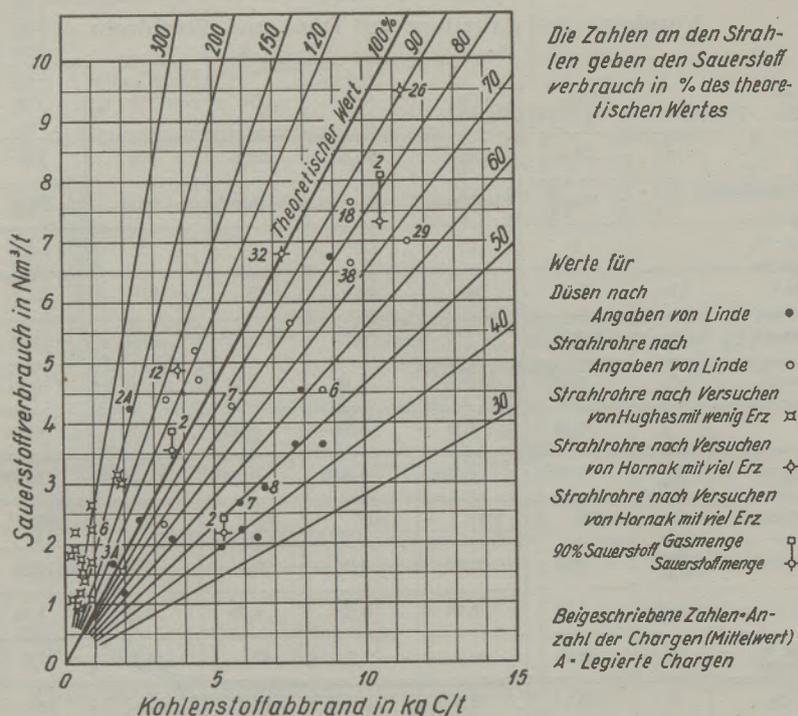


Bild 18
 Vergleich zwischen Strahlrohr und Düse.

Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung von Hughes, daß beim Verblasen weicher und weichster Qualitäten der Verbrauch an Desoxydationszuschlägen zurückgeht. Wie Zahlentafel 3 zeigt, konnten bei den Sauerstoffchargen etwa 1/2 t Spiegeleisen und fast ebensoviel Ferromangan je Charge gespart werden. Außerdem wurde der Erzverbrauch von 8 bis 10 t je Charge auf rund 1 1/2 t gedrückt. Trotzdem stieg das Ausbringen an guten Blöcken, bezogen auf den metallischen Einsatz, von 85% auf 88,9% bei den Sauerstoffchargen. Dabei ist der Anfall an Stummeln und Bären von 3,9 auf 2,5 t heruntergegangen, das heißt von 2,27 auf 1,48%, so daß das bessere Ausbringen in erster Linie auf die Verminderung der Verluste an Metall und Erz zurückzuführen ist. Diese Vorteile wurden bei der Berechnung der Richtzahl für die Ersparnisse nicht in Rechnung gesetzt.

Einen weiteren Vorteil des Blasens bildet die Möglichkeit, gegen Ende der Charge durch geringe Mengen eingeblasenen Sauerstoffs den Kohlenstoffgehalt sicher zu treffen, da man hiebei mit vorausberechneten Sauerstoffmengen arbeiten kann.

Verhältnisse im Elektroofen

Wie schon aus Schaubild 18 hervorgeht, wurden auch legierte Chargen mit Sauerstoff behandelt. Reagen*) weist in seinem Rückblick auf die Entwicklungen in der Stahlpraxis im Jahre 1947 auf

*) Siehe Literaturverzeichnis zum I. Teil, „Radex-Rundschau“ 1949, Heft 2, S. 53.

die großen Vorteile hin, die die Verwendung von Sauerstoff im Elektroofen gebracht hat, und zwar sowohl in bezug auf die Produktionssteigerung als auch auf die Stahlqualität.

Das geringe Angebot an Schrott zwingt die Werke auch in USA zu erhöhten Roheiseneinsätzen, so daß die Beschleunigung der Entkohlung durch Einblasen von Sauerstoff sowohl im Lichtbogen- als auch im Hochfrequenzofen ein wesentliches Mittel zur Steigerung der Produktion und zur Ersparnis von Strom ist.

So kann in einem 35-t-Lichtbogenofen die Entkohlung von 0,20 auf 0,05% C ohne Schwierigkeit in 30 Minuten durchgeführt werden. Hierbei werden nach den Ergebnissen von Hughes etwa 2,5 Nm³ Sauerstoff/t verbraucht. In dieser Zeit kann der Strom von 4000 kW auf etwa 1000 kW vermindert werden. Dies bedeutet außerdem eine Zeitersparnis von 1/2 Stunde je Charge und ergibt an Stromersparnissen:

1/2 h zu 4000 kW ...	2000 kWh	à	0,007 \$/kWh
1/2 h zu 3000 kW ...	1500 kWh		
	für 35 t ...	3500 kWh	= 24,50 \$
	je t ...	100 kWh	= 0,70 \$/t
	2,5 Nm ³ Sauerstoff	à 0,015 \$	= 0,04 \$/t
	Stromersparnis		0,66 \$/t

Dabei sind die Ersparnisse durch die Produktionssteigerung noch nicht berücksichtigt.

Weitere Vorteile ergeben sich auch hier aus der Möglichkeit, durch Bemessung des Sauerstoffzusatzes gegen Ende der Charge exakt den gewünschten C-Gehalt einzustellen. Hierzu kommt die Abscheidung von unerwünschten Eisenbegleitern, wie Silizium, sowie bessere Entschwefelung infolge der durch das ganze Bad gehenden Temperaturerhöhung.

Beim Einblasen von Sauerstoff in hochchromhaltige Schmelzen kann nach der erforderlichen Entkohlung infolge der dabei auftretenden Temperatursteigerung leicht das Chrom bei entsprechender Schlackenführung wieder reduziert werden, zumal die beim Erzen in die Schlacke gebrachte Gangart des Erzes beim Arbeiten mit Sauerstoff fortfällt. Außerdem erfolgt in diesem Fall durch das stärkere Kochen eine weitgehende Entfernung des Wasserstoffes und des Stickstoffes.

So ist an Stelle der von vielen Seiten befürchteten Verschlechterung sogar eine Qualitätsverbesserung des Stahles festgestellt worden.

Da die amerikanischen Werke jetzt erst anfangen eigene Sauerstoffanlagen zu bauen, kaufen sie den Sauerstoff in Hochdruckbehältern, deren Inhalt rund 850 Nm^3 Sauerstoff beträgt. Leider fehlen die Angaben über den dazugehörigen Druck.

Zum leichteren Verständnis der metallurgischen Vorgänge wurden die Wärmetönungen der in Frage kommenden Reaktionen in Zahlentafel 10 zusammengestellt. Für jeden Eisenbegleiter wurden die Werte unter a) für kalten Sauerstoff, unter b) für gelöstes FeO und unter c) für kaltes Fe_3O_4 als Repräsentant des Erzes berechnet. Der Wärmeinhalt für Kohlenoxyd, das aus dem Bad mit 1700° entweicht, wurde nicht berücksichtigt, obwohl diese Wärmemenge dem Bad entzogen wird und für ein Nm^3 Sauerstoff, aus dem 2 Nm^3 CO entstehen, rund 1200 kcal ausmacht, wenn von der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds dem System nichts zugute kommt.

Die Oxydationen des Kohlenstoffs liefern bei Verwendung von Sauerstoff dem Bade 2165 kcal/Nm^3 Sauerstoff, wenn die Reaktion in einem Bad von 1700° vor sich geht und der Sauerstoff mit 25° eingeblasen wird. Demgegenüber verbraucht die Reaktion mit gelöstem FeO 2970 kcal und die mit kaltem Fe_3O_4 sogar 5040 kcal/Nm^3 Sauerstoff. Der Mehraufwand für die Erzreaktion je Nm^3 Sauerstoff beim Arbeiten mit reinem Fe_3O_4 gegenüber dem mit gasförmigem Sauerstoff beträgt daher theoretisch rund $7200 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ O}_2$, entspricht also etwa dem Heizwert normaler Steinkohle. Auf elektrische Energie umgerechnet, bedeutet er rund $8,5 \text{ kWh}$. Berücksichtigt man nun, daß beim Arbeiten mit Erz die hiedurch noch mitgebrachte Gangart zu einem erhöhten Kalkverbrauch Anlaß gibt sowie den schlechten Wirkungsgrad der Beheizung im Siemens-Martin-Ofen, der zwischen 25 und 20% — je nach dem angewendeten Verfahren — liegt, so müßte die Ersparnis an Brennstoff etwa 4 kg Steinkohle und mehr je Nm^3 Sauerstoff betragen. Im ElektrostahlOfen rechnet man mit Wirkungsgraden von etwa 60 bis 70% , so daß die Strom-

ersparnis etwa 14 kWh je $\text{Nm}^3 \text{ O}_2$ ausmachen müßte.

Betrachtet man nun die Ziffern der übrigen Reaktionen, so kommt man beim analogen Vergleich immer wieder auf den gleichen Wert von 7200 kcal/Nm^3 Sauerstoff, die dem System erspart werden. Bei Mangan und Chrom kann bei basischer Zustellung und basischer Schlacke infolge der hohen Temperatur der Abbrand sehr gering gehalten werden. Nur ist in diesem Fall für Chrom eine höhere Temperatur erforderlich als bei Mangan. So kommt es, daß beim Arbeiten mit Sauerstoff die Oxydationsperiode und die beim Arbeiten mit Erz hierauf folgende Reduktionsperiode gewissermaßen gleichzeitig vor sich gehen und dies um so ausgesprochenener, je mehr Sauerstoff dem Bade zugeführt wird und je schneller die Entkohlung geht. Wesentlich ist dabei nur, daß durch richtige Einstellung und Verteilung des Sauerstoffes im Bad auch die gesamte Sauerstoffmenge zur Reaktion kommt.

Über das Verhalten des Phosphors während des Blasens finden sich in der amerikanischen Literatur keine Angaben, da dieses Element dort bei der Stahlherstellung kaum Schwierigkeiten bereitet. Deshalb soll auf das zu erwartende Verhalten des Phosphors theoretisch etwas weiter eingegangen werden. An Hand der Diagramme für das Phosphorgeleichgewicht von C. Schwarz (19) wurde Schaubild 19 berechnet. Es zeigt die Abhängigkeit des Phosphorgehaltes im Stahl vom FeO-Gehalt der Schlacke für 1 und 2% P_2O_5 und eine Basizität von $0,4$ und $0,5$, die nach

$$B = 0,01 (\% \text{ CaO} - 0,93 \% \text{ SiO}_2 - 1,18 \% \text{ P}_2\text{O}_5) \quad (1)$$

berechnet wird. Auf diese Weise entstehen 4 hyperbelartige Kurven I bis IV, von denen I und II

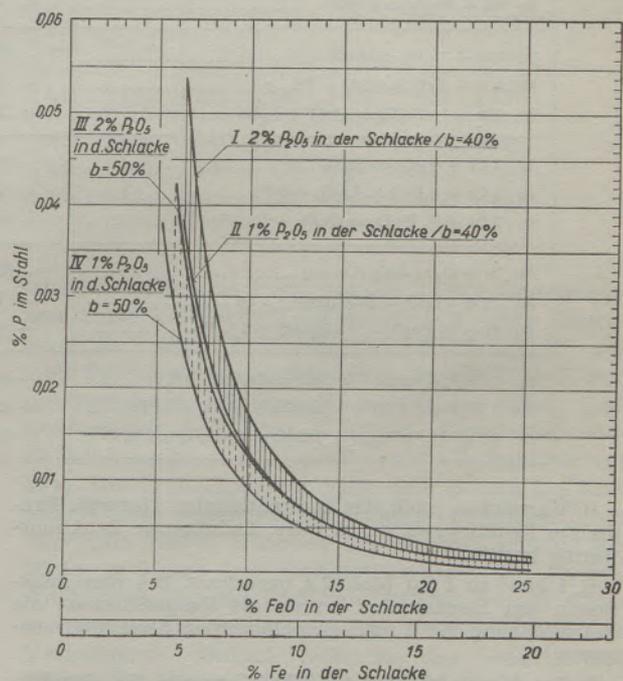


Bild 19
Phosphorgehalt im Stahl in Abhängigkeit vom FeO- und P_2O_5 -Gehalt der Schlacke.

für die P_2O_5 -Gehalte von 2 bzw. 1% und eine Basizität von $B = 0,4$ durch ausgezogene Schraffierung zusammengefaßt sind, während das Streugebiet für die gleichen P_2O_5 -Gehalte und $B = 0,5$ durch das Kurvenpaar III und IV dargestellt und durch gestrichelte Schraffierung gekennzeichnet wurde. Will man unter 0,02% P bleiben, so genügt für die dargestellten Verhältnisse ein FeO-Gehalt von über 10% wenn die Temperatur 1700° C beträgt und die Schlacken gut flüssig sind.

Die Entkohlungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Lösungsgeschwindigkeit des Erzes in der Schlacke und der Diffusion des Eisenoxyduls von der Schlacke in das Bad. Letztere wieder wird entscheidend beeinflusst von der Größe der Berührungsfläche zwischen Bad und Schlacke und dem physikalischen Zustand der Schlacke. Daher beschleunigt sich anfänglich die Entkohlungsgeschwindigkeit durch die immer heftigere Badbewegung von selbst, wenn die Schlacke flüssig genug ist, während sie bei dickflüssigen Schlacken

nur schwer anläuft. Nach Überschreiten eines Maximums flaut sie allmählich wieder ab, da sich die FeO-Konzentration immer mehr dem Gleichgewichtszustand zwischen Bad und Schlacke nähert. Im Bereich von 0,60 bis 0,15% C im Bade kann im S.-M.-Ofen eine Frischgeschwindigkeit bis zu 0,6 Punkten je Minute (= 0,006% C/min.) erreicht werden (20). Im Hochfrequenzofen erreichte Hessebruch (21) 0,25 Punkte/min bei reinen Kohlenstoffstählen und der gleichen Entkohlungsspanne. Im Lichtbogenofen werden beim Erzen etwa 0,3 Punkte je Min. erreicht, wenn größere Erzmengen zugeschlagen werden, beim Nacherzen sinkt die Entkohlungsgeschwindigkeit oft auf 0,1 Punkte/min bei reinen Kohlenstoffstählen und sinkt bei Nickelstählen noch darunter, wenn der Nickelzusatz nicht mit Nickeloxyd erfolgt. Bei Nickel-Chrom-Stählen wird das Einsatzchrom weitgehend verschlackt. Seine Reduktion erfordert so viel Zeit, daß die Reduktionsschmelzen unwirtschaftlich werden (22). Hoch silizierte Einsätze, die bei hoher Produktion

Zahlentafel 10

Gegenüberstellung der Frischreaktionen mit Erz und Sauerstoff

Reaktion	25° C				1700° C ³⁾
	kcal/kgMol ¹⁾	je kg	kcal	kcal/Nm ³ O ₂ ²⁾	kcal/Nm ³ O ₂
1	2	3	4	5	6
1a $Fe_3C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 3 Fe$	- 28880	C	- 2407	- 2579	- 2165
1b $Fe_3C + FeO = CO + 4 Fe$	+ 35370	C	+ 2948	+ 3158	+ 2970 ⁴⁾
1c $Fe_3C + \frac{1}{4} Fe_3O_4 = CO + 3\frac{3}{4} Fe$	+ 37848	C	+ 3154	+ 3379	+ 5040 ⁵⁾
2a $Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$	- 64250	Fe	- 1152	- 5737	- 5137
2c $Fe + Fe_3O_4 = 4 FeO$	+ 9910	Fe	+ 175	+ 885	+ 2735 ⁶⁾
3a $Mn + \frac{1}{2} O_2 = MnO$	- 92500 ⁷⁾	Mn	- 1683	- 8259	- 7659
3b $Mn + FeO = MnO + Fe$	- 28250	Mn	- 505		
3c $Mn + \frac{1}{4} Fe_3O_4 = MnO + \frac{3}{4} Fe$	- 25277	Mn	- 452	- 2257	- 407
4a $2 Cr + \frac{3}{2} O_2 = Cr_2O_3$	- 267390	Cr	- 2570	- 7952	- 7352
4b $2 Cr + 3 FeO = Cr_2O_3 + 3 Fe$	- 74640	Cr	- 718		
4c $2 Cr + \frac{3}{4} Fe_3O_4 = Cr_2O_3 + 2\frac{1}{4} Fe$	- 67207	Cr	- 646	- 2000	- 150
5a $Si + O_2 = SiO_2$ (Quarz)	- 203300	Si	- 7245	- 9076	- 8476
5b $Si + 2 FeO = SiO_2$ (Qu) + 2 Fe	- 74800	Si	- 2666		
5c $Si + \frac{1}{2} Fe_3O_4 = SiO_2$ (Qu) + 1 $\frac{1}{2}$ Fe	- 69845	Si	- 2489	- 3120	- 1270
6a $2 Fe_3P + \frac{5}{2} O_2 + 3 CaO = Ca_3P_2O_8 + 6 Fe$	- 446680	P	- 7209	- 7977	- 7377
6b $2 Fe_3P + 5 FeO + 3 CaO = Ca_3P_2O_8 + 11 Fe$	- 125430	P	- 2002		
6c $2 Fe_3P + \frac{5}{4} Fe_3O_4 + 3 CaO = Ca_3P_2O_8 + 9\frac{3}{4} Fe$..	- 119043	P	- 1823	- 2019	- 169

1) Vorzeichen nach den internationalen Normen: Exotherme Reaktionswärme negativ, Endotherme Reaktionswärme positiv.

2) 1 Nm³ zu 1 kg Mol/22,4 gerechnet. Bei den Reaktionen mit Eisenoxyden wurde als Vergleichswert die Wärmetönung auf 1 Nm³ ausgetauschten Sauerstoffs bezogen.

3) Der Vergleichswert für 1700° C wurde für eingeblassenen kalten Sauerstoff für 1a exakt, für die übrigen Reaktionen annähernd durch Addition von 600 kcal je Nm³ Sauerstoff berechnet, da hiedurch der Wärmeaufwand steigt.

4) Der Wert für 1b, 1700° C, bezieht sich auf FeO von 1700° C.

5) Die Werte für Fe₃O₄ bei 1700° C beziehen sich auf kaltes Oxyd. 1c wurde exakt, die übrigen durch Addition von 1850 kcal/Nm³O₂ errechnet, da 1 Nm³ ausgetauschter Sauerstoff 5,17 kg Fe₃O₄ entspricht. Der Wärmeaufwand für die Erwärmung von Fe₃O₄ von 25 auf 1700° C wurde mit 360 kcal je kg eingesetzt.

6) Bezogen auf 1 Mol oxydiertes Eisen.

7) Neuer Wert nach Ulich. Amerikanische Quellen geben sogar nur $H = -90800$ an. Der alte Millarsche Wert ist sicher zu hoch.

Zahlentafel 12

Oxydationsverhältnisse beim Einblasen von Sauerstoff im Elektroofen

Stahlqualität		Nr.	Rostfreier Stahl 18—8 im basischen Ofen				Siliziumstahl im basischen Ofen			Kohlenstoffstähle im sauren Ofen		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Blockgewicht		t	33,1	31,7	50,2	46,9	37,2	39,1	38,2	5,42	5,42	13,6
Blasezeit		Min.	56	27	44	31	10	15	18	2	1'45"	6
C	Anfang	%	0,35	0,41	0,40	0,16	0,31	0,29	0,41	0,12	0,41	0,59
	Ende	%	0,027	0,08	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03	0,24	0,30	0,23
	Abnahme	%	0,323	0,33	0,32	0,07	0,05	0,24	0,38	0,28	0,11	0,36
Entkohlgeschw.		% min	0,0058	0,012	0,0073	0,0025	0,025	0,016	0,021	0,14	0,052	0,06
Mn	Anfang	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,41	0,30	0,39	0,55	0,26	0,28
	Ende	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,34	0,42	0,17	0,45	0,19	0,08
	Abnahme	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,07	0,18	0,22	0,10	0,07	0,20
Si	Anfang	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,52	0,48	0,16
	Ende	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,48	0,10	0,03
	Abnahme	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	0,09	0,38	0,13
Cr	Anfang	%	3,20	43,8	4,26	10,72	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.
	Ende	%	2,73	3,61	2,04	9,31	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.
	Abnahme	%	0,47	0,71	2,22	1,41	N. a.	N. a.	N. a.	—	—	—
	Ausbringen	%	85,5	81,6	48,0	7,95	N. a.	N. a.	N. a.	—	—	—
FeO	Anfang	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	7,72	25,38	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.
	Ende	%	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	11,34	14,40	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.
Temperatur	Erhöhung	°C	270	285	50	290	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.	N. a.
	Ende	°C	>1680	>1680	<1680	>1680	>1650	<1650	<1650	~1650	~1590	~1590
Sauerstoff- verbrauch zur Oxydation von	C	Nm ³ /t	3,02	3,09	2,99	0,66	2,33	2,24	3,55	2,62	1,03	3,46
	Mn	Nm ³ /t	—	—	—	—	0,14	0,37	0,45	0,20	0,14	0,41
	Si	Nm ³ /t	—	—	—	—	—	—	—	0,72	3,04	1,04
	Cr	Nm ³ /t	1,53	2,31	7,22	4,58	—	—	—	—	—	—
Rechnerischer O ₂ Verbrauch Nm ³		Nm ³ /t	4,55	5,40	10,21	5,24	2,47	2,61	4,00	3,54	4,21	4,91
Sauerstoffaufwand (95—100 % O ₂)	Nm ³ /t	Nm ³ /t	11,95	3,32	7,62	4,20	3,63	8,42	3,20	3,98	2,76	3,54
	Nm ³ /Charge	Nm ³ /Charge	3,96	2,64	3,53	2,61	1,35	3,30	1,22	16,7	15,1	47,7
	Nm ³ /min	Nm ³ /min	7,08	9,76	8,72	6,4	13,8	22	6,78	8,35	8,62	7,95

an Dynamo- und Transformatorenstählen leicht vorkommen, erfordern sehr lange Zeit bis das Silizium oxydiert ist, da in diesem Fall nur die Diffusion ohne Badbewegung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Wie die Zusammenstellung der von Berryman und Crocket (23) veröffentlichten Betriebsergebnisse in Zahlentafel 12 zeigt, fallen alle diese Schwierigkeiten beim Einblasen von Sauerstoff fort. Hier sind neben dem Verhalten der einzelnen Elemente das abgegossene Blockgewicht, die Temperatur am Ende des Blasens, die Temperaturerhöhung, die Zunahme des FeO-Gehaltes der Schlacke sowie der rechnerische Sauerstoffverbrauch und der Sauerstoffaufwand für 10 charakteristische Chargen angegeben.

Die ersten 4 Schmelzen gingen auf rostfreien Stahl 18—8. Die Chargen 1 und 2 wurden im basi-

schen 30-t-Ofen erschmolzen. Die Entkohlungsspanne war rund 33 Punkte Kohlenstoff. Die erste Charge erreichte eine Entkohlgeschwindigkeit von 0,58 Punkten/min, wurde aber auf 0,027% C heruntergefrischt, während die zweite bei einem Endkohlenstoffgehalt von 0,08% C sogar auf eine Entkohlgeschwindigkeit von 1,2 Punkten/min kam. Die Endtemperatur nach dem Blasen lag über 1680° C bei gemessenen Temperatursteigerungen von rund 280° C während des Blasens, obwohl der Strom in dieser Zeit abgestellt wurde. Das Chromausbringen lag bei 85,3 bzw. 81,6%. Da die Chargen mit Strahlrohren verblasen wurden, liegen die Verhältnisse ähnlich wie in der Arbeit von Hughes²⁴). Hiedurch erklärt sich der hohe Sauerstoffverbrauch von 260% des rechnerisch ermittelten für Charge 1 mit dem Endkohlenstoffgehalt von 0,027% C von selbst. Bei Charge 2 mit einem End-

Zahlentafel 13
Einblasen von Sauerstoff im Lichtbogenofen, Betriebsergebnisse

Stahlqualität	1 Rostfrei 18 — 8 max 0,08 C	2 Rostfrei 18 — 9 max 0,12 C	3 Legierte Stähle 2 Schlacken	4 Legierte Stähle 1 Schlacke	5 Unberuhigte Stähle 0,05 — 0,00 C
Einsatz: Legierter Schrott Unlegierter Schrott	50 % 50 %	50 % 50 %	bis 80 % Rest	n. a. n. a.	100 %
Chargenzahl für Mittelbildung	n. a.	44	515	225	1150
Chargengewicht Abstich Gute Blöcke	t ~ 70	74,6 74,6	n. a. 40,5	n. a. 41,4	n. a. 68,1
Chromausbringen	% ~ 78	88,3	n. a.	n. a.	
Eingangs-Kohlenstoff	% n. a.	0,165	n. a.	n. a.	n. a.
Entkohlungsspanne	% n. a.	0,100	0,274	0,128	0,13
Blasezeit	Min. n. a.	(78')	48'	20,8'	26'
Sauerstoff- verbrauch	Nm ³ je Charge	652	170	73,7	106
	Nm ³ je Minute		(~ 4,0)	3,59	4,07
	Nm ³ je t	~ 9,3	4,65	4,55	1,80
Strom je t gute Blöcke	kWh n. a.	522	582	581	588
Chargendauer von Abstich zu Abstich	h n. a.	11,51	7,48	8,21	7,40
v. Stromeschalten zu Abstich	h n. a.	9,43	6,97	5,01	1,10
Stundenproduktion in t gute Blöcke:					
von Abstich zu Abstich	h n. a.	6,2	5,32	6,66	9,21
v. Stromeschalten zu Abstich	h n. a.	7,46	6,61	8,25	11,17

kohlenstoffgehalt von 0,08% C betrug er nur noch 154%. Die minutlich zugeführte Sauerstoffmenge betrug 7,04 bzw. 9,76 Nm³.

Von den im 50-t-Ofen erschmolzenen Chargen ist Charge 3 besonders bemerkenswert, da sie einerseits ein sehr schlechtes Chromausbringen hat und andererseits der rechnerische Sauerstoffverbrauch erheblich über dem Sauerstoffzusatz lag. Es scheint, daß hier erhebliche Mengen von Erz zugesetzt worden sind. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Temperatur von 1680° C nicht erreicht wurde. Erfahrungsgemäß ist die Überschreitung dieser Temperatur erforderlich, wenn das Chromausbringen bei 80% und höher liegen soll. Charge 4 zeigt aber, daß bei geringen Mengen von Erz noch die erforderliche Temperatur und ein gutes Chromausbringen erreicht werden kann, denn sonst könnte hier nicht auch der Sauerstoffzusatz niedriger sein als der errechnete Verbrauch.

Die Chargen 5 bis 7 wurden für Transformatorenmaterial im basischen 40-t-Ofen erschmolzen. Die hohen Sauerstoffzusätze je Zeiteinheit lassen darauf schließen, daß hier beim Blasen 3/4"-Rohre verwendet worden sind. Bei Charge 5 zeigte sich eine ausreichende Temperatursteigerung über 1650° C und gleichzeitig ein sehr geringer Manganabbrand.

Die Entkohlungsgeschwindigkeit mit 2,5 Punkten je Minute war sehr hoch und die Sauerstoffausnutzung betrug 67% trotz des niedrigen Endkohlenstoffgehaltes. Der Eisenoxydulgehalt der Schlacke stieg von 7,72% nur auf 11,34% bei 0,06% C.

Bei Charge 6 hingegen wurde an Stelle von 10 min 15 min mit einer Sauerstoffzufuhr von 22 Nm³ je Minute geblasen, im Gegensatz zu Charge 5 bei der nur 13,5 Nm³/min zugeführt wurden. Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß hier die Aufnahmefähigkeit des Bades für den eingeblasenen Sauerstoff durch die hohe Blasgeschwindigkeit überschritten worden ist. Außerdem war der Eisenoxydulgehalt der Schlacke bei Beginn des Blasens sehr hoch. Er wurde von 25,5% bei Beginn des Blasens auf 14,4% gesenkt, doch reicht dies nicht aus, um einen stärkeren Manganabbrand zu verhindern. Die Sauerstoffzufuhr von 8,42 Nm³ je Tonne Blöcke lag auf 323% des rechnerischen Verbrauches von 2,61 Nm³/t, der also nur wenig höher war als bei Charge 5. Es scheinen also hier ähnliche Verhältnisse vorgelegen zu haben wie bei der Charge von Hughes (24), bei der die Rohre zu wenig oder gar nicht eingetaucht waren. Infolge aller dieser Umstände wurde auch die für günstige Reduktions-

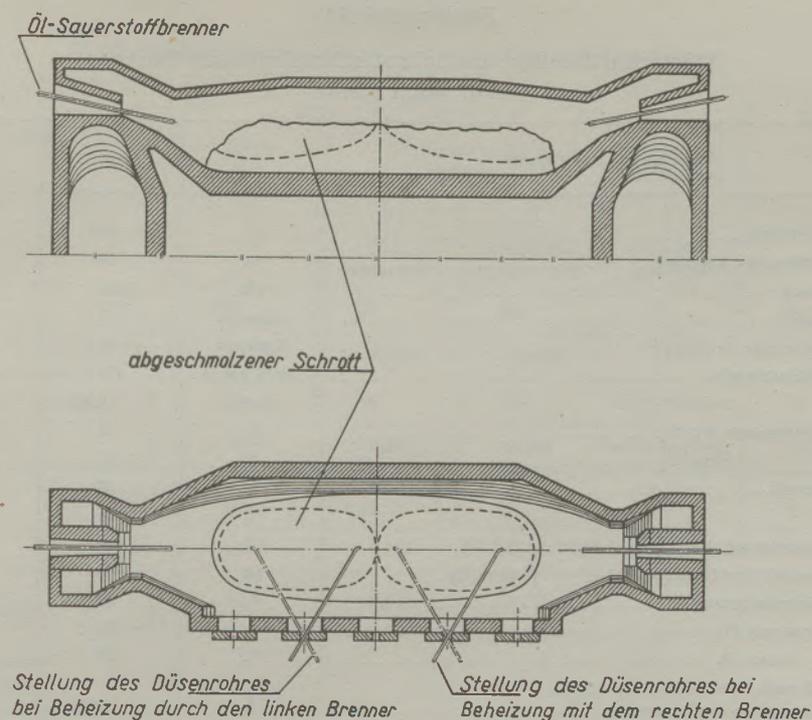


Bild 20
Schrottschmelzen mit der Düse.

verhältnisse erforderliche Temperatur von 1650°C nicht erreicht. Bei Charge 7 hingegen war wieder der rechnerische Sauerstoffverbrauch höher als der Sauerstoffaufwand. Die Entkohlungsgeschwindigkeit erreichte mit 2,1 Punkten fast den Wert von Charge 5, trotzdem die minutlich eingeblasene Sauerstoffmenge nur $6,78\text{ Nm}^3$ betrug, das ist nur etwa die Hälfte der Zusatzmenge von Charge 5. Auch hier dürfte ein Überschuß von Erz vorgelegen haben.

Die Verwendung von Sauerstoff im sauren Ofen wird jetzt auch häufig in Stahlgießereien für Handelsstähle eingeführt. Der metallurgische Verlauf dieser Schmelzen ist durch Charge 8 bis 10 charakterisiert. Auch hier zeigt sich wieder, daß man durch entsprechende Erzzuschläge die Temperatur so führen kann, daß entweder sehr wenig Mangan und Silizium oxydiert wird oder viel. Da die saure Schlacke meist anfänglich sehr viel FeO hat, ist die Sauerstoffausnutzung sehr günstig, besonders wenn man Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt herstellt. Im 5-t-Ofen ist die Entkohlung um 28 Punkte in zwei Minuten erledigt, wobei Sauerstoffzusätze von etwa 8 Nm^3 je Minute angewendet wurden. Der Gesamtverbrauch von 15 bis 17 Nm^3 je Charge erlaubt sogar die Verwendung von Flaschen europäischer Norm mit rund 7 Nm^3 Sauerstoffinhalt.

Betriebsergebnisse aus dem laufenden Ofenbetrieb bringt I. M. Eisaman (25). Sie stammen aus dem Betrieb der South Works der Carnegie Steel Co. und sind Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Chargen des laufenden Betriebes. Die Werte sind in Zahlentafel 13 zusammengestellt. Das Werk besitzt Ofen von 70 und 40 t Kapazität. Die klei-

neren werden im Stromverbrauch gedrosselt, wenn Strommangel herrscht. Daher liegt zum Beispiel bei den Mittelwerten für die legierten Stähle, die mit zwei Schlacken fertig gemacht wurden, in Spalte 3 der Stromverbrauch etwas hoch gegenüber den anderen Werten.

Das Blasen erfolgte mit $\frac{1}{2}$ "-Rohren, die mit feuchter Schamotteaußen angestrichen und einem Juteband umwickelt wurden. Dies geschah unmittelbar vor der Verwendung. Dadurch soll sich die Haltbarkeit der Rohre erheblich erhöht haben. Das Zuleitungssystem hatte einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ ". Die Leistung der Rohre betrug 3,5 bis $4,5\text{ Nm}^3/\text{min}$. Der Druck in der Leitung wurde auf 8,4 atü gehalten. Für die angegebene Durchschnittsleistung hätte bei Verwendung von Düsen ein Vordruck von 2 atü ausgereicht. Nimmt man ähnliche Verhältnisse an, wie sie bei Hughes (7) herrschten, so dürfte der effektive Vordruck hinter dem Ventil etwa 4 bis 5 atü betragen haben.

Beim Arbeiten ohne Sauerstoff wurde für rostfreie Stähle 18 — 8 mit max. $0,08\%$ C gewöhnlicher Schrott mit Nickel in Form von Metall oder Nickeloxyd und dem erwarteten C-Gehalt des Einsatzes entsprechend viel Walzensinter eingesetzt. Nach der Entkohlung auf den erforderlich tiefen Gehalt und entsprechender Temperatursteigerung wurde dann abgeschlackt, mit kohlefreiem Ferrochrom aufgelegt und fertiggemacht. Bei der härteren Sorte mit max. $0,12\%$ C wurden 30 bis 40% des Blockgewichtes an Abfällen von rostfreiem Stahl und entsprechende Mengen von Nickeloxyd und Walzensinter eingesetzt und nach Abschlacken mit

Zahlentafel 14

Wirtschaftlichkeit des Schrottschmelzens mit Sauerstoff nach Linde

Nenngewicht der Charge	t	180	180
Einsatz: Schrott.....	%	60	60
flüssiges Roheisen	%	40	40
Olverbrauch	l/h	1514	1514
Einblasezeit.....	Minuten	13	8
Sauerstoffzufuhr je Minute.....	Nm ³ /min	13,2	13,2
Sauerstoffverbrauch.....	Nm ³ /Charge	172	105,6
	Nm ³ /t	0,956	0,567
Reine Chargenzeit mit O ₂	h	9	10
ohne O ₂	h	12	12
Zeitersparnis	h	3	2
	%	25	16,7
Stundenerzeugung, bezogen auf reine	t/h	20	18
Chargenzeit und Nenngewicht	t/h	15	15
Produktionssteigerung	%	32,4	20
Ausbringen mit O ₂	%	90	90
ohne O ₂	%	90	90
Richtzahl nach Formel 7 je Tonne gutes Ausbringen.....	\$	0,96	0,68

kohlefreiem Ferrochrom legiert. Die Nachteile dieser Arbeitsweise waren folgende:

1. Infolge der langsamen Entkohlung mußte der Schrott sehr sorgfältig ausgesucht und vor allem auch öliges Schrott als Einsatzmaterial ausgeschieden werden.

2. Sehr schlechtes Chromausbringen aus dem Einsatz und große Schlackenmengen.

3. Auftreten von Fehlchargen infolge von Flocken und durch Aufkohlung nach der Legierung durch Elektrodendefekte.

Nach der Einführung des Sauerstoffblasens ergaben sich folgende Vorteile:

1. Es konnten 50% an Abfällen von rostfreiem Schrott und Schrott jedes C-Gehaltes eingesetzt werden, wenn er nur frei von schädlichen Legierungselementen war.

2. Die Kosten für die Legierung sanken infolge des hohen Chromausbringens von über 80% und der schnellen Entkohlung auf Kohlenstoffgehalte, die eine Verwendung von Ferrochrom mit einem Kohlenstoffgehalt von 1% C erlaubten.

3. Erhebliche Ersparnisse an Strom infolge der Wärmeentwicklung während des Blasens und der Chargenverkürzung.

4. Fortfall des Walzensinters im Einsatz und geringe Schlackenmengen, dadurch Verminderung der Transportkosten.

5. Weitgehende Ausschaltung von Fehlchargen

a) durch völlige Ausschaltung der Flocken infolge der Entfernung des Wasserstoffes während des Blasens und der verminderten

Gefahr des Einbringens von Wasserstoff durch nasses Erz und Kalk, der Luftfeuchtigkeit aufgenommen hat;

b) durch schnelle Korrektur des Kohlenstoffgehaltes durch kurzes Blasen auch nach der Legierung.

Die Ergebnisse der Schmelzungen für rostfreien Stahl sind in Spalte 1 und 2 der Zahlentafel 13 wiedergegeben. Allerdings fehlen bei der weicheren Qualität mit max. 0,08% C viele Daten. Trotzdem ergibt sich ein mittleres Chromausbringen von 78% und ein Sauerstoffverbrauch von etwa 9,3 Nm³/t gute Blöcke. Bei der härteren Qualität ergibt das Mittel von 44 Chargen ein Chromausbringen von 88,3% bei einem Sauerstoffaufwand von 4,45 Nm³/t. Die durchschnittliche Entkohlungsspanne betrug 0,1%. Die Blasezeit wurde aus den Daten für die Sauerstoffmengen ergänzt und ergab sich ungefähr zu 78 min. Die Produktion im 70-t-Ofen konnte auf 6,2 t/h von Abstich zu Abstich gesteigert werden. Der Stromverbrauch erreichte nur 522 kWh/t gute Blöcke. Dies bedeutet sogar gegen die garantierten Werte von 720 kWh für gewöhnliche Qualitäten, wie sie bisher üblich waren, eine Stromersparnis von 200 kWh/t. Gegenüber Reduktionsschmelzen dürfte sie das Doppelte und mehr betragen.

Bei den legierten Stählen, die mit zwei Schlacken fertiggemacht worden sind, betragen die Einsätze an legiertem Schrott bis zu 80%. Die angeführten Ergebnisse stammen aus dem Betrieb eines 40-t-Ofens, der gelegentlich bei Strommangel gedrosselt wurde. Infolgedessen stieg der Stromverbrauch auf 582 kWh/t. Auffallend sind übrigens bei allen

Zahlentafel 15
Wirtschaftlichkeitsvergleich verschiedener Verfahren

Sauerstoffverwendung	Siemens-Martin-Ofen			Lichtbogenofen Einblasen in das Stahlbad	Siemens-Martin-Ofen Schrottschmelzen mit der Düse		
	Zusatz im Brenner	Einblasen in das Stahlbad			5	6	
Nummer	1	2	3	4	5	6	
Entkohlung (%)	—	Düse 0,83—0,17	Strahlrohr 0,143—0,045	Strahlrohr 0,20—0,05	Düse	Düse	
Ofenfassung	228	228	150	35	180	180	
Zeitersparnis je t	h/t	0,0171	0,0127	0,0094	0,0143	0,0111	
Kosten einer Ofenstunde	\$	40	40	60	nicht bewertet	40	
Ersparnis durch Zeitgewinn	\$	0,684	0,528	0,564	nicht bewertet	0,444	
Energieersparnis	Einh./t	Liter Öl 15,5	Liter Öl 34	Liter Öl 21	k Wh 100	Liter Öl 22,5	Liter Öl 17,5
Energiepreis	\$/Einh.	0,013	0,013	0,013	0,007	0,013	0,013
Kostensparnis durch Energieverminderung	\$	0,202	0,443	0,273	0,70	0,293	0,228
Sonstige Ersparnisse 1. Steigerung des Ausbringens 2. Verminderung des Verbrauchs an: Desoxydationsmitteln Legierungselementen und Erz		von 0,85 auf 0,892 z. B. FeMn von 7,0 auf 3,86 kg/t, 30 bis 40 % an FeCr Sp. E.-von 3,2 auf 0,00 kg/t Sp. E.-von 62 auf 11 kg bei rostfreiem Stahl					
Gesamteinsparungen	\$	0,886	0,941	0,837	0,70	0,961	0,672
Sauerstoffaufwand	Nm ³ /t	24,2	2,93	2,52	2,5	0,956	0,557
Sauerstoffpreis	\$/Nm ³	0,015	0,015 (0,030)	0,015	0,015	0,015	0,015
Kostenaufwand für O ₂	\$/t	0,364	0,044 (0,088)	0,038	0,037	0,014	0,008
Gesamtkostensparnis		0,522	0,897 (0,853)	0,799	0,663	0,947	0,664

Schmelzen die langen Chargierzeiten, die zum Teil daher rühren, daß viel Späne und leichter Schrott eingesetzt werden mußten. Die Stundenproduktion von Abstich zu Abstich betrug 5,32 t/h. Bei den legierten Stählen, die ohne Schlackenwechsel fertig gemacht wurden und deren Endkohlenstoffgehalt 0,15 bis 0,20% C betrug, war der Stromverbrauch 531 kWh/t und die Stundenproduktion von Abstich zu Abstich 6,66 t/h. Als letzte Reihe von 1150 Schmelzen sind die Daten für unberuhigte Stähle mit 0,05 bis 0,08% C angeführt. Hier ist der Sauerstoffverbrauch nur 1,55 Nm³/t und die Blasezeit betrug nur 26 min bei einem Chargengewicht von durchschnittlich 68,1 t. Der Stromverbrauch betrug hier 538 kWh/t und die Stundenproduktion 9,21 t/h.

Neuerdings hat man auch an einer Stelle in USA mit Erfolg die Einschmelzzeit im Elektroofen durch Ölbrenner mit Sauerstoffzufuhr verkürzt. Dies erweist sich besonders dann als sehr vorteilhaft, wenn viel leichter Schrott zu chargieren ist. Auch bei S.-M.-Ofen wird eine Beschleunigung des Einschmelzens durch Aufblasen auf Schrott durchgeführt, sobald dieser warm genug ist, um zu zünden.

In Bild 20 ist dieser Vorgang dargestellt. Zwei wassergekühlte Düsen werden durch die Schaulöcher der Türen eingeführt und blasen entgegen gesetzt der Flammenrichtung. Dadurch erreichen sie, daß in einigen Minuten der Schrotthaufen weit genug herunterschmilzt, um eine freie Entfaltung der Flammen zu erlauben. Hiedurch werden die Gewölbe geschont. Sauerstoff, der nicht unmittelbar mit dem Schrott verbrennt, vereinigt sich mit dem Luftüberschuß der Flammengase und steigert auf diese Weise deren Temperatur. Dadurch entstehen ähnliche Verhältnisse wie beim Arbeiten mit Sauerstoff im Brenner und die in gleicher Weise wie beim Schweißen und Schneiden von Stahl auftretende Oxydation des Schrottes nimmt nicht überhand. Im übrigen wird das zunächst entstandene Oxydul in der Charge zum großen Teil durch den Kohlenstoff wieder reduziert.

Die Ergebnisse von zwei Versuchschargen im 180-t-Ofen sind in Zahlentafel 14 wiedergegeben (26). Weitere Versuche mit dieser Methode sind bisher noch nicht veröffentlicht worden. Besonders abschreckend wirkt sich die Störung des Chargier-

betriebes durch die Schlauchleitungen auf der Bühne aus, zumal in Amerika durchwegs mit auf Flur laufenden Chargiermaschinen gearbeitet wird. Wenn die Schläuche unmittelbar an die Kühlwasserzuleitungen bei den Ofenköpfen angeschlossen werden und der Sauerstoffanschluß unter der Bühne bis an die Köpfe verlegt wird, so können diese Störungen jedoch nicht übermäßig groß sein. Der Zahlentafel 14 entsprechend müßten nach den gewählten Richtzahlen in Dollar die Ersparnisse auf der gleichen Linie liegen wie beim Einblasen, so daß eine Kombination beider Verfahren eine noch erheblichere Produktionssteigerung und damit eine entsprechende Ersparnis brächte. Bei 20-t-Stundenleistung und 7500 Betriebsstunden im Jahr sowie einer Kostenverminderung um nur 50 cts je Tonne, müßten sich Ersparnisse von jährlich 75.000 \$ je Ofen ergeben.

Zum Schluß sei noch in Zahlentafel 15 die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Verfahren für die Verwendung von Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen und im Elektroofen verglichen. Die ersten drei Spalten ergeben die Wirtschaftlichkeit an Hand der im Teil I bereits mitgeteilten Werte für den Sauerstoffzusatz im Brenner und das Einblasen mit Düse bzw. Strahlrohr. Dabei wurde nur die Zeitersparnis je Tonne und die Energie- bzw. Brennstoffersparnis berücksichtigt. Für den Sauerstoffpreis wurden 1,5 cts/Nm³ eingesetzt. Nur in Spalte 2 wurde die Ersparnis auch für 3 cts/Nm³ angeführt, um zu zeigen, wie wenig sich in diesem Fall der Sauerstoffpreis auf die Ersparnisse auswirkt, da die Sauerstoffmengen relativ gering sind. Für das Einblasen von Sauerstoff im Elektrostahl-ofen wurde die Zeitersparnis und die Ersparnis durch Verminderung der Legierungszusätze usw. nicht berücksichtigt, sondern lediglich die Energieersparnis von 100 kWh/t den Sauerstoffkosten gegenübergestellt. Die Gesamtersparnis von 66,2 cts je Tonne stellt daher einen Mindestwert dar, der auf alle Fälle ziemlich weit überschritten werden dürfte. Dies geht schon aus den Daten der Zahlentafel 3 hervor. Neben den Ersparnissen an Desoxydation und Legierungsmetallen ist im Elektroofen auch noch die höhere Deckelhaltbarkeit zu berücksichtigen. Die Wirtschaftlichkeit des Schrottschmelzens durch Aufblasen von Sauerstoff dürfte nach den Angaben von Linde im Siemens-Martin-Ofen ungefähr ebenso groß sein wie das Einblasen von Sauerstoff in das Bad, zumal hierbei die geringsten Sauerstoffmengen je Tonne erforderlich sind; doch ist hierüber das letzte Wort noch nicht gesprochen, da eingehende Versuche noch nicht vorliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Anwendung des Sauerstoffeinblasens sowohl im Siemens-Martin-Ofen großer Kapazität als auch im Elektrostahl-ofen selbst bei kleinstem Fassungsvermögen unter allen Umständen wirtschaftlich ist und zu erheblichen Produktionssteigerungen führt. Besonders für kleinere Ofen ist es sogar möglich, mit Batterien zusammengeschlossener normaler Sauerstoffflaschen zu arbeiten, deren jede etwa 7 Nm³ Sauerstoff faßt. Die Investition für größere Sauer-

stoffabriken ist in dem Preis von 1,5 cts/Nm³ inbegriffen (27). Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß man bei größeren Anlagen nicht ohne Sauerstoffspeicher auskommen wird, denn der Sauerstoffverbrauch wird immer stoßweise erfolgen und es muß damit gerechnet werden, daß auch bei einer größeren Anzahl von Ofen gelegentlich zwei Ofen gleichzeitig Sauerstoff brauchen.

Speicher mit Wasserabdichtung fallen vollständig aus, da hierbei eine Nachverdichtung in stoßweise laufenden Kompressoren erforderlich wäre, die besonders bei größeren Ofeneinheiten ziemlich schwer ausfallen müßten. Abgesehen davon würde sich hierbei das Gas mit Wasserdampf sättigen, so daß die Gefahr der Wasserstoffaufnahme durch den flüssigen Stahl gegeben wäre. Es bleibt also nur der Hochdruckspeicher für diesen Zweck übrig. Allerdings sind bereits Sauerstoffanlagen mit sehr großer Anpassungsfähigkeit an den Sauerstoffbedarf entwickelt worden, doch wird es Aufgabe der Kalkulation sein, die Aufnahmefähigkeit des Speichers mit der Anpassungsfähigkeit der Sauerstoffanlage so abzustimmen, daß die Anlagekosten zu einem Minimum werden.

Zusammenfassung

In Fortsetzung des ersten Teiles wird der Brennstoff- und Sauerstoffverbrauch unter verschiedenen Bedingungen im SM-Ofen behandelt und die Wirkungsweise von Strahlrohr und Düse verglichen. Die Wirtschaftlichkeitsberechnung wird auf betriebsmäßig durchgeführte Schmelzen angewendet. Eine zusammenfassende Darstellung des Verfahrens auf die Herstellung von Elektrostahl wird gegeben und das Verhalten der Legierungselemente Cr, Mn, Si und P an Hand der Arbeit von Berryman und Crockett sowie thermochemischer Berechnungen eingehend besprochen.

Die von Eisaman veröffentlichten Betriebsergebnisse und die daraus sich ergebenden Vorteile bei der Herstellung von Qualitätsstahl werden eingehend dargelegt. Zum Schluß folgt noch eine kurze Erörterung des Schrottschmelzens; das Aufblasen des O₂ auf den warmen Einsatz zur Verkürzung der Schmelzzeit und ein Vergleich der Wirtschaftlichkeit der verschiedenen besprochenen Verfahren im SM- und Elektroofen.

Summary

Part II deals with the consumption of fuel and oxygen under various conditions. The results of blowing using lances and jet devices are compared. Calculations of savings based on data of actual heats. Methods of blowing oxygen in the bath of electric furnaces are discussed. Based on the papers of J. H. Berryman and J. M. Crockett and on thermal calculations the influence of temperature on the recovery of Cr, Mn, Si, and P is discussed.

Discussions of the results of the use of oxygen, published by J. M. Eisaman. The advantages of the use of oxygen in producing high quality steels are shown. By blowing oxygen on scrap during melt down using jet devices considerable savings of

time can be obtained. The savings of the various methods using oxygen in steelmaking are compared.

Résumé

Comme suite à la première partie, l'étude traite de la consommation des combustibles et de l'oxygène sous différentes conditions dans les fours Siemens-Martin et compare le mode de fonctionnement des tuyaux d'injection et des tuyères. Le calcul de la rentabilité économique est appliqué à des fusions réalisées à l'échelle industrielle. On y donne un résumé de la méthode employée pour la production de l'acier électrique et on examine mi-

nutieusement le comportement des éléments alliés Cr, Mn, Si, et P, sur la base des travaux de Berryman et Crockett et des calculs thermo-chimiques.

Les résultats industriels obtenus et publiés par Eisaman et les avantages qui en résultent pour la fabrication de l'acier de qualité sont exposés d'une manière détaillée. A la fin de l'étude, on trouve encore un aperçu succinct de la fusion des riblons, du soufflage de O_2 dans la charge à chaud, en vue de la réduction de la durée de fusion et une comparaison de la rentabilité des divers procédés déjà exposés et utilisés dans les fours Siemens-Martin et les fours électriques.

Literaturnachweis

- (18) Oxygen in the Open Hearth Furnace, Part II Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947) No 9, S. 1091/95.
- (19) C. Schwarz, Das Mangan und Phosphorgleichgewicht im Lichte neuerer Temperaturmessungen II, Archiv Eisenhüttenw. 7 (1933/34) S. 223/27. Vgl. Durrer: Die Metallurgie des Eisens II. Aufl. Verlag Chemie, Berlin (1942) S. 133.
- (20) C. Schwarz, Stahl und Eisen 49 (1929) S. 463.
- (21) Hessenbruch, Mitteilung K. W. Inst. Eisenforschung 13 (1931) S. 171.
- (22) O. Krifka u. A. Schöberl, Temperaturwechselbeständige Chrom-Magnesitsteine, Radex-Rundschau 1948, H. 3/4, S. 57/60.
- (23) J. H. Berryman und J. M. Crockett, Iron Age Vol. 162 (1948) H. 6, S. 72/75, 144.
- (24) E. B. Hughes: Oxygen in the Open Hearth, Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947) H. 6, S. 677.
- (25) I. M. Eisaman: Use of Oxygen for Decarburization and Melting in Electric Furnaces, Blast Furnace and Steel Plant Vo. 36 (1948) H. 9, S. 1081.
- (26) Oxygen in the Open Hearth Furnace, Part I, Blast Furnace and Steel Plant 35 (1947) No 8, S. 949/56.
- (27) Sauerstoffpreis siehe Teil I, Radex-Rundschau 1949, Heft 2, S. 34.

(Eingelangt am 30. August 1948, Ergänzung am 12. Jänner 1949.)

Wege zum Entstaubungsgroßgerät*)

E. Feifel, Wien.

(Kurzer Überblick über Entstaubungsgeräte für große Gasmengen. Entstehung des Vielzellenfilters im rechteckigen Gehäuse als der heute führenden Form, gezeigt am Beispiel des Fliehkraftstaubabscheiders. Günstige Zellenzahl. Form des Einlaufquerschnittes. Kegelige Schleuderkammerboden. Axiale oder tangentielle Gaszuführung. Gemeinsamer Staubsammelraum. Ausführungsbeispiele.)

(A short review of dust separation installations for large quantities of gas. The development of the multicellular filter in a rectangular housing — at present the leading de-dusting equipment — is shown as exemplified by the centrifugal dust separator. The most advantageous number of cells. The importance of the suitable shape of the inlet cross section. Conical bottom of the centrifugal chamber. Axial and tangential gas inlet. Common dust collector chamber and hopper. Examples of dust separation installations.)

(Aperçu succinct sur les appareils de dépoussiérage pour le traitement de grandes quantités de gaz. Considérations sur l'évolution du filtre multicellulaire en chambre rectangulaire. Système de dépoussiérage actuellement le plus répandu. Quel est le nombre de cellules le plus favorable? Forme de la section d'entrée des gaz. Chambre de séparation par force centrifuge avec trémie conique. Gaine d'entrée tangentielle ou axiale des gaz. Chambre collectrice commune des poussières. Différents exemples de construction.)

Die behördlich erzwungene Rücksichtnahme auf die Nachbarschaft von Staubquellen, bei wertvollen Stäuben auch das eigene Interesse stauberzeugender Betriebe, stellt die Staubtechnik vor Aufgaben zunehmenden Ausmaßes. Aus der Vielfalt technologischer Arbeitsvorgänge treten immer neue Staubarten in den Aufgabenkreis des Entstaubungstechnikers. An den Wirkungsgrad seiner Geräte müssen besonders bei gesundheitsgefährdenden Stäuben (1) immer höhere Anforderungen gestellt werden, und zeitbedingte Schwierigkeiten der Rohstoffbeschaffung weisen auf neue Bahnen.

So kann es nicht überraschen, daß sich die verschiedenen Entstaubungsverfahren heute durch neuartige konstruktive Lösungen der verschärften Lage anzupassen suchen und gleichzeitig eine Verschiebung ihrer herkömmlichen Verwendungsgrenzen erkennen lassen. Andererseits aber ist bemerkenswert, daß die Entstaubungsgroßgeräte trotz der Mannigfaltigkeit ihrer Aufgaben äußerlich einen unverkennbaren Zug zur Einheitlichkeit aufweisen. Es bedarf heute einer gewissen Vertrautheit mit den Erscheinungsformen der verschiedenen Verfahren, um ohne Einblick in die Einzelheiten entscheiden zu können, ob solch ein neuzeitliches quaderförmiges Gehäuse (Abb. 1) eine einfache Absetzkammer, ob es ein Gewebe-, ein Elektro- oder ein Fliehkraftfilter umschließt. Trotz der Verschiedenheit der physikalischen Grundlagen der einzelnen Verfahren müssen hinter dieser äußerlichen Angleichung der Geräte doch auch gewisse einheitliche Anschauungen grundsätzlicher Art vermutet werden. In der Tat ist als besonders bezeichnendes Entwicklungsmerkmal der allgemeine Übergang zum Gruppenfilter zu erkennen, das heißt die Aufteilung größerer Gasmengen auf mehrere oder viele parallelgeschaltete Kleingeräte. Vorzüglich am Beispiel des Fliehkraftfilters und einiger seiner Sonderfragen sei dieser Entwicklungsschritt etwas näher verfolgt.

*) Siehe auch F. Magyar, „Physikalisch-statistische Grundlagen der Gasreinigung“, Radex-Rundschau 1948, 3.

1. Daß die trockene oder nasse Niederschlagskammer ihre bevorzugte Grundform von Anfang an im Quader gefunden hat, leuchtet ein. Das gleiche gilt von der mit Füllstoffen (Raschigringe, Sattelkörper nach Berl, Koksstücke u. a.) versehenen Prallflächenkammer.

Auch der gewebebespannte Rahmen fügt sich am natürlichsten in das Gehäuse mit rechteckigem Grund- und Aufriß. Große, nicht unterteilte Filtergewebeflächen sind allerdings teuer in der Anschaffung und Erhaltung; gegenüber den pausenlos oder zeitweilig einzuleitenden Rüttelbewegungen sind sie auch unhandlich und empfindlich. Ihre Aufteilung, und zwar üblicherweise die Auflösung in senkrecht nebeneinander hängende Ebenen, in Zylinder- oder Kegelflächen, kommt im äußeren Bild solcher „Zellen- oder Schlauchfilter“ kaum zum Ausdruck. Mit der Ausscheidewirkung hat sie an sich nichts zu tun: für den Wirkungsgrad ist neben den Staubeigenschaften im wesentlichen nur die Porenweite und die spezifische Flächenbelastung des Gewebes maßgebend.

Beim elektrostatischen Staubsammler bildet im Gegensatz zum Gewebefilter die röhrenförmige Staubniederschlagsfläche die Ausgangsform, das Plattenfilter eine spätere, heute allerdings vorherrschende Entwicklungsstufe. Die Sprühelektrode, ursprünglich ein in der senkrechten Rohrachse freihängender Draht, liegt nun harfen- oder gitterartig gespannt zwischen den senkrecht- und parallelstehenden Niederschlags Elektroden. So wenig wie der Übergang vom ebenen Filtertuch zum Filterschlauch beeinflusst beim Elektrofilter der entgegengesetzte Schritt von der röhrenförmigen zur plattenförmigen Bauart etwa zwangsläufig das äußere Bild; die rechteckige Gehäuseform hat sich aber auch hier zur Regel herausgebildet. Zwingend aber ist der Grund für die Aufteilung größerer Gasmenngen auf eine Anzahl parallelgeschalteter „Filterzellen“: die Sprühwirkung und damit der Wirkungsgrad des Elektrofilters läßt mit wachsendem Abstand zwischen den Elektroden rasch nach. So

wird verständlich, daß der Halbmesser der röhrenförmigen Filterzelle bei etwa 100 bis 150 mm eine praktische Grenze findet, und von dieser Größenordnung ist auch der gegenseitige Abstand der ebenen Sprüh- und Niederschlags Elektroden, die im mehrzelligen Kammerfilter in wechselnder Reihenfolge parallel zum Gasstrom angeordnet sind.

Der Fliehkraftabscheider endlich bleibt naturgemäß auf gekrümmte Gasströmungen und damit auf eine im wesentlichen kreiszylindrische Grundform der Staubbiederschlagsfläche angewiesen, und insofern ist die Entwicklung zu der eingangs erwähnten rechteckigen Gehäuseform gerade beim Fliehkraftfilter (Zyklon) besonders auffällig.

Die Vorstellung, die Fliehkraft zur Ausscheidung von Staubteilchen heranzuziehen, hat wohl mehr oder weniger bewußt den Konstrukteur schon bei allen jenen zahlreichen Filterbauarten geleitet, die nach dem Muster von Abb. 2 den gesamten Gas-

strom weitgehend verästeln und an Prallflächen scharf ab- und umlenken, wobei das Ausscheidgut entlang den ebenen oder rinnenförmigen Ablenflächen in einen Sammelbehälter wandert. Bei geschickter Profilierung und Staffelung der Fangflächen mögen solche Geräte unter Verzicht auf einen rechnerisch verfolgbaren, konstruktiv ziel-sicheren Ausscheidungsvorgang befriedigt haben. Als Feinreiniger müssen sie trotz kleiner Krümmungshalbmesser der Gasströmung und hoher Beschleunigungen an den Staubteilchen versagen, weil in ihnen eine allen Fliehkraftabscheidern gemeinsame Schwierigkeit besonders ausgeprägt ist. Der in den Sammelraum geleitete Staubstrom ist dort von dem unvermeidbar begleitenden Gasteil-strom zu trennen; der Staub ist im Bunker abzusetzen, der Teilstrom mit möglichst geringer Staub-fracht dem Hauptstrom wieder einzugliedern, um mit diesem zusammen das Gehäuse als „Reingas“ zu verlassen.

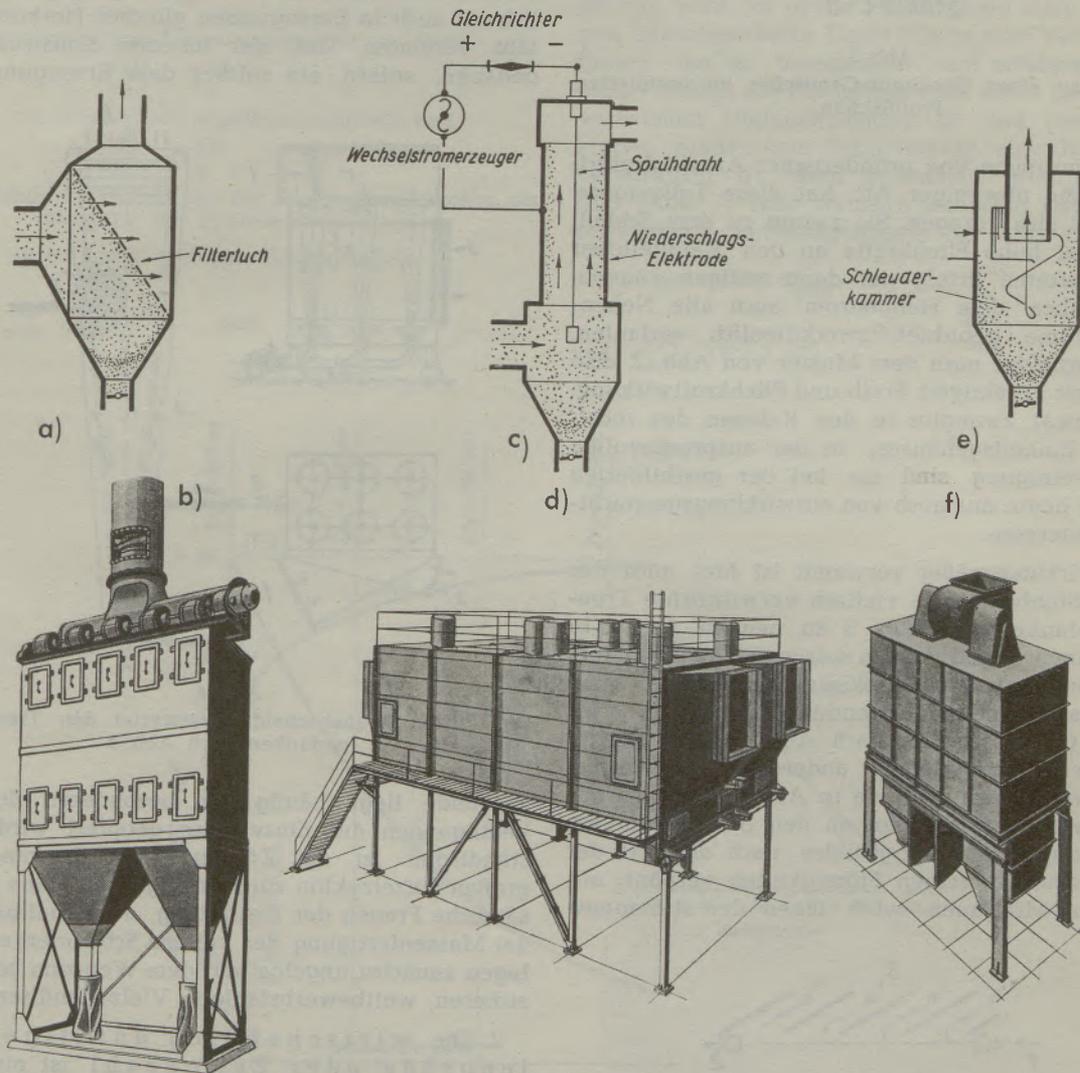


Abb. 1

Grund- und Ausführungsformen:
 a), b) eines Gewebefilters (Beth A. G., Lübeck);
 c), d) eines Elektrofilters (ELEX A. G., Zürich);
 e), f) eines Fliehkraftabscheiders (Wirbelsieb nach Feifel; Bauart Waagner-Biró A. G., Wien).

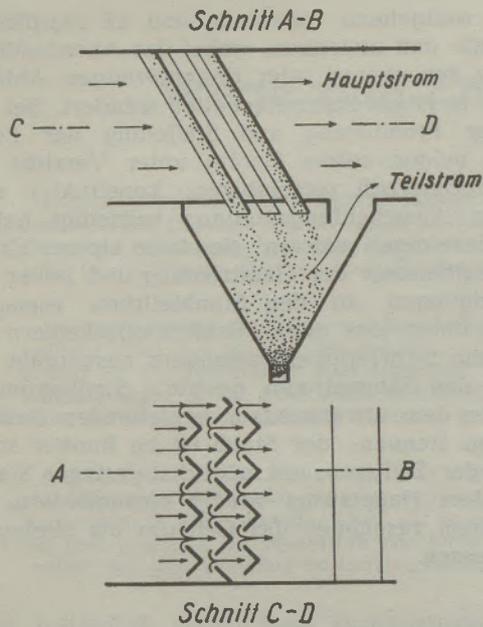


Abb. 2

Verästelung eines Gas-Staub-Gemisches an profilierten Prallflächen.

Eine Unsumme von erfinderischer Arbeit, freilich auch solche abwegiger Art, hat diese Teilaufgabe schon auf sich gezogen. Sie zwingt zu dem Schluß, daß selbst hohe Fliehkräfte an den Staubteilchen den erwarteten Erfolg nur dann zeitigen können, wenn neben dem Hauptstrom auch alle Neben-(Teil-)ströme geordnet, zweckdienlich verlaufen. Staubabscheider nach dem Muster von Abb. 2, also Geräte mit vereinigter Prall- und Fliehkraftwirkung, passen zwar zwanglos in den Rahmen des rechteckigen Einheitsgehäuses; in der anspruchsvollen Großgasreinigung sind sie bei der geschilderten Sachlage heute nur noch von entwicklungsgeschichtlichem Interesse.

Als wirkungsmäßig verwandt ist hier auch der für Gas-Staubgemische vielfach verwirklichte Trennungsgedanke nach Abb. 3 zu nennen. Er ist in allen seinen konstruktiven Lösungen kaum anders zu bewerten als die Arbeitsweise nach Abb. 2, ob er nun selbständig Verwendung findet, wie etwa in dem Großabscheider nach Abb. 4, oder zusätzlich die Wirkung eines anderen Trennungsvorganges verbessern soll, wie in Abb. 18. Wegen der Gefahr von Anfressungen an den Stromführungen sind übrigens Strömungsbilder nach der Art der Abb. 3 schon in reinen Flüssigkeiten verpönt; mit erhöhtem Mißtrauen wird ihnen der strömungs-

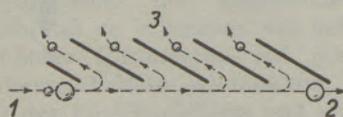


Abb. 3

1 Rohgaszuführung, 2 ein kleiner Gasteilstrom mit möglichst hoher Staubfracht wird einer Nachbehandlung zugeführt, 3 der Gashaupstrom mit dem Reststaub verläßt als „Reingas“ das Gehäuse.

mäßig geschulte Entstaubungstechniker bei seinen Gas-Staub-Gemischen begegnen.

Für den Fliehkraftstaubabscheider im engeren Sinn, für den Zyklon, lag der Vorteil kleiner Krümmungshalbmesser selbstverständlich ebenfalls von Haus aus auf der Hand. Trotzdem suchte man steigenden Durchsatzmengen zunächst nur mit einer Vergrößerung der Zyklonabmessungen zu folgen und den naturgemäß gegenläufigen Ausscheidungsgrad anderweitig zu stützen, durch Zutaten, Einbauten, „Verfeinerungen“ der einfachen Grundform der einzelnen Schleuderkammer, des tangential beschickten kreiszyklischen Raumes.

Auf dieses Bestreben — neben der Kargheit zuverlässiger Berechnungsgrundlagen für Zyklone im Schrifttum — ist wohl die Vielfalt der Lösungsversuche für eine und dieselbe Aufgabe zurückzuführen, wie sie zum Beispiel in den von zahlreichen Zyklonerzeugern beschickten Leichlinger Versuchen (2) noch zutage tritt (Abb. 5). Überraschend bleibt dabei freilich die geringe Einheitlichkeit auch in Erzeugnissen gleicher Herkunft; sie läßt vermuten, daß der leitende Konstruktionsgedanke, sofern ein solcher dem Erzeugungsplan

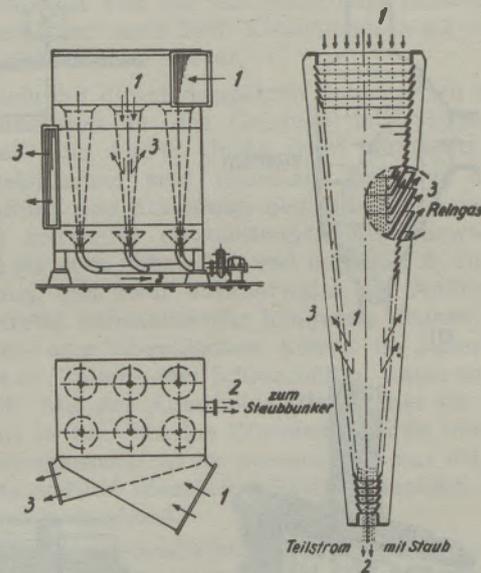


Abb. 4

Der Filtrex-Staubabscheider verwertet den Trennungsgedanken nach Abb. 3.

zugrunde liegt, häufig den besonderen Betriebsbedingungen des Einzelfalles geopfert wird. Verständlicher ist das Zögern beim Übergang vom großen Einzelzyklon zur Zyklongruppe, denn grundsätzliche Fragen der Gestaltung, der Schaltung und der Massenfertigung der kleinen Schleuderkammern lagen zunächst ungelöst auf dem Weg zum betriebssicheren, wettbewerbsfähigen Vielzellenfilter.

2. Die wirtschaftlich günstige Zellengröße oder Zellenzahl ist nicht allgemein zu bestimmen. Neben den ausschlaggebenden Zyklonwirkungsgrad treten mitbestimmend die Gesamtbedingungen des Einzelfalles, Zellenpreis, Raumbedarf, Staubeigenschaften u. a. m.

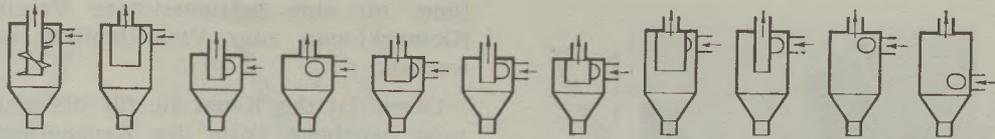


Abb. 5

Leichlinger Versuchszyklone für gleiche Versuchsbedingungen (Ausschnitt aus Abb. 3 des Originalberichts).

Eine einfache Gleichgewichtsbedingung für die zentrifugale Massenkraft und für die zentripetale Schleppkraft am Staubteilchen führt bekanntlich (3) auf das kleinste Korn a_{\min} bis zu dem eine Zyklonkammer bestimmter Abmessungen im günstigsten Fall, das heißt dann auszuschleiden vermag, wenn es gelingt, die spätestens vor dem Austrittsquerschnitt abgefangenen Teilchen auch tatsächlich in den Sammelraum und dort zur Ruhe zu bringen.

Wird eine bestimmte Gesamtmenge in einem Einzelzyklon oder in einem Gruppenabscheider mit 2, 3, ... i Zellen verarbeitet und bedeuten

$$a_{\min}^{(1)}, a_{\min}^{(2)}, \dots, a_{\min}^{(i)}$$

die zugehörigen Grenzkorndurchmesser, ferner

$$\eta_a^{(1)}, \eta_a^{(2)}, \dots, \eta_a^{(i)}$$

die zugehörigen Ausscheidungsgrade und

$$r_a^{(1)}, r_a^{(2)}, \dots, r_a^{(i)}$$

die zugehörigen Halbmesser der Reingasaustrittsrohre, als Vertreter der Zyklonabmessungen,

so ist unter sonst gleichen Bedingungen

$$a_{\min}^{(i)} = \frac{a_{\min}^{(1)}}{\sqrt{i}} \quad \text{und} \quad r_a^{(i)} = \frac{r_a^{(1)}}{\sqrt{i}}$$

während die Ausscheidungsgrade selbstverständlich (4) vom Verlauf der Staubkörnungslinie mitbestimmt sind*).

Unter sonst gleichen Bedingungen und mit zunehmender Zellenzahl fällt somit der Grenzkorndurchmesser a_{\min} und es steigt der Ausscheidungsgrad η_a , und zwar anfänglich sehr ausgeprägt, später langsamer, oder mit anderen Worten: der zunehmende Kammerdurchmesser stempelt den Zyklon mehr und mehr zum „Grobgerät“.

Solange sein rechnungsmäßiges bzw. tatsächliches Grenzkorn a_{\min} den Anforderungen des Betriebes genügt, wird der große Einzelzyklon stets ein billiges, betriebssicheres Gerät bilden und Verwendung finden, um so berechtigter und erfolgreicher, je besser in ihm die Forderung nach einer geordneten, wirksamen Umlaufströmung (3) und nach einem klaren, eindeutigen Staubaustrag zum Bunker (5) verwirklicht ist. Sein geläufiges, eindrucksvolles Bild (Abb. 7) fällt natürlich aus dem Rahmen des rechteckigen Einheitsgehäuses der Abb. 1.

* In Abb. 6 ist $a_{\min}^{(1)} = 20 \mu$, $r_a^{(1)} = 750 \text{ mm}$

und $\eta_a^{(i)} = (R =) 100 e^{-0,001 (a_{\min}^{(i)})^2}$ gesetzt.

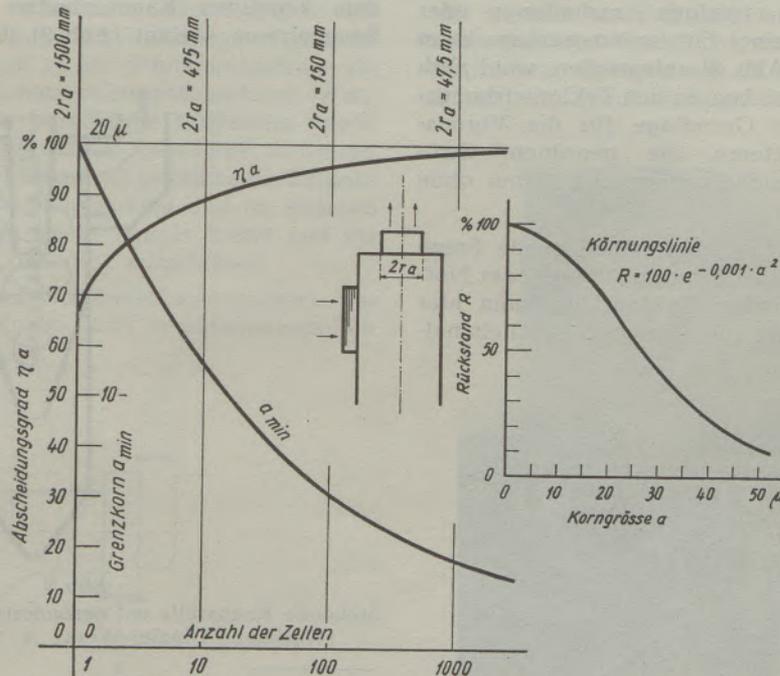


Abb. 6

Der Grenzkorndurchmesser fällt, der Ausscheidungsgrad steigt bei sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Zellenzahl.

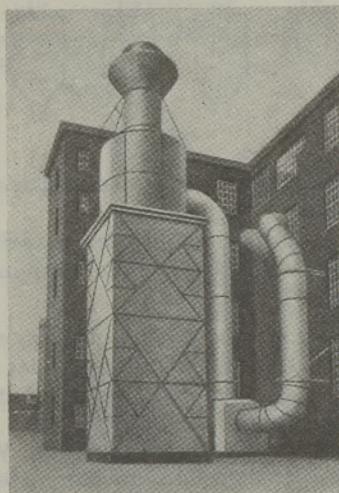


Abb. 7
Großzyklon üblicher Bauart.

3. Den Einlaufquerschnitt der Schleuderkammer finden wir rund, oval, quadratisch oder rechteckig. Hier gehen die Anschauungen der Konstrukteure auch heute noch weit auseinander, obwohl die Rücksicht auf einen störungsfreien Ablauf der Spiralströmung zwischen Kammerein- und -austritt für den radial schmalen, axial langen, rechteckigen Eintrittsquerschnitt spricht. Der gleichen Rücksicht widerspricht die häufig zu beobachtende Einführung von zwei oder mehr getrennten Gaszuleitungen in die Schleuderkammer, nicht selten sogar mit verschiedenen Durchmesser und mit verschiedenen, von den Betriebsverhältnissen der Staubquelle abhängigen Gasgeschwindigkeiten.

Dem Wunsch nach niedrigen Anschaffungs- oder Erweiterungskosten einer Entstaubungsanlage kann eine solche Lösung (Abb. 8) entsprechen, wohl auch nicht zu hohen Ansprüchen an den Zyklonwirkungsgrad; die tragfähige Grundlage für die Vorausberechnung des letzteren, die „geordnete“ Strömung in der Schleuderkammer, ist dabei ohne Zweifel verlassen.

4. Die Konuszelle. Die naheliegende Frage nach der grundsätzlichen Zweckmäßigkeit oder Notwendigkeit des konischen Zyklonfußes kann hier trotz ihrer Wichtigkeit für eine gute Parallelschal-

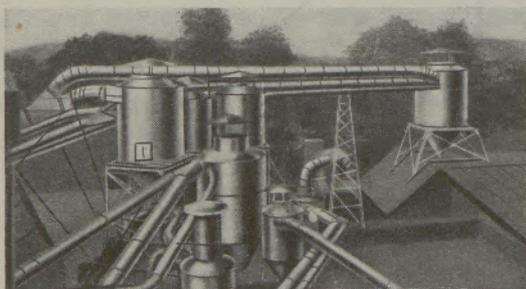


Abb. 8
Gruppe von Einzelzyklonen üblicher Bauart
(Werbefeld Wanner & Co., Horgen, Schweiz).

lung, für eine betriebssichere Vereinigung von Kleinzyklonen zum Vielzellenfilter nur gestreift werden.

Gewiß ist der Kegel die für die Kammerentleerung gegebene Form des Kammerbodens. Er ist von der ursprünglichen einfachen Schwerkraftabsetzkammer zunächst wohl ziemlich urteilslos auf die Kammer mit kreisendem Inhalt übergegangen. Aus den gänzlich veränderten Druck- und Geschwindigkeitsverhältnissen waren Störungen unausbleiblich. Auf die günstigste Kegelform ist dann auch sehr viel Versuchsarbeit verwandt worden; eine rechnerische Behandlung der Aufgabe scheint nicht vorzuliegen (6). Einen Erfolg konnte diese Arbeit aber immer nur in der Lösung des Einzelfalls, für bestimmte Formen, Abmessungen und Betriebsbedingungen der Schleuderkammer buchen, ohne Folgerungen für andere Verhältnisse oder für eine Modellregel zu ermöglichen. Ein anderes Ergebnis ist auch nicht zu erwarten, wenn es nicht gelingt, den kegeligen Abfallraum in seinem innigen Zusammenhang mit der darüberliegenden Schleuderkammer in die Rechnung einzubeziehen: eine Erweiterung des Problems, die in erster Linie einen gesetzmäßigen, geordneten Strömungsverlauf in der Einlaufzone selbst voraussetzt.

Heute gilt der kegelige Zyklonfuß als entbehrlich*). Der ebene achsnormale Kammerboden mit dem anschließenden Staubsammelraum ganz beliebiger Gestalt reicht durchaus hin, im Verein mit der geordneten Strömung in der zylindrischen Zyklonkammer den rechnerungsmäßigen Bestwert a_{min} zu sichern.

Eine Zwischenstellung nehmen die zahlreichen Zykclone ein, deren Ausscheidgut, indem es aus dem kegeligen Kammerboden in einen eigenen Sammelraum abrinnt (Abb. 9), der Gefahr entzogen

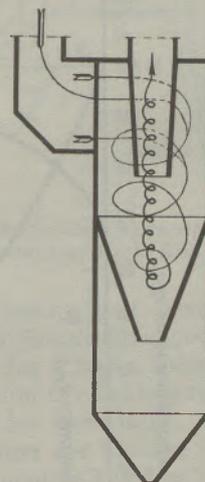


Abb. 9
Stehende Konuszelle mit gesondertem Staubsammelraum
(Werbefeld Dingler-Werke A. G., Zweibrücken).

*) Erst von diesem durch den Verfasser seit 1938 verfochtenen Standpunkt aus wurde u. a. der Weg zum Vielzellenfilter mit liegender Zyklonachse, zum „Wirbelsieb“, frei (7).

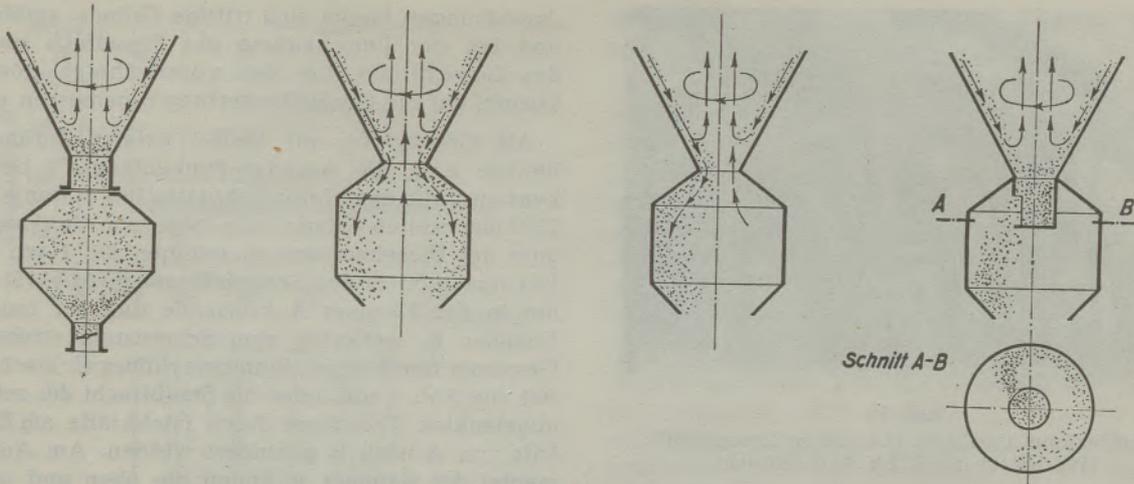


Abb. 10

werden soll, wieder in die Strömung und schließlich in den abziehenden Reingasstrom zu gelangen. Die Vorgänge an der Kegelspitze sind allerdings recht undurchsichtig und nicht frei von unerwünschten Begleiterscheinungen. Bei gewissen Zyklonbelastungen oder bei ungeeigneter Form des Übergangs zum Bunker greift der Wirbelkern in diesen über; es kommt zu einem Druckgefälle und zu einem den Staub begleitenden Gasteilstrom, der selbstverständlich mehr oder weniger staubeladen irgendwie in den Schleuderraum zurückfinden muß (Abb. 10).

Für die aus Abb. 11 ersichtliche Sonderform des kegeligen Zyklonteils könnte zwar an Hand von Abb. 12 ins Feld geführt werden, daß sich auch beim natürlichen Zyklon eine starke Krümmung des Wirbelkerns offenbar mit dessen Stabilität verträgt. Es bleibt aber doch zu berücksichtigen, daß es sich bei der Windhose um einen Strömungsvorgang im unbegrenzten Medium, in der Schleuderkammer um einen solchen zwischen reibungsbehafteten Wänden handelt. Das berechtigte Mißtrauen gegen die Reibungseinflüsse auf die geordnete Strömung spricht nicht für die Lösung mit gekrümmter Zyklonachse, die auch herstellungsmäßig und im äußeren Gesamtbild (Abb. 13) wenig Anreiz bietet und für das Vielzellenfilter ohnedies ausscheidet.

Bei allen kegeligen Schleuderkammerzonen, besonders an allen Knick- und Wendepunktstellen

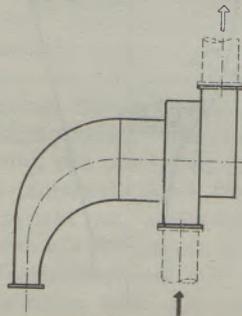


Abb. 11

Der Linden-Zyklon mit gekrümmter Achse für gedrängte Platzverhältnisse.

des Kammerprofils (Abb. 14) ist schließlich mit einer Gefahr zu rechnen, die bei schleißfähigen Stäuben zu schweren Betriebsstörungen durch Anfressungen der Kammerwandungen führen kann. Überall dort, wo die Summe der am Staubteilchen wirkenden Kräfte, im wesentlichen also der Fliehkraft und der meridionalen Schleppkraft, senkrecht zur Kammerwand gerichtet ist, beharrt das Teilchen in der zugehörigen achsnormalen Ebene. Es bildet sich dort eine umlaufende Staubwalze, ein Staubkarussell, das sich äußerst hartnäckig hält und nach den Beobachtungen am Glasmodell bei einer gewissen Sättigung schlagartig verschwinden kann, nicht ohne einen Großteil seiner Staubleistung an das Reingas abzugeben, das aber sofort wieder neu entsteht und schmirgelscheibenartig sein Zerstörungswerk an der Kammerwand fortsetzt.

Es leuchtet ein, daß diese unerwünschten Eigenheiten des kegeligen Schleuderkammerbodens bei waagrechter Zyklonachse, d. h. ohne die Unterstützung des Staubaustrags durch die Schwerkraft



Abb. 12

Windhose mit gekrümmter Wirbelachse.

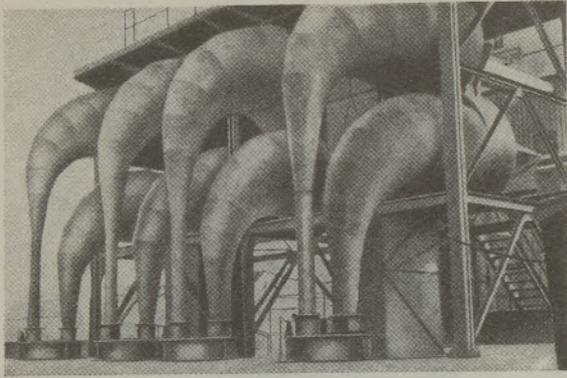


Abb. 13

Großzyklone nach Abb. 11 in einer Zementfabrik
(Werbepbild der ELEX A. G., Zürich).

der Teilchen, besonders ausgeprägt sind. Sie haben jedenfalls hingereicht, die frühzeitig erkannten baulichen Vorteile (8) liegender Kleinzellen im Vielzellenfilter zunächst nicht zur Geltung kommen zu lassen.

5. Axialer oder radialer Leitapparat. Für den guten Fliehkraftabscheider ist die Schaffung eines wirksamen Fliehkraftfeldes eine grundlegende Voraussetzung, aber doch nur eine Teilfrage, deren Lösung nicht bewertet werden kann, ohne ihre Rückwirkung auf Preis und Platzbedarf, auf Betriebskosten und Betriebssicherheit zu prüfen. In diesem Sinne ist vor allem auch die Beachtung hervorzuheben, die der axialen Gaszuführung zur Schleuderkammer in der neueren Entwicklung zuteil wird.

Für den einzelnen Großzyklon läßt vielleicht die Beobachtung, daß auch der natürliche Zyklon aus Luftströmungen quer zur Zyklonachse geboren wird, die Schleuderkammer mit achsparallelem Zufluß, zumal in senkrechter Anordnung, mehr oder weniger gefühlsmäßig vermeiden. Unter den Konstrukteuren des neuzeitlichen Gruppenfilters aber, vor allem beim zunehmend bevorzugten Vielzellenfilter mit liegenden Zyklonen, wird neben dem tangentialen auch der axiale Leitapparat wohl stets mit Überzeugung verfochten werden. Denn für beide

Anordnungen lassen sich triftige Gründe anführen, und bei der Entscheidung des Einzelfalls spricht das Gewicht mit, das den vorerwähnten Auswirkungen auf die Gesamtbewertung zugemessen wird.

Als Großzyklon mit (halb-) axialer Zuführung bleiben z. B. die Aerodyn-Funkenfänger*) bemerkenswert, die das Motor-Fahrgastschiff „Oranje“ im 2300 mm weiten Schornstein trägt, um die Auspuffgase der Dieselmotoren zu reinigen (9). Nach dem Durchgang durch den Schaufelkranz E (Abb. 15) tritt der in der Kammer A kreisende und zur inneren Kammer B weiterhin zum Schornstein strebende Gasstrom durch einen Stabrostzylinder C. Nach der Art von Abb. 3 soll dabei die Staubfracht der schroff abgelenkten Teilströme durch Fliehkkräfte am Übertritt von A nach B gehindert werden. Am Außenmantel der Kammer A finden die oben und unten sich sammelnden Staubteilchen Gelegenheit, zugleich mit einem aus A abgeschälten Teilstrom in die Nachabscheider F_1 und F_2 (Kleinzyklone üblicher Bauart) und in deren Bunker überzutreten. Das Reingas aus den Nachabscheidern F_1 und F_2 geht ebenfalls zum Schornstein.

Die Körnungslinie (Abb. 15) zeigt im Staub des „Oranje“-Auspuffs einen Anteil von nur 5% mit Korngrößen kleiner als 40 Mikron, von noch 35% mit solchen größer als 300 Mikron. Die den Funkenfängern gestellte Aufgabe liegt also weit unter den Ansprüchen etwa an die Entstaubung eines kohlenstaubgefeuerten Dampfkraftwerks, und insofern wären aus ihrer Wirkung noch keinerlei Schlüsse für oder wider die axial beschickte Schleuderkammer zu ziehen, selbst wenn genauere Meßergebnisse dieser Großabscheider bekannt geworden wären.

Der axialen Gaszuführung wird u. a. der Vorteil eines im Verhältnis zur Durchsatzmenge kleinen Durchflußwiderstandes zugeschrieben. Aus dem Kreiselmaschinenbau ist andererseits bekannt, daß das Durchmesserverhältnis $D_i : D_a$ einer axialen Beschauelung (Abb. 16) zugunsten der Durchsatzmenge nicht beliebig verkleinert werden darf, ohne

*) Niederl. Pat. Nr. 53.177.

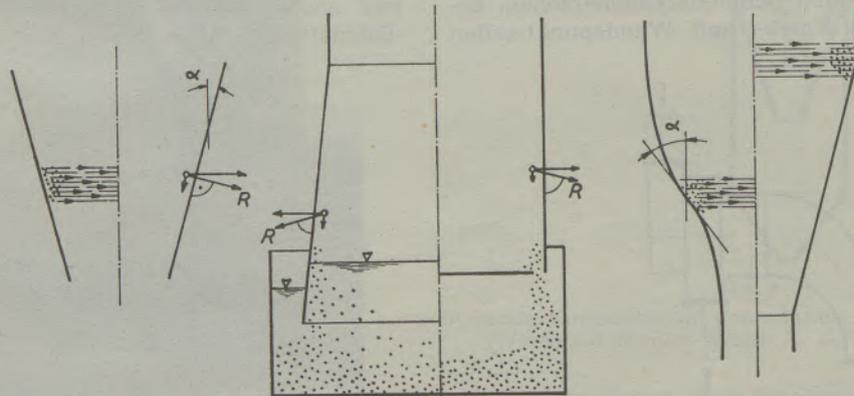


Abb. 14

Zur Entstehung einer Staubwalze

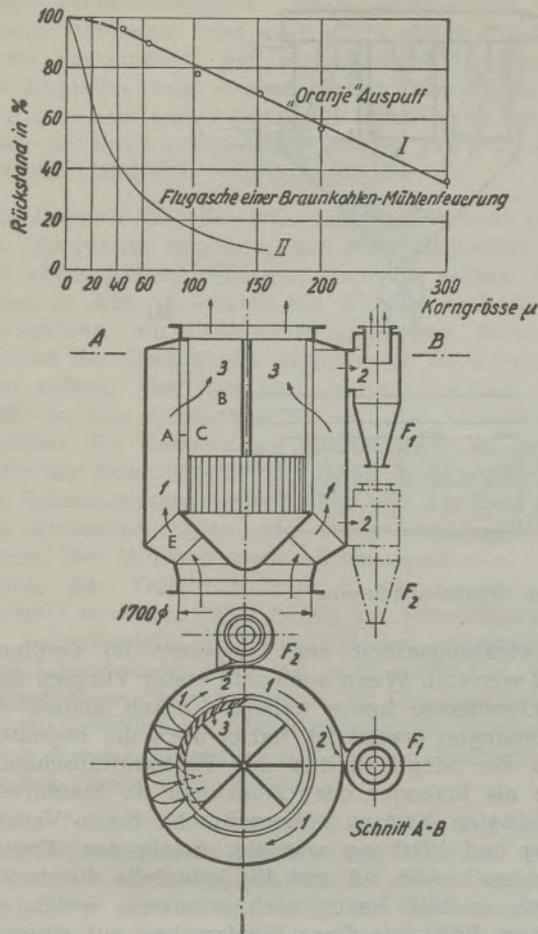


Abb. 15

Funkenfänger der „Oranje“ (nach van Tongeren) und Körnungslinie (I) des Rohstaubes. Die dünn ausgezogene Körnungslinie (II) entspricht dem Rohstaub beim Abnahmeversuch des Wirbelsiebs nach Abb. 33.

durch die Verschiedenheit der inneren und äußeren Strömungsbedingungen den Strömungszweck zu gefährden: eine Erfahrung, die in erhöhtem Maße für die inneren Zonen der Schleuderkammer mit ihren verhältnismäßig langen Anmarschwegen der Staubteilchen an die Kammerwand gilt.

Für die kleinen Elemente des Vielzellenfilters trifft es sich gut, daß die Frage der Gaszuführung gerade in der Kleingasreinigung, vor allem in der Entwicklung von Fliehkraftabscheidern für die Ansaugeluft von Verbrennungsmotoren (Fahrzeugmotoren) besonders gründlich untersucht ist. Wie die Erfahrungen des Verfassers sprechen auch die Ergebnisse anderer Entwicklungsstellen strömungs- und ausscheidungsmäßig zugunsten der tangentialen Zuführung, die auch den großen Vorteil der rechnerischen Zugänglichkeit für sich hat. Dem axialen Leitapparat ist andererseits zuzuerkennen, daß sich aus ihm ein besonders gedrängter Gesamtaufbau des Vielzellenfilters mit einfachen klaren Gaswegen gewinnen läßt: die einzelnen Zykclone liegen bienenwabenartig nebeneinander und bilden zusammen eine Trennungsfäche zwischen Rohgas- und Reingasraum, auf die noch sinnfälliger als

beim tangentialen Zufluß die Bezeichnung „Wirbelsieb“ (7) zutrifft.

Für ein endgültiges Urteil in dieser wichtigen Frage bleiben weitere Unterlagen abzuwarten. Freilich sind schon eindeutig vergleichbare Beobachtungen technischer Art an ausgeführten Großanlagen nur schwer zu beschaffen; noch schwerer sind die wirtschaftlichen Belange auch nur zweier Anlagen für eine zutreffende Gesamtbewertung im oben erwähnten Sinn auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen.

6. Der Staubsammelraum der Zyklongruppe darf jenem des Einzelzyklons betriebs- und wirkungsmäßig nicht nachstehen. Damit ist einmal die Anzahl seiner wartungsbedürftigen Entleerungsstellen begrenzt und die Forderung des Betriebes nach einem gemeinsamen Sammelraum des Vielzellenfilters verständlich.

Weiterhin darf durch die Parallelschaltung von Zellen der Staubübertritt aus den Schleuderräumen in den Sammelraum nicht verschlechtert, vor allem also das Druckgefälle staubaustragender Teilströme an den Übertrittstellen nicht gestört werden: eine insofern nicht leicht zu erfüllende Forderung, als sich durch verschiedene Zu- und Abströmwiderstände das Druckniveau, durch Abweichungen von den Sollmaßen der Druckverbrauch der einzelnen Zellen recht fühlbar verschieben kann. Tatsächlich ist aus der Nichtbeachtung dieser Forderung mancher unbefriedigende Versuch erklärlich, mehrere oder viele Zykclone mit gemeinsamem Sammelraum parallel zu schalten.

Hinreichende Sicherheit bietet diesbezüglich nur ein großes Druckgefälle an den Staubübertrittstellen, dessen Vorzeichen durch die erwähnten Unregelmäßigkeiten auch der ungünstigst arbeitenden Zellen nicht geändert werden kann; der staubaustragende Teilstrom darf sich mit anderen Worten an keiner Zelle in einen Staubeinzug wandeln (vgl. die falsch arbeitende, „kurzgeschlossene“ Zelle 3 in Abb. 17a). Ob der erforderlichen Druck-

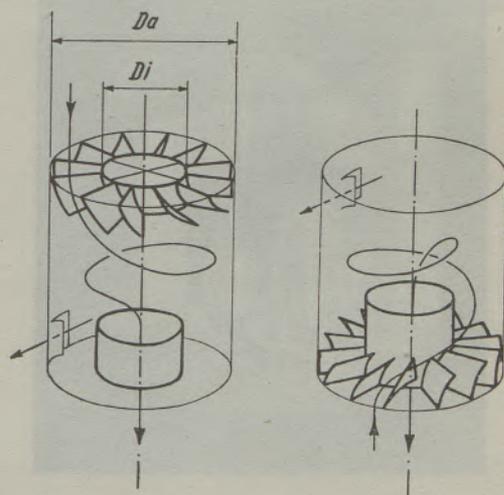


Abb. 16

Schleuderkammern mit axialer Gaszuführung.

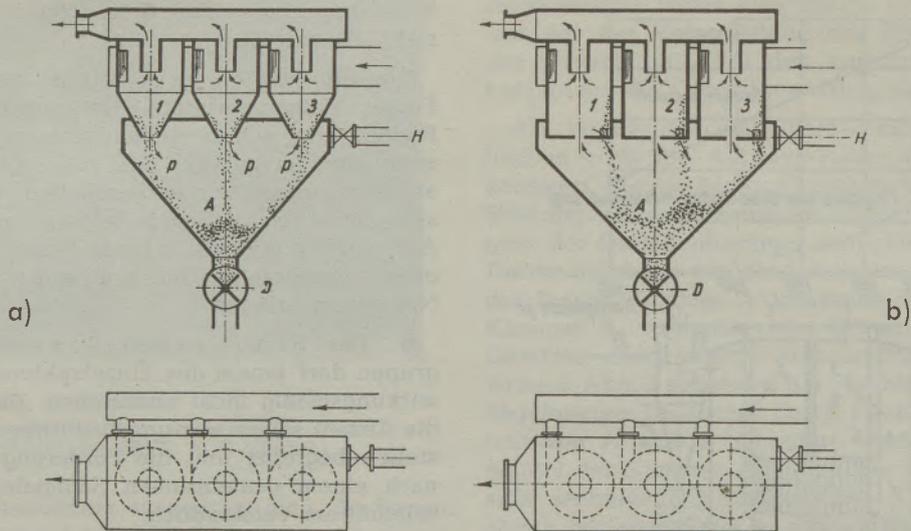


Abb. 17

Zellengruppen mit gemeinsamem Staubsammelraum.

senkung im gemeinsamen Sammelraum A eine Absaugleitung H nach außen oder eine Absaugung nach dem Wirbelkern der einzelnen Zellen (Abb. 17b) oder eine Vereinigung beider Maßnahmen dienen soll, ist eine fallweise zu klärende Frage zweiter Ordnung.

7. Ausgeführte Entstaubungs-Großgeräte der Zyklonreihe, auch solche aus neuerer Zeit, bieten von den besprochenen Gesichtspunkten aus ein zunächst verwirrendes Bild. In der Art, wie sie insbesondere bei wachsender Gasmenge den Wirkungsgrad der einfachen Urform der Beruhigungskammer mit kreisendem Inhalt zu heben suchen, erlauben sie aber doch eine gewisse Reihung auf dem Weg zur heute erkennbaren, künftig wohl regelbildenden Einheitsform im Sinne von Abb. 1.

Mehrfachzyklone. Als bahnbrechend auf diesem Weg bleibt die planmäßige Versuchs- und

Entwicklungsarbeit von Tongerens (6) verdienst- und wertvoll. Wenn auch sein erster Versuch einer Zyklontheorie heute teilweise durch andere Anschauungen ersetzt ist, hat er doch die Bedeutung und die Möglichkeiten des Fliehkraftabscheiders den als Erzeuger oder Abnehmer an Staubfragen beteiligten Kreisen nähergebracht. Nach Verbreitung und Wirkung war der Erfolg des „Doppelwirblers“ (Abb. 18 und 19) jedenfalls durchschlagend; er läßt heute noch erimmen, welch lebhaftem Bedürfnis diese Pionierarbeit auf einem so

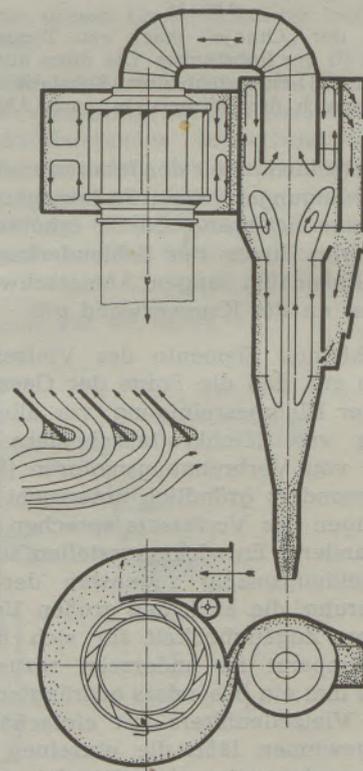
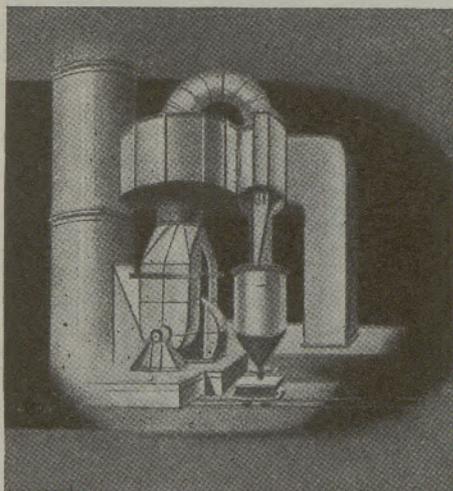


Abb. 18 und 19

„Doppelwirbler“ nach van Tongerens.

lange vernachlässigtem Gebiet entsprochen hat. Dieses Verdienst wird auch nicht durch die Tatsache geschmälert, daß wir gewisse Einzelheiten des Doppelzyklons — und dieser kann dabei als Vertreter zahlreicher ähnlicher Bauarten gelten — heute mit kritischeren Augen messen und wie oben z. B. an Hand von Abb. 3 beurteilen.

Im Doppelzyklon der Abbildungen 20 und 21 zeigt der Vorzyklon liegende, der Nachabscheider für den abgeschälten Teilstrom stehende Achse. Wie schon in Abb. 18 erlaubt ein Eintrittsregelteil des Vorzyklons, die Gesamtgasmenge dem Betriebszustand der Staubquelle anzupassen. Es würde zu weit führen, hier den Einfluß eines solchen Eingriffs in das Strömungsbild auf die Ausscheidewirkung der Kammer zu untersuchen; jedenfalls sollte der Konstrukteur in solchen Fragen nicht an den Erkenntnissen vorübergehen, die aus dem Bau von Kreiselmaschinen und deren Gehäusen vorliegen. Der Wunsch nach einem regelbaren Verhältnis der Teilstrommenge 2 zur Hauptstrommenge 3 in Abb. 3 führt häufig zur Verstellbarkeit der Leitschaufeln, im Grenzfall der tangentialen Schaufelanstellung (Abb. 20) auch wohl zur Ausbildung dieses Schaufelkranzes als Drosselschieber. Die im Anschluß an Abb. 3 geäußerten grundsätzlichen Bedenken werden von solchen Maßnahmen nur dem Grade nach berührt.

Kein Nachabscheider irgend welcher Art kann schließlich aus einem abgeschälten Teilstrom mehr herausholen, als ihm zugeführt wird, als mit anderen Worten vor dem Reingasabzug des Vorabscheiders abgewiesen wird. Deshalb kommt in jeder Bauart nach dem Muster von Abb. 18 oder 20 in erster

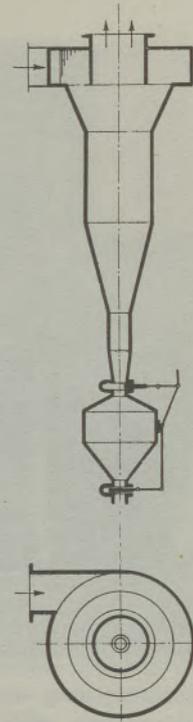


Abb. 22

Zyklon mit mehrfach geknicktem Kammerprofil (Davidson, Sirocco u. a.).

Linie die Wirkung, also auch die Größe des Vorabscheiders zur Geltung, und dessen Konstrukteur mit zunehmender Gasmenge nicht um die Entscheidung herum: niedriger Wirkungsgrad oder Gruppenfilter?

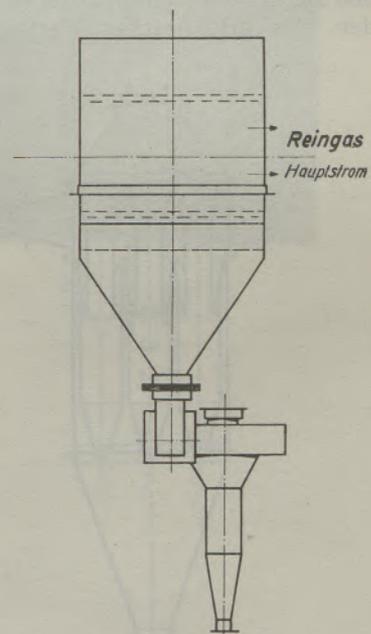
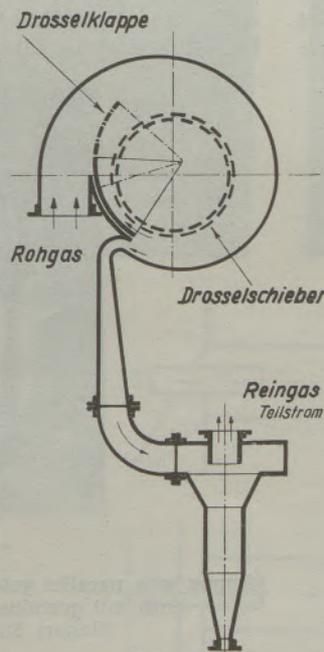
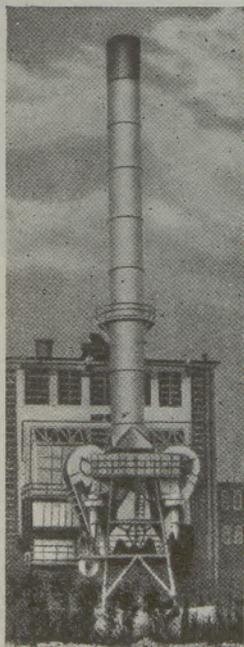


Abb. 20 und 21

Doppelabscheider mit liegender Achse des Vorabscheiders, mit stehendem Nachabscheider (Meteor-Ventilatoren A. G., Berlin).

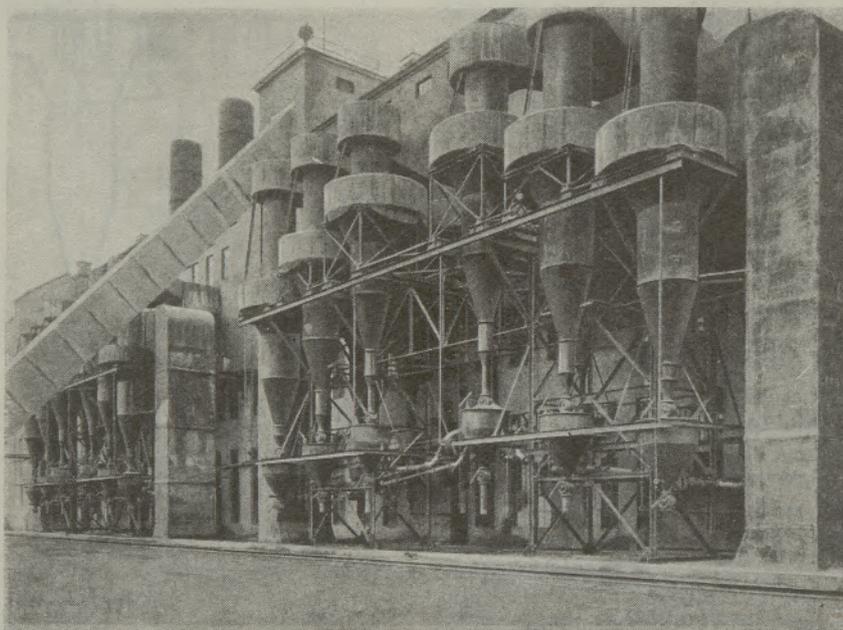


Abb. 23

Zyklone der Bauart Abb. 22 für Flugascheabscheidung in einem oberösterreichischen Kraftwerk. Vier Kessel sind mit je 6 parallel geschalteten Abscheidern ausgerüstet.

Wo im übrigen die Aufgabe der Nachreinigung einem Zyklon zufällt, zeigen auch dessen Formen und Maßverhältnisse die Mannigfaltigkeit, von der die Abb. 5 üblicher Einzelzyklone einen kleinen Ausschnitt vermittelt. Manche der belanglos erscheinenden baulichen Maßnahmen müssen überraschend und schwerwiegend in den empfindlichen Ausscheidungsvorgang eingegriffen haben; über die obigen summarischen Betrachtungen hinaus können sie hier freilich nicht im einzelnen bewertet werden. Als erfolgreicher Vertreter weitverbrei-

teter Anschauungen sei nur noch der besonders schlanke Abscheider (Abb. 22) hervorgehoben, weil sein an sich einwandfreies Streben, Einlaufzone und Sammelraum axial weit auseinanderzurücken, beim Vielzellenfilter mit dem Wunsch nach liegender Zyklonachse und gedrängter Bauweise in Widerspruch kommen mußte*).

Bei Zyklongruppen nach der Art von Abb. 8, 13, 23 ist nicht immer zu erkennen, wieweit die Aufteilung der Gesamtgasmenge einfach auf die Bedürfnisse eines allmählich erweiterten Betriebes,

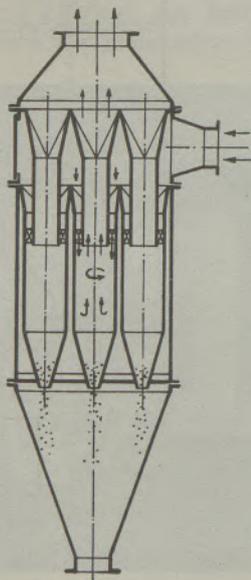


Abb. 24

Lurgi-Multiklon. Axial beschickte Abscheidegruppe mit gemeinsamem Staubsammelraum.

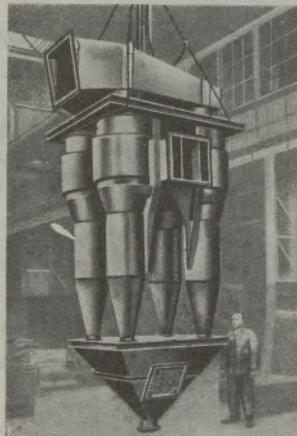


Abb. 25

Gruppe von parallel geschalteten van-Tongeren-Abscheidern mit gemeinsamem Staubsammelraum (Bauart Sulzer, Winterthur).

*) Die in Abb. 23 über den Reingasabzugrohren angeordneten spiraligen Kammern dienen ohne Einfluß auf die Ausscheidung lediglich als drucksparende Übergänge in die waagrechten Reingasleitungen.

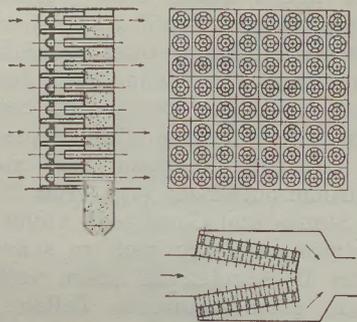


Abb. 26

Feifel-Wirbelsieb mit axial beschickten liegenden Zellen.
(Vorschlag Meteor-Ventilatoren A. G., Berlin, 1944;
vgl. Schrift.-Nachw. Nr. 7).

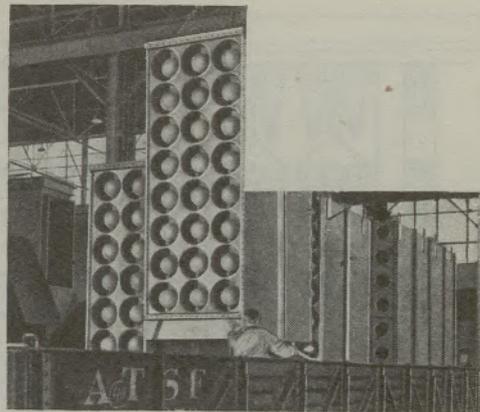


Abb. 28

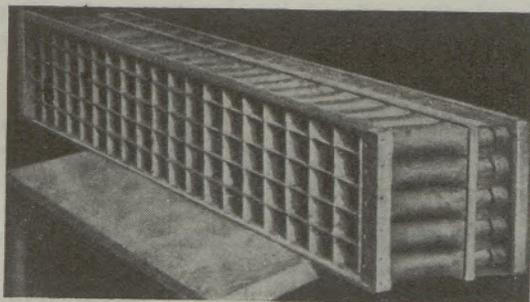
Zellenblöcke zu einem Flugaschenabscheider (axiale Gaszuführung; American Blower Corp.) für eine stündliche Gasmenge von 500.000 m³ bei 160° C.

auf den Wunsch nach betrieblicher Unabhängigkeit der einzelnen Staubquellen, auf Fragen der Raumausnutzung, auf das Streben nach kleinem Grenzkorn oder auf eine Vereinigung solcher Rücksichten zurückgeht. Dagegen lassen die Bilder schließen, daß die Zahl der Gruppenelemente bald an eine Grenze kommt, an der die Anlage- und Betriebsschwierigkeiten getrennter Staubsammelräume untragbar werden und der Betrieb mit Recht den gemeinsamen Sammelraum verlangt.

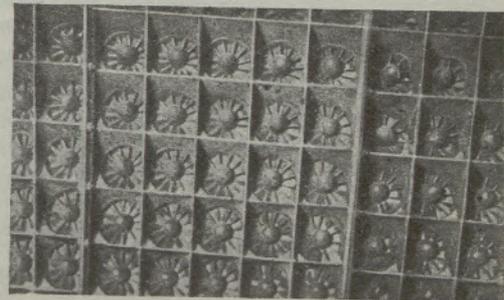
Die Abbildungen 24 und 25 lassen bereits Schritte in dieser Richtung erkennen, noch etwas zaghaft

insofern, als der Konstrukteur gelegentlich durch Zwischenwände jedem Zyklon noch einen gesonderten Teil in dem gemeinsamen Sammelgehäuse mit einem ebenfalls gemeinsamen Entleerungsstutzen zuweist.

Vielzellenfilter. Jeder kleine Zyklon erfüllt an sich schon eine maßgebende Voraussetzung hoher Fliehkräfte und damit einer guten Ausscheidung. Man hat ihn im übrigen nicht anders zu beurteilen als oben den einzelnen Großzyklon; für seine Eignung als betriebssicheres Element eines



a)



b)

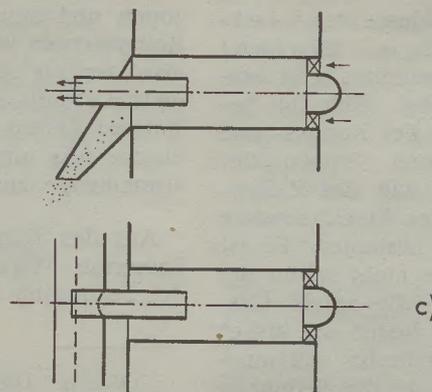


Abb. 27 a, b, c

Schicht-Filter mit axial beschickten liegenden Zellen. Ungedrosselter Übergang vom Schleuderraum zum gemeinsamen Staubsammelraum.

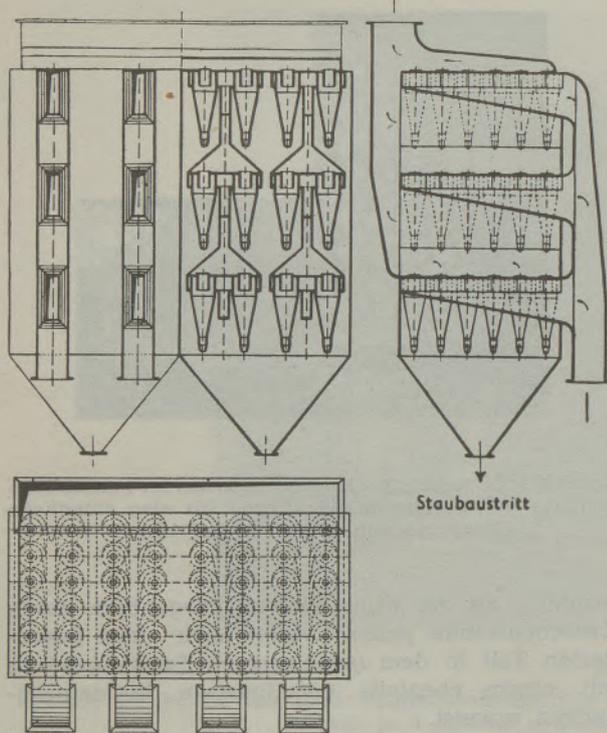


Abb. 29

Multi-Aerodyn von van Tongeren (nach einem Werbeblatt Büttner).

Vielzellenfilters aber wird man darüber hinaus zwei Forderungen stellen:

- a) Einfache Maßnahmen müssen störende Folgen von unvermeidbaren Unterschieden in den Arbeitsbedingungen der Zellen, vor allem deren gefürchteten Kurzschluß, unterbinden;
- b) ein erträglicher Aufwand im Gesamtaufbau des Filters muß bei bedenklichen, z. B. bei backenden oder angriffsfreudigen Staubarten die Überwachung, Überholung oder Erneuerung der Einzelteile ermöglichen.

Beide Aufgaben werden heute noch sehr verschiedenartig gewürdigt und auch verschiedenartig gelöst.

Die vorwegzunehmende Sonderklasse der Vielzellenfilter mit axialem Einlauf kommt z. B. der Forderung b) zweifellos weit entgegen: der Gesamtaufbau ist (vgl. Abb. 26) bestechend einfach, jede Zelle von der Rohgas- und Reingasseite aus zugänglich, und Fragen der Massenfertigung, des Transports und des Zusammenbaues finden vor allem in der Blockbauweise (Abb. 27 und 28) befriedigende Lösungen. Es ist verständlich, daß solche Vorzüge nicht selten die grundsätzlichen Einwände gegen die axiale Gaszufuhr zurückdrängen; andererseits lassen die bisher bekannten Unterlagen über europäische und amerikanische Ausführungen keineswegs die Bedenken verstummen, zu denen die Forderung a) bezüglich der Betriebssicherheit parallel geschalteter Zellen mit gemeinsamem Staubsammelraum Anlaß gibt.

Um die erforderliche Drucksenkung in diesem Raum im Sinne von Abb. 17 entweder von einem Hilfslüfter über die Absaugeleitung H besorgen zu lassen, oder intern durch eine Verbindung des Sammelraumes mit der Tiefdruckzone der Schleuderkammern zu erreichen, oder schließlich durch eine Vereinigung beider Maßnahmen anstreben zu können, sind die Zellen gegen den Sammelraum durch Böden abzuschließen, die entsprechend abgestimmte Übertrittsöffnungen für staubaustragende Teilströme aufweisen (vgl. Abb. 26). Die ungedrosselte Staub- und Gasabgabe vieler Zellen in einen gemeinsamen Raum muß zu schweren Störungen, unter Umständen zu einem völligen Versagen führen, sobald einzelne Zellen irgendwie aus den rechnermäßigen mittleren Arbeitsbedingungen heraustreten.

Als erstes Beispiel eines Filters mit tangential beaufschlagten Zellen zeigt Abb. 29 einen Vorschlag von Tongeren; eine Großausführung ist nach Wissen des Verfassers nicht bekannt geworden. Hier können veränderliche Kanalquerschnitte wohl die Ausbildung gleichmäßiger Zu- und Ablaufgeschwindigkeiten begünstigen, aber doch nicht mit Sicherheit verhindern, daß weit auseinanderliegende Zellen infolge verschiedener Zu- und Ablaufwiderstände unter verschiedenem Druckgefälle arbeiten und die Kurzschlußgefahr für einzelne Zellen näherückt. Die aus einer Massenfertigung hervorgehenden Zellen dürften einen wünschenswert hohen Grad von Maßhaltigkeit erreichen*), im übrigen aber sind in Abb. 29 keine Maßnahmen erkennbar, um im Sinne von Forderung a) an allen Staubübertrittsstellen, d. h. an den Kegelspitzen aller Zellen, eindeutige Druckverhältnisse zu sichern oder der Forderung b) entgegenzukommen.

Stehende Zellen ohne erkennbares Eingehen auf die Forderungen a) und b) zeigt auch das amerikanische Filter (10) nach Abb. 30 und 31; es ist vor allem dadurch bemerkenswert, daß von einem Hilfslüfter aus den einzelnen Reingasabzugrohren Teilströme abgesaugt, gesammelt, durch einen Nachreiniger (in Abb. 30 durch eine Zyklongruppe mit kleineren Zellen als jene des Hauptfilters) gezogen und dem aus dem Hauptfilter kommenden Reingasstrom wieder zugeleitet werden: im Grunde also der aus Abb. 18 oder 20 bekannte Abschälgedanke mit seiner Abhängigkeit des gesamten Entstaubungsgrades von der Güte des Hauptabscheiders und von dem Verhältnis der Teilstrommenge zur Hauptstrommenge.

Auf das folgerichtige Streben nach einer verbesserten Wirkung im Hauptstrom entsprechend der Forderung a) geht die aus Abb. 32 ersichtliche

*) Vgl. in "The Engineer", March 8, 1946, P. 230: "The efficiency... is adversely affected if the parts are not accurately made, and consequently considerable care is taken in manufacture to ensure a high degree of accuracy."

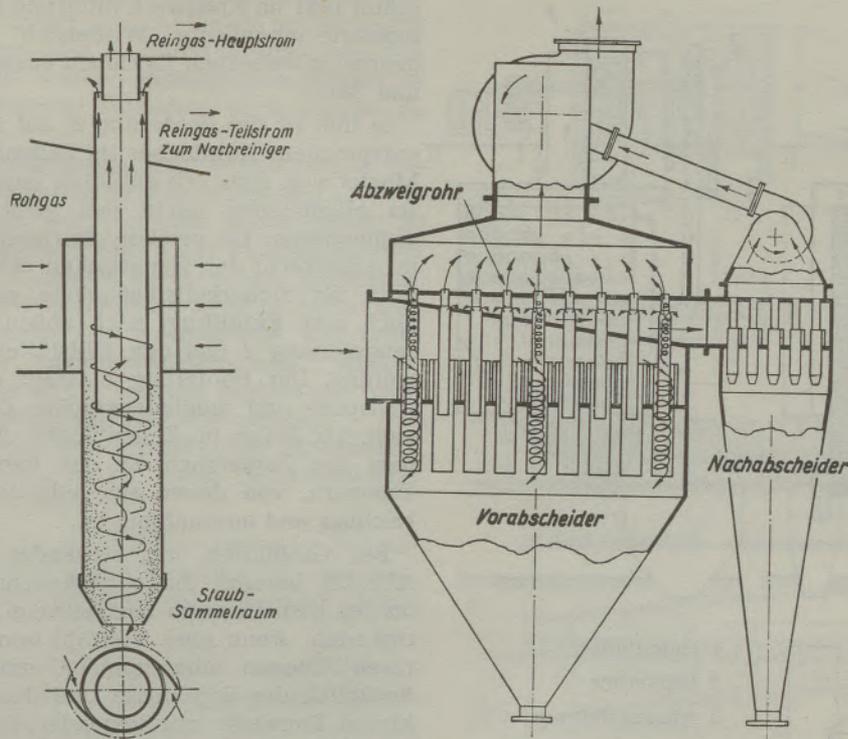


Abb. 30 und 31

Duplex-Collector (Prat-Daniel Corp.) mit Aerotec-Nachabscheider.

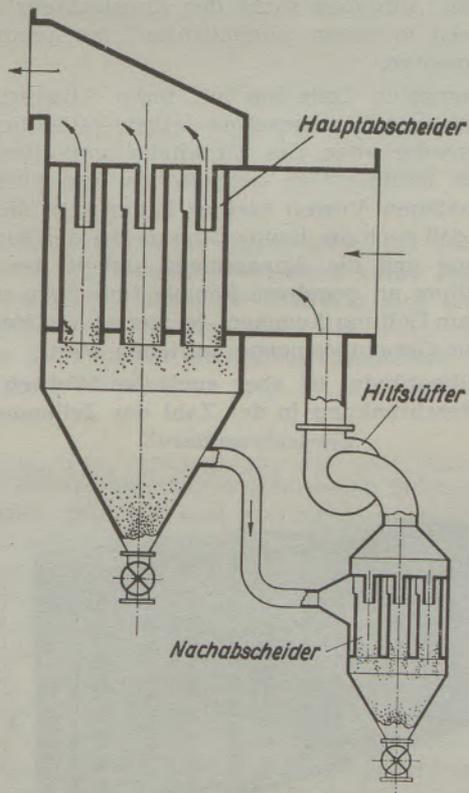


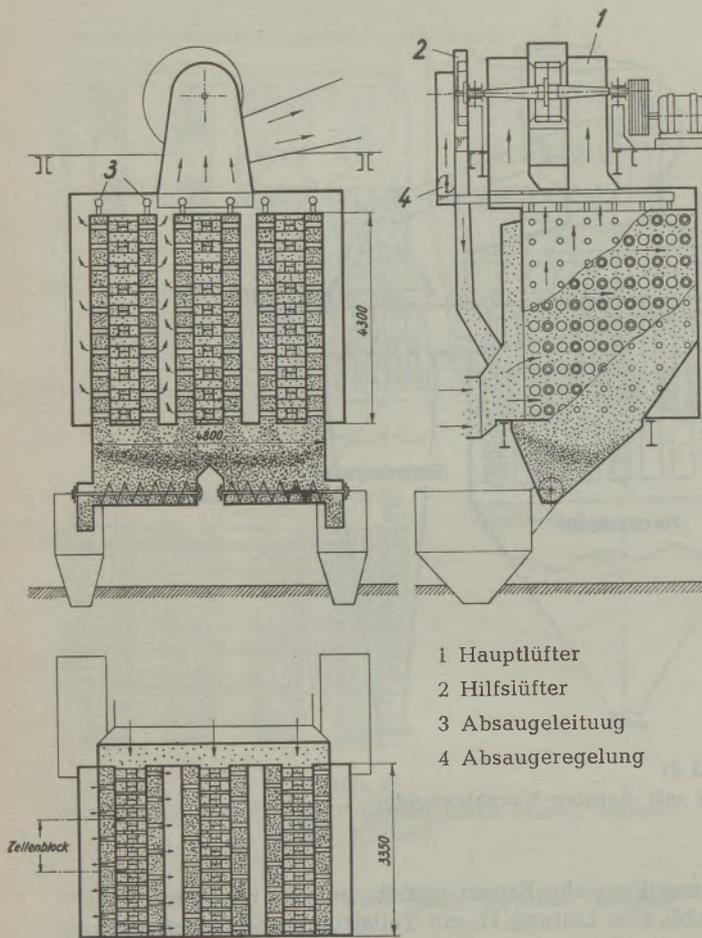
Abb. 32

Duplex-Collector (Emile Prat & Fils, Paris).
Für eine Gesamtgasmenge von 102.000 m³/h bei 175° C
ist der Vorabscheider mit 208 Zellen von 6", der Nach-
abscheider mit 420 Zellen von 2" Durchmesser ausgerüstet.
Inbetriebnahme März 1946.

amerikanische Bauart zurück, bei der im Sinne von Abb. 17 a, Leitung H, ein Teilstrom aus dem gemeinsamen Sammelraum abgesaugt wird. Es leuchtet ein, daß die Ansprüche an den Nachreiniger mit der Teilstrommenge wachsen, und diesbezüglich erscheint es bedenklich, daß aus den unten offenen Zellen des Vorreinigers ungedrosselt abgesaugt wird. Es bedarf einer verhältnismäßig starken Anzapfung (10), um beispielsweise zu erreichen, daß einer Erhöhung der Absaugemenge von 24,8% auf 41,5% der Gesamtmenge eine Verbesserung des Gesamtentstaubungsgrades von 90,0% auf 93,6% folgt.

Der zweifelnden Frage, ob ein solcher Gewinn in der Tat dem Druckausgleich zu danken sei, der in der primären Staubsammelkammer etwaige vom Zelleneintritt herkommende Unterschiede der einzelnen Zyklone unschädlich macht, steht die Tatsache gegenüber, daß in Abb. 32 die Aufgabe des Vorabscheiders durch die Zuschaltung des Nachreinigers im Grunde genommen erschwert wird: Der ins Rohgas zurückkehrende Teilstrom bringt im wesentlichen nur Feinstaub mit, dessen Teilchen zudem im Hilfslüfter eine raue Behandlung im Sinne ihrer Zertrümmerung durchlaufen haben.

Beim „Centicell“-Entstauber nach Howden (10) geht die Teilstrommenge auf 4 bis 5% der Gesamtgasmenge zurück; der Unterschied im Wirkungsgrad mit und ohne „Pressure Equalising System“ bleibt aber trotzdem recht beachtlich und es ist anzunehmen, daß eine Steigerung des Teilstromes über etwa 10% des Gesamtstromes den entspre-



- 1 Hauptlüfter
- 2 Hilfslüfter
- 3 Absaugleitung
- 4 Absaugregelung

Abb. 33

Feifel-Wirbelsieb (Bauart Meteor-Ventilatoren A. G., Berlin) aus dem Jahre 1941, bzw. 1943.

chenden Mehraufwand, insbesondere an Umwälzarbeit, nicht mehr lohnt.

Auch das erste auf europäischem Boden in Betrieb genommene und der Fachwelt bekanntgegebene Vielzellen-Großfilter bleibt unter dieser Grenze. Dieses nach den Vorschlägen des Verfassers von der Meteor-Ventilatoren A. G., Berlin,

schon 1941 im Kraftwerk Bitterfeld der I. G. Farbenindustrie eingebaute „Wirbelsieb“ ist mit 387 liegenden gußeisernen Zyklonen ausgestattet (Abb. 33 und 34).

In ihm ist der Forderung a) auf zweifache Weise entsprochen: Kernlöcher im Zellenboden nach dem Muster von Abb. 17b entlüften ununterbrochen und im allgemeinen allein den gemeinsamen Staubsammelraum; für gewisse Betriebszustände — und in Anbetracht der Neuartigkeit der Kernentlüftung auch als Sicherheitsmaßnahme gedacht — kann noch eine Entlüftung nach außen, durch die Absaugleitung 3 und den Hilfslüfter 2, zugeschaltet werden. Der Forderung b) trägt die erzeugungs-, transport- und montagegerechte Zusammenfassung mehrerer Zellen in „Zellenblöcke“ Rechnung, außerdem die Zugänglichkeit der verschiedenen Gaskammern, von denen aus jede einzelne Zelle erreichbar und ausbaufähig ist.

Bei Großfiltern mit stehenden Zyklonen (vgl. Abb. 29) bereitet die betriebssichere Staubabgabe an den gemeinsamen Sammelraum gewisse Schwierigkeiten, wenn eine Vielzahl von Zellen in mehreren Ebenen übereinander unterzubringen ist. Bezüglich der Ergebnisse und der Bewährung der klaren Bauweise mit liegender Zyklonachse nach Abb. 33 ist auf vorliegende Veröffentlichungen (7) zu verweisen.

Aus der Vielfalt der Fliehkraftabscheidern zufallenden Aufgaben sucht der Konstrukteur einen Mittelweg zu einem „Einheitsfilter“ mit genormten Bauelementen.

Die einzelne Zelle hat mit ihren Abmessungen und sonstigen Eigenschaften selbstverständlich auf die Besonderheiten des Einzelfalls, vor allem des Staubes, Rücksicht zu nehmen. Zu dem ausscheidungsmäßigen Vorteil kleiner Zellen tritt die Tatsache, daß auch die Raumersparnis bei der Parallelschaltung und die Anpassungsfähigkeit des Vielzellenfilters an gegebene Raumbedingungen um so mehr zur Geltung kommen, je weiter die Verästelung der Gesamtgasmenge getrieben wird.

Wohlbegründet ist aber auch der Wunsch nach einer Beschränkung in der Zahl der Zellenmodelle

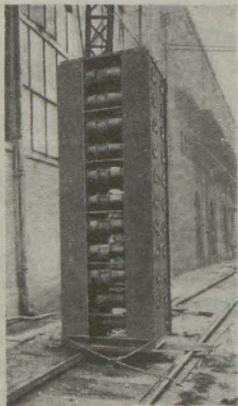


Abb. 34

Zellenblock zum Wirbelsieb der Abb. 33.

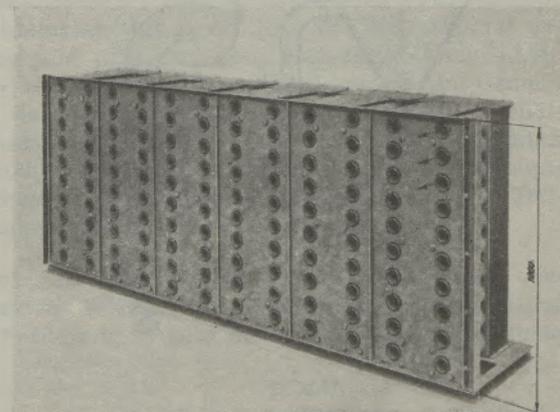


Abb. 35

Wirbelsieb nach Feifel (Bauart Waagner-Biró A. G., Wien und Graz).

und nach einem vielseitig verwendbaren Zellenblock, der unverändert auch Aufgaben mit kleineren Gesamtgasmenen oder — durch Abschaltung von Blockgruppen bei starken Zuflußschwankungen — Aufgaben mit kleinen Teillasten noch günstig zu lösen erlaubt.

Auf solche Erwägungen geht beispielsweise die Wirbelsiebbaubweise der Waagner-Biró A. G., Wien und Graz, zurück. Der 1 m hohe Block enthält 20 kleine oder 10 größere Zellen aus zweckgerechtem Baustoff (Blech, Grauguß, Leichtmetall, Kunststoff, keramische oder Papiermasse), er wird beim Aufbau der „Siebfläche“ zu waagrechten und senkrechten Reihen zusammengeschlossen. Abb. 35 zeigt eine solche aus 6 Blöcken bestehende Siebfläche von der Reingasaustrittsseite gesehen.

Das Beispiel der Abb. 36 gilt einer Gesamtgasmenge von $100.000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem Durchflußwiderstand von 100 m Gassäule*).

Die 36 Blöcke mit je 10 Zellen lassen in den Anordnungen a) bis e) eine Beweglichkeit erkennen, die allen praktisch vertretbaren Raumbedingungen gerecht wird.

Ohne die Zugänglichkeit jeder einzelnen Zelle in Frage zu stellen, kann der Platzbedarf der eigentlichen Siebkammer, das Volumen $a \times b \times c$ in Abb. 36, auf etwa $0,5 \text{ m}^3$ für je 1000 m^3 stündlichen Gasdurchsatzes herabgesetzt werden. Die frei in der Siebkammer stehende Siebwand läßt die Wahl des Baustoffes für die Ummantelung offen.

Die ideale Maschenweite solcher Wirbelsiebe wird im allgemeinen auf ein Grenzkorn a_{\min} von etwa 3 bis 5 Mikron abgestellt; sie kann aber in Sonderausführungen auch noch unter diesen Wert gesenkt und damit auch für die größten Durchsatzmengen den Aufgaben der Feinfiltration angepaßt werden:

Die unverkennbare Angleichung der modernen Entstaubungsgrößengeräte ist somit keine Frage des äußeren Bildes allein, sie erstreckt sich im naturgegebenen Anwendungsgebiet der einzelnen Verfahren auch auf die wichtigste Eigenschaft, auf die Ausscheidefähigkeit.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der verschiedenen Entstaubungsverfahren geht von weit auseinanderliegenden physikalischen Grundlagen aus; trotzdem hat sie in den letzten Jahren zu äußerlich verwandten Erscheinungsformen geführt. Den weitesten Weg hatte dabei ohne Zweifel der Fliehkraftabscheider zurückzulegen; einige kennzeichnende Punkte dieses Weges werden näher besprochen. Am Ende der Entwicklung steht vorläufig das Vielzellenfilter mit gemeinsamer Staubsammelkammer, das den hohen Wirkungsgrad der kleinen Schleuderkammer mit dem Fassungsvermögen des Großzyklons vereinigt. Damit ist die Reihe der Feinfiltergeräte für große Gasmenen um ein wertvolles Glied bereichert.

*) Bei einem spezifischen Gewicht des Gases von beispielsweise $0,6 \text{ kg}/\text{m}^3$ entspricht dies $0,6 \cdot 100 = 60 \text{ mm WS}$.

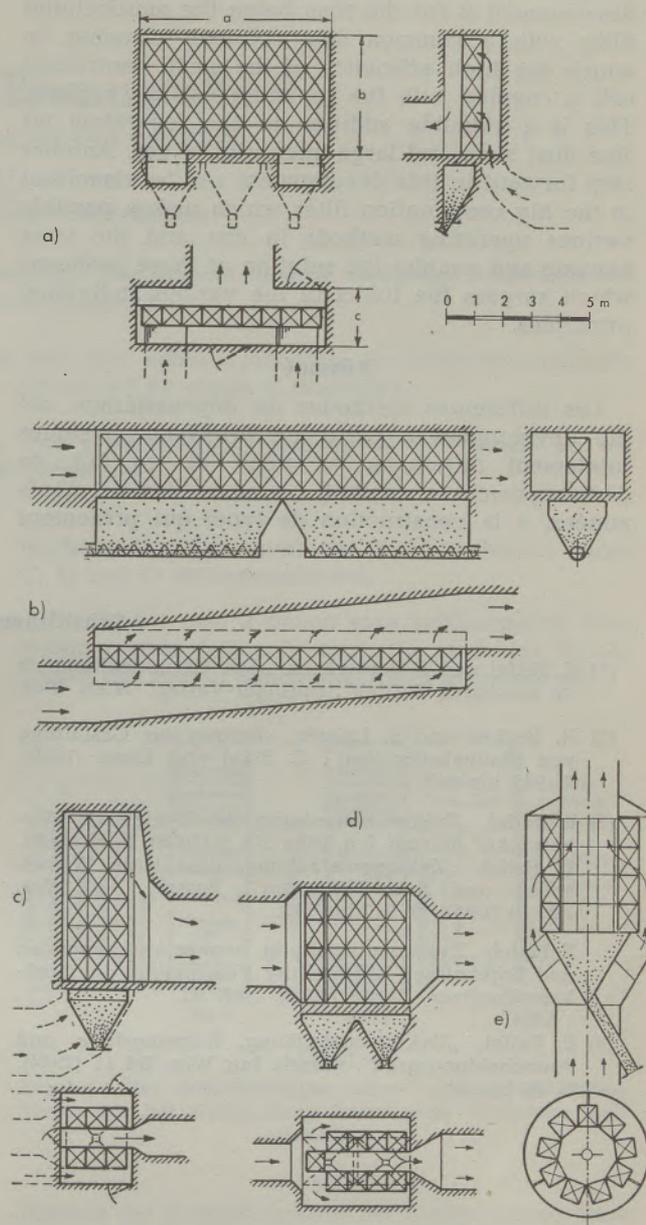


Abb. 36

Verschiedene Lösungen einer Aufgabe mit Wirbelsieben nach Feifel (Bauart Waagner-Biró A. G., Wien und Graz).

Als weiterer Entwicklungsschritt zeichnet sich auch schon das große Kombinationsfilter ab, das im gemeinsamen Gehäuse verschiedene Verfahren vereint und jene Aufgaben lösen wird, die über die naturgegebenen Grenzen des einzelnen Prinzips hinausgreifen.

Summary

The development of the various methods of dust separation started from entirely different physical bases. Nevertheless it has led in the past years to similar shapes. The development of the centrifugal dust separator took without doubt the longest time. A few characteristic stages of this development are discussed in detail. The final stage of this

development is for the time being the multicellular filter with a common dust collector chamber, in which the high efficiency of the small centrifugal cell is coupled with the capacity of a big cyclone. This is a valuable addition to the separators for fine dust sizes and large quantities of gas. Another step forward in this development can be visualized in the big combination filter which makes possible various operating methods in one and the same housing and enables the solution of those problems which surpass the limits of the various individual principles.

Résumé

Les différentes méthodes de dépolluissage ont été développées à partir de principes physiques totalement différents; en dépit de ce fait, ce développement a conduit, au cours des dernières années, à la construction de types qui présentent

tous une certaine analogie, du moins, dans leur aspect extérieur. Ce sont certainement les appareils dépoussiéreurs utilisant la force centrifuge qui ont connu l'évolution la plus longue; la présente étude décrit quelques étapes caractéristiques de cette évolution qui a abouti au filtre multicellulaire à chambre collectrice commune pour les poussières. Unissant le rendement élevé des petites cellules centrifuges à la capacité des cyclones de grandes dimensions, cet appareil a enrichi d'un élément de grande valeur la gamme des séparateurs à poussières fines de grande puissance. Comme prochain perfectionnement, on envisage déjà le filtre combiné, qui utilisera en même temps différents procédés dans une chambre commune, ce qui permettra de résoudre les problèmes qui ne peuvent l'être à l'aide des possibilités techniques des divers procédés employés séparément.

Schriftumsnachweis

- (1) E. Feifel und J. Benischeck, „Der Gesundheitsschutz im staubigen Betrieb“. Springer-Verlag, Wien 1948.
- (2) H. Becker und E. Langen, „Beitrag zur Gestaltung von Staubabscheidern“. Z. Stahl und Eisen (1939), S. 943 bis 947.
- (3) E. Feifel, „Zyklonentstaubung, der Zyklon als Wirbelsenke“. Forsch. Ing. Wes. Bd. 9 (1938), S. 68 bis 81.
E. Feifel, „Zyklonentstaubung, die ideale Wirbelsenke und ihre Näherung“. Forsch. Ing. Wes. Bd. 10 (1939), S. 212 bis 219.
E. Feifel, „Zyklonentstaubung, neuere Anschauungen und Ergebnisse“. Mittlgn. der Vereinigung der Großkesselbesitzer, Berlin (1942), Heft 92.
- (4) E. Feifel, „Zyklonentstaubung, Körnungslinie und Ausscheidungsgrad“. Forsch. Ing. Wes. Bd. 15 (1944), S. 46 bis 52.
- (5) F. Schulz, „Beiträge zur Zyklonentstaubung“. Z. Maschinenbau und Wärmewirtschaft, 1. Jg. (1946), S. 89 bis 100.
- (6) F. Wellmann, „Die Strömungsvorgänge in Zyklonen“. Z. Feuerungstechnik, Bd. 26 (1938), S. 137.
- (7) G. Starke, „Versuchsergebnisse mit dem Feifel-Zyklon“. Mittlgn. der Vereinigung der Großkesselbesitzer, Berlin (1942), H. 92, S. 64 bis 68.
M. Jarmuske, „Entwicklung und Stand der Feifel-Wirbelsieb-Entstaubungsanlagen“. Arch. Wärmewirtschaft. und Dampfkesselwes. (1944), Bd. 25, S. 95 bis 99.
E. Feifel, „Zyklonentstaubung“. Z. Maschinenbau und Wärmewirtschaft, 1. Jg. (1946), S. 36 bis 41.
- (8) Vgl. DRP. Nr. 534.470.
- (9) M. T. Z., 6. Jg. (1944), S. 41 und 42.
- (10) "Flue dust extraction equipment." Engineering and Boiler House Review. Vol. 62 (Nov./Dec. 1947).

(Eingelangt am 17. Oktober 1948)

Die festen Brennstoffe

Eine Kurzdarstellung für den Praktiker

Von R. Mitsche

Montanistische Hochschule, Leoben

(Die scheinbare Mannigfaltigkeit der festen Brennstoffe. Eine überaus einfache allgemeine Systematik derselben; Bedeutung des Wertes $\frac{H^*}{C}$; Graphische Auswertungen.)

(The great number of different fixed fuels seem to have very different properties. Possibility of establishing a very simple system. Importance of the ratio $\frac{H^*}{C}$, figured out by means of diagrams.)

(La diversité apparente des combustibles solides. Une systématisation générale et fort simple de ces derniers; importance du rapport $\frac{H^*}{C}$; représentations graphiques.)

Die große Mannigfaltigkeit der festen Brennstoffe erschwert dem Nichtspezialisten leicht den Überblick über diese, heute noch immer wichtigste Brennstoffgruppe. Ein solcher Überblick ist aber für den praktischen Wärmetechniker von größter Bedeutung und insbesondere dann, wenn er aus irgend welchen Gründen gezwungen ist, mit wechselnden Brennstoffen oder Brennstoffmischungen zu arbeiten.

In Wirklichkeit ist die Mannigfaltigkeit der festen (und flüssigen) Brennstoffe aber nur scheinbar und es ist der Zweck der folgenden Ausführungen, zu zeigen, daß die Möglichkeit besteht, alle festen Brennstoffe in äußerst übersichtlicher, einfacher und leicht einprägsamer Weise darzustellen. Das gleiche gilt prinzipiell für die flüssigen und gasförmigen Brennstoffe, doch sollen hier vor allem die festen Brennstoffe behandelt werden.

Bevor auf die von H. Apfelbeck (1) geschaffene Darstellung eingegangen wird, soll kurz das Wesen der festen Brennstoffe auf Grund der üblichen Untersuchungsverfahren, vom Gesichtspunkt der praktischen Verwendung, gekennzeichnet werden. Diese Verfahren sind die Schnellanalyse und die Elementaranalyse.

Bei der Schnellanalyse werden folgende Werte bestimmt: grobe Feuchtigkeit, hygroskopische Feuchtigkeit, flüchtige Bestandteile, Rohkoks und Asche bzw. Reinkoks (C_{fix}) sowie der Heizwert. Die Bestimmung erfolgt nach festliegenden Verfahren (2) und es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß nur unter Einhaltung festgelegter Prüfbedingungen auch vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Bei der Elementaranalyse, deren Verfahren ebenfalls festgelegt sind (2), bestimmt man die Gehalte an C, H, O, N und S. Obwohl in einzelnen Fällen höhere Werte von N und S vorkommen (3), z. B. N bis 3,4% bei Torf und S in einzelnen Fällen bei Braunkohle sogar bis 10%, liegen im Durchschnitt die Werte bei beiden Elementen viel niedriger, so daß es für praktische Zwecke fast immer aus-

reichend ist, die eigentliche Kohlenstoffsubstanz durch C, H und O zu kennzeichnen.

Die Abb. 1 und 2 geben eine zeichnerische Darstellung eines festen Brennstoffes nach den Ergebnissen der beiden genannten Analyseverfahren.

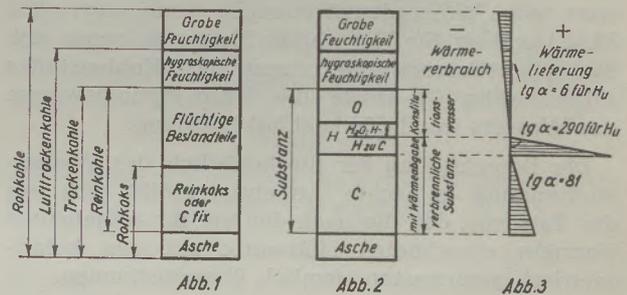


Abb. 1

Ergebnis der Schnellanalyse eines festen Brennstoffes. Werte nur bei Anwendung festgelegter Verfahren vergleichbar.

Abb. 2

Ergebnis der Elementaranalyse der Kohlenstoffsubstanz ohne Berücksichtigung von N und S.

Abb. 3

Wärmelieferung und Wärmeverbrauch bei der Verbrennung eines festen Brennstoffes ohne Berücksichtigung der Entgasungswärme.

Für die praktische Beurteilung eines festen Brennstoffes ist die Abb. 2 besonders aufschlußreich. Zu dieser Darstellung ist noch zu bemerken, daß man hinsichtlich der Wärmelieferung bei der Verbrennung annimmt, daß vom vorhandenen Wasserstoff ein Teil schon von vornherein an Sauerstoff, gewissermaßen als H_2O , gebunden ist und daher bei der Verbrennung weder Sauerstoff braucht, noch Wärme liefert. Nur der Rest (H Gesamt $-\frac{O}{8}$, alles in Gewichtsprozenten gerechnet), der als freier oder disponibler Wasserstoff bezeichnet wird, verbindet sich erst bei der Verbrennung mit Sauerstoff unter Wärmeabgabe zu

H₂O. (Im folgenden wird, wie in dieser Zeitschrift üblich, der freie Wasserstoff als H* bezeichnet.)

Entsprechend dieser Tatsache lauten auch die Heizwertformeln. Zum Beispiel gilt für ältere Kohlen, unter Berücksichtigung des verbrennlichen Schwefels, nach Dulong

$$H_o \text{ Substanz} = 81 C + 344,6 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S$$

bzw. für den praktisch maßgebenden unteren Heizwert $H_u \text{ Substanz} = 81 C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) - 6 \cdot \frac{9}{8} O$

Dabei sind wieder C, H, O und S in Gewichtsprozenten der Kohlensubstanz gerechnet.

Die wärmeliefernden und wärmeverbrauchenden Reaktionen bei der Verbrennung eines festen Brennstoffes sind schematisch in Abb. 3 wiedergegeben, wobei die Entgasungswärme nicht berücksichtigt erscheint, die bekanntlich bei Holz so stark exotherm ist, daß eine einmal eingeleitete Verschmelzung von selbst weitergeht; bei den meisten Kohlen hat sie einen schwach positiven bis schwach negativen Wert. Die Steigung der Linien in Abb. 3 ist durch die Verbrennungswärme des Wasserstoffes (29.000 kcal/kg für H_u, unterer Heizwert, wenn Wasserdampf entsteht, beziehungsweise 34.500 kcal/kg für H_o, oberer Heizwert, wenn sich flüssiges Wasser bildet) und des Kohlenstoffes (8100 kcal/kg C) sowie die Verdampfungswärme des Wassers (rund 600 kcal/kg) bestimmt.

Die Berechtigung für die bezüglich der Wasserstoffbindung gemachte Annahme ergibt sich aus der Tatsache, daß die nach den auf ihr aufgebauten Formeln errechneten Heizwerte mit den kalorimetrisch gemessenen ziemlich übereinstimmen.

Auf Grund der Tatsache, daß sowohl für den Heizwert als auch für den Sauerstoffbedarf bei der

Verbrennung nur C und H* maßgebend sind, hat man verschiedentlich das Verhältnis vom H*/C für die Kennzeichnung der festen Brennstoffe herangezogen. (4), (5), (6), (10). Auf diese sehr übersichtliche Kennzeichnungsmöglichkeit wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich, daß man einen Brennstoff durch die Gehalte seiner Substanz an C, H und O für die meisten Zwecke ausreichend genau und übersichtlich darstellen kann. Eine solche Darstellung, die in üblicher Weise in einem gleichseitigen Dreieck erfolgt, wurde für spezielle Fälle, z. B. die nordamerikanischen Kohlen, von Grout sowie Rose (7) durchgeführt. Aber erst H. Apfelbeck hat in seiner eingangs erwähnten Arbeit (1) einen systematischen und vollständigen Überblick über sämtliche Brennstoffe geschaffen. Aus dieser grundlegenden Arbeit, deren eingehendes Studium auch dem praktischen Wärmetechniker sehr empfohlen sei, sind die Abb. 4, 5, 6 und 7 entnommen.

Abb. 4 zeigt zunächst in übersichtlicher Darstellung die Lage typischer Vertreter der üblichen festen Brennstoffe unter gleichzeitiger Eintragung der jeweils auf 1 kg Substanz bezogenen Heizwerte in kcal. Die festen Brennstoffe liegen, wie Apfelbeck gezeigt hat, von der Zellulose ausgehend über Holz, Torf, jüngere und ältere Braunkohlen, Steinkohlen, Magerkohlen, bis zu den Anthraziten, innerhalb eines schmalen, stetigen Streifens, dessen Mittellinie er Inkohlungsline nennt.

Diese Inkohlungsline ist, wie aus Abb. 4 unmittelbar hervorgeht, die denkbar einfachste allgemeine Systematik der festen Brennstoffe, deren außerordentlicher Vorteil darin liegt, daß sie tatsächlich die Gesamtheit dieser Brennstoffgruppe umfaßt und dadurch die scheinbare Mannigfaltigkeit auf ein ganz einfaches Grundgesetz zurückführt.

Der für die Kohle wichtige Ausschnitt ist in Abb. 5 nochmals vergrößert herausgezeichnet. In dieses Schaubild sind auch die unter bestimmten Bedingungen (Schwelung bei 520° in der Al-Retorte) erhaltenen Werte für Teer und Koksausbeute eingetragen. Diese Darstellung gestattet es, in einfachster Weise das Verhalten der einzelnen Kohlen auch hinsichtlich ihres Schwelverhaltens grundsätzlich abzulesen und läßt auch erkennen, wie sich viele feuerungstechnische Eigenschaften der Kohlen, z. B. die Verbrennungsgeschwindigkeit, soweit sie vom Gasgehalt abhängig ist, verhalten.

Die Abhängigkeit der bei der Verschmelzung, die ja jeder Verbrennung vorgeschaltet ist, auftretenden Produkte von der Lage der Kohle zeigt die Abb. 6. Die Abszissenachse stellt eine Geradenstreckung der Inkohlungsline dar. Das vordere Diagramm zeigt den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes bei den Wasserstoffgehalten, wie sie der Inkohlungsline entsprechen. Man sieht, daß mit ab-

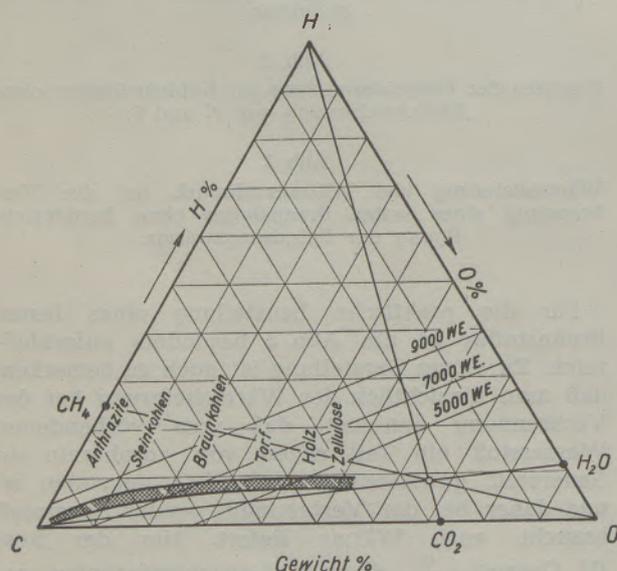


Abb. 4

Zusammensetzung der Substanz natürlicher und künstlicher Brennstoffe in der C-H-O-Darstellung nach Apfelbeck.

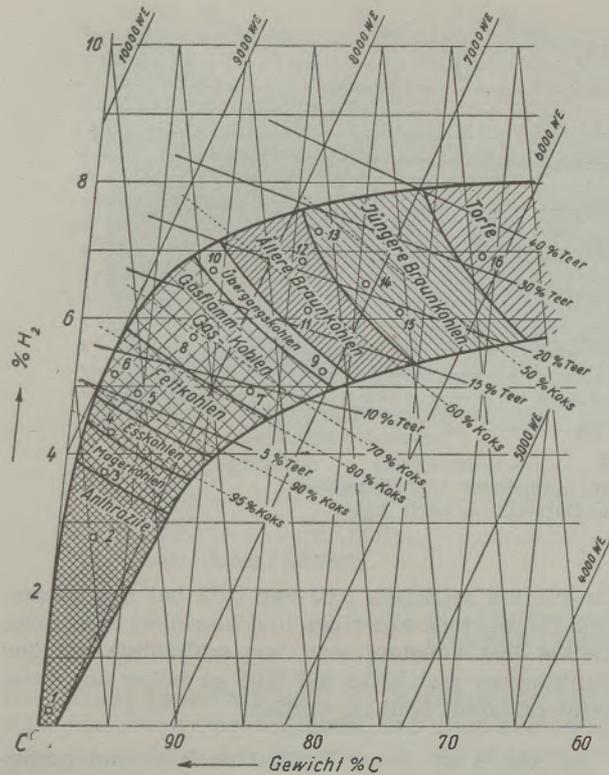


Abb. 5

Systematik der Kohle nach Apfelbeck, wie Abb. 4, jedoch H-Maßstab 5fach.

nehmendem Kohlenstoffgehalt die Menge der flüchtigen Bestandteile sehr stark ansteigt.

Das rückwärtige Diagramm stellt die Verhältnisse für eine Linie parallel zur Inkohlungsline dar und zwar mit einem um 1% höheren Wasserstoffgehalt. Man erkennt daraus besonders deutlich den starken Einfluß des Wasserstoffes. Der Mehrgehalt von 1% H gegenüber der Inkohlungsline ergibt eine starke Steigerung der flüchtigen Bestandteile, insbesondere des Teeranteiles. Der starke Einfluß des

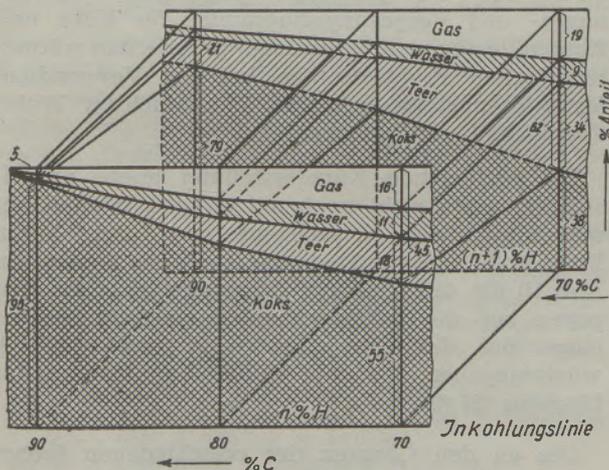


Abb. 6

Abhängigkeit der Schwelprodukte (Al-Retorte, 520° C) von der Lage der Kohlensubstanz auf der Inkohlungsline nach Apfelbeck.

Wasserstoffgehaltes ist auch aus den Abb. 4 und 8 erkennbar. Auf die Zusammenhänge mit der Kohlehydrierung kann hier nur hingewiesen werden.

Für die Verbrennung und Vergasung der Kohle ist, wie bereits weiter oben angeführt, die Kenntnis des Wertes $\frac{H^*}{C}$ zweckmäßig, weil man Brennstoffe mit gleichem Wert für die Berechnung der wärmetechnischen Zahlen gleich behandeln kann. Die Eintragung dieser $\frac{H^*}{C}$ -Werte in das Apfelbeck'sche Diagramm kann entweder durch punktweise Berechnung oder zweckmäßiger durch eine projektive Konstruktion nach E. Schwarz v. Bergkampff*) durchgeführt werden. Die Grundlage dieser Konstruktion ist folgende (siehe Abb. 7):

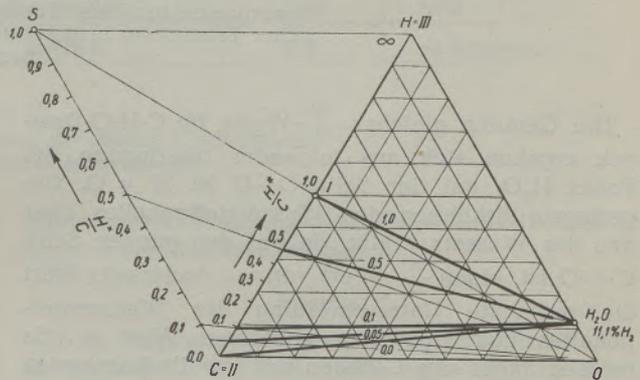


Abb. 7

Konstruktion der Geraden konstanter $\frac{H^*}{C}$ -Werte nach E. Schwarz v. Bergkampff.

$$\frac{H^*}{C} = n \tag{1}$$

$$C + H^* = 1 \text{ (auf der Seite } C-H) \tag{2}$$

$$C = 1 - H^* \tag{3}$$

$$\frac{H^*}{1 - H^*} = n \tag{4}$$

$$\text{für } n = 1, H = \frac{1}{2} = 50\%, \text{ also in I: } \frac{H^*}{C} = 1 \tag{5}$$

$$\text{in II: (reiner C), } H^* = 0, \frac{H^*}{C} = 0 \tag{6}$$

$$\text{in III: (reiner H), } C = 0, \frac{H^*}{C} = \infty \tag{7}$$

Die durch den Punkt O, reiner Sauerstoff, gelegte Bezugsgerade schneidet die Seite C—H in Punkten mit $\frac{H^*}{C}$ -Werten von 0 bis ∞ nämlich: $\frac{H^*}{C}$ bei II = 0, bei I = 1,0, bei III = ∞ . Zeichnet man durch II eine Gerade parallel O—III, die Gerade O—I, so schneidet diese die genannte Parallele in Punkt S, der somit einem $\frac{H^*}{C}$ -Wert von 1 entspricht. Man kann jetzt die Strecke II—S linear unterteilen und die einzelnen Teilungspunkte mit dem Punkt O verbinden. Man erhält dadurch auf der Seite C—H Punkte mit einem $\frac{H^*}{C}$ -Verhältnis von 0 bis ∞ .

*) Noch unveröffentlicht.

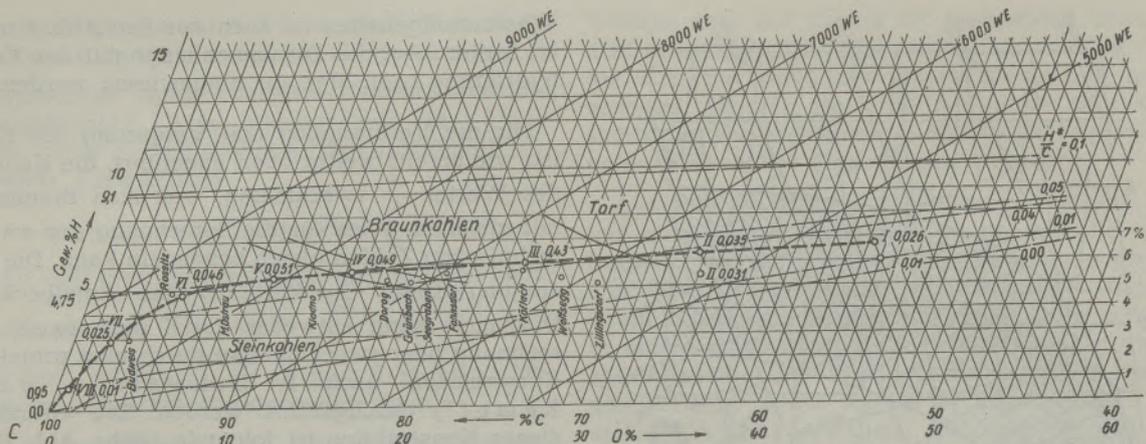


Abb. 8

Zusammensetzung der Substanz natürlicher und künstlicher Brennstoffe in der C-H-O-Darstellung nach Apfelbeck.

Die Geraden gleicher $\frac{H^*}{C}$ -Werte im C-H-O-Dreieck ergeben sich aus folgender Überlegung. Im Punkt H_2O , auf der Seite O—H ist $H^* = 0$. Die geringste Erhöhung des Wasserstoffgehaltes über den des Wassers ergibt, da auf der ganzen Seite $C = O$ ist, einen $\frac{H^*}{C}$ -Wert von ∞ . Andererseits führt die geringste Unterschreitung des Wasserstoffgehaltes von H_2O zum negativen Wert ∞ . Es müssen daher alle Geraden mit jeweils konstanten $\frac{H^*}{C}$ -Werten im H_2O -Punkt zusammenlaufen.

In Abb. 8 ist noch einmal das Apfelbecksche Diagramm in größerem Maßstab herausgezeichnet, so daß eine größere Zahl von kennzeichnender Brennstoffe aufgenommen werden kann und auch die Bereiche der verschiedenen Teere, Peche usw. leichter zu erkennen sind.

Weiters wurden hier für einige Punkte der Inkohlungsline die $\frac{H^*}{C}$ -Werte berechnet und außerdem die Geraden konstanter $\frac{H^*}{C}$ -Werte nach Schwarz-Bergkampff gemäß Abb. 7 eingetragen. Man erkennt daraus, daß die $\frac{H^*}{C}$ -Werte längs der Inkohlungsline von 0,01 beim Holz bis

zu Werten zwischen 0,04 und 0,05 bei den Braun- und Steinkohlen ansteigen und hier über ein großes Gebiet fast konstant sind, um schließlich bei den Anthraziten und Koks auf 0,01 zu fallen und beim reinen Graphit Null zu werden.

In Abb. 9 ist dieser Verlauf noch einmal gesondert dargestellt. Die Tatsache, daß gerade die mengenmäßig meistverwendeten Kohlen $\frac{H^*}{C}$ -Werte um 0,05 aufweisen, was aus dem Zusammenfallen dieser Linien mit der Inkohlungsline auch unmittelbar abzulesen ist, hat Schwarz-Bergkampff veranlaßt, das von ihm kürzlich in dieser Zeitschrift (6) veröffentlichte „Generatorgasdiagramm für Kohlen“ für ein $\frac{H^*}{C}$ -Verhältnis von 0,05 zu berechnen. Weiters hat derselbe Verfasser ein allgemeines Verbrennungsdiagramm für sämtliche praktisch möglichen Fälle entworfen (10), in welchem die Brennstoffe nach ihren $\frac{H^*}{C}$ -Werten berücksichtigt sind. Durch die gemeinsame Verwendung des Apfelbeckschen Diagramms und der von Schwarz-Bergkampff gegebenen Verbrennungs- und Vergasungsdiagramme für Koks und Kohlen, lassen sich die meisten praktischen wärmetechnischen Probleme, die bei der Verwendung fester Brennstoffe auftreten, in einfachster Weise überblicken und beherrschen.

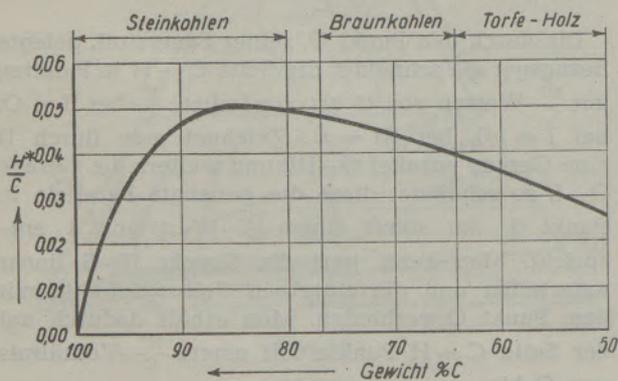


Abb. 9

Verlauf der $\frac{H^*}{C}$ -Werte längs der Inkohlungsline.

Die vorliegende Kurzdarstellung bliebe unvollständig, wenn nicht noch mit einigen Worten auf die tatsächliche Zusammensetzung der festen Brennstoffe eingegangen würde. Es sind daher in Abb. 10 die tatsächlichen Zusammensetzungen, bezogen auf die lufttrockenen Brennstoffe, wieder längs der Inkohlungsline nach Apfelbeck wiedergegeben, und zwar als Grenzwerte nach der Literatur (8) (9).

Die an den Grenzen der verschiedenen Brennstoffgruppen auftretenden Unstetigkeiten, die in Wirklichkeit natürlich nicht existieren, wurden absichtlich nicht ausgeglichen, um nicht den Eindruck zu erwecken, daß es sich hier um eine völlig exakte

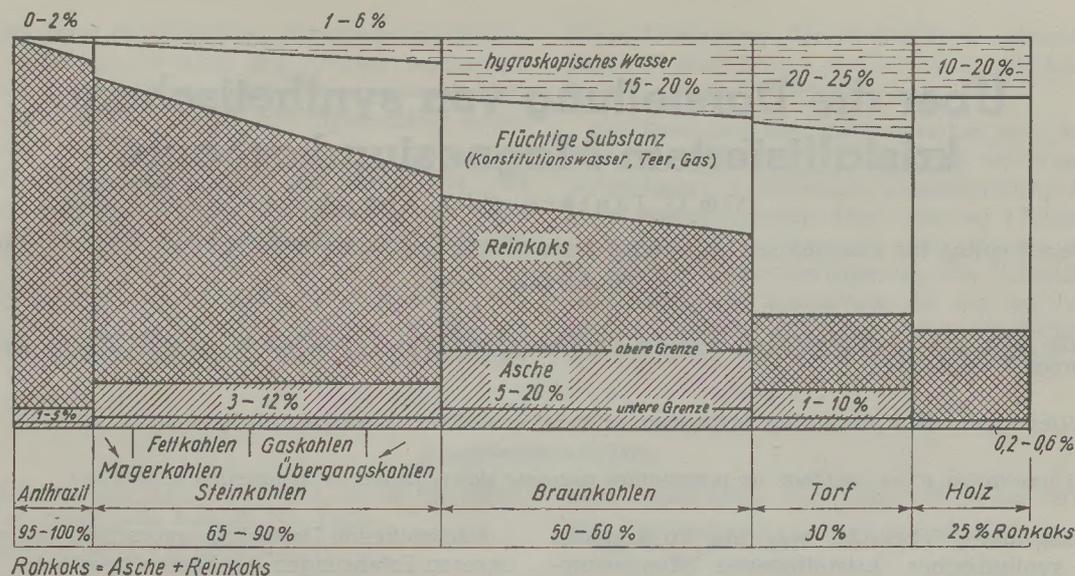


Abb. 10

Grenzen der Zusammensetzung der festen luftgetrockneten Brennstoffe längs der Inkohlungsreihe.

Darstellung handeln könnte. Es liegt ja schon darin eine erhebliche Ungenauigkeit, daß zwar etwa vom Torf angefangen die Gehalte an hygroskopischer Feuchtigkeit mit zunehmendem Inkohlungsgrad einigermaßen stetig abnehmen, die Aschengehalte sich aber keineswegs irgendwie stetig nach der Inkohlungsreihe verändern.

Auf das für die praktische Verwendung der festen Brennstoffe sehr wichtige Verhalten der Asche und einige andere Sonderfragen konnte im Rahmen dieser mehr grundsätzlichen Arbeit nicht eingegangen werden.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß sich auf Grund der Arbeiten von H. Apfelbeck eine vollständige und dabei sehr übersichtliche Darstellung der Brennstoffe, insbesondere der festen, geben läßt. Durch die Einbeziehung des Wertes $\frac{H^*}{C}$ und der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Diagramme von E. Schwarz v. Bergkamp über die Verbrennung und Vergasung von Kohlen und Koks lassen sich die meisten praktischen wärmetechnischen Probleme bei der Verbrennung und Ver-

gasung fester Brennstoffe auch vom Praktiker leicht überblicken und beherrschen.

Summary

It is shown that, based on the publications of H. Apfelbeck, the fuels and especially the fixed fuels may be very easily systematized. Considering the ratio $\frac{H^*}{C}$ and the charts for combustion and gasifying of coals and coke by E. Schwarz von Bergkamp, published in this magazine, even the practical engineer may easily control most of the thermic problems arising by burning and gasifying fixed fuels.

Résumé

L'article montre que les travaux de H. Apfelbeck permettent une description complète et, de plus, très claire des combustibles, spécialement des combustibles solides. Grâce à l'utilisation du rapport $\frac{H^*}{C}$ et du diagramme de E. Schwarz von Bergkamp sur la combustion et la gazéification du charbon et du coke, la majorité de ces problèmes thermo-techniques sont également mis à la portée des techniciens.

Literaturverzeichnis

- (1) H. Apfelbeck, „Die Darstellung der Inkohlung im Dreistoffdiagramm und ihre Nutzenanwendung für die Kohlenveredlung“ in „Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle“, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1930, S. 22 bis 61.
- (2) W. J. Müller und E. Graf, „Kurzes Lehrbuch der Technologie der Brennstoffe“, Verlag F. Deuticke, Wien 1945, S. 180/200, S. 493/580.
- (3) W. J. Müller und E. Graf, a. a. O., S. 156.
- (4) D. Aufhäuser, Z VDI 61 (1917), S. 266 ff.
- (5) E. Schrieder, „Rechnerische Behandlung von Gasanalysen“, Feuerungstechnik 20 (1934), S. 42/46.
- (6) E. Schwarz v. Bergkamp, „Die Zusammensetzung von Generatorgasen aus Rohkohlen“, Radex-Rundschau 1948, S. 41/48.
- (7) H. Apfelbeck, a. a. O., S. 24/47.
- (8) F. Schraml, Vorlesungen, Feuerungskunde, Mont. Hochschule, Leoben 1910/46.
- (9) W. J. Müller und E. Graf, a. a. O., S. 152 ff.
- (10) E. Schwarz v. Bergkamp, „Ein allgemeines Verbrennungsdiagramm“, demnächst in dieser Zeitschrift.

(Eingelangt am 5. Oktober 1948)

Über die Darstellung von synthetischem, kristallisiertem Magnesiumkarbonat

Von G. Jantsch und F. Zemek

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Es wird eine reproduzierbare Methode zur Darstellung von künstlichem, kristallisiertem Magnesiumkarbonat beschrieben.)

(Description of a proceeding to produce artificial cristalized magnesium carbonate.)

(Description d'une méthode de préparation courante du carbonate de magnésium cristallisé.)

Für bestimmte Versuche war ein vollkommen reines, synthetisches, kristallisiertes Magnesiumkarbonat erforderlich. Die in der Literatur [(1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8)] vorhandenen Angaben ermöglichten es jedoch nicht, dasselbe in der gewünschten Reinheit herzustellen. Wir erhielten entgegen diesen Angaben stets schlecht kristallisierte und infolge Hydrolyse mit basischen Carbonaten wechselnder Zusammensetzung verunreinigte Präparate.

Nach längeren Bemühungen, welche hauptsächlich zum Ziele hatten, die bei den Kristallisationsvorgängen meist eintretende Hydrolyse auszuschalten, gelang es, ein analytisch reines, kristallisiertes Magnesiumkarbonat zu erhalten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß sich das Präparat nur dann in der erforderlichen Reinheit bildet, wenn man die jeweils zur Darstellung gelangenden Mengen nicht zu groß und die Kristallisationszeit entsprechend lang wählt. Es ist also zweckmäßig, bei Darstellung größerer Mengen dieselben in einzelne Portionen aufzuteilen.

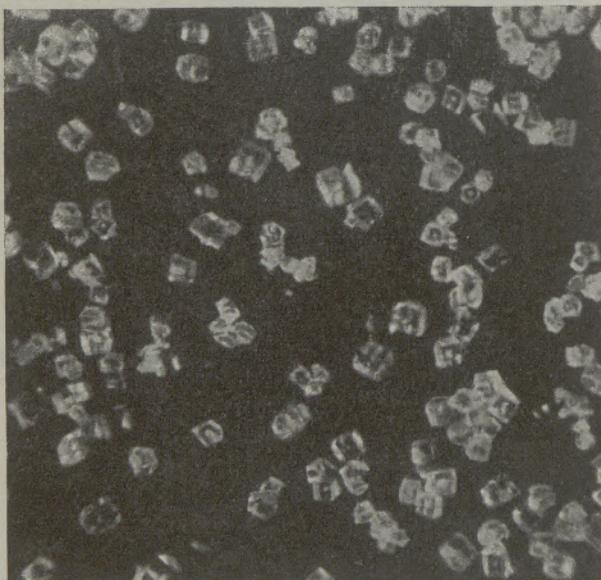


Abb. 1
Synthetisches Magnesiumkarbonat

Nachstehende Darstellungsvorschrift hat sich nach unseren Erfahrungen am besten bewährt:

20 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 11 g Harnstoff werden in 60 ccm kaltem, destilliertem Wasser gelöst, etwaige Rückstände (Verunreinigungen) wurden durch Filtration entfernt und das Filtrat in einem 100 ccm-Becherglas aufgefangen und mit 1,2 ccm HCl p. A. $d = 1,115$ angesäuert.

Die mit Uhrgläsern bedeckten Bechergläser werden in einen mit einem Rost ausgestatteten Autoklaven gestellt und dieser zu einem Viertel mit Wasser gefüllt. Die Luft im Autoklaven wird darauf mit Kohlendioxyd verdrängt und der Autoklave verschlossen. Durch Einpressen von Kohlendioxyd (durch das Entspannungsventil) erzeugt man einen Überdruck von 5 bis 6 Atm. und erhöht denselben durch Erhitzen auf 118 bis 130° auf 27 bis 28 Atm. Dieser Druck muß 30 Stunden aufrechterhalten werden.

Nach 12stündigem Abkühlen wäscht man zunächst aus den Kristallen mit kaltem, kohlendioxydhaltigem Wasser das eventuell entstandene Magnesiumbikarbonat heraus und dann noch mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nach. Das anhaftende Wasser wird durch Abnutschen mit 96%igem Alkohol entfernt und das Karbonat vier Stunden im Kohlendioxydstrom bei 210° getrocknet.

Das Ergebnis sind klare, durchsichtige, weiße Rhomboeder, die schon bei 30facher Vergrößerung als solche erkannt werden können und im auffallenden Licht stark glänzen.

Über die analytische Reinheit des Präparates orientieren nachstehende Analysenergebnisse:

Theoret. CO_3 -Gehalt in %	
bezogen auf $MgCO_3$:	52,18
Gefunden:	52,16; 52,14; 52,20
Theoret. MgO-Gehalt in %	
bezogen auf $MgCO_3$:	47,82
Gefunden:	47,85; 47,85; 47,88

Die einwandfreie Kristallform des Magnesiumkarbonates ist aus Abb. 1 zu ersehen. Diese Mikro-

aufnahme zeigt durchsichtige, scharfkantige Rhomboeder, während die nach den Arbeitsvorschriften der eingangs erwähnten Literatur erhaltenen Kristalle undurchsichtig waren und abgerundete Ecken und Kanten aufwiesen.

Einen besonderen Einfluß auf die Größe und Güte der Kristalle übt die Veränderung der Salzsäurekonzentration und jene der Ausgangsstoffe aus.

Bei Erhöhung der Salzsäurekonzentration über 1,2 ccm, $d = 1,115$ pro 60 ccm Lösung resultieren wesentlich kleinere Kristalle, ohne daß jedoch eine

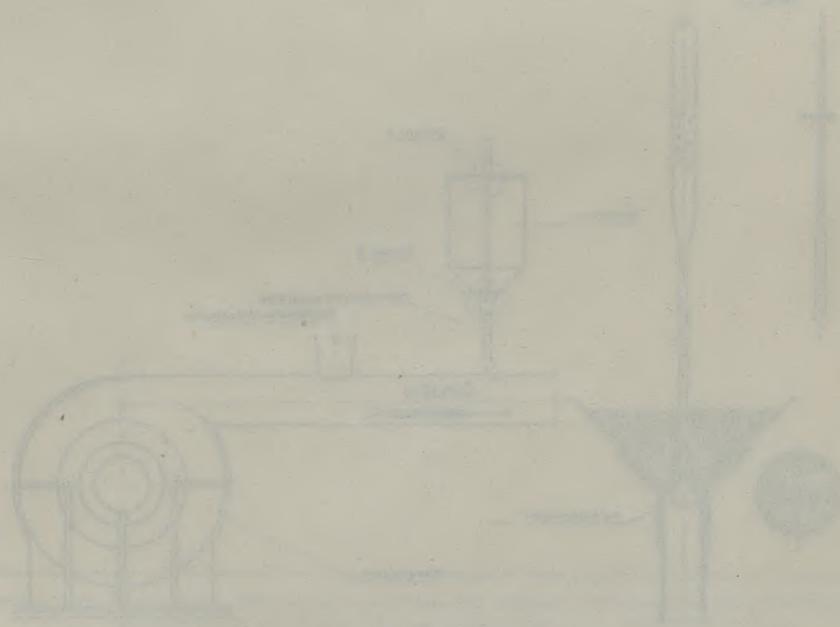
Verschlechterung der Kristallform eintrat. Unter dieser Konzentration traten infolge hydrolytischer Erscheinungen basische Produkte auf.

Bei Erhöhung der Konzentration der Ausgangsstoffe auf das Doppelte erhielten wir traubenartig verwachsene, vollkommen undurchsichtige Kristalle, deren rhomboedrische Form erst bei 170facher Vergrößerung feststellbar war. Als Ursache darf man eine beträchtliche Verzögerung der Kristallisationsgeschwindigkeit annehmen, da wir bei Verlängerung der Druckdauer von 30 auf 60 Stunden eine Verbesserung der Kristallgüte beobachten konnten.

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|---|
| (1) H. de Senarmont, Ann. Chim. Phys., (3) 30, 134 (1850), 32, 149 (1851). Lieb. Ann. 80, 215 (1851). | (5) L. Walter-Lévy, Ann. Chim. (11) 7, 169 (1937). |
| (2) R. Marc, Z. phys. Ch. 75, 724 (1911). | (6) S. W. Potapenko, Zurnal prikladnoi Chim. (russ.) 5, 701 (1932). |
| (3) A. Simec, Z. anorg. Ch. 82, 21 (1913). | (7) G. Gloß, Dissert. Berlin, S. 24 (1938). |
| (4) L. Lorenz, Z. anorg. Ch. 134, 307 (1924). | (8) Lemke, Diplomarbeit, Hannover. |

(Eingelangt am 13. Jänner 1949)



FÜR DEN PRAKTIKER

Verfahren zur Förderung der Ansatzbildung in Zementrotieröfen

(Es wird eine Methode beschrieben, um bei schlechter Ansatzbildung im Zementrotierofen die Klebefähigkeit des Klinkers durch Einblasen geeigneter Materialien zu erhöhen.)

(Description of a process to increase the ability of the clinker to increase the adhesiveness in rotary furnaces producing cement by blowing in suitable materials.)

(Description d'une méthode permettant d'accroître le pouvoir adhérent des «klinkers» par soufflage de matières appropriées, en cas de défectueuse formation de dépôts dans les fours rotatifs à ciment.)

Bereits seit fast zwei Jahrzehnten wird der Radexstein mit ausgezeichnetem Erfolg zur Auskleidung der Sinterzone von Zementrotieröfen verwendet. Die Haltbarkeit dieses Ofenfutters im Betriebe beruht vornehmlich auf der Tatsache, daß es bei Brenntemperatur vom Zementklinker fast nicht angegriffen wird und dabei trotzdem ein guter Ansatzbildner ist. In der Regel überzieht sich das Radexfutter bald nach Inbetriebsetzung des Ofens mit einem gut haftenden Überzug aus Zementklinkermasse, welcher sich nach wenigen Betriebstagen zu einem 10 bis 15 cm starken Ansatz verstärkt.

Durch diesen Ansatz wird einerseits das Radexfutter vor weiterer Beanspruchung durch den Zementklinker geschützt, andererseits das Isoliervermögen des Futters vergrößert und damit die Wärmeableitung nach außen sowie die Abstrahlung durch den Ofenmantel verringert.

Vereinzelt kommt es nun vor, daß sich in der Sinterzone des Drehofens entweder gar keine Kruste bildet oder der bereits gebildete Ansatz zu locker sitzt und wieder abfällt. Die Ursache hierfür dürfte in einer besonderen Zusammensetzung des Klinkers gelegen oder auf die Qualität des Brennstoffes, bzw. die Zusammensetzung der Kohlenasche zurückzuführen sein.

In solchen Fällen hat es sich häufig als nützlich erwiesen, das Klebevermögen des Klinkers durch Einblasen von geeigneten Materialien auf das Radexfutter zu verstärken. Hiefür kommen Bauxit, Eisenerze, Kiesabbrände, Eisenspäne und Mischungen aus diesen Stoffen in Frage.

In Ermangelung einer besonderen Einblasevorrichtung, mit welcher das Material direkt auf die entsprechende Futterstelle aufgetragen werden kann, genügt es, diese

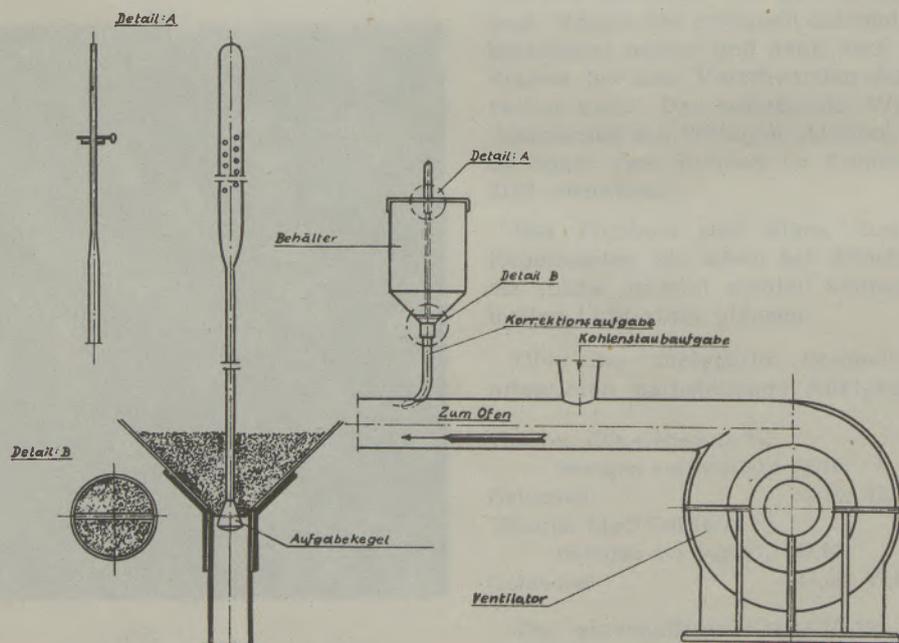


Abb. 1

Zusätze durch eine einfache Vorrichtung (siehe Abb. 1) in das Kohleneinblasrohr einlaufen zu lassen.

Ein zylindrischer Blechbehälter von etwa 50 cm Durchmesser und 70 cm Höhe, mit kegelförmigem Unterteil, besitzt unten eine kreisförmige Öffnung von etwa 30 mm Durchmesser, welche durch einen von unten eingezogenen kegelförmigen Stopfen von etwa 35 mm Durchmesser verschlossen wird. Dieser Stopfen kann durch Senken gelüftet werden und ist oben mit einem Stab verbunden, der an seinem oberen Ende flach ausgeschmiedet und mit einer Anzahl von Löchern versehen ist. Quer über dem oberen Rand des Blechbehälters ist ein geschlitztes Flacheisen angebracht, in welchem sich der Stopfenstab bewegen und mit einem Vorstecker auf die gewünschte Höhe eingestellt werden kann.

Das einzublasende Material wird nun in einer Kör-

nung von etwa 0 bis 2 mm in den Behälter eingefüllt und der Verschlusskegel soweit gesenkt, daß pro Stunde zirka 50 bis 100 kg zur Staubkohle fließen. Die Materialkörnung ist dabei so zu wählen, daß das Einblasgut durch den Luftstrom an die ansatzlose Futterstelle getragen wird. Je weiter diese Stelle von der Kohlendüse entfernt liegt, desto feiner muß die Körnung des Zusatzmittels sein und umgekehrt.

Das Einblasen ist solange fortzusetzen, bis auf dem Radexfutter die gewünschte Ansatzbildung eingetreten ist, was am besten durch Kontrolle der Ofenmanteltemperatur mit einem Anlegepyrometer festgestellt wird. Steht kein solches Pyrometer zur Verfügung, dann genügt es auch, die Temperatur einer Reihe von Thermometern zu verfolgen, welche in Entfernung von einigen Metern längs des Drehofens aufgehängt sind.

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM JULI 1949

INHALT

	Seite
Die Verwendung von Ferro-Carbon-Titan zur Herstellung von Schienenstahl (Aus einer nichtveröffentlichten Arbeit) Von W. Titze, Alpine-Montangesellschaft, Donawitz	117
Ein allgemeines Verbrennungsdiagramm Von E. Schwarz-Bergkamp, Montan. Hochschule Leoben	135
Die Lage des Gleichgewichtes $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ bei verschiedenen Brenntemperaturen Von E. Cremer und F. Gatt, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck	144
Die Strömungsvorgänge in Industrieöfen F. Bartu, Maerz Ofenbau G. m. b. H., Millstatt	150
Für den Praktiker: Herstellung eines mit Magnesit gesinterten SM-Ofenherdes	158
Aus der Literatur: Das System CaO-MgO	161



Die Verwendung von Ferro-Carbon-Titan zur Herstellung von Schienenstahl

(Aus einer nichtveröffentlichten Arbeit)

Von W. Titze, Alpine-Montangesellschaft, Donawitz

(Grundsätzliches zur Schienenherstellung; Werkstoffehler; Ursachen für den Verschleiß; Technologische und metallographische Untersuchung von Versuchsschmelzungen und Erprobung daraus hergestellter Schienen im Betriebsversuch.)

(Principles for the production of rails; faults in material; reasons for wear and tear; technological and metallographical studies of experimental charges and operating tests of rails made from material manufactured in these charges.)

(Problèmes essentiels de la fabrication des rails; défauts dûs au matériel; causes d'usure; essais technologiques et métallographiques des fusions d'essai et vérification industrielle des rails obtenus.)

Als die Brüder R e m y im Jahre 1835 in Nürnberg die erste Schiene auf dem Kontinent walzten, konnte niemand die Entwicklung der Eisenbahnen voraussehen und ihre Bedeutung für die wirtschaftliche und kulturelle Entwicklung im Leben der Völker ahnen. Nichts führt uns diese Entwicklung sinnfälliger vor Augen als die Gegenüberstellung dieses ersten Schienenprofils mit den heute bei uns verlegten Schienen.

Die Möglichkeit der Steigerung der Zugeschwindigkeit von 12 auf 160 Stundenkilometer, die Erhöhung des Achsdruckes von 3 auf 22 Tonnen wird durch den Vergleich der beiden Profile ohne weiteres klar.

Diese eben nur kurz angedeutete Entwicklung hatte zur Voraussetzung, daß der Schienenerzeuger in der Lage war, für die Schienen einen Werkstoff herzustellen, der den sich steigernden Ansprüchen auf Bruchsicherheit und Abnutzungswiderstand ge-

recht wurde. Abb. 2 soll die Arbeit des Metallurgen in diesem Zeitabschnitt veranschaulichen.

Die Entwicklung der Schiene ging parallel mit der Entwicklung der Metallurgie des Stahles. Auf die Schweißeisenschiene folgte die aus Schweiß- und Puddelstahl. In den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts trat Bessemer- und Thomasstahl an deren Stelle; heute steht der basische Siemens-Martin-Stahl mit der Thomasschiene im Wettbewerb. Das Spiel, höhere Güte des Stahles, daher größere Beanspruchung und neuerliche Verbesserung der Qualität der Schiene, hat heute in der Schaffung der verschleißfesten Schiene ihr vorläufiges Ende gefunden.

Die Entwicklung des Eisenbahnwesens ist so weit gediehen, daß die Bahnen trotz Flugzeug und Motorfahrzeug die beherrschende Stellung als Massentransportmittel innehaben und auch beibehalten werden. Ursache für diesen Vorrang sind der verhältnismäßig niedrige Kraftbedarf für die Zugsförderung und die fast absolute Sicherheit und Bequemlichkeit des Verkehrs.

Das Fundament der Eisenbahn ist die Schiene. Von der Güte ihres Werkstoffes hängt die Sicherheit des Verkehrs ab, ihr Widerstand gegen Abnutzung beeinflusst wesentlich die Wirtschaftlichkeit des Betriebes. Sicherheit und Wirtschaftlichkeit sind aber die Grundlagen jeder Bahnverwaltung.

Aufgabe des Erzeugers war es nun, diesen beiden Hauptforderungen durch Herstellung eines entsprechenden Werkstoffes nachzukommen. Ihrer Lösung stellten sich Schwierigkeiten verschiedenster Art entgegen. Die Schiene soll sich unter der Last der darüberrollenden Züge nur elastisch verformen, also hohe Streckgrenze und Festigkeit besitzen; umgekehrt muß sie aber aus Gründen der Betriebssicherheit bruchfest sein, also große Dehnung aufweisen, demnach zwei sich widersprechende Forderungen erfüllen. Noch komplizierter gestalten sich aber die Verhältnisse in der Frage der Ver-

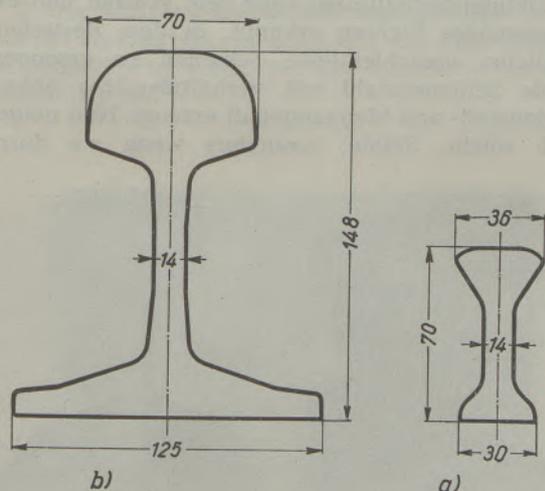


Abb. 1

- a) Die erste am Kontinent (in Nürnberg) gewalzte Schiene, ca. 12,5 kg/m
b) Schiene Form B der österr. Bundesbahnen, ca. 49 kg/m

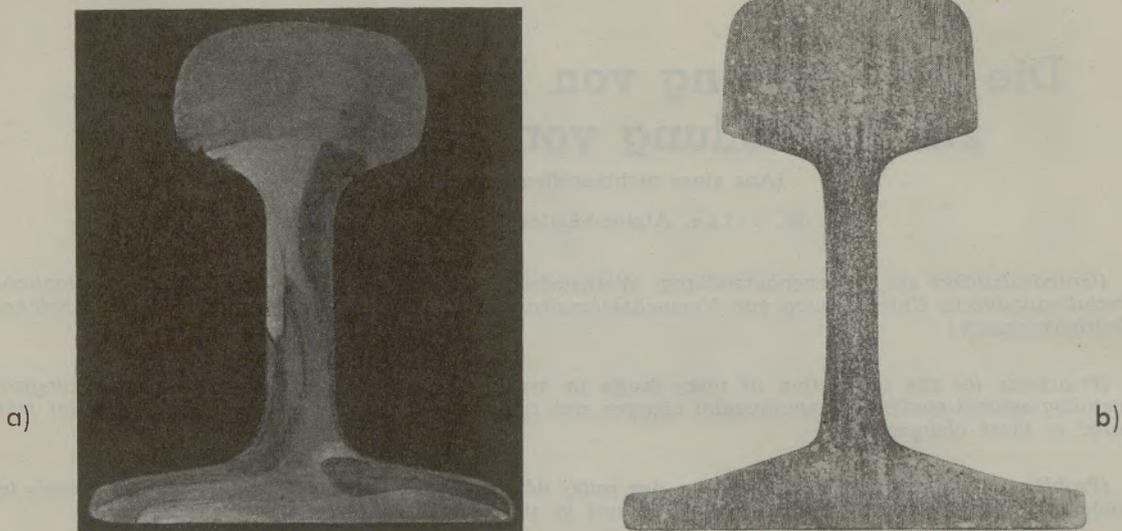


Abb. 2

schleißfestigkeit. Die Vielfalt der Momente, die den Widerstand gegen Abnutzung und Verformung beeinflussen, lassen ihre Nachahmung durch den Laboratoriumsversuch in entsprechender Weise nicht zu. Es wurden wohl Verschleißprüfmaschinen verschiedenster Art ausgeführt, die den tatsächlichen Betriebsverhältnissen mehr oder weniger Rechnung tragen; eine einwandfreie Erprobung auf Verschleiß der Schienen vor ihrer Verlegung ist jedoch nicht möglich. Um völlige Klarheit zu schaffen, ist man auf den Betriebsversuch angewiesen, ein an sich kostspieliges und zeitraubendes Verfahren, dauert es doch eine Reihe von Jahren, bis man zu Ergebnissen kommt, die eine sichere Beurteilung des Werkstoffes erlauben.

Die Lösung des Problems „Verschleißfestigkeit“ ist nur durch verständnisvolle Zusammenarbeit von Erzeuger und Verbraucher möglich. Die vorliegende Arbeit stellt einen Ausschnitt einer solchen Gemeinschaftsarbeit dar.

Zunächst sei noch auf die Momente, die Schienenbrüche verursachen und den Schienenverschleiß beeinflussen, kurz eingegangen. P u s c h (1), Berlin, hat rund 1300 im Betrieb gebrochene Schienen aus den Verlegungsjahren 1870 bis 1936 untersucht und festgestellt, daß 52,8% der Brüche auf Werkstoff-

fehler zurückzuführen sind. Diese gliedern sich in:

- 41,3 % Lunker,
- 28,7 % Spannungsrisse,
- 28,3 % Fußrisse und
- 1,7 % sonstige Ursachen.

Ein ähnliches Ergebnis zeitigt die Auswertung der Schienenbruchstatistik der Deutschen Reichsbahn (2).

Lunker im Schienenkopf und -steg ist übereinstimmend mit über 40% als Bruchursache ermittelt worden.

Richtige Gießtemperatur und entsprechendes Schöpfen der Blöcke lassen unschwer diesen Fehler vermeiden. Schwieriger ist es, den Spannungsrissen im Kopf, den sogenannten Nierenbrüchen, beizukommen.

Als Ursachen wurden hohe Härte des Stahles, die Abkühlungsverhältnisse nach dem Walzen und unsachgemäßes Richten erkannt. In dem Bestreben, möglichst verschleißfeste Schienen zu erzeugen, wurde Schienenstahl mit verhältnismäßig hohem Kohlenstoff- und Mangangehalt erzeugt. Nun neigen auch solche Stähle, besonders wenn sie durch

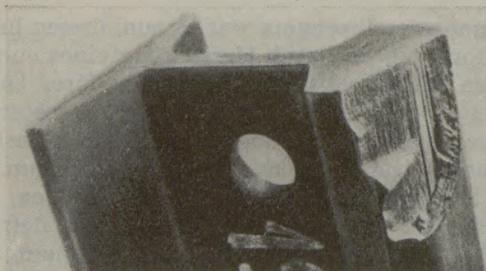


Abb. 3
Lunker als Bruchursache

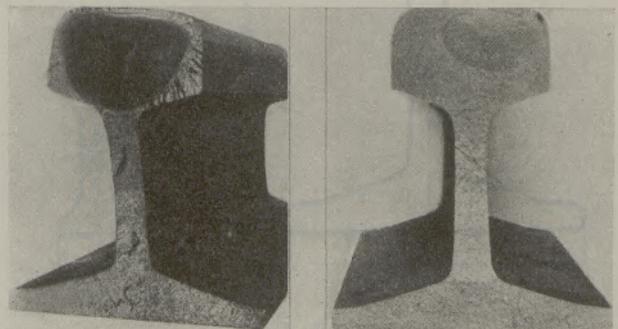


Abb. 4
Beispiele für Nierenbrüche

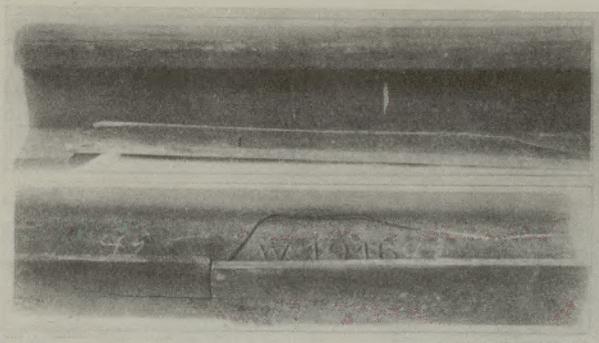


Abb. 5

Chrom oder Nickel in stärkerem Maße verunreinigt sind, zu Flockenrissen. Bei der oft wenig sorgfältigen Abkühlung der Schienen, die durch die an sich ungleichmäßige Materialverteilung im Profil mit Spannungen vorbelastet sind, wird die Gefahr einer Innenrißbildung noch vergrößert. Hier kann bei gegebener Analyse nur sorgfältige Überwachung der Abkühlung und des Richtens Abhilfe schaffen.

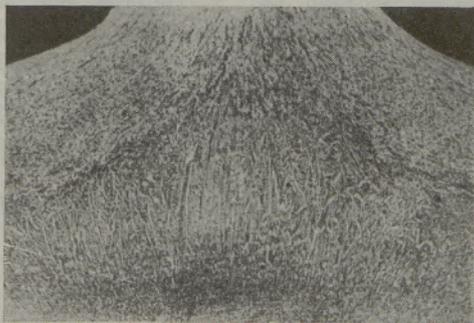
Risse im Fuß haben meist ihre Ursache in schlecht verschweißten Gasblasen oder einer ungünstigen Ausbildung der Primärkristallisation.

Richtige Schmelzföhrung, einwandfreie Desoxydation und sauberes Vergießen bei nicht zu hoher Temperatur, verbunden mit entsprechend hoher Walztemperatur, mindern auch dieses Ubel auf ein erträgliches Maß.

Der Einfluß einer ungünstigen Primärkristallisation kann durch Änderung der Kalibrierung beseitigt werden (3).

Die Untersuchungen von Pilz und Mayer (2, 4) ergaben außerdem zwei wichtige Feststellungen und zwar:

1. Die Stärke der Seigerungen spielt bei den Brüchen nur eine untergeordnete Rolle.
2. Die Alterung hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Schienen, denn die Zahl der Schienenbrüche steigt mit der Liegedauer nur unwesentlich an.



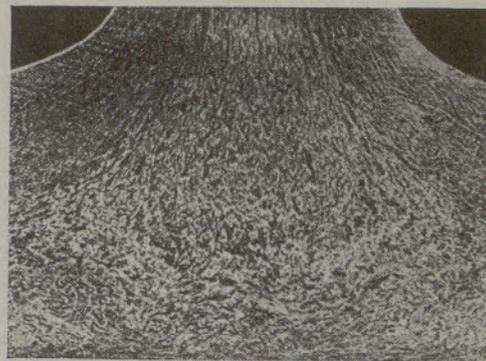
Gefügeausbildung im Fuß einer üblich gewalzten Schiene

Wesentlich schwieriger gestaltete sich das Problem „verschleißfeste Schienen“. Der Ersatz der alten Schweißbeisen-, Schweißstahl- und Bessemer-Schienen durch stärkere Profile aus Flußstahl (Thomas- und basischem SM-Stahl) war auf dem Kontinent in den meisten Ländern um die Jahrhundertwende abgeschlossen. Er brachte eine unangenehme Überraschung. Die neuen Schienen zeigten, obwohl sie zum Teil eine wesentlich höhere Festigkeit hatten, einen anormal hohen Verschleiß; sie schienen den alten Bessemer-Schienen durchaus unterlegen. Ursache hiefür war, wie man später erkannte, das verminderte Kalthärtungsvermögen der Schienen höherer Festigkeit. Greulich (5) hat nachgewiesen, daß bei weichen Stählen die Härtezunahme durch Kaltbearbeitung 85% beträgt, gegenüber 55 und 30% bei mittelhartem und hartem Stählen. Bei den alten Bessemer-Schienen, die einen C-Gehalt von zirka 0,25% hatten, erfuhr die Kopfoberfläche durch die nur allmählich wachsende Betriebsbeanspruchung eine weitgehende Härtezunahme und Verdichtung der Fahrfläche, so daß sie nun den neuen gesteigerten Ansprüchen auf längere Zeit gewachsen waren. Die neuen basischen SM-Stahlschienen mit ihrem, wegen des wesentlich höheren Kohlegehaltes, ohnehin verminderten Kalthärtungsvermögen, fanden gar nicht die Zeit, eine gehärtete und verdichtete Lauffläche zu bilden und waren daher zunächst den Schienen alter Erzeugung unterlegen.

Es sind nun gerade 40 Jahre her, daß die Erzeuger an die Schaffung eines verschleißfesten Werkstoffes schritten. Die durch den ersten Weltkrieg unterbrochenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden nach seiner Beendigung überall nachdrücklichst aufgenommen, mit dem Erfolg, daß nach kaum 15 Jahren den Bahnverwaltungen Werkstoffe für Schienen zur Verfügung gestellt wurden, die allen Anforderungen eines modernen Betriebes gerecht werden.

Heute wissen wir, daß der Verschleiß maßgeblich abhängt:

1. von der durchschnittlichen Tonnenzahl der Züge,



Gefügeausbildung im Fuß einer nach dem neuen Verfahren gewalzten Schiene

Abb. 6 a und 6 b

Z A H L E N -

Schmelze Nr.	Einsatz in t					Mn im Ein- satz %	eingesetzt	↑ O eingeleert	aufge- schmolzen	1. Probe			Erz nachgesetzt	Probe v. Mn-Zugabe				Mn- Zugabe kg
	Schrott	Erz	Kalk	Zun- der	Roh- eisen					Härte	C	Mn		Zeit	Härte	C	Mn	
1. Versuchs-																		
91193	3,0	3,2	1,0	1,2	27,0	2,53	12 15	13 40	17 00	4 w	—	—	—	17 45	5-h	—	—	380
91212	3,0	2,0	1,2	1,2	27,0	1,88	14 10	15 20	20 00	4 h	—	—	200	20 40	5-h	—	—	350
91224	3,0	2,4	1,6	1,2	27,5	2,03	9 40	11 00	15 00	3 w	—	—	750	17 00	5-h	—	—	320
92134	3,0	4,0	1,6	0,8	27,0	2,50	6 20	7 30	10 45	4 —	0,61	,29	—	11 15	5-h	,53	,40	300
92141	3,2	3,6	1,4	1,2	28,5	2,48	12 30	13 30	16 45	4 w	—	—	—	17 00	5-h	,52	,27	270
92167	3,0	5,6	—	1,2	28,0	2,17	7 15	8 15	11 55	4-h	—	—	420	12 55	5 h	,65	,32	260
2. Versuchs-																		
91187	3,3	4,8	—	1,2	25,0	2,07	9 40	10 50	13 45	3 w	—	—	720	15 25	5-h	—	—	330
91206	3,5	2,8	0,8	0,9	27,0	1,84	23 00	0 20	4 00	5-h	—	—	3 t nachges.	4 25	5-h	—	—	350
91216	3,5	3,6	1,5	1,2	27,5	1,90	5 35	6 50	9 45	3-w	—	—	840	11 20	5-h	—	—	340
91225	4,0	2,4	1,2	1,2	27,0	2,26	12 15	13 15	17 00	4 h	—	—	600	17 40	5-h	—	—	290
91244	8,2	2,8	1,2	1,2	22,0	1,90	2 55	4 20	7 30	3 w	—	—	400	8 45	5 h	—	—	260
93726	3,4	4,4	—	1,2	28,5	1,82	9 55	11 10	14 45	3 h	1,62	0,28	870	16 20	5 h	,60	,30	280
3. Versuchs-																		
92143	3,4	3,6	1,0	1,2	28,0	1,75	13 00	14 30	—	—	—	—	—	17 40	5-h	,48	,27	380
92170	4,0	3,6	1,4	1,2	26,0	2,00	10 00	11 30	14 25	4-	,75	,29	200	14 40	5-	,39	,38	380
93732	2,6	3,6	1,6	1,2	30,0	1,68	15 55	17 00	20 15	4-	,90	,23	—	20 35	4-w	,67	,26	290
93722	3,0	3,6	1,6	1,2	29,5	1,88	9 30	11 00	13 45	4 h	1,11	,21	200	14 40	5-h	,60	,30	320
93749	3,0	4,0	1,6	1,2	30,0	1,67	3 30	5 00	8 00	4 w	,59	,30	120	8 35	5-h	,51	,33	350
93766	2,9	3,6	1,6	1,2	26,5	2,08	15 10	16 10	18 30	4 h	1,31	,19	90	19 19	5 h	,56	,26	350
4. Versuchs-																		
93747	3,3	2,8	1,6	0,9	28,5	1,46	2 15	3 30	7 00	4-w	,68	,25	—	7 30	5 h	,58	,29	350
93770	3,0	3,2	1,2	1,2	27,5	1,65	15 30	16 45	19 25	3 w	1,44	,23	900	21 20	5 h	,66	,28	320
93789	3,8	3,6	1,6	1,2	32,0	1,82	4 00	5 40	9 00	5 w	—	—	4 t nachges.	9 45	5 h	,60	,37	300
93794	3,3	2,8	1,6	0,9	31,0	1,96	4 40	6 00	10 45	5 w	—	—	3 t nachges.	11 15	5 h	,64	,24	350
93800	3,0	3,8	1,2	0,9	26,5	1,84	10 45	12 35	15 30	4 w	,73	,34	—	15 40	5 h	,57	,35	270

2. von der durchschnittlichen Zuggeschwindigkeit,
3. von der Art der Verlegung,
4. von der Neigung der Strecke,
5. von den atmosphärischen und klimatischen Verhältnissen und
6. von der Stahlqualität.

Um den Einfluß der Stahlqualität auf den Verschleißwiderstand von Vollbahnschienen normaler Güte zu untersuchen, wurde in Donawitz unter genauer Beobachtung aller jener Momente, die die Güte des Werkstoffes beeinflussen, eine Reihe von Schienenchargen erschmolzen und auf ihre technologischen Eigenschaften untersucht. Da nach älteren Literaturangaben (7) Titan einen günstigen Einfluß sowohl auf die Stahlqualität als auch auf den Schienenverschleiß ausüben soll, wurde bei

einem Teil der Versuchsschmelzen Ferro-Carbon-Titan, mit 7,45% C, 0,15% Mn, 0,029% P, 0,032% S, 19,6% Ti und 69,7% Fe, zugesetzt.

Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden bei Herstellung einer neuen Schmelzungsreihe verwendet und diese Schienen auf einer Versuchsstrecke (Arlberg) verlegt, um feststellen zu können, inwieweit die metallurgischen Erkenntnisse und die Ergebnisse auf dem Prüfstand mit dem Verhalten im Betrieb übereinstimmen.

Herstellung und Walzen der Probeschmelzen

Im ganzen wurden 30 Chargen hergestellt, die in fünf Versuchsreihen unterteilt waren.

Versuchsreihe I

6 Schmelzen mit einem Ferro-Carbon-Titan-Zusatz von 0, 1, 2, 3, 4, 5 Kilogramm je Tonne Stahl in den Ofen und normalem Ferrosilizium-Zusatz.

T A F E L 1 und 2

Probe v. dem Abstich				Abstich	Abstich-temp. °C	Zusatz in der Pfanne*)	Char-gen-dauer	Gieß-temp. °C	Fertiganalyse					Bemerkung
Zeit	Härte	C	Mn						C	Mn	Si	P	S	
reihe														
18 00	4 w	0,58	0,96	6 30	1600	30 kg / 4 kg / 15 kg	6 15	1555	,59	,84	,07	,040	,056	
21 05	5 h	,50	,83	21 10	—	30 kg / 60 kg	7 00	—	,61	,86	,06	,046	,035	in den Ofen 30 kg FeCTi
17 20	5-h	,48	,79	17 20	1620	30 kg FeSi	7 40	1520	,54	,87	,05	,034	,039	60 kg FeCTi
11 45	5 h	—	—	11 50	—	30 kg FeSi / 50 kg Koks	5 30	—	,70	,82	,07	,030	,039	90 kg FeCTi
17 25	5-	,42	,74	5 30	1600	30 kg FeSi / 50 kg Koks	5 00	1500	,51	,72	,06	,030	,052	120 kg FeCTi
13 25	4 w	,65	,83	13 30	1675	30 kg FeSi / 1,5 kg AlSi	6 15	1630	,66	,74	,07	,026	,034	150 kg FeCTi
reihe														
15 45	4 w	,57	,93	15 50	1540	100 kg FeSi / 4 kg AlSi	6 10	1500	,53	,80	,20	,030	,034	
4 55	5 h	,57	,83	5 00	1615	100 kg FeSi / 20 kg Koks	6 00	1560	,62	,85	,15	,054	,040	in den Ofen 30 kg FeCTi
11 40	4 w	,61	,85	11 45	1670	100 kg FeSi / 10 kg Koks	6 10	1635	,64	,93	,22	,033	,047	60 kg FeCTi
18 00	5-h	,51	,91	18 10	—	100 kg FeSi	5 55	—	,50	,97	,22	,047	,034	90 kg FeCTi
9 05	4-w	,66	,88	9 10	1640	100 kg FeSi	6 15	1625	,65	,92	,18	,037	,045	120 kg FeCTi
16 50	5 h	,59	,63	16 55	1640	100 kg FeSi	7 00	1600	,66	,77	,17	,033	,042	150 kg FeCTi
reihe														
18 00	5 h	,53	1,36	18 10	1630	30 kg FeSi / 3,5 kg AlSi / 70 kg Koks	5 10	1615	,57	,85	,04	,043	,054	
14 55	5-	,37	,86	15 05	1670	40 kg FeSi / 3,5 kg AlSi / 80 kg Koks	5 05	1630	,54	,93	,09	,036	,056	in den Ofen 30 kg FeCTi
21 00	5 h	,61	,68	21 00	1730	30 kg FeSi / 3,0 kg AlSi	5 05	1625	,59	,65	,07	,036	,056	90 kg FeCTi
15 05	5 h	—	—	15 10	1650	30 kg FeSi / 3,0 kg AlSi	5 40	1635	,64	,88	,07	,036	,062	60 kg FeCTi
9 00	5 h	,56	,80	9 00	1660	30 kg FeSi / 3,5 kg AlSi / 15 kg Koks	5 30	1600	,64	,94	,07	,055	,054	120 kg FeCTi
19 45	5 h	,50	,82	19 50	1670	30 kg FeSi / 3,5 kg AlSi / 30 kg Koks	4 40	1640	,61	,90	,07	,050	,062	150 kg FeCTi
reihe														
7 50	4 w	,61	,95	7 55	1560	150 kg FeCTi / 30 kg FeSi	5 40	1520	,60	,85	,07	,064	,046	
21 45	4 w	,65	,81	21 55	1650	120 kg FeCTi / 30 kg FeSi	6 25	1570	,66	,69	,07	,044	,050	
10 05	5 h	,60	,83	10 15	—	90 kg FeCTi / 40 kg FeSi	6 25	—	,65	,90	,07	,033	,076	
11 40	4 w	,67	,81	11 45	1670	60 kg FeCTi / 30 kg FeSi	7 05	1535	,70	,87	,05	,032	,037	
16 05	5-h	,48	,83	16 10	—	30 kg FeCTi / 40 kg FeSi / 60 kg Koks	5 25	—	,61	,86	,08	,022	,052	
*) Fe Si 90%, AlSi min, Koks														

Versuchsreihe II

6 Schmelzen, Titan-Zusatz wie bei Reihe I, doch erhöhtem Ferrosilizium-Zusatz.

Versuchsreihe III

Zusätze wie bei I.

Versuchsreihe IV

5 Schmelzen mit 1, 2, 3, 4 und 5 Kilogramm Ferro-Carbon-Titan-Zusatz in die Pfanne und normalem Ferrosilizium-Zusatz.

Versuchsreihe V

7 Schmelzen (Schienen verlegt) normaler Erzeugung ohne Titan-Zusatz.

Alle für die Schmelzföhrung wesentlichen Angaben für die ersten vier Versuchsreihen sind aus den Zahlentafeln 1 und 2 zu entnehmen.

Aus dem Mangan- und Titan-Verbrauch wurde eine Gütezahl errechnet. In Verbindung mit der Beurteilung des Chargenverlaufes, Einlaufkohle,

Entkohlungs-geschwindigkeit usw. ergibt sich folgende Unterteilung:

Charge Nr.	Kurszeichen	Gütezahl	Bewertung
93794	IV/2	68	sehr gut
93722	III/3	72	" "
91216	II/3	73	" "
91225	II/4	74	" "
91244	II/5	77	" "
93749	III/5	77	" "
93726	II/6	93	" "
93766	III/6	132	gut
93789	IV/3	133	"
91224	I/3	133	"
92141	I/5	135	"
91206	III/2	139	"
93747	IV/5	141	"
91212	I/2	142	"
92170	II/2	142	"
92143	III/1	166	entsprechend
91187	II/1	200	"
91193	I/1	200	"
93800	IV/1	202	"
92167	I/6	205	"
93732	III/4	206	"
92134	I/4	216	"
93770	IV/4	233	"

Die Schmelzen der ersten Versuchsreihe wurden von oben, die der übrigen zu vier Stück am Gespann vergossen, warm geliefert und in die Tiefofen eingesetzt. Nach Erreichen der Walztemperatur wurden die Blöcke auf Schienen, Form „A“, verwalzt und von einem Walzstab jeder Schmelze die Pro-

geschnitten. Angaben über Lieferzeit, Walztemperatur usw. sind aus Zahlentafel 3 zu ersehen.

Der Zugversuch

Der Durchmesser der Reißstäbe betrug 25, die Meßlänge 200 mm. Bestimmt wurden Streckgrenze,

Zahlentafel 3
Walzergebnisse

Charge Nr.	ge-gossen	Tiefofen ein-gesetzt	gezogen	Walztemperatur		Charge Nr.	ge-gossen	Tiefofen ein-gesetzt	gezogen	Walztemperatur	
				1. Stich	letzter Stich					1. Stich	letzter Stich
1. Versuchsreihe						2. Versuchsreihe					
91193	18 50	20 25	23 35	1250	1040	91187	16 05	17 45	20 15	1220	1040
91212	21 30	22 50	1 20	1230	1010	91206	5 15	6 25	9 35	1215	1045
91224	17 40	19 00	21 45	1170	1050	91216	11 55	12 40	18 15	1240	1045
92134	12 10	12 50	18 40	1210	1070	91225	18 30	19 30	23 20	1195	1090
92141	17 45	18 30	20 20	1185	1020	91244	9 20	10 20	11 20	1180	1090
92167	18 50	14 30	17 00	1245	1070	93726	17 00	18 15	20 15	1190	1030
3. Versuchsreihe						4. Versuchsreihe					
92143	18 30	19 20	21 20	1220	1060	93800	16 15	17 25	21 25	1190	1050
92170	15 25	16 00	18 15	1230	1080	93794	12 00	13 55	18 00	1150	1030
93722	15 30	16 35	18 10	1170	1040	93789	10 30	11 10	12 45	1135	1020
93732	21 20	21 55	23 40	1170	1060	93770	21 55	23 25	2 40	1170	1030
93749	9 20	10 10	11 40	1250	1030	93747	8 15	9 10	10 30	1160	1020
93766	20 10	21 00	0 50	1170	1060						

ben, entsprechend Blockkopf, -mitte und -fuß für die Durchführung der technologischen Untersuchung

Festigkeit, Dehnung und Einschnürung. Die Mittelwerte der stets doppelt ausgeführten Versuche sind

Zahlentafel 4
Festigkeitswerte
1. Versuchsreihe

Charge Nr.	Kurz-zeichen	Block-teil	Festigkeitswerte					Analyse			
			σ_s	σ_b	$\delta\%$	$\varphi\%$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\%$	C	Mn	P	S
91193	I/1	K	37,5	76,6	9,0	13,2	49,0	0,64	0,88	0,032	0,058
		M	35,1	75,8	9,5	12,8	46,3	0,62	0,88	0,032	0,060
		F	35,1	69,5	14,0	24,8	50,5	0,57	0,84	0,025	0,052
91212	I/2	K	39,7	76,9	10,0	14,7	51,6	0,60	0,85	0,045	0,047
		M	40,4	76,3	9,8	12,9	53,0	0,60	0,85	0,043	0,038
		F	42,1	76,1	10,3	15,1	55,4	0,60	0,85	0,044	0,036
91224	I/3	K	35,2	73,4	11,8	18,0	48,0	0,56	0,84	0,034	0,047
		M	34,8	73,4	12,0	17,7	47,4	0,55	0,84	0,035	0,049
		F	33,5	68,8	14,8	26,5	48,7	0,52	0,83	0,032	0,035
92134	I/4	K	45,8	84,5	6,8	7,9	54,3	0,70	0,81	0,031	0,037
		M	40,8	78,2	8,8	11,8	52,2	0,68	0,79	0,029	0,035
		F	34,2	71,4	11,3	16,1	48,0	0,58	0,79	0,026	0,032
92141	I/5	K	31,2	67,0	12,5	16,8	46,5	0,54	0,71	0,032	0,039
		M	31,6	67,2	12,0	18,0	46,3	0,54	0,73	0,030	0,037
		F	30,2	61,3	15,5	27,1	49,3	0,46	0,73	0,027	0,032
92167	I/6	K	38,0	77,8	9,6	10,9	49,0	0,67	0,73	0,029	0,028
		M	37,6	78,5	9,3	12,8	46,7	0,67	0,73	0,029	0,025
		F	37,1	76,8	11,5	16,2	47,0	0,64	0,74	0,029	0,033

Zahlentafel 5
Festigkeitswerte
2. Versuchsreihe

Charge Nr.	Kurz-zeichen	Block-teil	Festigkeitswerte					Analyse			
			σ_s	σ_b	$\delta\%$	$\varphi\%$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\%$	C	Mn	P	S
91187	II/1	K	41,2	74,6	11,5	16,5	55,0	0,57	0,78	0,031	0,036
		M	45,3	73,2	11,5	15,5	61,9	0,56	0,76	0,031	0,037
		F	34,5	66,1	14,8	22,3	52,3	0,43	0,75	0,035	0,035
91206	II/2	K	47,8	82,7	8,0	10,9	57,9	0,64	0,86	0,056	0,047
		M	44,7	79,0	9,0	10,9	56,6	0,59	0,83	0,051	0,042
		F	38,4	74,3	12,3	19,5	51,6	0,57	0,81	0,044	0,041
91216	II/3	K	45,2	86,1	7,5	10,2	52,4	0,67	0,91	0,033	0,049
		M	42,7	84,8	7,8	11,0	50,3	0,66	0,89	0,032	0,038
		F	38,8	80,0	12,5	18,5	48,5	0,62	0,88	0,028	0,034
91225	II/4	K	38,6	77,2	13,5	25,5	50,0	0,52	0,90	0,049	0,037
		M	37,8	75,6	12,3	21,8	50,0	0,52	0,92	0,047	0,033
		F	37,2	72,2	16,0	29,6	50,9	0,51	0,92	0,043	0,040
91244	II/5	K	42,1	86,1	9,5	15,1	48,9	0,68	0,90	0,041	0,048
		M	41,1	84,1	10,0	16,2	48,9	0,65	0,88	0,041	0,043
		F	38,9	88,0	12,3	21,7	49,9	0,63	0,88	0,034	0,037
93726	II/6	K	43,4	84,4	9,5	14,7	51,3	0,68	0,80	0,034	0,040
		M	41,8	82,7	10,8	16,1	50,7	0,67	0,79	0,033	0,037
		F	37,5	76,2	12,5	22,2	49,2	0,62	0,77	0,031	0,034

Zahlentafel 6
Festigkeitswerte
3. Versuchsreihe

Charge Nr.	Kurzzeichen	Blockteil	Festigkeitswerte					Analyse			
			σ_s	σ_b	$\delta\%$	$\varphi\%$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\%$	C	Mn	P	S
92143		K	35,8	75,2	9,0	11,7	47,6	0,60	0,88	0,050	0,067
	III/1	M	36,1	74,9	9,0	11,3	48,2	0,54	0,90	0,054	0,067
		F	33,7	70,4	11,8	17,3	47,8	0,51	0,87	0,052	0,055
92170		K	36,3	73,3	10,8	15,1	49,5	0,55	0,93	0,040	0,057
	III/2	M	35,6	71,9	10,3	13,6	49,6	0,53	0,94	0,040	0,056
		F	33,9	68,8	13,0	19,1	49,4	0,51	0,93	0,036	0,048
92722		K	44,2	83,9	7,0	8,6	52,7	0,74	0,93	0,062	0,075
	III/3	M	40,6	78,9	9,8	15,5	5,05	0,66	0,90	0,056	0,063
		F	38,0	76,4	11,8	17,6	49,8	0,63	0,88	0,050	0,058
92732		K	33,3	72,2	13,3	20,5	46,1	0,60	0,66	0,047	0,055
	III/4	M	32,7	71,4	13,5	20,2	45,9	0,60	0,65	0,045	0,054
		F	30,6	66,2	17,0	30,1	46,2	0,57	0,63	0,042	0,050
92749		K	39,4	81,0	11,3	16,1	48,7	0,63	0,90	0,062	0,058
	III/5	M	38,1	79,0	11,3	19,1	48,3	0,63	0,90	0,062	0,055
		F	36,6	75,4	12,5	23,4	48,5	0,62	0,88	0,062	0,054
92766		K	39,4	79,0	9,3	13,5	49,9	0,58	0,89	0,050	0,057
	III/6	M	37,2	76,3	11,3	15,3	47,2	0,59	0,89	0,053	0,057
		F	34,3	71,4	13,8	22,6	48,1	0,59	0,91	0,047	0,055

in den Zahlentafeln 4 bis 7 enthalten. In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß guter Schienenstahl bei möglichst hoher Festigkeit auch hohe Dehnungswerte aufweisen soll. Parallel mit der Dehnung läuft aber auch die Einschnürung. Diese nun ist wieder ein Maß für die Güte des Stahles, das heißt, bei gleicher Festigkeit ist jener Stahl der bessere, der die höhere Einschnürung zeigt. Wir können also durch den Vergleich der Einschnürungswerte auf den Grad der erreichten Desoxydation und den Reinheitsgrad der Stähle schließen.

Um aber diesen Vergleich ziehen zu können, ist es unbedingt notwendig, daß die Probestäbe nach gleichlanger Liegedauer, vom Zeitpunkt der Walzung an gerechnet, gerissen werden. Der Verfasser

Zahlentafel 8

Kurzzeichen	Gütezahl	Analyse		Festigkeitswerte		
		C	Mn	$\frac{\sigma_b \text{ kg}}{\text{mm}^2}$	$\delta\%$	$\gamma\%$
II/4	74	0,52	0,91	75,0	13,9	25,6
II/1	200	0,54	0,76	71,3	12,6	18,1
IV/5	141	0,59	0,84	77,0	11,9	19,6
I/1	200	0,60	0,87	74,0	10,8	16,9
III/5	77	0,63	0,89	78,5	11,7	19,5
I/2	142	0,60	0,85	76,4	10,0	14,2
II/6	93	0,66	0,79	81,1	10,9	17,7
I/6	205	0,66	0,73	77,7	10,1	13,3
IV/2	68	0,68	0,82	82,5	10,9	18,2
I/4	216	0,66	0,80	78,0	9,0	11,9

Zahlentafel 7
Festigkeitswerte
4. Versuchsreihe

Charge Nr.	Kurzzeichen	Blockteil	Festigkeitswerte					Analyse			
			σ_s	σ_b	$\delta\%$	$\varphi\%$	$\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\%$	C	Mn	P	S
98800		K	37,9	77,0	8,8	10,9	49,2	0,60	0,87	0,029	0,050
	IV/1	M	37,3	75,0	8,8	12,5	49,4	0,60	0,91	0,029	0,052
		F	35,1	72,0	12,5	21,0	48,8	0,54	0,86	0,028	0,050
93794		K	44,6	87,6	10,0	16,6	50,9	0,72	0,84	0,041	0,038
	IV/2	M	41,9	82,9	10,3	17,6	50,7	0,68	0,82	0,037	0,037
		F	38,1	76,9	12,3	20,5	49,6	0,64	0,81	0,036	0,035
93789		K	38,6	79,3	10,0	12,8	48,6	0,67	0,86	0,037	0,070
	IV/3	M	36,7	77,8	10,5	16,1	47,2	0,66	0,86	0,037	0,070
		F	36,3	76,0	12,0	19,1	48,5	0,65	0,87	0,037	0,071
98770		K	40,0	80,9	11,0	16,5	49,5	0,68	0,70	0,049	5,051
	IV/4	M	38,9	79,0	10,8	16,2	49,3	0,68	0,70	0,046	0,050
		F	35,4	72,5	13,0	18,7	48,0	0,65	0,65	0,043	0,048
93747		K	39,6	78,5	11,8	17,2	50,5	0,59	0,84	0,077	0,051
	IV/5	M	38,9	77,8	11,3	19,8	50,0	0,60	0,84	0,077	0,050
		F	38,8	74,6	12,5	21,8	52,0	0,57	0,84	0,078	0,050
		K									
		M									
		F									

hat in einer nichtveröffentlichten Untersuchung nachgewiesen, daß bei sämtlichen Stählen durch Abliegenlassen der Walzstäbe oder der daraus gefertigten Proben eine wesentliche Verbesserung der Festigkeitseigenschaften, insbesondere der Dehnung und Einschnürung eintritt. Annähernd werden diese Höchstwerte nach einer Liegedauer von 14 Tagen erreicht; das gleiche Ziel erreicht man aber auch durch ein halbstündiges Auskochen der Proben in Wasser. Besonders wirkt sich diese natürlich erfolgende oder künstlich hervorgerufene Entspannung bei legierten Stählen aus, bei welchen die Werte der Einschnürung um 100 und mehr Prozent ansteigen.

Eine nach diesen Überlegungen durchgeführte Auswertung bringt Zahlentafel 8 und Abb. 7.

Die Schmelzen mit der besseren Güteziffer zeigen bei praktisch gleichem Kohlenstoff- und Mangan-gehalt trotz höherer Zugfestigkeit durchaus wesentlich höhere Werte für Dehnung und Einschnürung. Im besonderen sei auf die größere Spanne bei der Einschnürung bei größerem Unterschied im Qualitätsfaktor verwiesen. Da die Güteziffer ein Maß der Desoxydation darstellt, erscheint deren wesentlicher Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des Stahles nachgewiesen.

Um die Wirkung eines Titan-Zusatzes auf die Festigkeitseigenschaften nachzuprüfen, wurden Schmelzen annähernd gleicher Analyse und gleicher Güteziffer einander gegenübergestellt. Bei den Versuchsreihen 1, 2 und 3, bei welchen der Titan-Zusatz

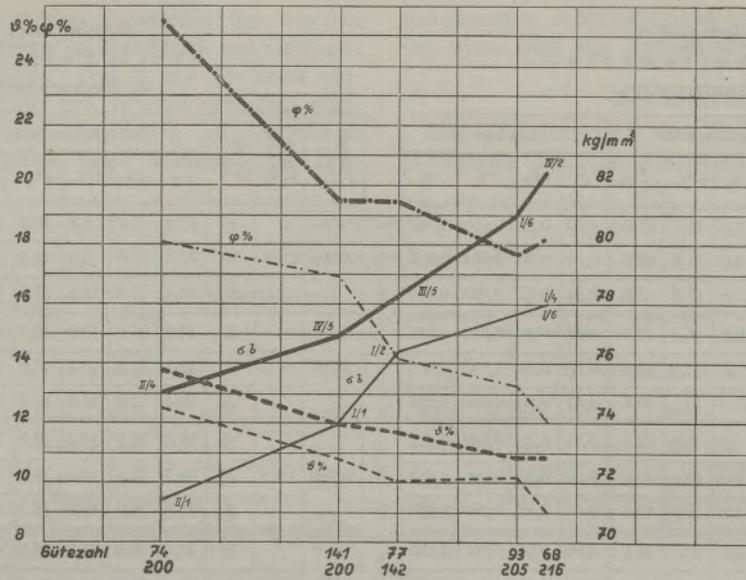


Abb. 7
Einfluß der Schmelzföhrung auf die Festigkeitseigenschaften

im Ofen erfolgte, läßt sich ein Einfluß eindeutig nicht erkennen. Vergleichen wir damit aber Schmelzen der Versuchsreihe 4 (Titan-Zusatz in der Pfanne) wie auch die Schmelzen dieser Reihe untereinander, so ist die Wirkung des Titans unverkennbar. Zahlentafel 9 bringt hiefür den zahlenmäßigen, Abb. 8 den graphischen Nachweis.

Der Kerbschlagversuch

Auf einem normalen Pendelschlagwerk mit 75-mkg-Leistung wurden von jeder Schmelze zwei Proben 30 × 15 bei einer Temperatur von 18° C geschlagen. Die Proben waren kalt aus dem Schienenkopf herausgearbeitet und so geschlitzelt worden, daß der dem Steg zugekehrte, also stärkstgeseigerte Teil, geschlagen wurde. Die Probenlänge betrug 160 mm, die Auflagerweite 120 mm, der Halbmesser der Kerbe 2 mm. Da die ermittelten Werte der ersten drei Versuchsreihen keinerlei Einfluß des im Ofen zugesetzten Ferro-Carbon-Titan erkennen lassen, wurde von ihrer Wiedergabe Abstand genommen. Die letzte Kolonne der Zahlentafel 9 bringt jedoch

Zahlentafel 9

Kurzzeichen	Titanzusatz		Gütezahl	Analyse		Festigkeitswerte			Kz kg/mm²
	Ofen	Pfanne		C	Mn	σ _b kg/mm²	σ _{0.2} %	φ %	
IV/5	—	5 kg/t	141	0,59	0,84	77,0	11,9	19,6	3,53
I/2	1 kg/t	—	142	0,60	0,85	76,4	10,0	14,2	2,14
IV/4	—	4 kg/t	233	0,67	0,68	77,5	11,6	17,1	2,43
I/6	5 kg/t	—	205	0,66	0,74	77,7	10,1	13,3	2,21
IV/2	—	2 kg/t	68	0,68	0,82	82,5	10,9	18,2	1,82
II/3	2 kg/t	—	73	0,65	0,90	83,6	9,3	13,2	1,68
IV/4	—	4 kg/t	233	0,67	0,68	77,5	11,6	17,1	2,43
IV/1	—	2 kg/t	202	0,59	0,88	74,8	10,1	14,8	1,46
IV/5	—	5 kg/t	141	0,59	0,84	77,0	11,9	19,6	3,53
IV/3	—	3 kg/t	133	0,66	0,86	77,7	10,8	16,0	1,86

auch die Kerbzähigkeitswerte der vierten Versuchsreihe (Titan-Zusatz in der Pfanne), da die Wirkung des Zusatzes sowohl bei den Schmelzen dieser Reihe untereinander als auch mit Schmelzen der übrigen Versuchsreihen einwandfrei zu erkennen ist; es besteht also vollständige Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Zugversuches.

Zahlentafel 10

Kurzzeichen	Befund	Kurzzeichen	Befund	Kurzzeichen	Befund	Kurzzeichen	Befund
I/1	1/0	II/1	0	III/1	0/1	IV/1	1
I/2	0	II/2	0	III/2	1	IV/2	0/1
I/3	1	II/3	0	III/3	0	IV/3	1
I/4	1	II/4	0	III/4	2/3	IV/4	0/1
I/5	3	II/5	1	III/5	0	IV/5	0
I/6	1	II/6	1	III/6	1	IV/6	—

Baumannscher Schwefelabdruck und Tiefätzprobe.

Um das Ausmaß der Seigerung festzustellen, wurden die Schwefelabdrucke in der üblichen Weise hergestellt und nach dem Schema der untenstehenden Abb. 9 bewertet.

Zahlentafel 10 bringt das Ergebnis der Beurteilung.

Das Ausmaß der Seigerung ist im allgemeinen als normal anzusehen; auffallend ist die geringe Seigerung der Versuchsreihe II, die ihre Erklärung in dem höheren Silizierungsgrad dieser Reihe findet.

Die Schienenabschnitte der Baumann-Probe wurden in verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise geätzt und die Probe nach der Dichte des Makrogefüges und der Randblasigkeit klassifiziert, wobei

- 1 sehr dicht bzw. blasenfrei,
 - 2 dicht bzw. etwas randblasig und
 - 3 porös bzw. stark randblasig
- bedeutet.

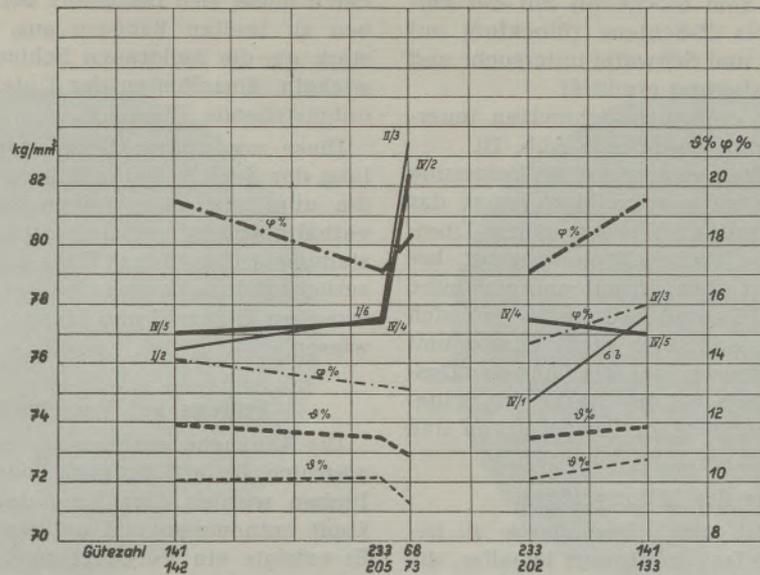


Abb. 8
Einfluß des Titans auf die Festigkeitseigenschaften

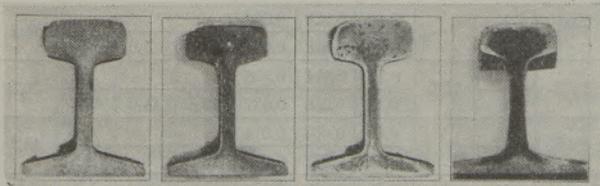
Das Mittel dieser Beurteilung der einzelnen Schmelzen ergab für die vier Versuchsreihen:

Versuchsreihe	Dichte	Randblasen
I	2,1	2,1
II	1,9	2,0
III	1,9	2,3
IV	1,5	1,6

Versuchsreihe IV zeigt sich demnach, sowohl was Dichte als auch Randblasigkeit des Profils betrifft, den übrigen Reihen deutlich überlegen. Noch besser kommt die entgasende Wirkung des Titanzusatzes in der Pfanne durch den Vergleich der einzelnen Schmelzen der Gruppe IV zum Ausdruck.

Versuchsreihe	Titanzusatz	Dichte
IV/1	1 kg/t	1,7
IV/2	2 "	1,8
IV/3	3 "	1,5
IV/4	4 "	1,5
IV/5	5 "	1,0

Beim Zusatz der Titan-Legierung in den Ofen ist keine eindeutige Wirkung zu erkennen.



a) Seigerungsgrad 0 (keine) b) 1 (schwach) c) 2 (mittel) d) 3 (stark)
Abb. 9

Richtreihe für die Beurteilung der Seigerung von Schienen (Ätzung mit Kupferammoniak-Lösung)

Einfluß des Titan-Zusatzes auf die Seigerung

Um die Größe der Seigerung ziffernmäßig zu erfassen, wurde die stärkstgeigerste Stelle der

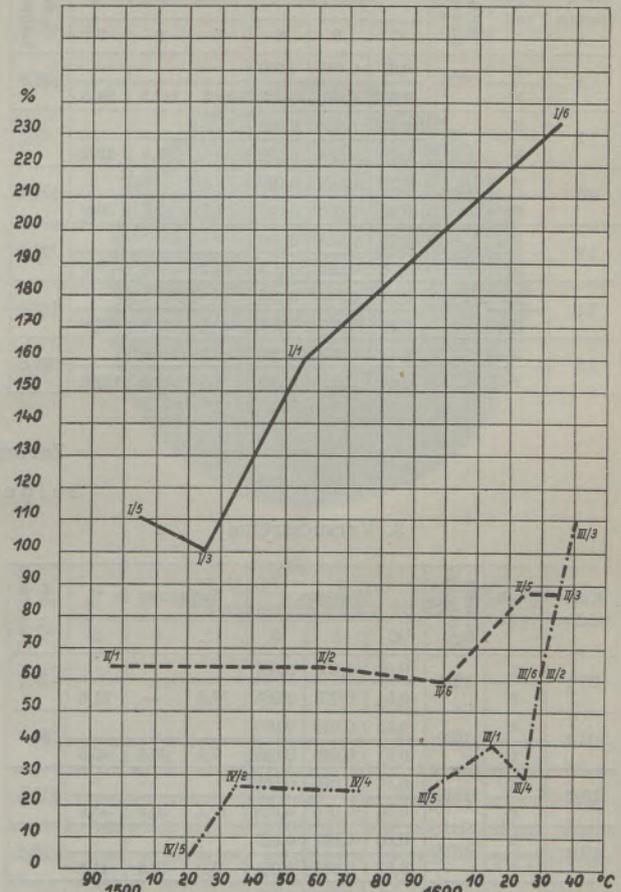


Abb. 10

Einfluß des Titanzusatzes und der Gießtemperatur auf die Seigerungsvorgänge

A-Schiene (entspricht dem Blockkopf) mit der entsprechenden Stelle der Z-Schiene (Blockfuß) auf Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel untersucht und die prozentuale Anreicherung ermittelt.

Nach Ordnung der einzelnen Schmelzen innerhalb jeder Versuchsreihe ergibt sich Abb. 10.

Der Einfluß der Gießtemperatur auf die Seigerung darf nicht vernachlässigt werden, doch zeigt das Bild deutlich die günstige Wirkung eines Titan-Zusatzes in der Pfanne. Hohe Gießtemperatur, besonders beim Guß von oben, bringt anormal hohe Anreicherung des C-, P- und S-Gehaltes mit sich (Versuchsreihe I). Es soll aber nicht verabsäumt werden, darauf hinzuweisen, daß die Güte der Desoxydation sich gleichfalls bei der Stärke der Seigerung auswirkt. (Die angegebenen Temperaturen sind korrigiert und mit dem Pyropto gemessen.)

Untersuchung des Mikrogefüges

Im Gefügeaufbau ist nichts Besonderes zu bemerken; der Perlit ist fast durchwegs lamellar, die Lamellen je nach Härte dünner oder stärker. Der

Ferrit bildet sich besonders bei den weicheren Proben zu breiten Bändern aus, die sich besonders stark um die hellgrauen Schlackeneinschlüsse entwickeln. Einzelheiten der Untersuchung bringt die untenstehende Übersicht.

Diese von dritter Seite vorgenommene Beurteilung der Schliche kennzeichnet Versuchsreihe I als die unreinste, dann folgen Reihe III, II und als verhältnismäßig reinste, Gruppe IV. Diese Feststellung ist auf den Titan-Zusatz in der Pfanne zurückzuführen; ebenso sei auf den Zusammenhang zwischen Gütezahl und Menge der Einschlüsse verwiesen.

Prüfung auf Verschleißwiderstand

Die Versuche wurden auf einer Verschleißprüfmaschine, Bauart „Spindel“, durchgeführt. Sämtliche Proben wurden dem Kopf der A-Schiene (Blockkopf) entnommen und auf der Fahrfläche erprobt. Es erfolgte ein Vor- und zwei Hauptversuche; das Mittel aus den Hauptversuchen wurde als Wert des

Zahlentafel 11
Seigerungen

1. Versuchsreihe

Kurzzeichen	Blockteil	mittlere Gußtemp. °C	Analyse			Seigerung in %			% der Seigerung
			C	P	S	C	P	S	
I/1	K	1555	0,64	0,053	0,070				158,9
	F		0,57	0,025	0,052	12,3	112,0	34,6	
I/2	K		0,60	0,050	0,044				33,2
	F		0,60	0,044	0,036	—	13,5	19,2	
I/3	K	1525	0,56	0,044	0,057				101,4
	F		0,52	0,032	0,035	7,7	37,7	56,0	
I/4	K		0,70	0,031	0,048				90,5
	F		0,58	0,026	0,013	21,2	19,3	50,0	
I/5	K	1505	0,54	0,047	0,055				110,5
	F		0,46	0,037	0,032	17,4	21,1	72,0	
I/6	K	1630	0,67	0,063	0,068				234,0
	F		0,64	0,029	0,032	4,5	117,0	112,5	

2. Versuchsreihe

Kurzzeichen	Blockteil	mittlere Gußtemp. °C	Analyse			Seigerung in %			% der Seigerung
			C	P	S	C	P	S	
II/1	K	1495	0,57	0,035	0,037				64,7
	F		0,48	0,025	0,035	18,7	40,0	6,0	
II/2	K	1560	0,64	0,056	0,051				64,6
	F		0,57	0,044	0,041	12,3	27,3	25,0	
II/3	K	1635	0,67	0,037	0,050				87,4
	F		0,62	0,028	0,034	8,4	31,8	47,2	
II/4	K	1625	0,52	0,054	0,041				27,5
	F		0,51	0,043	0,040	2,0	25,5	—	
II/5	K	1600	0,68	0,044	0,058				87,6
	F		0,63	0,034	0,037	8,0	29,6	50,0	
II/6	K	—	0,68	0,037	0,043				59,6
	F		0,62	0,031	0,034	9,7	20,0	29,5	

Zahlentafel 12
Seigerungen

3. Versuchsreihe

Kurzzeichen	Blockteil	mittlere Gußtemp. °C	Analyse			Seigerung in %			% der Seigerung
			C	P	S	C	P	S	
III/1	K	1615	0,60	0,050	0,067				39,4
	F		0,51	0,052	0,055	17,6	—	21,3	
III/2	K	1630	0,55	0,048	0,069				84,7
	F		0,51	0,036	0,048	7,9	33,3	43,5	
III/3	K	1640	0,74	0,075	0,086				110,5
	F		0,63	0,050	0,058	17,5	50,5	43,0	
III/4	K	1625	0,60	0,047	0,057				23,8
	F		0,57	0,042	0,051	5,0	12,0	11,3	
III/5	K	1595	0,63	0,066	0,064				25,7
	F		0,62	0,062	0,054	1,5	5,7	18,5	
III/6	K	1630	0,58	0,055	0,045				40,0
	F		0,59	0,047	0,052	—	15,0	25,0	

4. Versuchsreihe

Kurzzeichen	Blockteil	mittlere Gußtemp. °C	Analyse			Seigerung in %			% der Seigerung
			C	P	S	C	P	S	
IV/1	K		0,60	0,029	0,050				14,1
	F		0,54	0,028	0,050	11,1	3,0	—	
IV/2	K	1535	0,72	0,041	0,038				26,5
	F		0,64	0,036	0,037	12,5	14,0	—	
IV/3	K		0,67	0,039	0,074				14,1
	F		0,65	0,037	0,070	3,0	5,4	5,7	
IV/4	K	1575	0,68	0,049	0,051				24,8
	F		0,65	0,043	0,048	4,6	14,0	6,2	
IV/5	K	1520	0,59	0,077	0,051				3,0
	F		0,57	0,078	0,050	3,0	—	—	
	K								
	F								

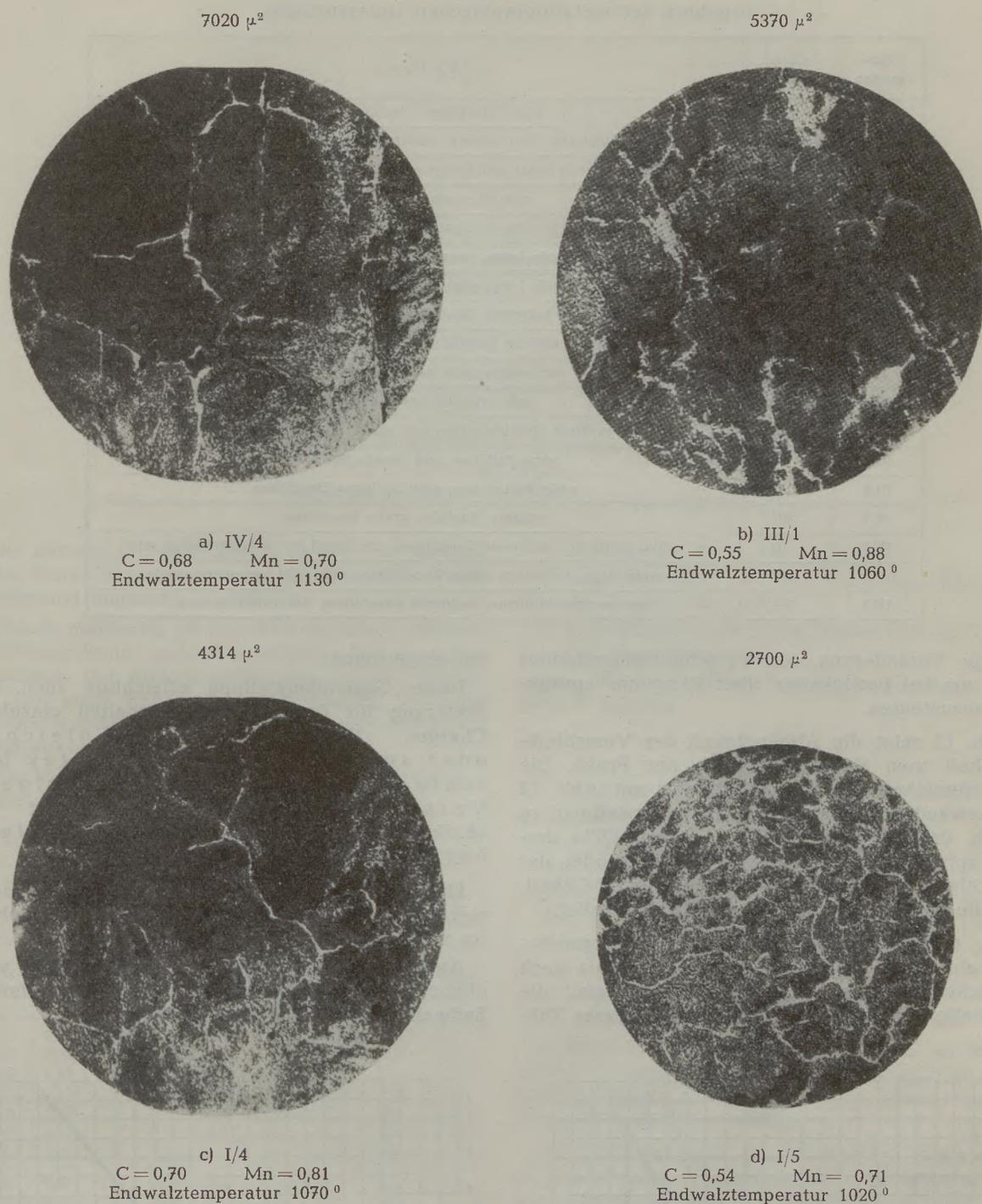


Abb. 11
Mikrogefüge

Verschleißwiderstandes bestimmt. Der Gewichtsverlust der Proben wurde auf das Volumen umgerechnet, denn nach Spindel wird der reziproke Wert des verschlissenen Volumens als Verschleißwiderstand bezeichnet. Der Schleifweg betrug einheitlich 100 Meter, der Auflagerdruck 5 Kilogramm.

Zahlentafel 13 bringt die Zusammenstellung aller jener Faktoren, die auf den Verschleißwiderstand Einfluß haben können.

Die Abb. 12 bis 14 bringen die graphische Auswertung der Zahlentafel 13. Abb. 12 zeigt die Verschleißwerte nach Spindel, geordnet nach Festigkeit innerhalb der einzelnen Versuchsreihen. Zwischen den einzelnen Gruppen ist ein wesentlicher Unterschied nicht feststellbar; ein direkter Einfluß des Titan-Zusatzes auf den Verschleißwiderstand ist nicht zu erkennen. Festzuhalten ist, daß zwischen 67 und 77 kg Festigkeit je mm^2 sich nur eine

Ergebnis der metallographischen Untersuchung

Kurzzeichen	Gütezah	Befund
I/1	200	viele Einschlüsse, der unreinste Schliff
I/2	142	viele hellgraue und größere, dunkle Einschlüsse, ziemlich unrein
I/3	133	viele graue und einige große, dunkle Einschlüsse
I/4	216	ziemlich viele graue Einschlüsse
I/5	135	sehr viele hellgraue und starke Einschlüsse
I/6	205	sehr viele lange, ganz dünne, hellgraue Einschlüsse
II/2	139	viele lange graue und dunkle Einschlüsse
II/3	78	hellgraue Einschlüsse in mäßiger Zahl
II/5	77	mehrere fadenförmige, graue Einschlüsse
II/6	93	nur einige helle und dunkle Einschlüsse
III/1	166	sehr viele hellgraue Einschlüsse
III/3	72	mehrere längliche graue und runde, dunkle Einschlüsse
III/5	77	viele hellgraue und dunkle Einschlüsse
III/6	132	viele breite, aber nicht zu lange Einschlüsse
IV/1	202	mehrere längliche, graue Einschlüsse
IV/2	68	nur einige verstreute, hellgraue Einschlüsse, der Schliff ist verhältnismäßig rein
IV/4	233	viele lange, besonders dünne Einschlüsse, aber nicht besonders unrein
IV/5	141	nur vereinzelte dünne, hellgraue Einschlüsse, der Schliff ist rein

geringe Veränderung des Verschleißwiderstandes zeigt, um bei Festigkeiten über 80 kg/mm^2 sprunghaft anzusteigen.

Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit der Verschleißfestigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Probe. Die Gleichsinnigkeit des Kurvenverlaufes mit Abb. 12 ist einwandfrei gegeben und die Feststellung zu treffen, daß bei einem C-Gehalt über $0,60\%$ derselbe sprunghafte Anstieg der Werte stattfindet; der Verschleißwiderstand wird durch den C-Gehalt, also die Härte des Stahls, maßgeblich beeinflusst.

Die Gegenüberstellung Verschleißwiderstand—Gütezah (Abb. 14) bringt diese Erkenntnis noch deutlicher zum Ausdruck (im Diagramm sind die C-Gehalte der einzelnen Schmelzen als ganze Zah-

len eingetragen).

Diese Gegenüberstellung erleichtert auch die Erklärung für das anormale Verhalten einzelner Chargen. Daß Schmelzen gleichen oder sogar höheren C-Gehaltes bei schlechterer Gütezah niedrigere Verschleißwerte ergeben, ist in ihrer metallurgischen Beschaffenheit begründet.

Es bleibt demnach noch der Einfluß der Endwalztemperatur, des Phosphor- und Schwefelgehaltes und der Einschlüsse zu untersuchen.

Analysengleiche Schmelzen miteinander verglichen, zeigen die ungünstige Wirkung hoher Endwalztemperaturen (Zahlentafel 14).

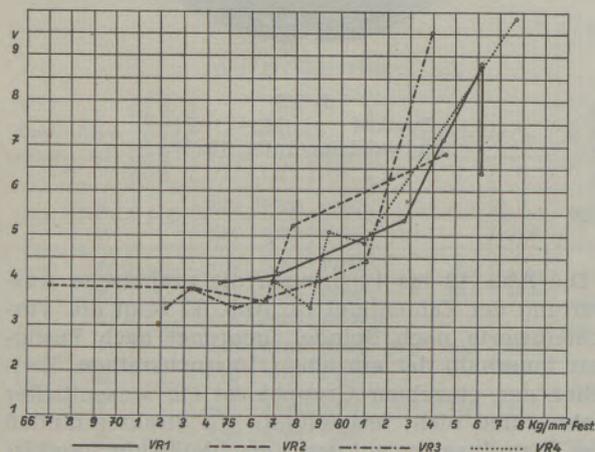


Abb. 12

Verschleißwiderstand (nach Spindel) und Festigkeit

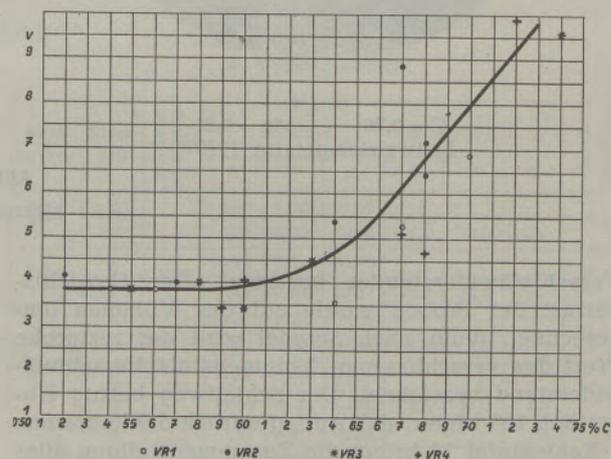


Abb. 13

Verschleißwiderstand (nach Spindel) und C-Gehalt

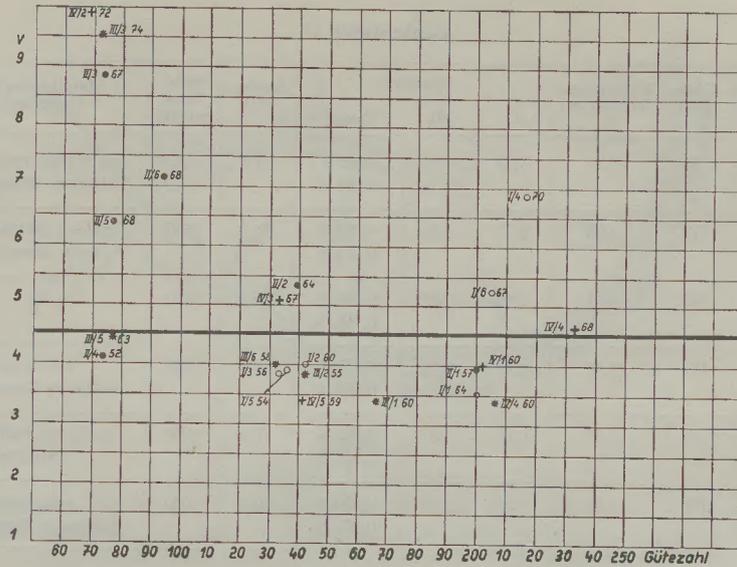


Abb. 14
Verschleißwiderstand (nach Spindel) und Gütezahl

Bei höherer Endwalztemperatur tritt eine wesentliche Kornvergrößerung ein, die den Verschleißwiderstand ungünstig beeinflusst.

Gleich ungünstig ist die Wirkung eines höheren Schwefelgehaltes und einer größeren Zahl von Einschlüssen. Der Einfluß dieser Faktoren ist stärker als der eines höheren Phosphorwertes, der sich bekanntermaßen günstig auf den Verschleißwiderstand auswirkt (Zahlentafel 15).

Die Verschleißversuche lassen erkennen, daß die Verschleißfestigkeit abhängt:

1. vom Kohlenstoffgehalt als härtebildendem Bestandteil des Stahles; sie steigt bei C-Gehalten über 0,60% sprunghaft an.
2. von der Güte der Desoxydation,
3. von der Höhe der Endwalztemperatur, also der Korngröße, und
4. dem Schwefelgehalt des Stahles und der Menge der Einschlüsse.

Ein Einfluß des Titan-Zusatzes konnte nicht festgestellt werden.

Zahlentafel 14

Kurzzeichen	Verschleißwiderstand	Analyse		Festigkeit	Endwalztemperatur	Korngröße in μ^2
		C	Mn			
II/3	8,84	0,67	0,90	86,1	1045	3380
II/5	6,42	0,68	0,90	86,1	1090	4580
II/6	7,15	0,68	0,80	84,4	1030	4000
IV/4	4,65	0,68	0,70	80,9	1130	7020

Zahlentafel 13

Kurzzeichen	Verschleißwiderstand	Gütezahl	Analyse			Festigkeit	Endwalztemp.	Korngröße μ^2
			C	Mn	P+S			
IV/2	9,83	68	0,72	0,84	0,079	87,6	1030	3470
II/3	8,84	73	0,67	0,91	0,082	86,1	1045	3380
II/5	6,42	77	0,68	0,90	0,089	86,1	1090	4580
II/6	7,15	93	0,68	0,80	0,073	84,4	1030	4000
III/3	9,53	72	0,74	0,93	0,137	83,9	1040	—
III/5	4,46	77	0,63	0,90	0,220	81,0	1040	3900
II/4	4,14	74	0,52	0,90	0,086	77,2	1090	—
II/2	5,16	139	0,64	0,86	0,103	82,7	1040	4130
IV/3	5,07	133	0,67	0,86	0,107	79,3	1020	—
III/6	4,02	132	0,58	0,89	0,107	79,0	1060	—
IV/5	3,41	141	0,59	0,84	0,128	78,5	1020	3180
I/2	4,01	142	0,60	0,85	0,088	76,9	1010	3270
I/3	3,84	133	0,56	0,84	0,081	73,4	1050	4820
III/2	3,86	142	0,55	0,93	0,097	77,3	1080	—
I/5	3,88	135	0,54	0,71	0,071	67,0	1020	2700
I/4	6,85	216	0,70	0,81	0,068	84,5	1070	4314
IV/4	4,65	233	0,68	0,70	0,100	80,9	1130	7020
I/6	5,23	205	0,67	0,73	0,057	77,8	1070	—
IV/1	3,98	202	0,60	0,87	0,079	77,0	1050	5600
I/1	3,56	200	0,64	0,88	0,090	76,6	1040	—
III/1	3,39	166	0,55	0,88	0,117	75,2	1060	5370
II/1	3,95	200	0,57	0,78	0,067	74,6	1040	—
III/4	3,42	206	0,60	0,66	0,102	72,2	1060	—

Der Anfall an fehlerhaften Schienen

In der Adjustierung wurde der Anfall an fehlerhaften Schienen, getrennt nach Ungängen und Lunker, genauestens erfaßt. Die entsprechende Übersicht bringt Zahlentafel 16.

Die Überlegenheit des steigenden Gusses ist augenscheinlich; Bedingung ist eine entsprechend hohe Gießtemperatur und sorgfältiges Gießen. Der Mehraufwand an Gießsteinmaterial und die damit verbundenen Kosten sind durch die Verbesserung des Ausbringens um rund 1,8% mehr als aufgewogen. Diese Verbesserung des Ausbringens wurde im laufenden Betrieb an 2900 Tonnen Schienen mit folgendem Ergebnis nachgeprüft:

	Lunker	Ungängen	Summe
Langjähriger			
Durchschnitt	1,54 %	2,00 %	3,54 %
Guß von unten	0,69 %	1,00 %	1,69 %
Verbesserung des Ausbringens	0,85 %	1,00 %	1,85 %

Zahlentafel 15

Kurzzeichen	Gütezahl	Verschleißwiderstand	Analyse			Festigkeit	Walztemperatur	Metallographische Untersuchung
			C	Mn	P u. S			
IV/2	68	9,83	0,72	0,84	0,041 P 0,068 S	87,6	1030	nur einige zerstreute, hellgraue Einschlüsse
III/3	72	9,53	0,74	0,93	0,062 P 0,075 S	83,9	1040	mehrere längliche und runde Einschlüsse
I/2	142	4,01	0,60	0,85	0,045 P 0,043 S	76,9	1010	
V/5	141	3,41	0,59	0,84	0,077 P 0,051 S	78,5	1020	vereinzelte hellgraue Einschlüsse
IV1	202	3,98	0,60	0,87	0,029 P 0,050 S	77,0	1050	mehrere hellgraue Einschlüsse
III/1	166	3,39	0,60	0,88	0,050 P 0,067 S	75,2	1060	sehr viele hellgraue Einschlüsse

eine Zahl, die mit der der Versuchsschmelzen vollkommen übereinstimmt.

Es sei noch auf den günstigen Einfluß einer hohen Anfangswalztemperatur hingewiesen. Durch das stärkere Abzundern der Blöcke bei höherer Temperatur werden leichtere Oberflächen zum Verschwinden gebracht; Randblasen, die nicht oxydiert

sind, verschweißen, die Schienenoberfläche wird glatter und das Profil besser gefüllt, so daß der Ausfall an Schienen mit Schönheitsfehlern sich wesentlich vermindert. Auf den Vorteil einer niedrigen Endwalztemperatur wurde bereits verwiesen.

Die vorliegende Arbeit erbrachte den Nachweis, daß sich bei Ferro-Carbon-Titan-Zusatz in den Ofen eine Wirkung eindeutig nicht nachweisen läßt. Erfolgt jedoch die Zugabe in der Pfanne, so tritt eine merkliche Verbesserung der Festigkeitseigenschaften, im besonderen der Einschnürung ein; ebenso wird die Kerbzähigkeit günstig beeinflusst. Mit Titan behandelter Stahl seigert weniger, das Makrogefüge wird dichter, die Randblasigkeit nimmt ab, die Zahl der Einschlüsse vermindert sich.

Der Ansicht, daß mit Titan behandelter Stahl stärker lunkert, muß auf Grund dieser Untersuchung widersprochen werden.

Neuere Untersuchungen (8) über die Verwendung von Titan bei der Stahlherstellung bestätigen die oben genannten Ergebnisse.

Die Auswertung der technologischen Erprobungen unter Berücksichtigung der metallurgischen Beschaffenheit des Werkstoffes ergibt folgende Hinweise für die Erschmelzung und Verwalzung normaler Siemens-Martinstahl-Schienen:

Die Chargen sind gut auskochen zu lassen, besondere Vorsicht ist bei knapp einlaufenden Schmelzen walzen zu lassen und in diesem Falle ein Nachsetzen von Roheisen zu empfehlen; auf gute Desoxydation ist zu achten.

Maßgeblich für den Verschleißwiderstand erscheint der Kohlenstoffgehalt des Werkstoffes. Der Einfluß der Seigerung und des Reinheitsgrades tritt gegenüber der Wirkung des Kohlenstoffes wesentlich zurück; günstig für die Verschleißfestigkeit ist eine möglichst niedrige Endwalztemperatur.

Zahlentafel 16

Kurzzeichen	Gütezahl	Gießtemperatur	Walztemperatur		Ausfall %		Makrogefüge	
			1. Stich	2. Stich	unganz	Lunker	Dichte	Blasen
I/4	216	—	1210	1070	7,72	0,43	2,5	2,2
I/6	205	1635	1245	1070	—	—	1,8	2,3
I/1	200	1555	1250	1040	1,94	0,97	2,7	1,7
I/2	142	—	1230	1010	0,86	0,72	1,5	1,5
I/5	185	1505	1185	1020	1,27	—	1,8	1,8
I/3	133	1525	1170	1050	4,24	1,70	2,5	3,0
ø		1555	1215	1043	2,57	0,80	2,1	2,1
II/1	200	1495	1220	1057	—	0,44	2,2	1,3
II/6	93	1000	1190	1030	0,45	—	2,2	2,8
II/2	139	1560	1215	1045	0,86	2,58	1,3	2,8
II/5	77	1625	1180	1090	—	1,27	1,8	1,3
II/4	74	—	1195	1090	1,67	2,25	2,2	2,5
II/3	73	1635	1240	1045	—	—	1,7	1,2
ø		1583	1207	1057	0,5	1,09	1,9	2,0
III/4	206	1625	1170	1060	0,39	—	1,7	3,0
III/1	166	1615	—	1060	1,68	0,42	1,3	2,7
III/2	142	1630	1230	1030	—	2,52	2,2	2,0
III/6	132	1630	1170	1060	1,72	—	2,0	2,0
III/5	77	1595	1250	1030	3,09	—	1,3	1,7
III/3	72	1640	1170	1040	3,02	—	2,7	2,7
ø		1622	1165	1055	1,65	0,50	1,9	2,3
IV/4	233	1580	1170	1130	1,26	1,63	1,5	1,7
IV/1	202	1530	1190	1050	0,85	—	1,7	1,7
IV/5	141	1520	1160	1020	2,56	0,42	1,0	1,3
IV/3	133	1650	1135	1020	0,36	—	1,5	2,3
IV/2	68	1530	1150	1030	—	0,42	1,3	1,3
ø		1552	1161	1050	1,26	0,50	1,5	1,6

Österr. Bundesbahnen

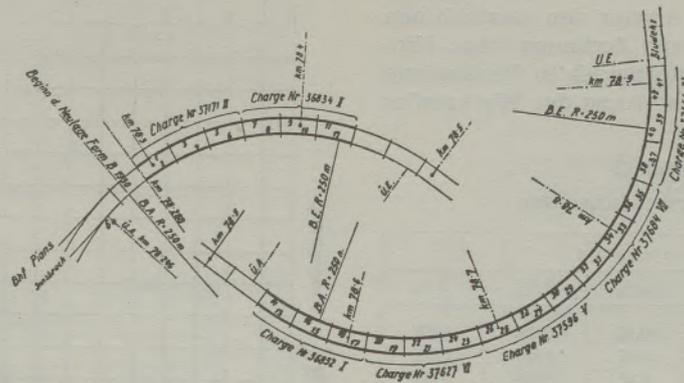


Abb. 15

Versuchsstrecke 5 mit Schienen Form B
 (Siemens-Martin-Stahl ausgewählter Chargen der laufenden Erzeugung)
 Pians-Strengen, km 78³ - 78⁹ Innsbruck-Bludenz. R = 250 m, Steigung 25 ‰
 verlegt im März 1930. Meßstellen in Schienenmitte und 10 m vom östlichen Ende

Versuchsstrecke Pians am Arlberg
 (5. Versuchsreihe)

Diese nun gewonnenen Erkenntnisse wurden bei der Erschmelzung einer neuen Versuchsreihe verwertet und die Schienen am Arlberg bei der Station Pians verlegt.

Einzelheiten über die Herstellung der Schienen, die Art ihrer Verlegung und des Verhaltens im Betrieb können den Veröffentlichungen des Verfassers in den Mitteilungen der 2. und 3. Internationalen Schientagung in Zürich und Budapest entnommen werden. Ich beschränke mich darauf, hier nur die Gegenüberstellung der metallurgischen Beurteilung der einzelnen Schmelzen, der Ergebnisse ihrer technologischen Erprobung und des tatsächlichen Verhaltens im Betrieb nach einer Liegedauer von 5 Jahren bringen.

Die metallurgische Bewertung der einzelnen Chargen ist durch ihre Reihung in Zahlentafel 17 zum Ausdruck gebracht. Zu bemerken wäre noch, daß Schmelze I und IV nur wenig, III, V und II

mittel, VI und VII stark gesteigert waren. Die Schmelzen VI und VII zeigten außerdem noch starke Gasblaseneigerungen; die Schmelzen waren absichtlich im Desoxydationszuschlag gekürzt worden, um das Verhalten stark geseigerter und randblasier Schienen im Betrieb feststellen zu können. Gleichlaufend mit dem Schwefelabdruck ist das Ergebnis der Tiefätzproben. Schmelze VI und VII waren als ausgesprochen randblasiert zu bezeichnen.

Die Anlage der Versuchsstrecke ist aus Abb. 15 zu ersehen. Die Abb. 16 a und b zeigen die tatsächliche Abnutzung des Schienenprofils im Außen- und Innenstrang. Abb. 17 bestätigt den vorherrschenden Einfluß der Festigkeit und damit des Kohlenstoffgehaltes auf den Verschleißwiderstand. Die Diagramme 18 und 19 bringen diese Feststellung klar zum Ausdruck.

Zahlentafel 18 und 19 enthalten die Festigkeitswerte, die Verschleißwerte nach Spindel und Amsler sowie die tatsächlichen Verschleißwerte, getrennt nach Außen- und Innenstrang, während die Abb. 20 bis 23 die entsprechende graphische Darstellung beinhalten.

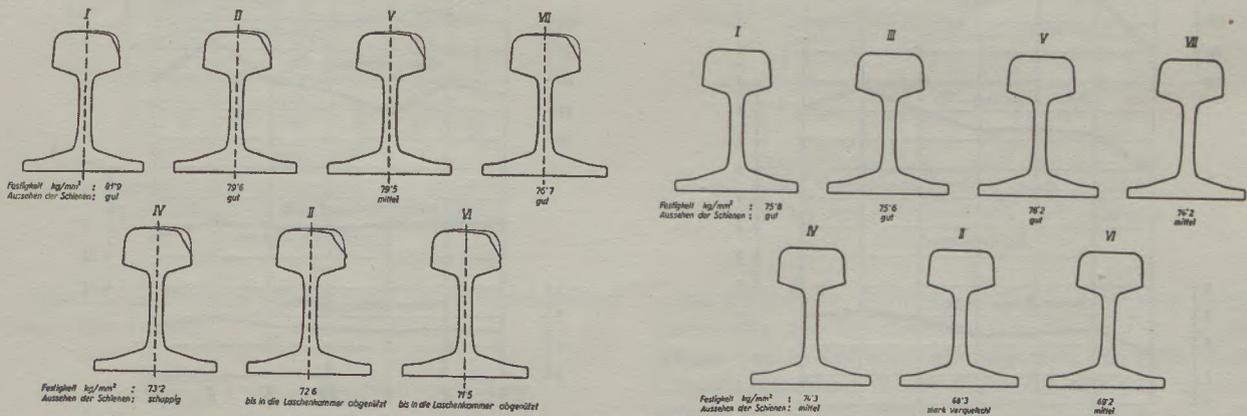


Abb. 16 a und 16 b
 Tatsächliche Abnutzung des Schienenprofils

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Verschleißprobe nach Spindel oder Amsler den tatsächlichen Verhältnissen nicht genügend Rechnung trägt. Hingegen läßt aber die Zugfestigkeit in Verbindung mit der metallurgischen Bewertung des Werkstoffes

Zahlentafel 17
Analyse der Versuchsschmelzen

Kurzzeichen	Analyse				
	C %	Mn %	Si %	P %	S %
I	0,64	0,88	0,13	0,055	0,052
III	0,66	0,81	0,07	0,053	0,056
V	0,63	0,97	0,08	0,054	0,065
VII	0,66	0,70	0,07	0,061	0,058
IV	0,62	0,77	0,10	0,037	0,062
II	0,54	0,82	0,11	0,044	0,060
VI	0,56	0,67	0,09	0,080	0,050

mit hinreichender Sicherheit auf den zu erwartenden Verschleiß schließen. Die Gleichsinnigkeit des Kurvenverlaufes ist größer als jener von den Verschleißwerten nach Spindel und Amsler.

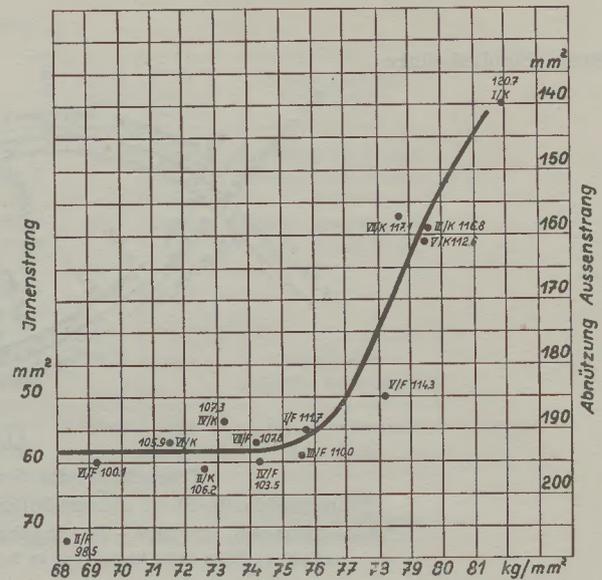


Abb. 17
Tatsächlicher Verschleiß und Festigkeit

Zahlentafel 18

Kurzzeichen	Festigkeit kg/mm²	Einschnürung %	Tatsächlicher Verschleiß mm²	Verschleiß nach		Gütezahl
				Spindel mg	Amsler mg/h	
I/A	81,9	24,7	140	159	369	120,7
III/A	79,6	23,0	159	116	335	116,8
V/A	79,5	26,8	161	149	325	112,6
VII/A	78,7	25,1	157	172	413	117,1
IV/A	73,2	29,0	189	201	526	107,3
II/A	72,6	32,7	196	193	698	106,2
VI/A	71,5	31,5	192	205	665	105,9

Zahlentafel 19

Kurzzeichen	Festigkeit kg/mm²	Einschnürung %	Tatsächlicher Verschleiß mm²	Verschleiß nach		Gütezahl
				Spindel mg	Amsler mg/h	
I/Z	75,8	17,2	55	151	449	111,7
III/Z	75,6	16,4	59	176	351	110,0
V/Z	78,2	13,6	50	207	401	114,3
VII/Z	74,2	21,8	57	187	458	107,8
IV/Z	74,3	23,4	60	214	485	103,5
II/Z	68,3	19,9	72	214	751	98,5
VI/Z	69,2	21,8	60	204	705	100,1

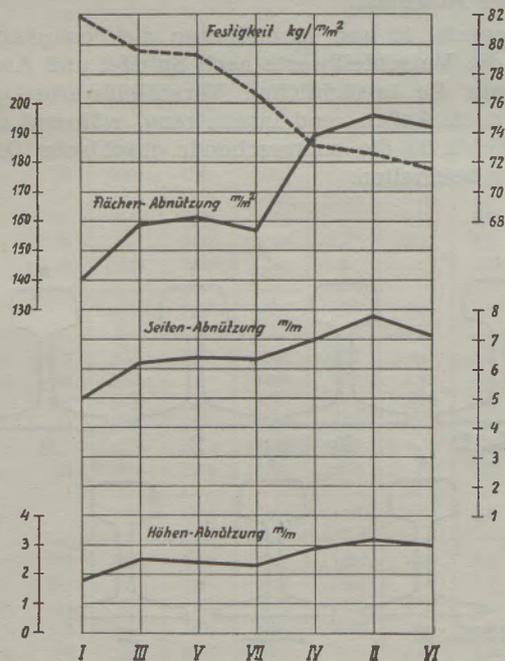


Abb. 18
Tatsächlicher Verschleiß und Festigkeit (Außenstrang)

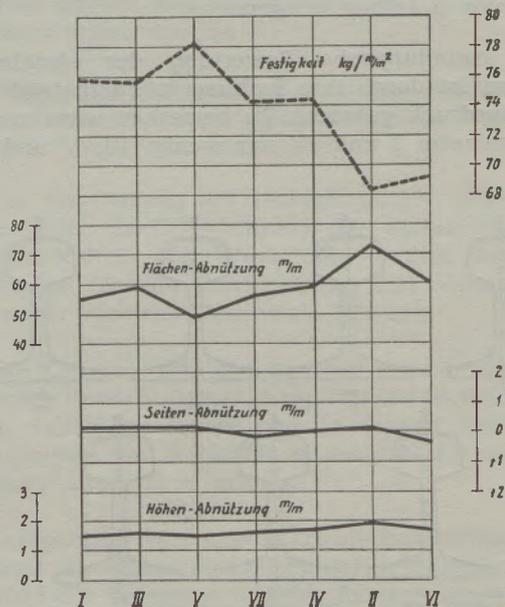


Abb. 19
Tatsächlicher Verschleiß und Festigkeit (Innenstrang)

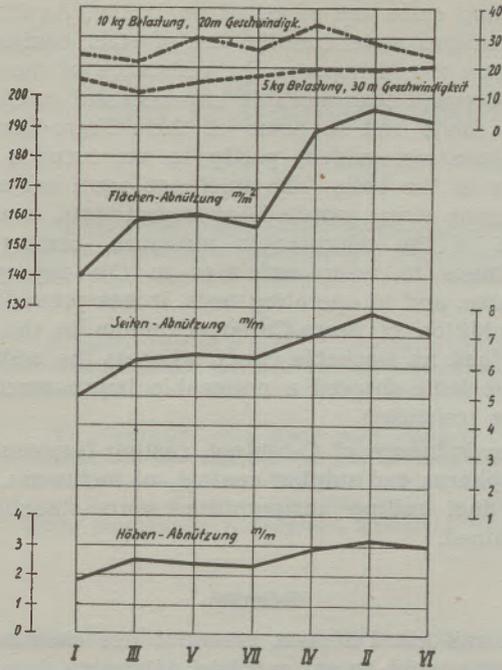


Abb. 20

Tatsächlicher Verschleiß und Ergebnis der Verschleiß-Proben nach Spindel (Außenstrang)

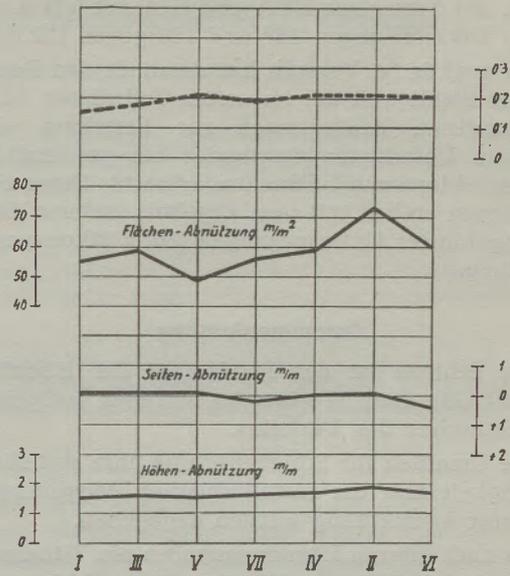


Abb. 21

Tatsächlicher Verschleiß und Ergebnis der Verschleißproben nach Spindel 5 kg Anpressungsdruck, 30 m Geschwindigkeit (Innenstrang)

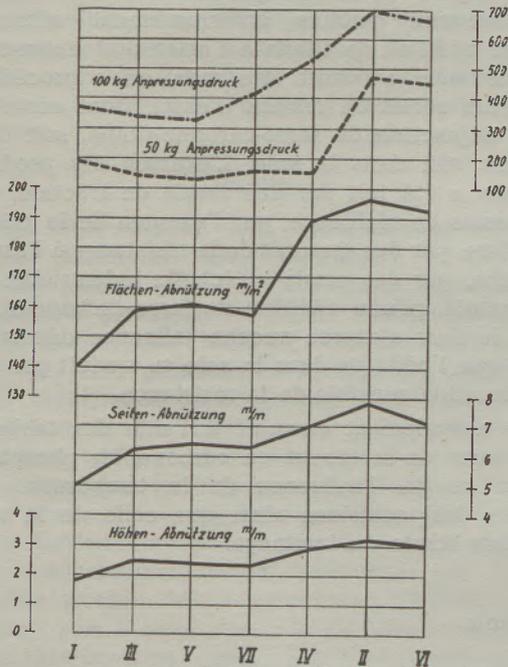


Abb. 22

Tatsächlicher Verschleiß und Ergebnis der Verschleiß-Proben nach Amsler (Außenstrang)

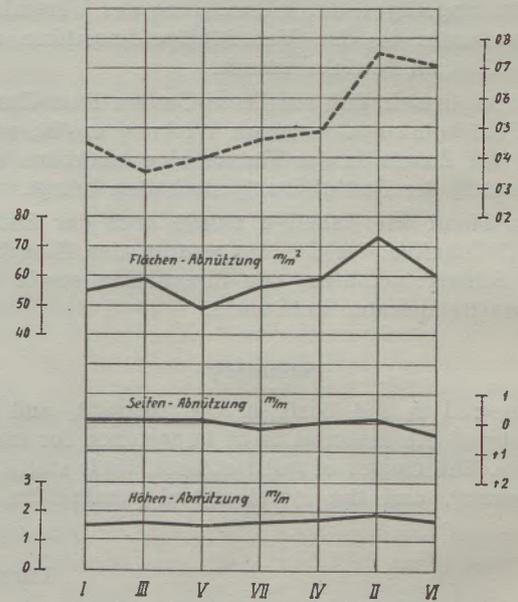


Abb. 23

Tatsächlicher Verschleiß und Ergebnis der Verschleiß-Proben nach Amsler 100 kg Anpressungsdruck 10 % Schlupf (Innenstrang)

Nach SAE-Norm wird die Güte eines Werkstoffes durch die Formel

$$G = \frac{\text{Bruchlast}}{1000} - \frac{6 \times \text{eingeschnürte Fläche}}{5}$$

bestimmt (9).

Die nach dieser Formel berechnete Gütezahl wurde gleichfalls in die Zahlentafeln 18 und 19 eingetragen (letzte Kolonne). Es zeigt sich die auffallende Übereinstimmung dieser Gütezahl mit den tatsächlichen Verschleißwerten und es bestätigt sich die Richtigkeit der vom Verfasser vorgenommenen Einstufung der Schmelzen.

Aus den Diagrammen ist noch zu entnehmen, daß Seigerung und Randblasigkeit praktisch keinen Einfluß auf den Verschleißwiderstand ausüben. (Vergleich der Schmelzen III/A und II/A mit VII/A und VI/A; 159 mm² gegen 157 und 196 gegen 192 mm².)

Der praktische Versuch hat demnach den Beweis für die Richtigkeit der im ersten Teil dieser Arbeit festgestellten Bedingungen zur Erzielung eines höheren Verschleißwiderstandes bei gewöhnlichen Siemens-Martinstahl-Schienen erbracht. Diese Feststellungen stehen mit dem Ergebnis anderen Ortes durchgeführter Untersuchungen (10) vollkommen in Einklang.

Zusammenfassung

Die Schiene ist das Fundament der Eisenbahn und die Güte ihres Werkstoffes bestimmt maßgeblich die Sicherheit des Verkehrs.

Die Ursachen für Schienenbrüche, ihre statistische Häufigkeit und die metallurgischen Möglichkeiten zu ihrer Vermeidung werden angegeben.

Da nach älteren Literaturangaben ein Titanzusatz zum Stahl die Verschleißfestigkeit der Schienen erhöhen soll, wurden Versuchsschmelzungsreihen ausgeführt und bei einem Teil von ihnen Ferro-Carbon-Titan teils im Ofen, teils in der Pflanze zugesetzt. Die Prüfung der Schmelzungen erfolgte im Zugversuch, im Kerbschlagversuch, durch Untersuchung des Mikrogefüges, durch Ermittlung des Verschleißwiderstandes in der Verschleißprüfmaschine und schließlich im Betriebsversuch.

Es zeigte sich, daß ein Ferro-Carbon-Titan-Zusatz im Ofen keine nachweisbare Wirkung ergibt, während der Zusatz in der Pflanze eine merkbare Verbesserung der Festigkeitseigenschaften bringt.

An Hand der Tabellen wurde auch der Einfluß des C-Gehaltes, der Gießtemperatur, des Phosphor- und Schwefelgehaltes, der Einschlüsse sowie der Endwalztemperatur untersucht.

Summary

The rail is the basis of the railroad, and the quality of the material is of importance for traffic safety. The causes of rail fractures, their statistical frequency, and the metallurgical possibilities for

avoiding same are reported on below. As former publications state that the use of steel containing titanium would improve the resistance of the rails to wear and tear multiple experimental smeltings were made and in some of them Ferro-Carbon-Titanium was added, partly in the furnace and partly in the ladle. The smeltings were subjected to tensile stress, notched-bar impact tests, examination of the microscopic structure, testing for resistance to wear and tear in the appropriate machine, and to operating tests. It was proved that an addition of Ferro-Carbon-Titanium in the furnace had no traceable effect, whereas the addition in the ladle showed a noticeable improvement in stress resistance.

The influence of C-content, casting temperature, phosphorus and sulphur content, of inclusions, and the final rolling temperature were statistically examined.

Résumé

Le rail est l'élément essentiel des chemins de fer; la qualité de son matériel détermine dans une large mesure la sécurité du trafic. La présente étude s'occupe des causes de rupture des rails, de leur fréquence d'après les statistiques ainsi que des possibilités pour la métallurgie de les éviter. Comme des travaux publiés antérieurement affirment qu'une addition de titane à l'acier doit augmenter la résistance à l'usure des rails, on a procédé à plusieurs séries de fusions d'essai, dont certaines avec adjonction de ferro-carbone-titane, soit dans le four, soit dans la sole. L'examen des produits obtenus a été fait par des essais de traction, par des essais de résilience, par l'examen de la micro-structure, par des mesures de la résistance à l'usure, et, enfin, par des essais à l'échelle industrielle. On a constaté qu'une addition de ferro-carbone-titane dans le four n'exerce aucune influence décelable, alors que l'addition dans la sole se traduit par une amélioration sensible de la résistance.

On a également examiné à l'aide des tableaux l'influence de la teneur en carbone, en phosphore et en soufre, l'influence de la température de coulée, des inclusions ainsi que celle de la température finale du laminage.

Literaturverzeichnis

- (1) Pusch, Berlin, Stahl und Eisen 1942/1022.
- (2) Herwig, IV. Internationale Schienentagung, Düsseldorf 1938, S. 71.
- (3) Lünkerath, Stahl und Eisen 1936, S. 172/179.
Daussy, IV. Internationale Schienentagung, Düsseldorf, S. 135.
- (4) Pilz und Mayer, Stahl und Eisen 1930, S. 15/19.
- (5) Greulich, Stahl und Eisen 1930, S. 1400.
- (6) Herwig, II. Intern. Schienentagung, Zürich, S. 267.
- (7) H. K. Burgess und G. W. Quick, Iron Age 1923, S. 1714; 1924, S. 1477/79.
- S. Franklin, Iron Steel Inst. Nr. 51, 1924.
Vivanti, La Metallurgia Italiana 1924, S. 5.
Auguste Rossi, Revue Metallurgie 1925, Heft 3 u. 4.
Mathesius, Stahl und Eisen 1928, S. 853/58.
- (8) W. Schäfer, Stahl und Eisen 1937, S. 398.
G. W. Quick, Stahl und Eisen 1938, S. 1003.
- (9) Iron Age 1948 v. 30. 9., S. 59.
- (10) Ros, IV. Internationale Schienentagung, Düsseldorf 1938, S. 112.

Die Bilder 3, 4, 5 und 6 wurden den Mitteilungen der IV. Internationalen Schienentagung, Bild 9 der Zeitschrift Stahl und Eisen 1942, S. 1002, entnommen.

(Eingelangt am 15. Dezember 1948)

Ein allgemeines Verbrennungsdiagramm

Von E. Schwarz-Bergkampff, Montan. Hochschule Leoben

(Aufbau eines allgemeinen Verbrennungsdiagrammes mit den trockenen Rauchgasbestandteilen in Abhängigkeit von Brennstoffcharakter und Luftbedarf; Verhältnisse bei Luftmangel; Gegenwart von Fremdkohlensäure bei vollständiger Verbrennung und von Fremdsauerstoff bei unvollständiger Verbrennung; Anwendungsbeispiele.)

(Construction of a general combustion diagram with the dry ingredients of flue gas depending upon the character of the fuel and the air requirements; conditions caused by lack of air; presence of extraneous CO₂ on complete combustion and of extraneous oxygen on incomplete combustion; examples of application.)

(Etablissement d'un diagramme général de la combustion avec les constituants à sec des gaz de combustion, en fonction des caractéristiques du combustible et de l'air comburant nécessaire; cas de combustions avec une quantité insuffisante d'air; présence d'oxyde de carbone étranger à la combustion proprement dite dans le cas d'une combustion totale et d'oxygène étranger à la combustion proprement dite dans le cas d'une combustion incomplète; exemples pratiques.)

Vorwort

Die Beurteilung der kalorischen und thermischen Wirkung einer Verbrennung kann allein aus der Zusammensetzung des Verbrennungsgases erfolgen, wobei nur die Art der verbrennlichen Substanz und die darauf bezogene Luftmenge von Einfluß sind. Aber nur eine wirklich einfache Methode, welche auf schnellem Wege die Ergebnisse mit genügender Genauigkeit liefert, kann diese Aufgabe zweckmäßig erfüllen. Zu diesem Zwecke werden nur die Hauptbestandteile C, H, O der Brennstoffe berücksichtigt.

Einleitung

Die Überwachung von Verbrennungsvorgängen betraf anfänglich nur Feuerungen für stückige Kohle, dabei gab der Kohlendioxydgehalt der Rauchgase genügend Aufschluß. Erhöhte Ansprüche in wirtschaftlicher Richtung und die Verwendung flüssiger und gasförmiger Brennstoffe erforderten eine eingehende Kenntnis der Verbrennungsgase, weil man in der Technik einer vollständigen Verbrennung nahe kam, wo schon geringe Abweichungen von der gewünschten Gaszusammensetzung eine große Bedeutung besitzen. Dazu mußte neben dem Kohlendioxydgehalt auch der Sauerstoff und der Kohlenmonoxydgehalt festgestellt und berücksichtigt werden. Mit ausgedehnten Formeln wurde danach zum Beispiel die Luftzahl berechnet, die zur Charakterisierung des Verbrennungsvorganges diente. Es sind auch viele Berechnungsformeln angegeben worden, die in vollständiger Weise, aber sehr langwierig, die Berechnung des Rauchgases aus der genauen Analyse ermöglichen. Jedoch dürfte für den allgemeinen praktischen Gebrauch dieser Aufwand nicht nötig sein.

Grundlagen des Verbrennungsdiagrammes

Seit Wa. Ostwald sind die graphischen Rechenverfahren ein unentbehrliches Hilfsmittel der Feuerungstechnik geworden (1). Aber ihre Anwendung ist seither in dem Rahmen geblieben, den

schon Wa. Ostwald vorgezeigt hat, wobei in einem Verbrennungsdreieck jeweils nur für einen Brennstoff alle Verbrennungsgas-Zusammensetzungen zur Darstellung kommen. In diesem Verbrennungsdreieck geben die Eckpunkte die Höchstgehalte der Verbrennungsgase CO₂, CO und O₂ an. Zur Konstruktion dieser Dreiecke sind auch zeichnerische Methoden angegeben worden (2). Durch Übereinanderschichtung dieser Dreiecke für Brennstoffe mit steigenden Wasserstoffgehalten wurde ein feuerungstechnischer Rechenkörper hergestellt, von dem aber nur die Mantelfläche die wirklich in Betracht kommenden Gaszusammensetzungen angibt. Im Inneren dieses feuerungstechnischen Rechenkörpers, beziehungsweise der Dreiecke, werden Gaszusammensetzungen angeführt, in denen Sauerstoff und Kohlenmonoxyd nebeneinander, auch in großen Mengen auftreten, was in einem einheitlichen Gas bei den üblichen Entstehungsbedingungen gar nicht möglich ist. Außerdem werden hiebei alle Gaszusammensetzungen unter der Voraussetzung errechnet, daß der Wasserstoff stets, auch bei ausschließlicher Kohlenmonoxydbildung, vollständig zu Wasser verbrennt; dies entspricht aber in keiner Weise den Verhältnissen des Wassergasgleichgewichtes, das sich noch bis unter 1000° C einstellt (3). Auch in einer Universal-Fluchtlinientafel wurden die entsprechenden Gaszusammensetzungen von Wa. Ostwald dargestellt (1), jedoch konnte hiebei der Luftfaktor nicht mehr berücksichtigt werden. In neuesten Nomogrammen wird dies, allerdings wieder nur für Einzelbrennstoffe, ausgeführt (4).

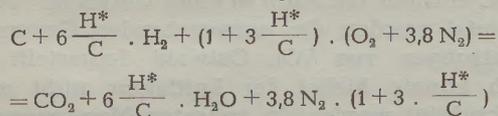
In der vorliegenden Arbeit wird das Verbrennungsdiagramm so entworfen, daß auf einem Blatt alle interessierenden Angaben vorhanden sind. Die Grundlagen der hier ausgeführten Darstellung sind:

1. Mischgase mit gleichzeitigem CO- und O₂-Gehalt werden in der Tafel nicht berücksichtigt. Kleine Gehalte dieser Gase nebeneinander können in den Analysenwerten rechnerisch gegenständig aufgehoben werden.

- Die unvollständige Verbrennung betrifft den H_2 und das CO in gleichem Maße, was einer Gleichgewichtseinstellung der Rauchgase bis zu $800^\circ C$ herunter entspricht.
- Die Kennzeichnung der Brennstoffe erfolgt durch die Wertziffer, das ist das Verhältnis von disponiblen Wasserstoff ($H^* = H - \frac{1}{8} O$) zum Kohlenstoffgehalt des Brennstoffes in Gewichtsprozenten, $\frac{H^*}{C}$ (5), beziehungsweise in Mol $^0/0$: $\frac{H_2^*}{C} = 6 \frac{H^*}{C}$. Der N-Gehalt der Brennstoffe wird nicht berücksichtigt, der S-Gehalt zum C gerechnet und der Wassergehalt wird zusätzlich behandelt, denn die Gaszusammensetzungen werden wie üblich in trockenem Zustand angegeben. Damit ist der maximale Kohlendioxydgehalt CO_2 , der bei vollständiger Verbrennung auftritt, ebenfalls eine charakteristische Größe für die Brennstoffe. Im Verbrennungsdiagramm werden die $\frac{H^*}{C}$ -Werte von 0,00 (Koks, Holz), 0,05 (Braun- und Steinkohlen), 0,10 (Benzol), 0,20 (Benzin), 0,40 (Leuchtgas), 0,80 und ∞ (Wasserstoff) eingetragen.
- Der Bedarf an Luft ($1 O_2 + 3,8 N_2$) wird nur bei vollständiger Verbrennung auf die verbrennliche Substanz ($C + H^*$) und sonst relativ auf diesen Wert jedes Brennstoffes bezogen und als Luftzahl angegeben.
- Die Gasvolumina werden auf $20^\circ C$ und 1 At bezogen, wodurch das Molvolumen = 24 l/Mol beträgt.

Die vollständige Verbrennung mit Luft

Die vollständige Verbrennung ist der kalorisch ideale Fall, den man im allgemeinen bei Verbrennungsvorgängen erreichen will. Hierbei bleibt weder freier Sauerstoff übrig, noch wird der Kohlenstoff nur zu Kohlenmonoxyd verbrannt. Somit wird die Heizwärme vollständig entwickelt und bleibt auf die geringste Gasmenge verteilt. Ein Brennstoff, der als verbrennliche Bestandteile nur C und H^* enthält und durch das Gewichtsverhältnis $\frac{H^*}{C}$ charakterisiert ist, verbrennt vollständig in Luft nach der stöchiometrischen Gleichung.



Hierbei tritt der maximale CO_2 -Gehalt im trockenen Rauchgas auf,

$$CO_2' \% = \frac{100 CO_2}{CO_2 + N_2} = \frac{100}{4,8 + 11,4 \frac{H^*}{C}}$$

wobei das entstandene Wasser durch Kondensation ausscheidet.

Im Rauchgas entstehen stets $2 m^3 CO_2$ aus 1 kg verbranntem Kohlenstoff bei $20^\circ C$ und 1 At, daher ist das Rauchgasvolumen

$$m^3 R G / kg C = \frac{200}{CO_2' \%}$$

Daraus kann der Luftbedarf errechnet werden, unter Berücksichtigung des Schicksales des Luftsaauerstoffes oder des Luftstickstoffes. Beim vollständigen Verbrennen eines wasserstoffhaltigen

Brennstoffes mit $1 \cdot C$ und $6 \frac{H^*}{C} \cdot H_2$ werden entsprechend der obigen Gleichung $4,8 (1 + 3 \frac{H^*}{C})$ Vol. Luft benötigt. Für 1 Vol. Rauchgas mit $CO_2' \%$ daher

$$\frac{LB'}{RG} = \frac{4,8 CO_2' \%}{100} (1 + 3 \cdot \frac{H^*}{C})$$

und für 1 kg brennbare Substanz, das ist $C + H^*$:

$$\frac{m^3 LB'}{kg (C + H^*)} = \frac{9,6}{1 + \frac{H^*}{C}} (1 + 3 \frac{H^*}{C}) = 28,8 \frac{100 - CO_2' \%}{100 + 6,6 CO_2' \%}$$

Eine Tabelle dieser Grundwerte sei gesondert angegeben:

$\frac{H^*}{C}$ (g/g)	0,00	0,05	0,10	0,20	0,40	0,80	∞
$CO_2' (\max) (\%)$	20,8	18,6	16,9	14,1	10,7	7,0	0,0
$LB' (m^3/kg C + H^*)$	9,6	10,5	11,35	12,8	15,1	18,15	28,8

Dies entspricht stets der Luftzahl Eins: $LZ' = 1$.

Das Verbrennungsdreieck für Luftüberschuß

Im $CO-O_2$ -Netz mit dem Grenzwert $O_2' \% = 20,8$ und den maximalen Werten von $CO_2' \%$ ergeben sich für jeden Brennstoff gerade Linien, die alle möglichen Verbrennungsgase kennzeichnen. Diese enthalten nämlich in 100 Volumteilen:

$$100 = 4,8 O_2' \% + CO_2' \% (4,8 + 3,8 \cdot 3 \frac{H^*}{C});$$

dies ergibt

$$\frac{O_2' \%}{O_2' \%} + \frac{CO_2' \%}{CO_2' \%} = 1$$

Der Luftbedarf im Überschußgebiet ist nach der schon dargelegten Rechenweise

$$\frac{m^3 LB}{kg (C + H^*)} = \frac{9,6}{CO_2' \%} \cdot [O_2' \% + CO_2' \% \cdot (1 + 3 \frac{H^*}{C})]$$

Im Diagramm wird die Luftzahl aufgetragen, die bei Verbrennungen mit Luftüberschuß allgemein gilt.

$$LZ = \frac{LB}{LB'} = 1 + \frac{O_2' \%}{CO_2' \% (1 + 3 \frac{H^*}{C})} = 1 + \frac{3,8 O_2' \%}{100 - 4,8 O_2' \% - CO_2' \%}$$

Das Volumen des trockenen Rauchgases ist

$$\frac{m^3 R G_{tr}}{kg (C + H^*)} = \frac{200}{CO_2' \% (1 + \frac{H^*}{C})}$$

Praktisch von großer Bedeutung ist aber das feuchte Rauchgasvolumen bezogen auf das Gewicht der Kohle mit den Bestandteilen C, H, O, W (Wasser), A (Asche); $C \% + H \% + O \% + W \% + A \% = 100$.

Das trockene Rauchgas wird also bei vollständiger Verbrennung um die Wassermenge vergrößert, die

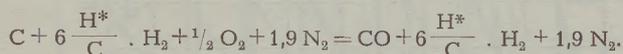
als Wasserstoff und als solches im Brennstoff (Kohle) enthalten ist.

$$\frac{m^s \text{RG}_f}{\text{kg Kohle}} = \frac{2 \cdot C\%}{(\text{CO}_2\%)_{\text{tr}}} + 12 \frac{H\%}{100} + 1,33 \frac{W\%}{100}$$

Diese Beziehung für das feuchte RG enthält zusätzliche Ausgangsgehalte des Brennstoffes und kann daher nicht in das Verbrennungsdiagramm aufgenommen werden.

Das Verbrennungsdreieck für Luftmangel

In diesem Gebiet findet neben der Reaktion der vollständigen, auch die der unvollständigen Verbrennung statt. Letztere erfolgt nach der stöchiometrischen Gleichung



Weil die verbrennliche Substanz nur nach diesen beiden Vorgängen reagieren kann, ergibt sich

$$\frac{H_2\%}{H_2O\%} = \frac{CO\%}{CO_2\%} \quad \text{und} \quad H_2\% = 6 \frac{H^*}{C} \cdot CO\%$$

das heißt, daß der disponible Wasserstoff zu denselben Anteilen verbrennt wie das Kohlenoxyd. Das entspricht auch der Wirklichkeit am besten und bringt sehr einfache Verhältnisse in unsere Darstellung.

Aus der stöchiometrischen Gleichung erhält man auch den nach dieser Betrachtung maximal möglichen Kohlenmonoxydgehalt des trockenen Rauchgases

$$CO\% = \frac{100}{2,9 + 6 \frac{H^*}{C}}$$

ein Höchstwert, der auch in praktisch erhaltenen Gaszusammensetzungen nicht überschritten wird, zum Unterschied von der bisher üblichen Gepflogenheit, den max. CO-Gehalt bei vollständiger Verbrennung des H^* zu H_2O anzugeben.

Das trockene Rauchgas bei Luftmangel besteht aus den vollständig und den unvollständig verbrannten Anteilen, und zwar aus den zwei Hauptgasen CO_2 und CO , dem Luftstickstoff, der zur vollständigen, beziehungsweise unvollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes zu diesen Gasen und dem Anteil des Wasserstoffes gehört, sowie dem unverbrannten Wasserstoff

$$CO_2\% (4,8 + 11,4 \frac{H^*}{C}) + CO\% (2,9 + 6 \frac{H^*}{C}) = 100$$

Auch hier können die Brennstoffe nach den $\frac{H^*}{C}$ Werten durch gerade Linien dargestellt werden:

$$\frac{CO_2\%}{CO_2\% + CO\%} + \frac{CO\%}{CO_2\% + CO\%} = 1$$

Der Luftbedarf für die Bildung des Rauchgases aus 1 kg verbrennlicher Substanz errechnet sich aus der Formel

$$\frac{m^s \text{LB}}{\text{kg}(C + H^*)} = \frac{4,8 (CO_2\% + \frac{1}{2} CO\% + 3 \frac{H^*}{C} CO_2\%)}{(1 + \frac{H^*}{C})} \cdot \frac{2}{CO_2\% + CO\%}$$

woraus sich die Luftzahl für Verbrennung unter Luftmangel ergibt,

$$LZ = \frac{LB}{LB'} = 1 - \frac{CO (\frac{1}{2} + 3 \frac{H^*}{C})}{(CO + CO_2) (1 + 3 \frac{H^*}{C})}$$

deren Werte im Diagramm eingetragen sind.

Die Rauchgasmenge in trockenem Zustand ist

$$\frac{m^s \text{RG tr.}}{\text{kg}(C + H^*)} = \frac{200}{(CO\% + CO_2\%)_{\text{tr.}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{H^*}{C}}$$

Für eine feuchte Kohle ist die feuchte Rauchgasmenge

$$\frac{m^s \text{RG feucht}}{\text{kg Kohle}} = \frac{2 C\%}{(CO\% + CO_2\%)_{\text{tr.}}} + 12 \frac{H^* \%}{100} \left(\frac{CO_2\%}{CO\% + CO_2\%} \right)_{\text{tr.}} + 1,5 \frac{O\%}{100} + 1,33 \frac{W\%}{100}$$

Fremdkohlensäure bei vollständiger Verbrennung

Als Erweiterung des Verbrennungsdiagramms wird bei vollständiger Verbrennung von Koks noch die Entwicklung von fremdem Kohlendioxyd und seine Mitwirkung in den Rauchgasen berücksichtigt, wie das beim Kalk-, Magnesit- und Zementbrennen der Fall ist. Die Fremdkohlensäure, $CO_2!$, mischt sich hierbei mit der Verbrennungskohlensäure, die durch Oxydation des Kohlenstoffes entsteht. Wird das molare Verhältnis dieser Stoffe gleich z gesetzt, so ist

$$\frac{CO_2!}{CO_2 \text{ verbrannt}} = z = \frac{\text{Mol } CO_2!}{\text{Mol C}} = \frac{44 \text{ g } CO_2 \text{ fremd}}{12 \text{ g C verbrannt}}$$

Es ist also in einem Koks-Brenngas bei Luftüberschuß

$$CO_2 \text{ Verbr.} + CO_2! + O_2 + N_2 = 100\% \\ CO_2 \text{ Verbr.} + z \cdot CO_2 \text{ Verbr.} + O_2 + 3,8 (CO_2 \text{ Verbr.} + O_2) = 100\%$$

Mit dem Analysenwert des $CO_2\%$ und $O_2\%$ aus dem Brenngas erhält man

$$CO_2\% + O_2\% + 3,8 \left(\frac{CO_2\%}{1+z} + O_2\% \right) = 100 \\ \frac{4,8+z}{1+z} CO_2\% + 4,8 O_2\% = 100$$

und damit im Verbrennungsdiagramm Gerade für $z = \text{konst.}$

Der maximale Wert für CO_2 ist

$$CO_2\% = 100 \frac{1+z}{4,8+z}$$

Der Luftbedarf entspricht stets nur der Verbrennung des Koksanteiles.

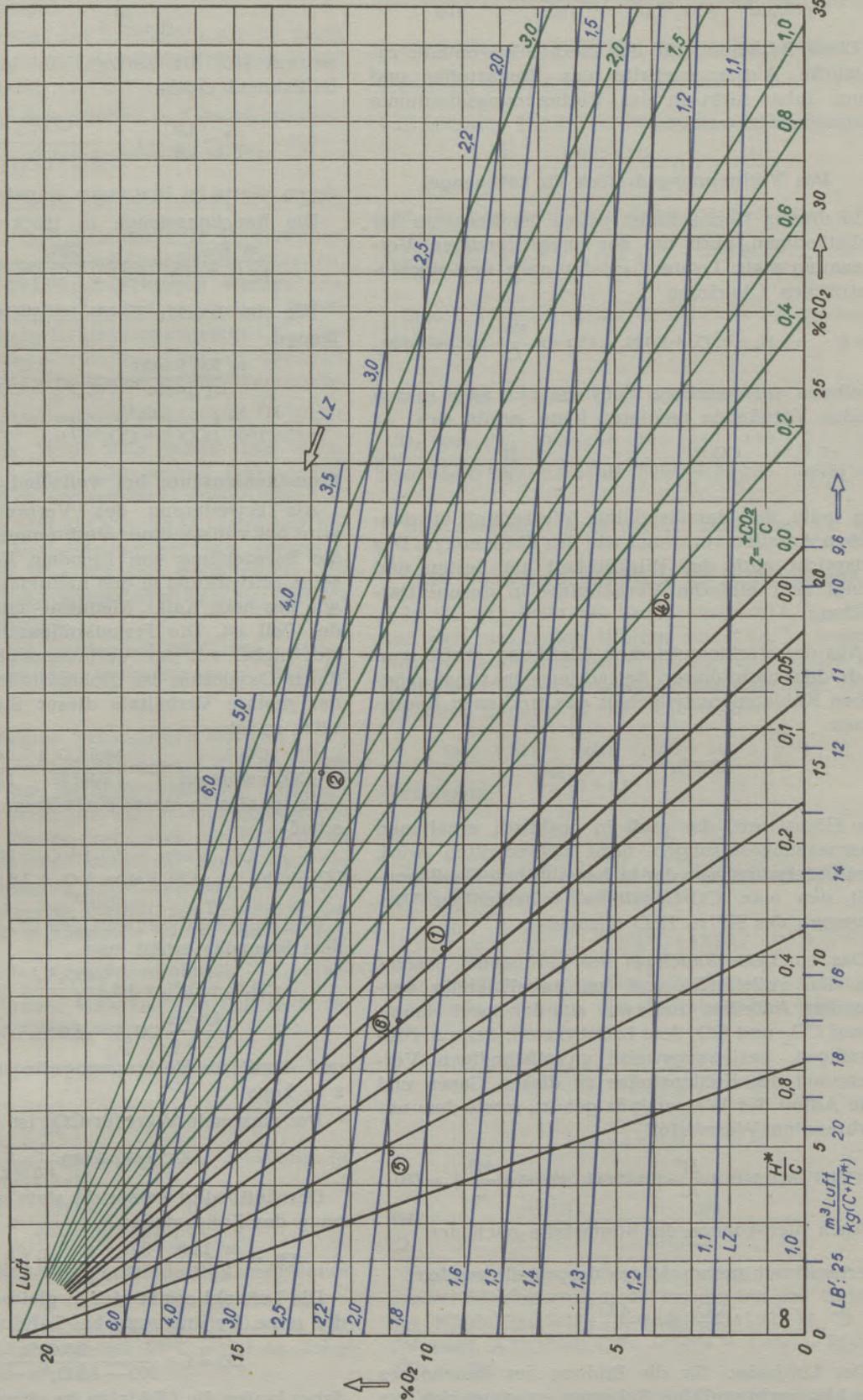
$$LB_z = \frac{m^s \text{Luft}}{\text{kg C}} = \frac{2(1+z)}{CO_2\%} \cdot 4,8 \left(O_2\% + \frac{CO_2\%}{1+z} \right)$$

Die Luftzahl ergibt sich in gleicher Größe wie für die reine Verbrennung bei Luftüberschuß,

$$LZ = 1 + \frac{3,8 O_2\%}{100 - 4,8 O_2\% - CO_2\%}$$

daher laufen die LZ-Linien im oberen Feld der Tafel gerade weiter.

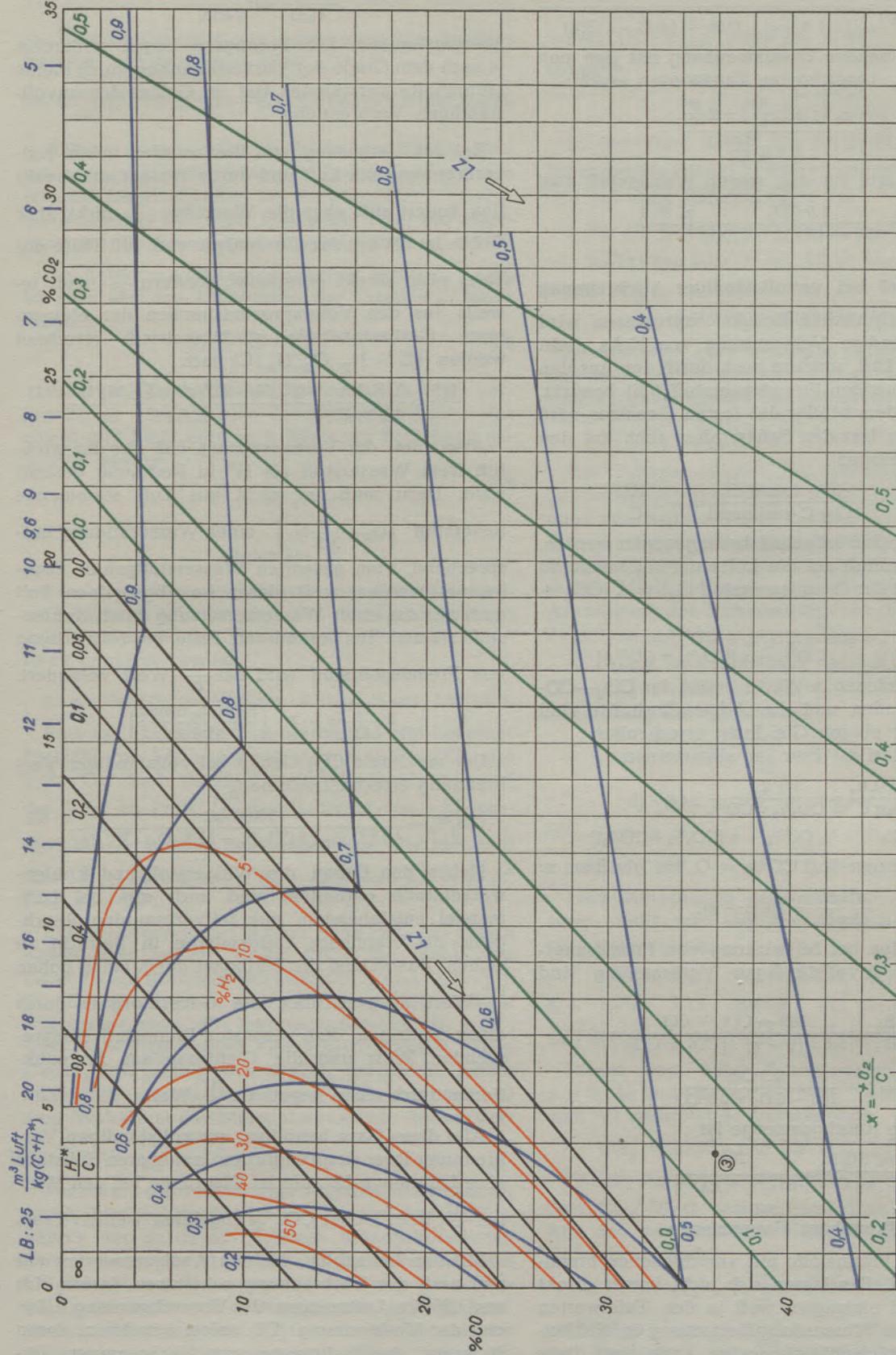
Verbrennungs-
Zusammensetzung der
von Brennstoffen mit Luft unter Berücksichtigung von Fremd-Kohlensäure (Z)



Verbrennung bei Luftüberschuß

Dreieck

trockenen Verbrennungsgase
bei vollständiger und Fremd-Sauerstoff (X) bei unvollständiger Verbrennung



Verbrennung bei Luftmangel

Bei H^* -hältigen Brennstoffen erhält man den z-Wert entsprechend der Formulierung

$$z_h = \frac{\text{Mol CO}_2!}{\text{Mol (C + H}^*)} = \frac{4,8 (\text{O}_2 + \text{CO}_2) - 100 + 11,4 \frac{H^*}{C} \cdot \text{CO}_2}{\left(1 + 6 \frac{H^*}{C}\right) (100 - 4,8 \text{O}_2 - \text{CO}_2)}$$

wobei sich folgender Zusammenhang mit den nun genauer mit z_c bezeichneten Tafelwerten ergibt:

$$z_h = \frac{z_c \left(1 + 3 \frac{H^*}{C}\right) + 3 \frac{H^*}{C}}{1 + 6 \frac{H^*}{C}}$$

Die Grenzwerte für den reinen Wasserstoff sind

$$z_{H_2} = \frac{1,9 \text{CO}_2}{100 - 4,8 \text{O}_2 - \text{CO}_2} = \frac{z_c + 1}{2}$$

Fremdsauerstoff bei unvollständiger Verbrennung

Bei hüttenmännischen Reduktionsprozessen wird eine unvollständige Verbrennung von Koks nicht nur durch die Luft, sondern auch durch den aus den Oxyden stammenden Fremdsauerstoff (O!) bewirkt. Entsprechend dem Möller des festen Einsatzes wird die Menge des fremden Sauerstoffes auch auf den Kohlenstoff bezogen

$$\frac{\text{O}_2!}{C} = x = \frac{32 \text{ g fremd O}_2}{12 \text{ g C verbrannt}} = 3 \frac{H^*}{C}$$

Hier muß der Stickstoffgehalt herangezogen werden, um den Rückschluß auf die Luftsauerstoffmenge zu machen, wobei der Fremdsauerstoff $\text{O}_2! = x (\text{CO}_2 + \text{CO})$ ist.

$$\frac{\text{N}_2^0}{C} = 100 - \text{CO}_2^0 - \text{CO}^0 = 3,8 \cdot [\text{CO}_2^0 + \frac{1}{2} \text{CO}^0 - x (\text{CO}_2^0 + \text{CO}^0)]$$

Die verschiedenen x-Werte liegen im CO_2 - CO -Netz auf Geraden und die Achsenabschnitte sind sofort aus der obigen Gleichung erchenbar.

Der Luftbedarf ist hier im allgemeinen

$$\frac{m^s \text{LB}_x}{\text{kg C}} = \frac{2}{\text{CO}_2^0 + \text{CO}^0} \cdot 4,8$$

$$[\text{CO}_2^0 + \frac{1}{2} \text{CO}^0 - x (\text{CO}_2^0 + \text{CO}^0)]$$

und für den Bezugs-Fall $\text{CO}^0 = 0$, bei gleichem x:

$$\frac{m^s \text{LB}'_x}{\text{kg C}} = 9,6 (1 - x).$$

Die Luftzahlen bei Mitwirkung von Fremdsauerstoff bei der unvollständigen Verbrennung sind nun

$$\text{LZ}_x = \frac{\text{LB}_x}{\text{LB}'_x} = \frac{100 - \text{CO}_2 - \text{CO}}{3,8 \cdot (1 - x) \cdot (\text{CO}_2 + \text{CO})} =$$

$$= 1 - \frac{1,9 \text{CO}}{100 - \text{CO}_2 + 0,9 \text{CO}}$$

Die trockene Rauchgasmenge ist

$$\frac{m^s \text{RG tr.}}{\text{kg C}} = \frac{200}{\text{CO}_2^0 + \text{CO}^0}$$

Brennbare Gasgemische

Gasförmige Brennstoffe mit verschiedenen brennbaren Bestandteilen lassen sich nicht immer direkt in diese Tafel eintragen, weil in den Tafelwerten eine sekundäre Wasserdampferzeugung an Kohlenstoff nicht berücksichtigt werden kann, und diese die Analysenwerte aber bedeutend abändert. Für

eine Übereinstimmung mit den Analysenwerten der Tafel muß auch das Verhältnis

$$\frac{H_2}{H_2O} \text{ mit } \frac{CO}{CO_2}$$

übereinstimmen. Die Brenngase liegen außerdem je nach dem Grade der Vorverbrennung durch kleine Luftgehalte verschieden tief im Gebiet der unvollständigen Verbrennung.

Bei der Vergasung von Brennstoffen durch Teilverbrennung mit Luft und durch Wasserdampfreaktion ändert sich aber die Wertziffer $\frac{H^*}{C}$ nicht. Ihre Größe ist oft aus der Gasanalyse auch mit Hilfe der Tafel nicht direkt erkennbar, sondern $\frac{H^*}{C}$ muß jeweils aus den Volumprozentsummen der elementaren Gasbestandteile stöchiometrisch errechnet werden ($\sum^0 \text{O}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{C}$) nach

$$\frac{H^*}{C} = \frac{\sum^0 \text{H}^*}{6 \sum^0 \text{C}} = \frac{\sum^0 \text{O}_2 - 2 \sum^0 \text{O}_2 + \sum^0 \text{N}_2 / 1,9}{6 \sum^0 \text{C}} \quad (1)$$

Also unter der Voraussetzung, daß nur der wirklich freie Wasserstoff als H^* in Rechnung gestellt wird. Dazu muß der nicht aus Luft stammende Sauerstoff $\left(\text{O}_2 - \frac{1}{3,8} \text{N}_2\right)$, einer Wasserbildung entsprechend, vom gesamten Wasserstoffgehalt abgerechnet werden, weil dieser im allgemeinen Fall auch nur aus einer Wasserzersetzung durch Kohlenstoff stammt. Im besonderen Falle bei Mitwirkung von Fremdsauerstoff wird der $\frac{H^*}{C}$ -Wert verändert.

$$3 \frac{H^*}{C} = -x \left(\frac{\text{Mol O}_2 \text{ fremd}}{\text{Mol C}} \right)$$

Der maximale CO_2 -Gehalt bei vollständiger Verbrennung errechnet sich nach

$$\text{CO}_2^0 = \frac{100 \sum^0 \text{C}}{4,8 \sum^0 \text{C} + 1,9 (\sum^0 \text{H}_2 - 2 \sum^0 \text{O}_2) + \sum^0 \text{N}_2} \quad (2)$$

Neben den Gasen, die Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthalten, sind auch alle bei Luftmangel entstehenden, nur teilverbrannten Rauchgase, als brennbare Gasgemische in Betracht zu ziehen. Davon sind die Reichgase durch einen hohen $\frac{H^*}{C}$ -Wert ausgezeichnet, die Generatorgase durch einen niedrigen, dem vergastem Brennstoff entsprechenden Wert und die Gichtgase aus Erzreduktionen durch einen negativen $\frac{H^*}{C}$ -Wert.

Alle diese Gase benötigen zur vollständigen Verbrennung ihrer ursprünglichen brennbaren Substanz eine Luftmenge LB' , die im Diagramm bei den Werten $\frac{H^*}{C}$, bzw. x oder CO_2^0 abgelesen werden kann.

Mit den Luftzahlen, die den Analysenwerten vor und nach der Verbrennung zukommen, lassen sich aus LB' die Luftmengen der Vorverbrennung (LZ_0) und der Verbrennung (LZ) sofort errechnen, deren Differenz die Luftmenge zur Verbrennung derjenigen Gasmenge ergibt, die 1 kg (C + H^*) ent-

hält. Auf das Volumen des Brenngases bezogen ist diese Luftmenge

$$LB_G = \Delta LZ \cdot LB' \cdot \frac{\sum \% (C + H_2^*/6)}{200} \quad (\text{m}^3 \text{Luft/m}^3 \text{Gas}), \quad (3)$$

in Übereinstimmung mit dem einfacher stöchiometrisch errechenbarem Wert

$$LB_G = \frac{4,8}{100} (\sum \% C + \frac{1}{2} \sum \% H_2 - \sum \% O_2) \cdot LZ_w \quad (\text{m}^3 \text{Luft/m}^3 \text{Gas}) \quad (4)$$

Üblicherweise werden die Luftzahlen für die Verbrennung von vorverbrannten Brenngasen auf den tatsächlichen Luftbedarf bei vollständiger Verbrennung bezogen und nicht wie in der Tafel nur allgemein auf die brennbaren Ausgangsstoffe (C + H*).

Die Berechnung dieser wirklichen Luftzahlen LZ_w ist aber aus den Differenzen der Tafelwerte leicht möglich

$$LZ_w = \frac{LZ - LZ_0}{1 - LZ_0} \quad (5)$$

Wird ein Gas mit einem bestimmten x-Wert verbrannt, so kommt seine Zusammensetzung in das z-Feld und kann dort nach folgender Beziehung gefunden werden

$$z = \frac{x}{1-x} \quad (6)$$

Beispiele

Die Anwendung der Luftverbrennungsgastafel soll an Beispielen erläutert werden, die dem Handbuch von Gumz und der Verbrennungslehre von Seufert entnommen sind.

1. Kohleverbrennungsgas (Gumz, Seite 151/153).

Eine Steinkohle wird verbrannt und gibt bei einer Luftzahl von 1,80 ein Rauchgas mit 10,2% CO_2 und 9,5% O_2 . Nach dieser Gasanalyse erhält man auf der Tafel im Punkt **1** eine Luftzahl von 1,81, passend bei $\frac{H^*}{C} = 0,044$ (bei senkrechter Interpolation) und $LB' = 10,5 \text{ m}^3 \text{ L/kg (C + H*)}$, also $LB = 19 \text{ m}^3 \text{ L/kg (C + H*)}$.

2. Kalkofenbrenngas (Gumz, Seite 180); die Tafeln geben dort an für 10 kg $CaCO_3$ /kg Kohle bei $LZ = 3,0$ ein Brenngas mit 14,8% CO_2 und 12,7% O_2 . Die Kohle hat einen Heizwert $H_u = 7000 \text{ kcal/kg}$, wonach sie etwa 74% brennbare Substanz (C + H*) vom $H_u = 9100$ enthält. Gumz berücksichtigt neben $CaCO_3$ (100 g/Mol) auch $MgCO_3$ (84 g/Mol), jedoch ohne den stöchiometrischen Faktor entsprechend dem Verhältnis der Molekulargewichte dieser Verbindungen: $\frac{100}{84} = 1,2$.

Also wäre die vollständige Angabe: 10 kg ($CaCO_3 + 1,2 \cdot MgCO_3$)/kg Kohle. Für das molekulare Verhältnis der durch das Brennen hinzugekommenen Kohlensäure zur brennbaren Substanz in Mol CO_2 /Mol (C + H*) gerechnet, erhält man bei z-Werten in der Nähe von 1 nur eine sehr geringe Empfindlichkeit gegen den H*-Gehalt der brennbaren Substanzen, also hier gut vergleichbare Werte mit den auf Koks bezogenen Tafelwerten.

$$z = \frac{10 \text{ kg } CaCO_3 / \text{kg Kohle}}{100 \text{ g } CaCO_3 / \text{Mol } CO_2} \cdot \frac{1,05 \text{ g (C+H*)/g C}}{0,74 \text{ g (C+H*)/g Kohle}} \cdot \frac{12 \text{ g C/Mol C}}{1,3 \text{ Mol (C+H*)/Mol C}}$$

wobei $(1 + 3 \frac{H^*}{C})$ Mole (C + H*) auf 1 Mol C kommen.

$$z = 1,31 \frac{\text{Mol } CO_2}{\text{Mol (C + H*)}}$$

In der Tafel liegen die Analysenwerte für das Brenngas im Punkt **2** übereinstimmend bei $z = 1,3$ und bei einer Luftzahl $LZ = 3,0$.

3. Für ein Gichtgas wird angegeben (Seufert 50/54): 6,2% CO_2 , 32,5% CO , 2,6% H_2 , 58,7% N_2 .

Das Abgas enthält:

$$3,6\% O_2 \text{ und } 19,5\% CO_2.$$

Daraus wird eine wirkliche Luftzahl $LZ_w = 1,43$ und eine Luftmenge von $1,20 \text{ m}^3 \text{ Luft/m}^3 \text{ Gas}$ errechnet, entsprechend der Gleichung:

$$\text{m}^3 \text{L/m}^3 \text{G} = \frac{4,8}{100} (38,7 + 1,3 - 22,5) \cdot 1,43 = 1,20 \quad (4)$$

Ein Gichtgas entsteht bei hüttenmännischen Reduktionsvorgängen durch unvollständige Verbrennung von Koks mit Luft unter Mitwirkung des aus dem Erz stammenden Fremdsauerstoffes. Daher ist nicht nur die Zusammensetzung des Gichtgases und seiner Verbrennungsprodukte, sondern auch die Ausnützung des Kohlenstoffes zur Reduktion durch denselben x-Wert gekennzeichnet.

Aus den für brennbare Gasgemische gültigen Gleichungen erhält man für die angegebene Zusammensetzung des Gichtgases

$$\frac{H^*}{C} = \frac{2,6 - 44,9 + 30,9}{232} = -0,049 \quad (1)$$

$$\text{daher } x = -3 \frac{H^*}{C} = 0,147 \frac{\text{Mol } O_2!}{\text{Mol C}}$$

und

$$CO_2' = 100 \cdot \frac{38,7}{186 - 80,5 + 58,7} = 23,6\% \quad (2)$$

Nach Abrechnung der sekundären Wasserzersetzung erhält man aus der angegebenen Gichtgaszusammensetzung:

$$3,6 \text{ Vol. } CO_2, 35,1 \text{ Vol. } CO, 58,7 \text{ Vol. } N_2;$$

d. s. 3,7% CO_2 , 36,0% CO , 60,3% N_2 ;

und danach in der Tafel den Punkt **3**.

Dieser liegt unter Bezugnahme auf Koks bei $x = 0,145$ und $LZ_0 = 0,47$. Nach diesem x-Wert liest man für vollständige Verbrennung

$$CO_2' = 23,6\% \text{ und } LB' = 8,2 \text{ m}^3 / \text{kg C ab.}$$

Die im Punkt **4** dargestellte Abgasanalyse liegt dem CO_2' -Wert entsprechend, und bei $LZ = 1,22$. Auf das vorverbrannte Gichtgas bezogen ist die wirkliche Luftzahl

$$LZ_w = \frac{1,22 - 0,47}{1,00 - 0,47} = 1,42 \quad (5)$$

und entsprechend mit $LB' = 8,2 \text{ m}^3 / \text{kg C}$ ist der Luftbedarf des Gichtgases bei dieser Verbrennung

$$LB_G = (1,22 - 0,47) 8,2 \cdot \frac{38,7}{200} = 1,19 \text{ m}^3 \text{ L/m}^3 \text{ Gas} \quad (3)$$

Aus dem x-Wert kann man auch Rückschlüsse auf den Reduktionsprozeß machen. Im Eisenhochofen werden bei der Reduktion von Fe_3O_4 (MG = 167,5 g) 4 C (48 g) benötigt, dabei bildet sich CO; somit hat der Fremdsauerstoff doppelte Wirksamkeit. Daher ist der Koksatz für reinen Kohlenstoff

$$\text{kg C/kg Fe} = \frac{1}{2x} \cdot \frac{48}{167,5} = \frac{1}{7x}$$

bzw. für technischen Koks mit 80% C

$$\text{kg Koks/kg Fe} = \frac{1}{5,6x} = 1,20 \text{ für}$$

den vorliegenden Fall, also ein üblicher Wert.

4. Ein Koksofengas (Gumz 161) hat die Zusammensetzung:

5,4% CO , 56,8% H_2 , 23,9% CH_4 , 1,6% C_2H_4 , 0,4% C_6H_6 , 2,2% CO_2 , 0,4% O_2 , 9,3% N_2 und gibt bei doppelter Luftzugabe ein Rauchgas mit 4,9% CO_2 und 11% O_2 . Der theoretische Luftbedarf wird mit 4,11 m^3/m^3 Gas angegeben.

Näherungsweise wird zuerst der geringe Luftgehalt des Gases, der schon eine Vorverbrennung bewirkte, vernachlässigt und das Gas als reiner Brennstoff entsprechend seinem $\frac{H^*}{C}$ -Wert behandelt.

$$\frac{H^*}{C} = \frac{109 - 10,6 + 4,9}{6 \cdot 37,1} = \frac{103,3}{222,6} = 0,46 \quad (1)$$

Für das Rauchgas, mit der richtigen Zusammensetzung von 4,75% CO_2 und 10,9% O_2 erhält man im Punkt [5] beim richtigen $\frac{H^*}{C}$ -Wert als Luftzahl für die Verbrennung $LZ = 1,97$, schon in guter Übereinstimmung.

Für eine genauere Betrachtung muß der Anteil der vorverbrannten Luft berücksichtigt werden. Zur vollständigen Verbrennung eines Brennstoffes mit $\frac{H^*}{C} = 0,46$ wird nach der Tafel ein Luftbedarf $LB' = 15,6 \text{ m}^3/\text{kg} (C + H^*)$ benötigt. Für 1 m^3 Gas daher

$$LB_G = \frac{15,6}{200} (37,1 + \frac{103,3}{6}) = 4,23 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Gas}. \quad (3)$$

Von dieser Luftmenge ist der dem N_2 -Gehalt entsprechende Anteil schon vorverbrannt, das ist

$$\frac{9,3}{100} \cdot \frac{4,8}{3,8} = 0,12 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Gas}$$

das entspricht einer Luftzahl für die Vorverbrennung von $\frac{0,12}{4,23} = 0,03$ und damit einer wirklichen Luftzahl für die Verbrennung.

$$LZ_w = \frac{1,97 - 0,03}{1,00 - 0,03} = 2,0 \quad (5)$$

Der wirkliche Luftbedarf des Gases ist ebenfalls übereinstimmend $4,23 - 0,12 = 4,11 \text{ m}^3/\text{m}^3$ Gas.

5. Verbrennung in einem Glühofen mit Eisenabbrand (Seufert, 55/59).

Eine Kohle mit 80% brennbarer Substanz, die eine Wertziffer $\frac{H^*}{C} = 0,054$ besitzt, gibt bei doppelter Luftbedarfsmenge ein Rauchgas mit 8,3% CO_2 und 10,7% O_2 . In der Tafel entspricht diese Zusammensetzung dem Punkt [6], der bei $\frac{H^*}{C} = 0,095$ und $LZ = 2,00$ liegt.

Die Menge des verbrannten Eisens erhält man aus der Erhöhung des $\frac{H^*}{C}$ -Wertes der angewendeten Kohle.

Durch $\frac{1}{4} \text{ O}_2 = 8 \text{ g O}$ verbrennen 1 g H, bzw. $\frac{3}{8} 56 \text{ g Fe} = 21 \text{ g Fe}$ zu Fe_3O_4 oder 28 g Fe zu FeO . Also ist die Menge des verbrannten Eisens $(0,095 - 0,054) \cdot 21 = 0,86 \text{ g Fe/g C}$, auf die Kohle bezogen $\frac{0,86 \cdot 0,80}{1,054} = 0,66 \text{ g Fe/g Kohle}$ (Seufert: 0,63 kg Fe/kg Kohle).

Zusammenfassung

Die stöchiometrischen Grundlagen der Verbrennungsvorgänge der Brennstoffe werden in einer Rechentafel zusammengefaßt. Die Kennzeichnung der Brennstoffe erfolgt nach der Wertziffer, das ist dem $\frac{H^*}{C}$ -Gehalt, der sich direkt aus der Gewichts- bzw. Gasanalyse ergibt. Nur bei Gasen, die größere Anteile von Wassergas enthalten, wird die Anwendung umständlicher; hier muß auf die frühere Veröffentlichung des Verfassers verwiesen werden (6). Im allgemeinen lassen sich alle Verbrennungen bei Luftüberschuß und Luftmangel und auch bei Mitwirkung von Fremdsauerstoff und Fremdkohlensäure verfolgen. Darüber hinausgehend lassen sich durch zusätzliche einfache Betrachtungen noch andere Nebenvorgänge bei der Verbrennung erfassen, wie das an einigen Anwendungsbeispielen der Tafel dargelegt wird. Die Genauigkeit der Tafel ist auf den Analysenwerten des Rauchgases aufgebaut und entspricht damit den praktischen Erfordernissen.

Summary

The stoichiometric principles of the fuel combustion process are summarized in a graph. The fuels are marked in accordance with the valuation figures, i. e. the ratio of $\frac{H^*}{C}$ (volume per cent) resulting from the analysis of weight or gas. The application to gases containing more water gas is more complicated; here reference should be made to the author's earlier publication. As a general rule all combustions with either a surplus or shortage of air, and also with extraneous oxygen and CO_2 can be traced. Moreover, by additional observations of a simple nature, other by-processes of combustion can be understood, as is shown in some examples in the table. The accuracy of the table is based on the analysis values of flue gas and corresponds with practical requirements.

Résumé

Les principes stoechiométriques du processus de la combustion sont réunis dans une table à calculer. Les combustibles sont caractérisés à l'aide d'un coefficient qui correspond à la teneur en $\frac{H'}{C}$ et qui résulte directement de l'analyse gravimétrique du combustible ou de l'analyse des gaz de combustion. Dans le cas de gaz qui contiennent une quantité relativement grande de gaz à l'eau, l'utilisation de la table donne lieu à certaines difficultés; voir à ce sujet une publication antérieure de

l'auteur (6). On peut suivre en général la marche de toutes les combustions en présence d'un excès ou d'un manque d'air, ainsi que de celles en présence d'oxyde de carbone ou d'oxygène étrangers à la combustion proprement dite. Il est démontré à l'aide d'exemples pratiques que, sous réserve de certaines considérations supplémentaires, on peut étendre l'utilisation de la table à diverses autres réactions secondaires. La table étant établie d'après des valeurs fournies par l'analyse des gaz de combustion, son exactitude correspond, par suite, aux exigences pratiques.

Literaturnachweis

- (1) Wa. Ostwald: Graphische Feuerungstechnik. Leipzig 1920.
F. Seufert: Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Berlin 1923.
F. Ebel: Wärmeerzeugung und Wärmebilanzen von Feuerungen. Z. VDI **68** (1924), 1031, 1106.
A. R. Leye: Die Verbrennungsbilanz. Feuerungstechn. **23** (1935), 102.
W. Boie: Die statistische Verbrennungsrechnung. Feuerungstechn. **30** (1942), 161.
W. Gumz: Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. Berlin 1942.
W. Gumz: Chemie und Physik der Verbrennung, Vergasung und Verhüttung. Bergbau-Archiv **7** (1947), 96.
- (2) R. Kraus: Zeichnung der Verbrennungs-Schaubilder. Feuerungstechn. **29** (1941), 131.
- (3) J. J. Morgan u. Ch. Stolzenbach: Das Verhältnis H:CO in Verbrennungsprodukten. Gas Age-Rec. **73** (1934), 301.
- (4) H. R. Linden u. D. F. Othmer: Verbrennungsberechnungen für Kohlenwasserstoffe. Chem. Engng. chem.-metallurg. Engng. **54** (1947), 115.
- (5) D. Aufhäuser: Brennstoff und Verbrennung. Berlin 1926/28.
C. Blacher: Vom Laboratoriumspraktikum zur praktischen Wärmetechnik. Leipzig 1928.
E. Schrieder: Rechn. Behandlung von Gasanalysen. Feuerungstechn. **22** (1934), 42.
- (6) E. Schwarz v. Bergkampf: Die Zusammensetzung von Generatorengas aus Rohkohlen. Radex Rundschau 1948, 41.

(Eingelangt am 29. September 1948)

Die Lage des Gleichgewichtes $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ bei verschiedenen Brenntemperaturen

Von E. Cremer und F. Gatt, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

(Einleitung; Spezifische Wärmen und thermodynamische Funktionen der Reaktionsteilnehmer; Ausführung der Gleichgewichtsberechnung; Vergleich mit dem Experiment.)

(Introduction; Specific heat and the thermodynamic functions of the reactants; Equilibrium calculation; Comparison with experiment.)

(Introduction; chaleurs spécifiques et fonctions thermodynamiques des termes de la réaction; calcul de l'équilibre théorique et comparaison avec les résultats expérimentaux.)

Einleitung

Über die thermische Zersetzung des Magnesits liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor, deren Hauptergebnisse in kurzer Übersicht in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Die vorliegende Arbeit soll sich hauptsächlich mit der Frage der Gleichgewichtslage der Reaktion: $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ beschäftigen.

Tabelle 1

Zusammenstellung von Untersuchungen verschiedener Autoren über die thermische Zersetzung von MgCO_3

Bezeichnung des untersuchten Präparates	Beginn der Zersetzung	Ende der Zersetzung	Dissoziations-temperatur ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$)	Bemerkungen	Autor, Literatur
Magnesiumkarbonat		heftiges Glühen		unvollständige Zersetzung	Marchand und Scheerer, Journ. f. prakt. Ch. 50 (1850), 385
Magnesiumkarbonat	200—300° C	schwaches Glühen			H. Rose, Pogg. Ann. 83 (1868), 423
gefälltes Magnesiumkarbonat			680° C		Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. (2) 47 (1887)
natürlicher Magnesit	448° C	500° C			Vesterberg, Bull. of the Geol. Inst. o Upsala 5. S. 97—131 (1900) Wülling, Jahresber. d. Vereins f. vaterl. Naturkunde Württ. 56, 1, (1900)
a) Magnesit b) künstliches MgCO_3 c) „schweres“ MgCO_3	350° C	750° C über 810° C			W. C. Anderson, Proceeding chem. Soc. 21 (1905), 11
a) wasserfreies MgCO_3 b) $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	< 300° C	> 300° C			Michaelis, Lehrb. der Anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III, S. 784
kristallis. H_2O -freies MgCO_3 (durch Trocknen des $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)	235° C	520° C	445° C	Stufenweise Zersetzung über: 10 MgO 9 CO_2 9 MgO 8 CO_2 7 MgO 6 CO_2 6 MgO 5 CO_2 5 MgO 4 CO_2 7 MgO 1 CO_2	O. Brill, Zschr. f. Anorg. Chemie 45 (1905), 275
natürlicher Magnesit	350° C	900° C			Hempel und Schubert, Zschr. f. Elektroch. 18 (1912), 729
Kaisersberger Magnesit	570° C				K. Friedrich u. G. Smith, Metallurgie 9 (1912), 409
amorpher Magnesit	500° C	625° C			Kallauner, Chemikerzeitung 37 (1913), 182
natürlicher Magnesit	360° C		500° C	Einfluß der Korngröße gering, Beschleunigung d. Zersetzung durch Feuchtigkeit. Keine stufenweise Zersetzung	K. Grünberg, Zschr. f. Anorg. Chemie 80 (1913), 337—396
künstlicher wasserfreier Magnesit			420° C	in einer Schmelze von KNO_3 bei $T = ^\circ\text{K}$ $p = \text{atm.}$ 300 . . . 0,15 800 . . . 1,8 900 . . . 20,8 Ber. Wärmetönung 23,2 kcal	R. Marc und A. Simek, Zschr. f. Anorg. Chemie 80 (1913)

Bezeichnung des untersuchten Präparates	Beginn der Zersetzung	Ende	Dissoziations-temperatur (PCO ₂ = 1 atm)	Bemerkungen	Autor, Literatur
gefälltes Magnesiumkarbonat			532 bis 556° C	Stufenweise Zersetzung	J. A. Hedvall, Zschr. f. Anorg. Chem. 98 (1916), 55
Magnesiumkarbonat			756° C		Mitchel, Journ. of the Chem. Soc. 123 (1933), 1055
künstliches, absolut H ₂ O-freies Magnesiumkarbonat			540° C	Keine stufenweise Zersetzung	W. Manchot u. L. Lorenz, Zschr. f. Anorg. Chemie 134 (1924), 304
a) künstliches wasserfreies MgCO ₃	< 373° C	< 469° C		Stufenweise Zersetzung 373° C. über: MgCO ₃ 442° C. MgO . MgCO ₃ u. 469° C. 3 MgO . MgCO ₃ 402° C. MgCO ₃ 437° C. MgO . 3 MgCO ₃ 480° C. MgO . MgCO ₃	M. Centnerszwer u. B. Bruzs, Zschr. f. Physikal. Chemie 114 (1925), 237; 111 (1924), 97 u. 115 (1925), 365
b) natürlicher Magnesit	< 402° C	> 480° C			
natürlicher Magnesit	< 481° C				Bäckström, Zschr. f. Physik. Chemie 121 (1926), 189
a) „dichter“ Magnesit, Typus Krauparth	< 380° C	> 450° C		Bei 420° p-Anstieg bis 200 mm	G. Hüttig u. Frankenstein, Zschr. f. Anorg. Chemie 125 (1930), 413
b) kristalliner Magnesit, Typus Veitel				Bei Vorlage v. 80 mm aber keine CO ₂ -Abgabe!	
a) Zillertaler Magnesit	496° C	520—530° C		Stufenweise Zersetzung Zwischenprodukte: 4 MgCO ₃ . 3 MgO 2 MgCO ₃ . 3 MgO 1 MgCO ₃ . 3 MgO	G. Hüttig, Nestler und Hnevkovsky, Berl. Ber. 67 II (1934), 1378
b) kryptokristalliner Magnesit aus Frankenstein		530° C			

Die außerordentlich widerspruchsvollen Aussagen der verschiedenen Autoren — Schwankungen bis zu 400° C in den Temperaturangaben! — lassen vermuten, daß es sich bei diesen Messungen nicht um die Erreichung thermodynamischer Gleichgewichtsdrucke handelt, sondern daß die Gleichgewichtseinstellung in den meisten Fällen durch kinetische Hemmungen verzögert war. Auch in der Richtung vom Magnesiumoxyd zum Karbonat unterliegt die Reaktion einer sehr starken Hemmung: Trockenes Magnesiumoxyd reagiert nicht mit Kohlensäure (1). Daß Drucke, die im thermodynamischen Sinne ein Gleichgewicht darstellen, an diesem System wohl kaum jemals gemessen worden seien, haben bereits Hüttig und Frankenstein (1) vermutet.

Die höchsten Drucke über Magnesiumkarbonat wurden von Marc und Simek (2) beobachtet: Die

Autoren wandten in der richtigen Erkenntnis der geradezu „klassischen Langsamkeit“, mit der diese Reaktion verläuft, einen Kunstgriff an: sie ließen die Reaktion in einer Schmelze von Kaliumnitrat vor sich gehen. Das Kaliumnitrat zeigt bei den verwendeten Temperaturen allein noch keinen Dissoziationsdruck. Es bleibt jedoch auch hier noch fraglich, ob die so gemessenen Dissoziationsdrucke wahre Gleichgewichtsdrucke darstellen und ob das Gleichgewicht durch das Hinzufügen einer weiteren Substanz nicht gestört wird.

Da über die Moleküle CO₂, MgCO₃ und MgO hinreichend genaue Messungen der spezifischen Wärmen (C_p) vorliegen und die Wärmetönung der Reaktion bekannt ist, läßt sich die Frage nach dem Gleichgewicht zunächst auf rechnerischem Wege lösen.

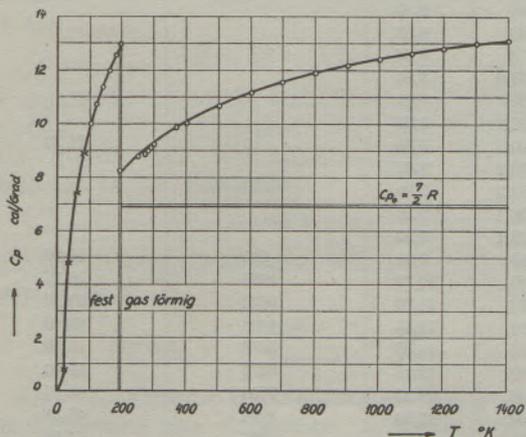


Abb. 1
CO₂ : C_p gegen T (4)

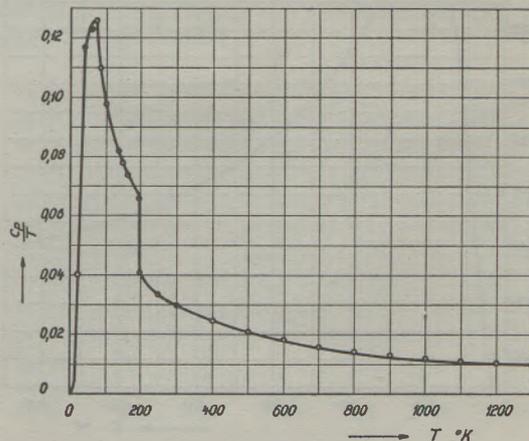


Abb. 2
CO₂ : $\frac{C_p}{T}$ gegen T

Grundlagen für die Gleichgewichtsberechnungen.

In den Diagrammen (Abb. 1 bis 6) sind die C_p -Werte sowie die C_p/T -Werte für die drei Moleküle: CO_2 , $MgCO_3$ und MgO gegen T aufgetragen. Ferner sind die C_p -Werte sowie die durch graphische Integration erhaltenen Enthalpie- und Entropiewerte in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführt. Für die Sublimationswärme der Kohlensäure wurde hierbei $6024,0 \text{ cal}$ und für die Sublimationsentropie $6024,0 : 195 = 30,88 \text{ Cl}$ eingesetzt. Die durch gra-

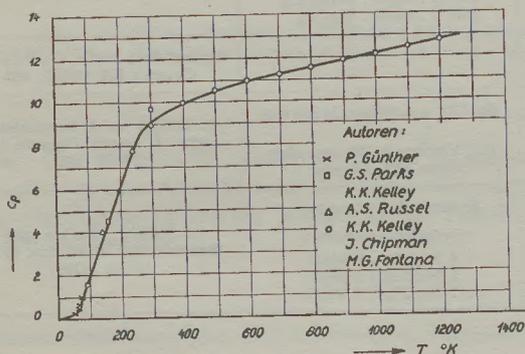


Abb. 3
 $MgO : C_p$ gegen T (5)

phische Integration der gezeichneten Kurven erhaltenen Entropiewerte bei 300^0 stimmen bei Extrapolation auf 298^0 vollständig mit den in den neueren Tabellenwerken (3) angegebenen Standardentropiewerten überein. Während für Kohlensäure und Magnesiumoxyd Messungen bis zu den höchsten für das Magnesitbrennen interessierenden Temperaturen vorliegen, sind die Molwärmen des Magnesiumkarbonats nur bis $T = 300^0$ gemessen. Zur Extrapolation der Werte auf hohe Tempera-

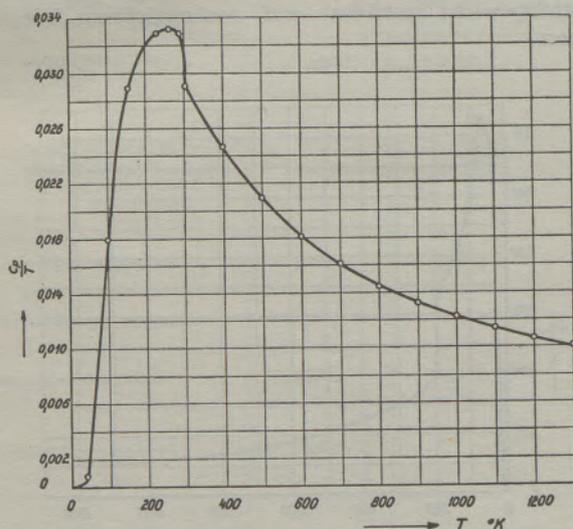


Abb. 4
 $MgO : \frac{C_p}{T}$ gegen T

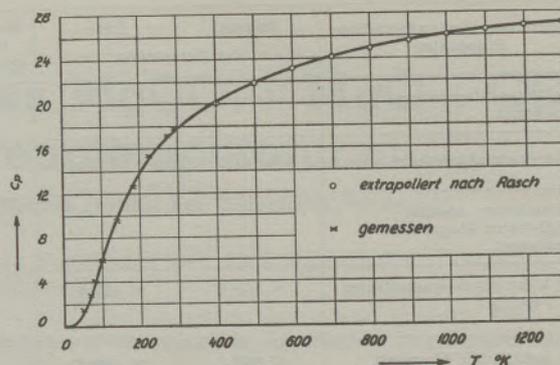


Abb. 5
 $MgCO_3 : C_p$ gegen T (6)

turen haben wir uns der Raschschen Formel bedient:

$$\log C_p = \log a - 0,4343 \frac{\vartheta}{T}$$

wofür wir aus dem gemessenen Teil der Kurve die Werte

$$\log a = 1,49$$

$$\vartheta = 176$$

erhalten haben.

Tabelle 2

CO_2 : Molwärmen (4), Enthalpie- und Entropiewerte

T	C_p	$h = \int_{300}^T C_p \cdot dT$	$s = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$
f 0			
20	0,8		
40	4,7		
60	7,3		
80	8,8		
100	9,85		
120	10,70		
140	11,40		
160	11,95		
180	12,50		
195	13,00		
g 195	7,19		
198	8,10		
200	8,15		
250	8,58		
273	8,67		
284,6	8,83		
291	8,89		
292,9	8,92		
300	9,00	0	51,22
300,1	8,97		
331,9	9,30		
358,4	9,56		
373,1	9,80		
400	9,90	945	58,96
500	10,70	1975	56,27
600	11,20	3070	58,27
700	11,55	4108	60,03
800	11,85	5278	61,59
900	12,15	6478	63,01
1400	12,45	7708	64,31
1100	12,70	8966	65,51
1200	12,90	10246	66,62

f = fest, g = gasförmig

Tabelle 3

MgO : Molwärmern (5), Enthalpie- und Entropiewerte

T	C _p	$h = \int_{300}^T C_p \cdot dT$	$s = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$
39	0,088		
53	0,151		
66	0,388		
83,3	1,019		
93,5	1,62		
138	4,06		
151,8	4,44		
234	7,79		
291	8,81		
298,1	9,62		
300	8,84	0	6,46
400	9,91	940	9,27
500	10,53	1965	11,51
600	10,96	3037	13,46
700	11,29	4147	15,16
800	11,53	5289	16,67
900	11,90	6453	18,03
1000	12,30	7659	19,29
1100	12,50	8891	20,46
1200	12,80	10152	21,56

Tabelle 4

MgCO₃ : Molwärmern (6), Enthalpie- und Entropiewerte

T	C _p	$h = \int_{300}^T C_p \cdot dT$	$s = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$
300	18	0	15,8
400	20	1930	21,24
500	21,85	4030	25,81
600	23,18	6277	29,77
700	24,17	8642	33,27
800	24,94	11094	36,39
900	24,56	13614	39,29
1000	26,08	16194	41,94
1100	26,50	18814	44,41
1200	26,85	21464	46,71

Ausführung der Berechnung:

Bezeichnet man mit \mathcal{A} die maximale Arbeit beim Umsatz eines Mols, mit \mathcal{H} und \mathcal{S} die entsprechende Änderung des Wärmeinhalts und der Entropie, so gilt nach der Grundgleichung der Thermodynamik (7):

$$\mathcal{A} = \mathcal{H} - T\mathcal{S} \quad (1)$$

Die maximale Arbeit \mathcal{A} steht nach van't Hoff mit der Gleichgewichtskonstante K_p , die in unserem Falle gleich dem Kohlendruck (p_{CO_2}) zu setzen ist, in der Beziehung:

$$\mathcal{A} = -RT \ln p_{CO_2} \quad (2)$$

Nach Gl. (1) und (2) ist somit bei einer bestimmten Temperatur T

$$\log p_{CO_2} = -\frac{\mathcal{H}_T}{4,57 \cdot T} + \frac{\mathcal{S}_T}{4,57} \quad (3)$$

\mathcal{H}_T und \mathcal{S}_T sind die Differenzen der Wärmeinhalte und Entropien der Ausgangs- und Endprodukte, wobei die Werte für die verschwindenden Moleküle (MgCO₃) negativ, die Werte für die ent-

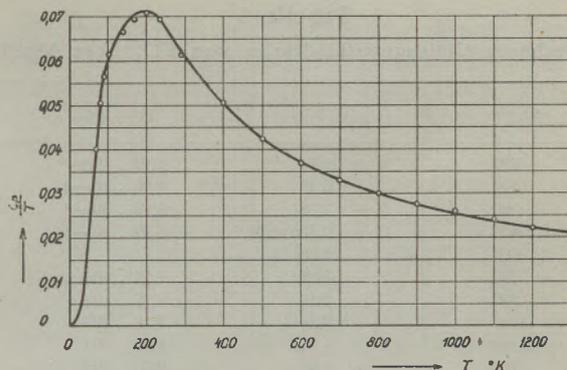


Abb. 6

$$MgCO_3 : \frac{C_p}{T} \text{ gegen } T$$

stehenden (CO₂ und MgO) positiv zu nehmen sind. In unserem Falle erhält man

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{300} - h_{MgCO_3} + h_{CO_2} + h_{MgO} \quad (4)$$

und

$$\mathcal{S}_T = -s_{MgCO_3} + s_{CO_2} + s_{MgO} \quad (5)$$

Die in den Gleichungen (4) und (5) vorkommenden Größen sind in den Tabellen 2 und 4 tabelliert bis auf die Größe \mathcal{H}_{300} . Dies ist die Wärmetönung der Reaktion bei 300° K. Sie läßt sich aus den für die Standardtemperatur 298° K tabellierten Bildungswärmern für die einzelnen Reaktionsteilnehmer berechnen nach der Gleichung

$$\mathcal{H}_{300} = \mathcal{H}_{CO_2}^0 + \mathcal{H}_{MgO}^0 - \mathcal{H}_{MgCO_3}^0 + \Delta C_p \quad (6)$$

wobei ΔC_p die Summe der Korrekturgrößen bedeutet, die für die Extrapolation der Werte von 298° auf 300° aus der Änderung der spezifischen Wärme zu ermitteln wäre, aber für unseren Fall vernachlässigbar klein ist. Setzen wir in die Formel (6) die aus den Tabellenwerken (3, 7) bekannten Werte ein, so erhalten wir

$$\mathcal{H}_{300} = -94,22 - 146,1 + 266,5 = 26,2 \text{ kcal} \quad (7)$$

Mit Hilfe dieses Wertes und der in den Tabellen 2 bis 4 aufgeführten h- und s-Werte lassen sich nach Gleichung (3), (4) und (5) die log p_{CO₂}-Werte berechnen. Das Ergebnis der Rechnung ist in der Tabelle 5 aufgeführt. Die Auftragung des log p gegen T zeigt Abb. 7.

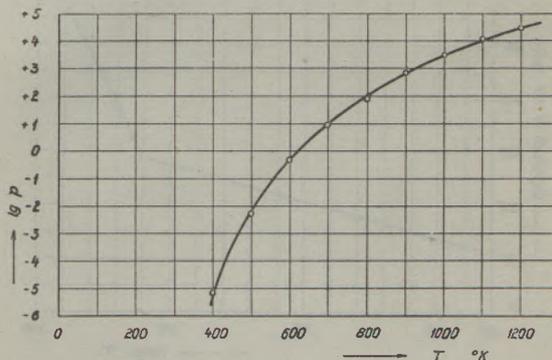


Abb. 7

Abhängigkeit der berechneten CO₂-Drucke von der Temperatur

Tabelle 5

Berechnete Gleichgewichtsdrucke von CO_2 über MgCO_3

T °K	log p	p in atm.
300	- 10,01	$1,02 \cdot 10^{-10}$
400	- 5,19	$6,45 \cdot 10^{-6}$
500	- 2,28	$5,25 \cdot 10^{-3}$
600	- 0,355	$4,41 \cdot 10^{-1}$
700	+ 1,067	11,7
800	+ 2,09	$1,23 \cdot 10^2$
900	+ 2,89	$7,77 \cdot 10^2$
1000	+ 3,50	$3,16 \cdot 10^3$
1100	+ 4,02	$1,05 \cdot 10^4$
1200	+ 4,43	$2,75 \cdot 10^4$

Die Genauigkeit, mit der die oben angeführten Werte dem thermodynamischen Gleichgewichtsdruck entsprechen, hängt im wesentlichen von der Meßgenauigkeit des aus den Bildungswärmen berechneten $\Delta 300$ -Wertes ab. Vergleicht man hier die verschiedenen Angaben der Literatur, so findet man Schwankungen bis zu 0,4 kcal/Mol. Die Unsicherheit in den Entropiewerten fällt etwas weniger ins Gewicht. Unter Berücksichtigung der durch die Extrapolation der Karbonatwerte zu höheren Temperaturen entstandenen Unsicherheit können wir sie zu etwa 0,4 Clausius veranschlagen. Aus diesem Überschlagn ergibt sich z. B. für $T = 600^\circ$ ein maximaler Fehler von 0,4 im log p.

Experimentelle Prüfung.

Aus Fig. 7 können wir entnehmen, daß die Dissoziationstemperatur 623°K , also 350°C betragen müßte. Der Vergleich mit der Tab. 1 zeigt, daß alle angegebenen Dissoziationstemperaturen weit höher liegen. Am nächsten kommt der Wert von Marc und Simek (2), doch liegen auch hier die gemessenen Drucke noch um einen Faktor von 3 bis 5 zu tief.

Eigene Versuche mit natürlichem und künstlichem Magnesiumkarbonat zeigten, daß auch bei langem Erhitzen zwischen 700 und 900°K die Gleichgewichtsdrucke nie erreicht wurden. Die erhaltenen „Enddrucke“ waren von der Größe des Reaktionsgefäßes abhängig. Der Druck war bei gleicher Einwaage und gleicher Temperatur um so größer, je kleiner der Reaktionsraum war. Aber auch bei einem weitgehend mit künstlichem Magnesiumkar-

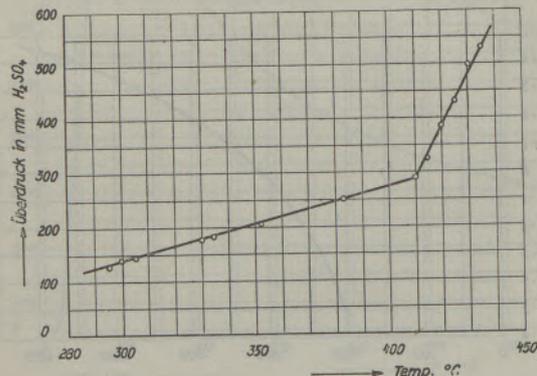


Abb. 8

Druckanstieg beim Erhitzen von Zillertaler Magnesit unter 1 at CO_2

bonat gefüllten, zugeschmolzenen Röhrchen (8), das wir $13\frac{1}{2}$ Stunden lang auf der Temperatur von 723°K hielten, ergab sich (nach Öffnen in einem evakuierten Raume von bekanntem Volumen), daß maximal nur ein Druck von 1540 mm Hg erreicht worden war, während der errechnete Wert 20 atm betragen würde.

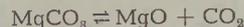
In der Abb. 8 ist ein Versuch wiedergegeben, den wir mit Zillertaler Magnesit in 1 atm Kohlensäure (abgeschlossen durch ein Schwefelsäuremanometer) ausgeführt haben. Der anfängliche Druckanstieg bis zu einem Überdruck von ca. 300 mm H_2SO_4 ($t = 410^\circ \text{C}$) entspricht der Ausdehnung des Gases durch die Erwärmung. Der von dieser Temperatur an einsetzende stärkere Anstieg ist der Kohlensäureabgabe des Magnesits zuzuschreiben. Wir finden also bei $p = 1$ atm eine Zersetzungstemperatur von 410° . Bei dieser Temperatur betrüge der theoretische Gleichgewichtsdruck 6 atm.

Die Abweichung der experimentell gefundenen Drucke von den theoretischen ist stets größer als es die Unsicherheit der zur Berechnung benützten thermischen Daten erlauben würde. Sie zeigt, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes bereits in einem ziemlich weiten Abstand vom Gleichgewicht stark verzögert ist. Über kinetische Messungen, die die formelmäßige Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit erlauben, soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden (9).

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. Dr. Otto Gerhardt für seine als öffentlicher Verwalter der Alpenländischen Bergbaugesellschaft „Zillertaler Magnesitwerke“ gegebene Anregung zu dieser Arbeit und dem Zillertaler Magnesitwerk für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe unseren besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Nach den vorliegenden Literaturangaben werden die gemessenen (bzw. berechneten) Mol-Wärmen von CO_2 , MgO und MgCO_3 von $0-1300^\circ \text{K}$ graphisch dargestellt. Aus diesen Werten und den bekannten Bildungswärmen der drei Stoffe werden Entropie- und Enthalpiewerte für die drei Komponenten des Gleichgewichtes

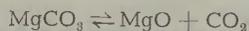


berechnet und aus diesen die Gleichgewichtslagen für das Temperaturintervall $300-1200^\circ \text{K}$ von 100 zu 100° ermittelt. Die theoretische Dissoziationstemperatur ($p_{\text{CO}_2} = 1$ atm) ergibt sich zu 350°C . Aus Messungen anderer Autoren und aus eigenen Versuchen wird geschlossen, daß das Gleichgewicht sich sehr langsam einstellt und bisher experimentell noch nicht realisiert werden konnte.

Summary

In accordance with current technical literature the measured or calculated Mol-heats of CO_2 , MgO , and MgCO_3 of $0-1300^\circ \text{K}$ are represented graphically. From these values the known evolution of heat of the three materials, the entropy and enthalpy

values for the three components of the equilibrium of

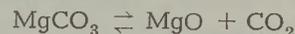


are calculated, and from the same the equilibria for the temperature interval 300—1200° K from 100 to 100° are ascertained. The theoretical temperature of dissociation ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$) results at 350° C. From measurements by other writers and from actual experiments it is calculated that equilibrium is reached very slowly and could not yet be attained in experiments.

Résumé

On représente graphiquement les chaleurs moléculaires connues (mesurées ou calculées, fournies

par les auteurs) du CO_2 , MgO et MgCO_3 en fonction de la température entre 0 et 1300° K. En utilisant ces valeurs et les chaleurs de formation connues, on calcule l'enthalpie et l'entropie des trois constituants de l'équilibre



L'enthalpie et l'entropie permettent de déterminer de 100° en 100° les équilibres pour l'intervalle de température compris entre 300 et 1200° K. On trouve 350° C pour la température théorique de dissociation ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$). Les essais effectués par d'autres auteurs et nos propres mesures permettent de conclure que l'équilibre ne s'établit que très lentement et que jusqu'à présent il n'a pas été pratiquement possible de le réaliser.

Literaturnachweis

- (1) G. Hüttig und Frankenstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie 125 (1930), 413.
- (2) R. Marc und A. Simek, Zeitschr. f. anorg. Chemie 80, 337—96.
- (3) J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verl. 1943.
- (4) Die Molwärmern sind der Zusammenstellung bei Doczekal, „Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante“, Wien, Springer-Verlag, 1935, entnommen.
Den experimentellen Werten liegen die Messungen zugrunde von:
W. F. G. Swann, Phil. Trans. (a) 210 (1910), 199.
O. Maas und S. J. Barnes, Proc. Roy. Soc. 111 (1926), 224.
A. Eucken und V. Lüde, Zeitschr. f. Phys. Ch. 5 (1929), 413.
A. Eucken und Mücke, Zeitschr. f. Phys. Ch. 18 (1932), 167.
W. G. Schilling, Phil. Mag. 3 (1927), 273—310.
F. E. King und J. R. Partington, Phil. Mag. 9 (1930), 1020.
C. G. Fink und C. F. Bonila, Journ. Phys. Ch. 37 (1933), 1135.
- (5) Messungen bis 300° nach
Günther, Ann. d. Phys. 51 (1916), 828 (L. B. Hauptw. 1253).
S. Parks und K. K. Kelley, Journ. Phys. Ch. 30 (1926), 47—55 (L. B. 1. Ergbd. 690).
A. S. Russel, Phys. Zs. 13 (1912), 59 (L. B. Hauptw. 1253).
Von 300 und 900° K:
Mittelwerte der Autoren:
K. K. Kelley, U. S. Departement Commerce, Bur. Mines Bull. 371 (1934) und J. Chipman und M. G. Fontana, Journ. Amer. Chem. Soc. 57 (1935), 48.
- (6) Die Werte von 56,3° bis 291,6° abs. sind gemessen von C. T. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc. 56 (1935), 849.
- (7) Vgl. z. B. H. Ulich, Lehrbuch der physik. Chemie, Verlag Steinkopf, 1938. S. 92 und 303.
- (8) Dieser Versuch wurde mit einem Präparat von Prof. Jantsch, das uns freundlicherweise über das Magnetwerk Radenthein zur Verfügung gestellt wurde, von Herrn M. Dimicky ausgeführt.
- (9) Demnächst in dieser Zeitschrift.

(Eingelangt am 2. September 1948)

Die Strömungsvorgänge in Industrieöfen

F. Bartu, Maerz Ofenbau G. m. b. H., Millstatt.

(Der Strömungsvorgang als wichtiger Faktor für den Bau und Betrieb von Industrieöfen; Studium der Strömungsvorgänge an Modellen; Wichtige Gesetzmäßigkeiten der Strömung, erläutert an Hand bekannter Erscheinungen im Ofenbetrieb.)

(The flow process as an important factor in the construction and operation of industrial furnaces; Study of flow processes in models; Important laws of flow demonstrated from known phenomena in furnace operation.)

(La circulation des gaz et de l'air comme facteur essentiel dans la construction et le fonctionnement des fours industriels. Etude de la circulation dans des fours modèles. Les lois importantes de la circulation, commentées à l'aide des phénomènes qui se produisent dans le fonctionnement des fours.)

Die vorliegende Arbeit will nicht die Gesetze der Strömungslehre erläutern oder auf Grund dieser Gesetze neue Formeln und Berechnungsarten für die Bemessung der Industrieöfen angeben; sie richtet sich an den großen Kreis der Betriebsingenieure, die täglich mit Ofen zu tun haben, um zu zeigen, welche Bedeutung den Strömungsvorgängen im Ofenbau und im Ofenbetrieb zukommt. Aus der weiteren Erforschung dieser Vorgänge dürfen noch wesentliche Fortschritte im Ofenbau erwartet werden.

Wenn man die spärlichen Lehrbücher und das Schrifttum über Ofenbau durchblättert, findet man wohl eingehende Erläuterungen und Berechnungen über die Wärmeübertragung, den Wärmedurchgang oder den Temperaturverlauf bei Erwärmungsvorgängen unter bestimmten Bewegungszuständen des heizenden, gasförmigen Mediums, man wird jedoch die Grundlagen über den Verlauf und die Einstellung der notwendigen Strömungsvorgänge vermissen. Allgemeine Hinweise, wie „der Luftzugquerschnitt soll ein x-faches des Gaszugquerschnittes sein“, zeigen noch deutlicher, wie wenig theoretische Unterlagen auf diesem Gebiet dem Ingenieur zur Verfügung stehen und wie sehr er noch auf rein empirisch ermittelte Durchschnittswerte angewiesen ist. Gewiß sind gerade im SM-Ofenbau in den vergangenen Jahren umfangreiche Arbeiten von Bansen, Buell, Sothen, Wesemann und anderen geliefert worden, doch beschränken sich diese mehr oder minder auf die empirische Ermittlung von Anhaltswerten durch Großzahlforschung. Man gewann wohl Unterlagen über die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Ofenquerschnitten, jedoch kein richtiges Bild über den Ablauf der Strömungsvorgänge. Es müssen aber die Einzelvorgänge erforscht werden, um sie nach neuen Gedanken für den Bau leistungsfähiger Ofen zusammensetzen zu können, denn eines steht fest: So wie in der Metallurgie mit dem Übergang vom Probieren zur exakten Forschung ein gewaltiger Fortschritt erzielt wurde, so ist auch im Ofenbau mit der Abkehr von der sogenannten traditionellen Bauweise eine wichtige Weiterentwicklung zu erwarten. Der Strömungsforschung wird dabei besondere Bedeutung zukommen.

Leider liegen im Ofenbetrieb äußerst verwickelte Strömungserscheinungen vor und es wird nicht möglich sein, diese in so einfachen mathematischen Gleichungen darzustellen wie etwa die Biegebbeanspruchung eines Balkens oder manche chemische Umsetzung. Mit ähnlichen Schwierigkeiten hat aber auch der Flugzeugbau zu kämpfen und es trotzdem verstanden, sich über den Weg des Modellversuches die notwendigen Unterlagen zu schaffen. Schließlich geht es dem Ofenbauer nicht um rein wissenschaftliche und vielfach sehr komplizierte Einzelerkenntnisse, sondern ihm genügen vollauf die Ergebnisse einer ingenieurmäßigen Prüfung. Die umfangreichen Forschungsarbeiten für das Flugwesen an Windkanälen sind im Ofenbau nur wenig verwertbar, denn dort wirken sehr große Luftmassen auf relativ kleine Flächen, während hier der Querschnitt des Stromes im Vergleich zu den wirksamen Flächen viel kleiner ist. Besonders erschwerend für den Ofenbau ist das Zusammenwirken von Strömungs- und Verbrennungsvorgängen und der Wärmeübertragung, wodurch Volumen und Zähigkeit des strömenden Mittels variieren. Auf die wärmetechnischen Begleiterscheinungen ist aber bei der Anstellung und Auswertung von Modellversuchen über Strömungsvorgänge Rücksicht zu nehmen. Es ist die Ansicht des Verfassers, der sich seit Jahren mit dem Studium der Strömungsvorgänge in Industrieöfen beschäftigt, daß in den meisten Fällen durch richtige Analyse zusammengesetzter Vorgänge, wie Strömung und Verbrennung, der Strömungsvorgang herausgeschält werden kann, um ihn am „kalten“ Modell studieren zu können. Der dauernde Vergleich zwischen den Modellbildern und den tatsächlichen Verhältnissen im Ofenbetrieb ist natürlich unbedingt notwendig.

In der letzten Zeit begannen britische Forscher in sehr umfangreichen Arbeiten die Vorgänge in Industrieöfen, insbesondere in SM-Ofen (1), am Modell nachzubilden und zu studieren. Da man den Gesamtvorgang — Strömung, Verbrennung und Wärmeübertragung — untersuchen wollte, mußte man die Modellöfen ebenfalls beheizen, das heißt, unter Berücksichtigung der Ähnlichkeitsgesetze kleine Öfen für die Untersuchung im Laboratorium bauen. Nach Damköhler sind Verbrennungsvor-

gänge in Ofen nur dann ähnlich, wenn fünf Ähnlichkeitsbedingungen, ausgedrückt durch fünf dimensionslose Kennzahlen, erfüllt werden. In einer neuen Abhandlung hat Thring (2) ausführlich dargelegt, daß ein Modell jedoch nur selten mehreren Ähnlichkeitsbedingungen gleichzeitig genügen kann und daß bei einer Kompromißlösung häufig sogar auf geometrische Ähnlichkeit verzichtet werden muß. Übrigens ist diese Art der Forschung an kleinen Modellöfen keine Abkehr von der bisherigen Methode des Probierens, sie überträgt das Probieren nur auf kleine Aggregate, deren Herstellung und Betrieb wesentlich billiger sind. Der aus Strömung, Verbrennung und Wärmeübertragung zusammengesetzte Vorgang wird jedoch nicht aufgegliedert und es kann nicht eine Teilerscheinung, wie der in diesem Aufsatz behandelte Strömungsvorgang, für sich getrennt untersucht werden.

Im Ofenbetrieb sind verschiedene Strömungsvorgänge zu unterscheiden:

1. Mischungsvorgänge zwischen zwei Medien in Verbindung mit einer chemischen Reaktion und einer Wärmetönung, wobei eine Änderung der chemischen Zusammensetzung, des Volumens, der Temperatur und der Zähigkeit eintritt. Der Gesamtvorgang besteht aus mehreren Teilvorgängen, dem Mischvorgang, der chemischen Reaktion und schließlich aus einem weiteren Mischvorgang, für den die Trägheit des ersteren und die Folgen der stofflichen Umsetzung bestimmend sind. Die Strömungsmittel nehmen ganz oder teilweise an der Reaktion teil. Beispiel: Die Verbrennung; bei der Rostfeuerung ist das eine Medium fest und hat die Geschwindigkeit Null.

2. Mischungsvorgänge zweier oder mehrerer Medien ohne gegenseitige Reaktion, daher auch ohne Wärmetönung. Je nach dem Grade der Mischung wird die Temperatur der Medien ausgeglichen. Beispiel: Umwälzheizung unter Zusatz von heißen Rauchgasen.

3. Einfacher Strömungsvorgang eines einzigen Mediums unter Änderung der Temperatur. Beispiel: Wärmeaustauscher.

4. Einfacher Strömungsvorgang eines einzigen Mediums ohne nennenswerte Temperaturänderung. Beispiel: Abströmen von Rauchgas oder Einströmen von Frischgas oder Luft durch Kanäle.

Die einfachsten Modellbedingungen bestehen für die Vorgänge der Gruppe 4, für deren Nachbildung neben der geometrischen Ähnlichkeit die Gleichheit der Reynolds'schen Zahlen gefordert wird, vorausgesetzt, daß Auftriebswirkungen außer acht gelassen werden können.

Schwieriger sind bereits die Vorgänge 3.) am Modell zu erforschen. Man gewinnt aber auch für diese Fälle meist am kalten Modell genügend Einblick, wenn man die reinen Strömungsvorgänge einmal entsprechend der Anfangstemperatur, das andere Mal entsprechend der Endtemperatur des Vorganges nachbildet.

Weit verwickelter werden die Modellbedingungen in den Fällen 2 und 1; es lassen sich aber auch bei diesen Mischungsvorgängen viele und richtige Einzelheiten beim „kalten“ Modellversuch erkennen. Da hier zwei Strömungsmittel unter dem Einfluß ihrer kinetischen Energie aufeinander einwirken, muß das Verhältnis der Strömungsenergie von Gas zu Luft beim Modellversuch ebenso groß sein wie am Betriebsöfen. Sowohl für die Wahl des Modellversuches als auch für die Übertragung der am Modell gefundenen Gesetze auf den Ofenbetrieb gehört viel Erfahrung und Fingerspitzengefühl.

Der Mischungsvorgang als Teilvorgang der Verbrennung

Bei der Verbrennung wirken der Mischungsvorgang und die stoffliche Umsetzung zusammen; die Geschwindigkeit jedes Einzelvorganges muß daher von Einfluß auf den Zeitbedarf des Gesamtvorganges sein. Nach Rummel (3) läßt sich bei Gasfeuerungen und Feuerraumtemperaturen von über 600 bis 700° C kein Einfluß der Zündgeschwindigkeit feststellen. Die Geschwindigkeit der Verbrennung ist nur von der Geschwindigkeit der Mischung von Gas und Luft abhängig, oder nach der einfachen Definition Rummels „gemischt ist verbrannt“. Eine raschere Verbrennung kann nur bei beschleunigter Mischung erreicht werden. Die Kenntnis der Strömungsvorgänge (Mischungsvorgänge) ist daher für die Lenkung und Regelung des Verbrennungsablaufes grundlegend.

Auf Grund umfangreicher Modellversuche hat Rummel folgende Hauptfaktoren für die Beeinflussung der Mischung gefunden:

Je größer der Geschwindigkeitsunterschied von nebeneinander austretenden Gas- und Luftstrahlen ist, um so weniger Zeit und Raum erfordert die Verbrennung, weil die Wirbelung in der Trennfläche zwischen Gas und Luft lebhafter wird.

Je größer die Austrittsgeschwindigkeit von Gas und Luft aus einem Brenner ist, um so mehr Energie steht für die Durchmischung zur Verfügung und um so geringer wird der Raum- und Zeitbedarf für die Verbrennung.

Je größer der Winkel ist, unter dem die Gas- und Luftstrahlen zusammentreffen, um so kürzer wird die Flamme. Die Schrägstellung ist die wirksamste Maßnahme zur Beeinflussung des Verbrennungsablaufes.

Je stärker die Gas- und Luftstrahlen vor ihrem Austritt aus dem Brenner durchwirbelt sind, um so mehr verkürzt sich die Flamme.

Beim Auftreffen von Gas- und Luftstrahlen auf Prallflächen tritt kurz vor der Wand eine sehr starke Mischung und sehr schnelle Verbrennung ein.

Bei der Verfeuerung flüssiger Heizstoffe hängt die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht allein von der Geschwindigkeit der Mischung ab, sondern auch von der erforderlichen Zeit für das Verdampfen des

flüssigen Brennstoffes, daher vom Feinheitsgrad der Zerstäubung und der Zufuhr der Verdampfungswärme.

Mit der Feststellung, daß die Strömungsverhältnisse im Feuerungsraum den Ablauf der Verbrennung wesentlich beeinflussen, ergibt sich von selbst die Frage nach den Mitteln zur Beherrschung dieser wirksamen Strömungsvorgänge. Diese gesuchten Mittel sind vielfach wiederum Strömungsformen, und zwar jene Strömungen nach 4, unter welchen der Brennstoff und die Verbrennungsluft dem Feuerungsraum zugeführt werden. Wenn man also die Strömungsvorgänge in den Zuleitungen genau beherrscht, ist man schon einen guten Schritt weitergekommen, allein deshalb, weil damit die Methode gefunden wurde, den Verbrennungslauf systematisch zu beeinflussen.

Das Trägheitsgesetz

Jeder in Bewegung befindliche Körper hat das Bestreben, so lange in diesem Zustand zu bleiben, bis ihn eine neue Kraft in einen anderen Bewegungszustand versetzt. Diese mit Beharrungsvermögen oder Trägheit bezeichnete Eigenschaft bewegter Gas- oder Luftmassen wird in der Feuerungstechnik immer noch zu wenig berücksichtigt. Hingegen wird die Annahme, daß Gase ohne Einschränkung den Weg des kleinsten Widerstandes gehen, als selbstverständlich betrachtet. Tatsächlich gibt aber das Beharrungsvermögen recht oft Anlaß dazu, daß Gase unter Überwindung eines beträchtlichen Widerstandes einen widerstandslosen Weg unbenutzt lassen; die Nichtbeachtung des Trägheitsgesetzes hat schon zu vielen Mißerfolgen Anlaß gegeben. Die zwei folgenden Beispiele sollen eine Anregung sein, die Strömungsvorgänge in den Ofen mehr als bisher vom Standpunkt des Beharrungsvermögens bewegter Gasmassen zu beurteilen.

In den Schlackenammern von SM-Ofen findet man öfters, vor allem bei engen Schächten, einen Verschleißzustand nach Bild 1. Im Hinblick auf das Beharrungsvermögen ist dieser Verschleißvorgang sehr einfach zu erklären. Die aus dem Schacht austretenden Rauchgase bewegen sich längs der rechten Seitenwand bis zur Sohle weiter, werden dort das erste Mal und an der linken Seitenwand das zweite Mal umgelenkt. Der Schlackenbelag des Bodens schützt diesen, hingegen tritt bei der zweiten Umlenkung ein Verschleiß der linken Seitenwand der Schlackenammern auf. Die Beanspruchung der linken Seitenwand ist um so größer, je größer

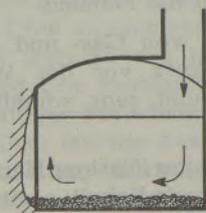


Bild 1

die Rauchgasgeschwindigkeit im Schacht, also je kleiner der Schachtquerschnitt ist. Bei geringer Austrittsgeschwindigkeit der Rauchgase und bei tiefer Schlackenammern kann der Auftrieb, der dem Beharrungsvermögen des nach unten gerichteten Stromes entgegenwirkt, so groß werden, daß der Abgasstrom den Schlackenammernboden überhaupt nicht mehr erreicht und bereits früher gegen die Feuerbrücke hin umgelenkt wird.

Auf Grund des Beharrungsvermögens bewegter Gasmassen halten auch Strömungsstörungen und Wirbelfelder in einer Strömung so lange an, bis ihre Energie durch Reibungsverluste verbraucht oder die Strömung durch äußere Einflüsse gleichgerichtet wird. Im SM-Ofen wird häufig ein Ablenken der Flamme gegen die Rückwand festgestellt. Nach der immer wiederkehrenden Erklärung soll dies auf das Eindringen von Falschluff durch die Vorderwand zurückzuführen sein. Die Ursache dieser Ablenkung liegt jedoch ganz wo anders, an einer Störungsstelle im Unterofen, deren Wirbelbildung nach dem Trägheitsgesetz so lange nachklingt. Das aus der Kammer kommende Frischgas beaufschlagt infolge seines Beharrungsvermögens den Gasschacht nicht gleichmäßig oder nach symmetrischen Strombildern (Bild 2). An der der Kam-

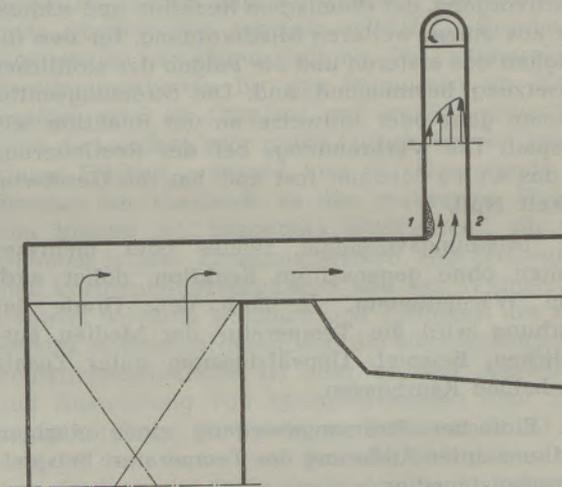


Bild 2

mer zugekehrten Umlenkante 1 des Gasschachtes wird ein Wirbel gebildet und an der Gasschachtseite 1 stellt sich eine geringere Geschwindigkeit als an der gegenüberliegenden Schachtseite 2 ein. Der Unterschied wird bis zum Übergang in den schrägen Gaszug nicht ausgeglichen. Unter dem halbkreisförmigen Gaszuggewölbe über der Umlenkstelle entsteht nun eine Drehbewegung, die bis zur Gaszugmündung und darüber hinaus fortwirkt und die die Ablenkung der Flamme gegen die Rückwand verursacht. Unter gewissen Umständen und bei einer bestimmten Gaszuglänge kann die Flamme auch gegen die Vorderwand abgelenkt werden. Bild 3 zeigt die Geschwindigkeitsfelder, die an einem kalten 70 t-Ofen unter Beachtung der Modellähnlichkeit bei Durchleiten von kalter Luft an Stelle des Gases aufgenommen wurden. Würde der

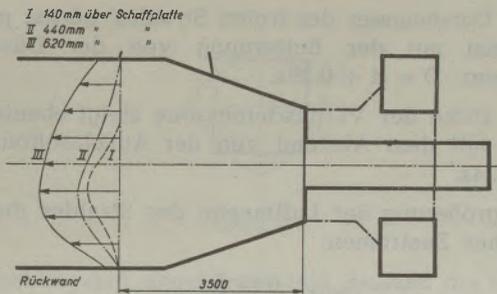


Bild 3

Regenerator gießhallenseitig liegen, so würde die Flamme im Herdraum im allgemeinen gegen die Vorderwand abgelenkt werden. Man kann dies auch sehr leicht beweisen, wenn man an der Stelle 2 dem Strom ein Hindernis entgegensetzt, das eine stärkere Wirbelbildung als die Kante 1 ergibt. Selbstverständlich läßt sich durch entsprechende bauliche Maßnahmen die Ablenkung überhaupt vermeiden.

Bei diesen Untersuchungen wurde übrigens noch eine interessante Feststellung gemacht, die zeigte, wie lang Wirbelfelder im Strom erhalten bleiben. Für den vorhin erwähnten Modellversuch am 70 t-Ofen wurde an Stelle von Gas kalte Luft mit einem Ventilator in das Gasumsteuerventil eingeblasen. Da der Eintrittsquerschnitt der Luftleitung im Verhältnis zum Querschnitt des Ventilgehäuses klein war, entstanden im Ventil heftige Wirbel, die sich als periodische Stöße bis in den Oberofen fortpflanzten; weder der große Raum der Gaskammer noch das Gitterwerk als solches vermochten die Stöße wesentlich zu dämpfen, die man mit bloßer Hand deutlich fühlen konnte.

Der Ablösungsvorgang

Unter bestimmten Bedingungen löst sich eine Strömung von einer Wand ab und zwischen beiden bildet sich ein von Wirbeln durchsetzter „Totwasser-raum“. Voraussetzung für die Entstehung einer Ablösung ist Geschwindigkeitsverzögerung und Wandreibung.

Im Ofenbetrieb treten Ablösungserscheinungen häufig auf, manchmal unerwünscht, wie zum Beispiel bei der Umlenkung in Kanälen; an anderen Stellen wird aber Ablösung gefordert, so an den Mündungen der Gas- und Luftzüge in den Herdraum. An einem Ofen mit übereinanderliegenden Gas- und Luftzügen ist der Luftzug im allgemeinen schmaler als der Herdraum; den Übergang zwischen beiden bilden die Herdpfeiler. Diese Herdpfeiler stellen auf der abziehenden Seite Prallflächen für

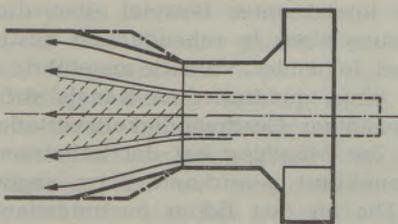


Bild 4

das Rauchgas dar und werden um so stärker beansprucht, je größer der Winkel ist, den sie mit der Ofenachse bilden. Um eine gute Haltbarkeit zu sichern, wären die Brennerpfeiler mit möglichst schwacher Neigung zu bauen (Bild 4). Ein so gebauter Ofen mußte mit großem Luftüberschuß gefahren werden und blieb an der Vorder- und Rückwand immer kalt. Die Ursache dafür war das Fehlen der Ablösung an den Herdpfeilern; der Luftstrom verteilte sich sofort über die ganze Herdbreite, während die Hauptmasse des Gasstromes in der Achse blieb. Die an der Vorder- und Rückwand entlang strömende Luft ging als zusätzliche Kühlluft durch den Ofen. Als die Herdpfeiler in die strichpunktierte Lage gebracht wurden, schmolz der Ofen ordnungsgemäß. Auch vom Gewölbe muß sich der Luftstrom beim Eintritt in den Herdraum ablösen. Bei den SM-Ofen mit übereinanderliegenden Zügen sind die Voraussetzungen für eine solche Ablösung in den meisten Fällen gegeben, nicht immer jedoch an Kaltgas- oder Ölöfen. In Bren-

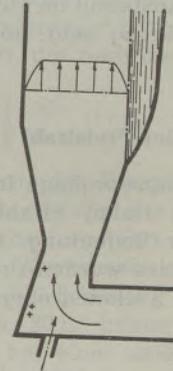


Bild 5

nerköpfen nach Bild 5 ist bei unrichtiger Dimensionierung der Strahldruck auf die äußere Umlenkfläche bis zum Führungsbogen noch nicht restlos in kinetische Energie umgewandelt, es fehlt die Geschwindigkeitsverzögerung als Voraussetzung für den Ablösungsvorgang. Der Luftstrom füllt, wie in Bild 5 gezeichnet, den Herdraum in seiner ganzen Höhe aus. Die Energie des Gasstrahles oder des Dampf-(Luft-)Ölgemisches muß dann durch Ansaugen die Strömungsrichtung der Verbrennungsluft korrigieren und gegen das Bad richten. Eine starke Injektorwirkung des Gas-, beziehungsweise Ölstromes hat aber intensiven Stoffaustausch und kurzflammlige Verbrennung zur Folge. Bei der Ölfeuerung steigt überdies der Preßluft- oder Dampfverbrauch übermäßig an.

Umlenk- und Prallflächen

Über die Wirkung von Umlenk- und Prallflächen herrschen vielenorts falsche Vorstellungen. Sogar in der Literatur ist noch der Fehler zu finden, gasförmige Medien als elastische Körper anzusehen, die den Reflexionsgesetzen unterliegen. Unter dieser falschen Annahme sind auch die verschiedenen irrtümlichen Vorstellungen über die Strömung der Verbrennungsluft im Maerz-Ofen entstanden. Auch

an den schräggestellten Schrotflächen des Einsatzes wird die Flamme nicht „reflektiert“, sondern nur umgelenkt und am Ende der Fläche löst sie sich meist ab.

Die Wirkung von Prallflächen ist sehr einfach zu beschreiben. Ein auf eine Ebene auftreffender Gasstrahl wird umgelenkt und fließt entlang der Ebene radial in alle Richtungen auseinander. Die in einer bestimmten Richtung abströmende Menge hängt weitgehend von der Querschnittsform des Strahles und vom Auftreffwinkel ab. Die Berechnung dieser Umlenkströmung gelang bislang nur für den senkrecht auftreffenden, rotationssymmetrischen Strahl oder als ebenes Problem.

Mit der Umlenkung durch Prallflächen ist eine starke Durchwirbelung und ein intensiver Stoffaustausch verbunden. Ein brennender Strahl entwickelt sich bis kurz vor die Wand, jedoch ungefähr so, als wäre eine Wand überhaupt nicht vorhanden. Auch die Stirnwand der Zunge im SM-Ofenkopf bildet eine solche Prallfläche, an der bei unvollkommenem Ausbrand im Herdraum durch die starke Nachverbrennung sehr hohe Temperaturen entstehen können.

Der Freistrahler

Für viele Strömungsvorgänge im Ofenbau ist die Vermischung eines freien Strahles mit der Umgebung von großer Bedeutung. Die Gesetzmäßigkeiten des Freistrahles wurden zuerst von W. Zimm (4) und später von Tollmien eingehend untersucht.

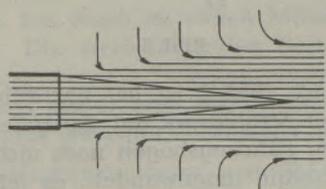


Bild 6

Strömt aus einem Kanal mit kreisförmigem Querschnitt (Düse) ein Luftstrahl mit gleichmäßiger Geschwindigkeit ins Freie, so tritt am Strahlrande eine Vermischung mit der Umgebungsluft unter starker Turbulenz ein (Bild 6); ruhende Teilchen werden mitgerissen und in der Vermischungszone wird ein Geschwindigkeitsabfall nach Null eintreten. Die Abnahme der Kernströmung und die Ausbreitung der Vermischungszone erfolgt auf Kegelmänteln.

Die wichtigsten Gesetze des Freistrahles sind: (Bild 7).

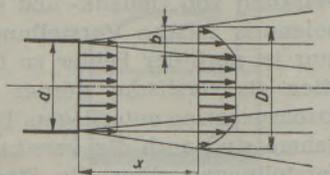


Bild 7

Der Durchmesser des freien Strahles wächst proportional mit der Entfernung von der Düsenmündung; $D = d + 0,29x$.

Die Dicke der Vermischungszone steigt ebenfalls linear mit dem Abstand von der Ausblasöffnung; $b = 0,24x$.

Vergrößerung der Luftmenge des Strahles durch seitliches Zuströmen:

$$V = V_{\text{Düse}} \cdot 0,14 \frac{x}{d}$$

Verminderung der kinetischen Energie im Strahl:

$$L = L_{\text{Düse}} \cdot 0,08 \frac{x}{d}$$

Im Ofenbetrieb können diese Gesetze natürlich nur ganz selten volle Gültigkeit haben, denn entweder geht parallel mit der Freistrahlerwirkung Verbrennung vor sich, oder das austretende Medium hat ein anderes Raumgewicht und eine andere Zähigkeit als das Gas der Umgebung. Besonders wichtig ist die Beobachtung obiger Gesetze für die Flammenwirbelung durch Zweitluftstrahlen, die sich vor allem für den Feuerraum von Dampfkesseln bewährt haben. Cleve (5) hat mit seinen Untersuchungen über die Wirkung von Wirbelluftstrahlen dieselben Gesetze gefunden. Es ist von grundlegender Bedeutung, daß die Reichweite eines Wirbelluftstrahles mit dem Düsendurchmesser stark zunimmt. Eine größere Wirbelluftöffnung mit geringerem Luftdruck weist eine stärkere Tiefenwirkung auf als viele wesentlich kleinere Düsen mit höherer Pressung.

Auch für die Koksgasflamme in einem SM-Ofen gelten, wenn auch mit Einschränkungen, die Gesetze des freien Strahles. Hier ist die starke Turbulenz in der Vermischungszone und das rasche Abnehmen der Kernströmung sehr nachteilig, weil damit die Möglichkeit einer Eigenkarburierung der Koksofengasflamme durch Methanspaltung aufhört und zwangsläufig die nicht leuchtende Flamme entsteht. Bei einer Koksgasdüse von 100 mm Durchmesser wird, wenn die Eigenbewegung der Luft und die Unterschiede in der Temperatur und Zähigkeit außer acht gelassen werden, schon in einer Entfernung von 0,8 m eine dem Gasvolumen gleiche Verbrennungsluftmenge seitlich angesaugt und der Querschnitt des Gasstrahles wird sehr bald nach der Ausblasöffnung die Kreisform annehmen. Es kann deshalb für die Flammenform im Herdraum nicht von großem Einfluß sein, ob der Düsenquerschnitt rund oder rechteckig gewählt wird. Bei sehr flachen Düsen muß sogar mit einer Verkürzung der Strahlweite gerechnet werden.

Als ein interessantes Beispiel über die rasche Formänderung eines in ruhende Luft austretenden Strahles sei folgender Versuch angeführt: Aus der Mündung eines quadratischen Kanals strömt Luft bei gleichmäßiger Geschwindigkeitsverteilung aus. Bald nach der Mündung hat der Luftstrom jedoch die strichpunktiert gezeichnete Form angenommen (Bild 8). Die an den Ecken austretenden Stromfäden werden auf zwei Seiten durch die ruhende

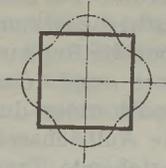


Bild 8

Umgebungsluft abgebremst und dann in die innere Kernströmung eingesaugt, während entlang der Seitenflächen normale Strahlausbreitung auftritt.

Die Umlenkströmung

Bei der Umlenkung von gasförmigen Medien in Krümmern, besonders bei der Umlenkung in Kniestücken, wird der Strömungsvorgang sehr verwickelt und von beträchtlichen Energieverlusten und starken Ungleichheiten in der Strömung begleitet sein. Da im Ofenbau Richtungsänderungen in Kanälen unvermeidbar sind, kann das Bestreben nur dahin gehen, die nachteiligen Auswirkungen der Umlenkungen so weit als möglich herabzusetzen.

Die bei der gekrümmten Bewegung auftretenden Zentrifugalkräfte müssen von den außen fließenden Teilchen aufgenommen werden, so daß der statische Druck nach außen wachsen muß. Es stellen sich entsprechende Geschwindigkeitsunterschiede ein, weil in der inneren Krümmung die größte und außen die kleinste Geschwindigkeit vorhanden ist. Die Strömung erleidet vom Einlauf bis zum Scheitel innen eine Beschleunigung, außen eine Verzögerung; vom Scheitel bis zum Auslauf ist es umgekehrt. Hier tritt innen eine Verzögerung ein, die häufig zu Ablösungserscheinungen an der Krümmerinnenseite führt. Die durch Geschwindigkeitsverschiebung, durch die Ablösung und durch den Sekundärwirbel im Krümmer verbrauchte Energie bedeutet im Ofenbetrieb einen unerwünschten Reibungsverlust, der auf der einströmenden Seite durch erhöhten Gas- oder Luftdruck, auf der ausströmenden Seite durch stärkeren Essenzug ausgeglichen werden muß. Ferner sind die Störungen im Geschwindigkeitsfeld in manchen Fällen sehr schädlich und können vielfach nur durch entsprechend lange, gerade Kanalstrecken wieder ausgeglichen werden.

Ein bekanntes Beispiel im SM-Ofen ist die Umlenkstelle zwischen Gasschacht und Gaszug, die ein Kniestück oder ein Krümmer sein kann. Wird dieses Umlenkstück so ausgebildet, daß die Umlenkverluste gering sind, also mit großem Krümmungsradius, so werden die notwendige Länge des Krümmers und das anschließende gerade Kanalstück sehr groß. Steht umgekehrt nur eine geringe Baulänge für den schrägen Gaszug zur Verfügung, so kann ein entsprechend gleichgerichteter Gasstrom im Herd nur durch scharfe Umlenkung vom Gasschacht in den Gaszug, also nur mit höherem Energieverlust erreicht werden. Das einfachste Hilfsmittel, eine Umlenkung mit kleinen Umlenkverlusten und

geringer Geschwindigkeitsstörung auszuführen, ist der Einbau von Leitflächen. Leider ist dieses Hilfsmittel im Ofenbau aus Gründen des höheren Raumbedarfes und wegen der Gefahr der Verschlackung nur selten anwendbar. Es kann aber für Umlenkungen in Gas- und Luftleitungen mit Erfolg angewendet werden.

Die Wirkung des Auftriebes

Der Auftrieb einer heißen Gassäule gegenüber der kälteren Außenluft verursacht einen Druckunterschied, der proportional ist der Höhe der Gassäule und der Differenz der Raumbewichte von Luft und heißem Gas: $\Delta p = H(\gamma_L - \gamma_G)$ mm WS. Dieser Druckunterschied, der zu einer Bewegung der heißen Gase führt, dient zur natürlichen Zugerzeugung in Feuerungsanlagen.

Die bewegten Rauchgasmengen einer Esse sind bei gegebener Rauchgastemperatur und gegebenen Ofenquerschnitten nicht direkt proportional der Auftriebskraft, sondern nur proportional der Rauchgasgeschwindigkeit, die nach der Formel

$$w = \sqrt{\frac{2g}{\gamma_G} \cdot H(\gamma_L - \gamma_G)}$$

mit dem Wurzelwert der Essenhöhe ansteigt. Ein Maß für die Verbesserung der Zugwirkung einer Esse ist nicht der absolute Wert der Essenverlängerung, sondern der Wurzelwert aus dem Vielfachen der Verlängerung. Bei Erhöhung um 10 m steigt bei einer ursprünglich 30 m hohen Esse die Förderleistung um 16%, bei einer anfänglich 60 m hohen Esse jedoch nur um 8%.

„Eine heiße Flamme erhält gegenüber den kälteren Gasmassen an den weniger heißen Ofenwänden einen Auftrieb.“ Unter dieser Annahme wurden mehrmals Betrachtungen über das Abheben der Flamme in SM-Ofen angestellt, wobei man zu dem Ergebnis kam, daß dieser Auftrieb während des Anheizens (Flamme heißer als die Umgebung) positiv, während des Betriebes (Flammenkern kälter als die Umgebung) negativ sein müßte. Mag sein, daß geringe Auftriebskräfte dieser Art wirksam werden, die starke Auftriebswirkung, das ist die Essenwirkung des Herdraumes, hat man jedoch bei dieser Betrachtung vergessen. Der Temperaturunterschied zwischen Ofenatmosphäre und Außenluft verursacht merkliche Auftriebserscheinungen, gleichgültig, ob das gasförmige Medium im Ofenraum heißer oder kälter als die Umgebungswände ist. Die Regeneratoren sind ein klassisches Beispiel dafür. Dort strömt von unten kaltes Gas oder kalte Luft ein, um am heißen Gitterwerk vorgewärmt zu werden; das strömende Medium ist bestimmt an allen Stellen kälter als die umgebenden Wände (Gitterheizflächen) und trotzdem kommt durch die Essenwirkung der gesamten Kammerhöhe ein beträchtlicher Auftrieb zustande, demzufolge der statische Druck über dem Gitterwerk immer größer als der Druck unterhalb ist.

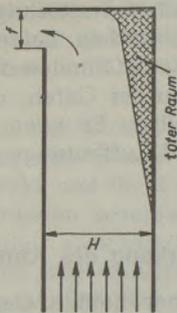


Bild 9

Um die Essenwirkung im Herdraum zu erläutern, sei ein Flammofen nach Bild 9 betrachtet. Der Ofenraum mit der lichten Höhe H wird von links durch eine langsam strömende Flamme beheizt und die Rauchgase durch den Fuchsquerschnitt f am Gewölbe abgeführt. Die mittlere Temperatur im Ofenraum sei $t^{\circ}\text{C}$. Wenn auf der Sohle des Herdes ein Druck ± 0 herrscht, so muß wegen der Auftriebswirkung der heißen Gassäule unter dem Gewölbe ein Überdruck von $\Delta p = H \cdot (\gamma_L - \gamma_t)$ mm WS bestehen, wobei γ_t das Raumbgewicht der $t^{\circ}\text{C}$ heißen Ofenatmosphäre und γ_L das Raumbgewicht der Außenluft bedeuten. Um die Rauchgase durch den relativ kleinen Querschnitt f abzuführen, müssen sie beschleunigt werden, wozu eine dynamische Druckhöhe $h = \frac{w^2 \cdot \gamma_t}{2g}$ mm WS erforderlich ist, wenn der Ausflußkoeffizient der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt wird. Ist nun $h < \Delta p$, so ist nicht die gesamte Auftriebshöhe H erforderlich, der Rauchgasstrom wird nicht die Dicke H erreichen, sondern sich von der Sohle abheben. Auf der Sohle wird Unterdruck entstehen. Durch Verkleinern von f können die Rauchgase auf die Sohle herabgedrückt werden.

Im SM-Ofen haben wir auf Schaffplattenhöhe Unterdruck, unmittelbar unter dem Gewölbe jedoch Überdruck durch die Essenwirkung des Herdraumes. Gegenüber dieser Essenwirkung, die proportional ist der lichten Herdraumhöhe und der Differenz zwischen dem Raumbgewicht der Außenluft und dem Raumbgewicht der 1700° – 1800° heißen Ofenatmosphäre, kann eine örtliche Auftriebswirkung auf Grund einer Temperaturdifferenz von vielleicht 100° – 150° und einer viel kleineren Auftriebshöhe (Flammendicke) wohl vollkommen vernachlässigt werden.

Es wird allgemein wenig beachtet, daß die Auftriebswirkung der Kammern bei den von oben beheizten Regeneratoren den Temperaturausgleich im Gitterwerk günstig beeinflusst. Werden zwei lotrechte Gitterwerkskanäle aus irgend einer Ursache verschieden stark aufgeheizt, so wird während der Entheizzeit das vorzuwärmende Medium im heißen Kanal eine stärkere Essenwirkung ergeben, es werden größere Mengen durch den heißen Kanal strömen und das Gitterwerk stärker abkühlen. Durch den kälteren Kanal wird weniger Kaltluft oder vorzuwärmendes Gas gesaugt und daher das Gitter-

werk weniger abgekühlt. Die beiden Schächte gleichen zufolge der Auftriebswirkung ihre Temperatur aus. Würde man aber die Regeneratoren von unten nach oben beheizen und das vorzuwärmende Medium von oben nach unten durchströmen lassen, so würden durch die Auftriebserscheinungen in der Kammer einmal bestehende Temperaturdifferenzen in den Heizflächen der Schächte sich weiter verstärken.

Die Temperatur in den Schlackenammern, vor allem auf der Sohle, wird auch durch Auftriebserscheinungen stark beeinflusst. Wenn sich die Schlacke zum Beispiel in der Luftkammer nicht ziehen läßt, also nicht flüssig bleibt, hat man öfters durch Verstärken der Sohle den Mangel beheben können. Man schob den Erfolg vielfach auf eine zu geringe Wärmeabdichtung der Sohle. In Wirklichkeit aber ist die am Beispiel des einfachen Ofenraumes schon erläuterte Auftriebswirkung die Ursache. Die aus den Schächten in die Schlackenammern strömenden Rauchgase unterliegen der in umgekehrter Richtung wirkenden Auftriebskraft und verlieren dadurch auf dem Weg zur Sohle an Geschwindigkeit. Ist nun die Geschwindigkeitsverzögerung durch Auftrieb groß genug, so wird die Rauchgasströmung bereits über dem Boden zum Stillstand kommen, die Sohle nicht mehr berührt und nicht mehr unmittelbar durch Konvektion beheizt werden. Durch Höherlegen der Sohle wird die Auftriebswirkung vermindert und die Sohle daher beaufschlagt werden. Auch der Fensterquerschnitt f ist von Einfluß. Ist dieser Querschnitt groß, so wird für die Beschleunigung der Rauchgase nicht die gesamte Kammerhöhe H notwendig sein und im unteren Teil, also unmittelbar über der Sohle, wird sich kälteres Gas ansammeln können.

Eine deutliche Essenwirkung muß in den langen, geneigten Drehrohröfen auftreten. Ein großer Rotierofen von 100 m Länge und einer Steigung von 6% hat eine wirksame Essenhöhe der eingeschlossenen Rauchgassäule von etwa 6 m. Bei einer Flammentemperatur von 1700°C am Kopf und einer Abgastemperatur von 600°C beträgt die Auftriebskraft bis zum Ofenende etwa 6 mm WS. Könnte dieser statische Druck vollständig in Geschwindigkeit umgesetzt werden, so wäre die Rauchgasgeschwindigkeit am Ofenende ein Vielfaches des Wertes bei gleicher Geschwindigkeitsverteilung über den ganzen Ofenquerschnitt. Der Rauchgasstrom müßte sich frühzeitig und über einen großen Teil der Ofenlänge vom Brenngut abheben.

Zusammenfassung

Ein wesentlicher Fortschritt im Bau und Betrieb von Industrieöfen kann nur durch Abkehr von der bisherigen Methode des Probierens erzielt werden. Der Gesamtvorgang — Strömung, Verbrennung und Wärmeübertragung — muß aufgegliedert und die Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Vorgänge müssen erforscht werden. Gegenüber den Erkenntnissen über den Ablauf der Verbrennung und Wärmeübertragung ist das Wissen über den Strömungs-

vorgang noch gering, obwohl dieser Vorgang die beiden ersten wesentlich beeinflussen kann. Um dem Praktiker die Bedeutung der Strömungsverhältnisse im Ofen zu zeigen, wurden an bekannten Vorgängen einige Gesetzmäßigkeiten der Aerodynamik besprochen.

Summary

Substantial progress in the construction and operation of industrial furnaces can only be made by avoiding the usual experimental methods. The entire process — flow, combustion, and heat transference — must be analysed, and the laws governing the several operations must be investigated. Compared with our knowledge of combustion and heat transference we still know very little of flow process although the latter can be of great influence on the two former. In order to show the practical man the importance of flow conditions in the furnace several laws relating to aerodynamics were discussed.

Résumé

Un progrès important dans la technique de la construction et de l'exploitation des fours indus-

triels ne peut être réalisé qu'en abandonnant les méthodes expérimentales employées jusqu'à présent. L'ensemble de la marche des opérations: combustion, circulation et écoulement thermique, doit être divisé et les lois qui régissent chacun de ces processus doivent être étudiées à part. Les connaissances dont nous disposons au sujet de la circulation sont encore fort réduites en comparaison de celles que nous avons sur les processus de la combustion et de l'écoulement thermique, bien que la circulation elle-même soit de nature à les influencer considérablement. Afin de pouvoir démontrer aux techniciens l'importance des conditions dans lesquelles se fait la circulation, on examine l'application de certaines lois de l'aérodynamique à quelques processus déjà connus.

Literaturnachweis

- (1) Journal of the Iron and Steel Institute, Sept. 1943.
- (2) Iron & Coal Trades Review Vol. CLVII, 5. November 1948, S. 1023/25.
- (3) K. Rummel, Arch. Eisenhüttenw. 10 (1936/37), H. 11, 12; 11 (1937/38), H. 1/5.
- (4) W. Zimm, VDI-Forsch., Heft 234. VDI-Verlag 1921.
- (5) K. Cleve, Feuerungstechn. 25 (1937), S. 317/22.

(Eingelangt am 20. April 1949)

FÜR DEN PRAKTIKER

Herstellung eines mit Magnesit gesinterten SM-Ofenherdes

(Anforderungen, die an S. M.-Ofenherde aus Magnesit gestellt werden. Zustellung eines Herdes. Vorbereitung der Mischung aus Sintermagnesit und Flußmittel. Verfahren des Einsinterns. Praktisches Beispiel des Herdeinsinterns und Probenahme.)

(Properties expected of a magnesite hearth. Construction of the hearth. Preparation of the sinter magnesite mixed with fluxing agents. Sintering process. Practical examples of hearth sintering and the drawing of samples.)

(Caractéristiques requises pour une sole de four Martin à revêtement de magnésie. Construction d'une sole de four Martin. Préparation du mélange de magnésie calcinée et de fondants. Procédé de frittage. Exemple pratique du frittage de la sole en magnésie et prélèvement d'échantillon.)

Es ist in Stahlwerkskreisen allgemein bekannt, daß ein mit totgebranntem Magnesit lagenweise eingesintert Herd mit geringer Zugabe von Flußmitteln größte Lebensdauer hat und den geringsten Verbrauch an Flickmaterial aufweist. In den letzten Jahren wurden aus angeblichen Ersparungsgründen vielfach Stampfherde aus Dolomit, aber auch aus magnesitischen Materialien propagiert. Diese Art der Herdherstellung mag in Zeiten eines momentan hohen Stahlbedarfes richtig sein, da sie rascher ausgeführt werden kann und weniger Brennstoff benötigt. Die Gesamthaltbarkeit derartig gestampfter Herde erreichte jedoch bisher nicht annähernd die Lebensdauer eines sorgfältig gesinterten Herdes aus Magnesit.

An einen basischen Herd werden folgende Anforderungen gestellt:

Hohe Feuerfestigkeit, Widerstand gegen chemische Angriffe und größtmögliche Dichtheit.

Die Hauptursachen des Verschleißes von Herden sind:

1. Der Schmelz- und Raffinationsprozeß geht bei Temperaturen von mehr als 1600° vor sich, denen auch das Auskleidungsmaterial des Herdes widerstehen muß. Außerordentlich heiße Schmelzen können einzelne Stellen erweichen, wodurch Teile der Herdoberfläche aufschwimmen.
2. Düninflüssige Metalle, wie zum Beispiel Blei oder Weißmetall, die mit dem Schrott in den Ofen gelangen, aber auch hochüberhitzter Stahl, durchdringen die Herdoberfläche und füllen die Hohlräume. Bei nachfolgenden Schmelzen wird das schon erstarrte Metall verflüssigt, dringt immer tiefer in den Herd ein und zerstört diesen.
3. Die obersten Schichten des Herdes kommen stets mit Flußmitteln in Berührung, die zu einer Herabsetzung des Schmelzpunktes des feuerfesten Materials führen. Die Schmelze erodiert dann umso leichter den bereits angegriffenen Herd.
4. Durch saure Zustellung des Oberofens gelangt vielfach Kieselsäure vom Gewölbe oder von den Wänden auf den basischen Herd und verursacht Löcher, in welche Stahl und Schlacke eindringen.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, daß hohe Feuerfestigkeit, Widerstand gegen chemische Einflüsse und große Dichtheit des Herdes die unerläßliche Voraussetzung für lange Lebensdauer eines SM-Ofenherdes bilden. Für die Erreichung hoher Dichtheit ist die richtige

Wahl der Körnung des Magnesits, das Ausmaß der Zugabe von Flußmitteln und die Einhaltung der Sinter-temperatur maßgebend, für die Lebensdauer die Einhaltung bestimmter aus jahrelangen Erfahrungen hervorgegangener Herstellungsmethoden.

Um nun die Herstellung eines mit Magnesit gesinterten SM-Ofenherdes wieder in Erinnerung zu rufen, soll als praktisches Beispiel die Zustellung des Herdes an einem 30 t-Ofen eines österreichischen Werkes kurz erläutert werden.

Auf den Herdbelag wurden verlegt:

10 mm-Asbestplatten,

1 Flachschar Schamottesteine Ia (65 mm),

2 Flachscharen handelsüblicher Magnesit-Normalsteine, Pos. 1 oder 2 (130 mm),

1 Rollchar handelsüblicher Magnesit-Normalsteine, Pos. 1 oder 2 (115, bzw. 125 mm).

Die Magnesitsteine wurden unter Berücksichtigung entsprechender Dehnungsmöglichkeit mit trockenem Magnesitmehl eingebaut.

Auf den so verlegten Herdunterbau wurde nach Erreichung der für das Herdeinsintern erforderlichen Temperatur von mindestens 1600° C fein gemahlene SM-Ofenschlacke (ca. 1000 kg, Zusammensetzung: 20% FeO, 12% MnO, 3% Al₂O₃, 46% CaO, 6% MgO, 12% SiO₂, Rest P₂O₅) gestreut, um die Fugen abzudichten und ein gutes Haften der ersten Sintermagnesitlagen zu erreichen.

Auf diese, bei Weißglut eingefrittete SM-Ofenschlacke wurde dann der eigentliche Sinterherd aufgebracht. Der hiebei verwendete Sintermagnesit hatte eine Kornzusammensetzung in den Grenzen 0—6 mm, wobei die Anteile wie folgt gewählt wurden:

30%	0—0,3 mm,
20%	2—3 mm,
50%	0—6 mm.

Die Mischung wurde so vorbereitet, daß man den Sintermagnesit obiger Kornzusammensetzung mit 5 bis 10 Gewichtsprozenten gemahlener SM-Ofenschlacke auf gesäuberter Hüttenflur durch mehrmaliges Umschaufeln gut mischte. Für eine Lage wurden ca. 0,7 t Sintermagnesit mit der entsprechenden Menge feingemahlener Schlacke benötigt.

Das Aufwerfen des so vorbereiteten Materials begann vorerst an den Feuerbrücken. Um ein gutes Durch-

sintern jeder einzelnen Lage zu gewährleisten, wurde die Dicke der eingeworfenen Schichte auf maximal 10 bis 15 mm gehalten. Bei dickeren Lagen ist der Sinterungsgrad unbefriedigend. Zur Erzielung einer besonders guten Verdichtung der eingesinterten Lagen wurde die Oberfläche noch zusätzlich mit schweren Schaufeln niedergeschlagen.

Nach jeder Lagenaufgabe war es nötig, die Temperatur durch vermehrte Gaszufuhr zu steigern und 3 bis 4 Stunden zu halten. Vor dem Einbringen der nächsten Lage wurde mit der Temperatur zurückgegangen, um ein Erhärten der gesinterten Schicht zu erreichen.

Von jeder in dieser Weise sorgfältig eingesinterten Schicht wurde mittels eines vorne zugeschärften 2"-Rohres eine Probe genommen. Aus dem Aussehen und dem Bruch des herausgezogenen Stückes konnte der Erfolg der Sinterung festgestellt werden. Die Proben müssen schon mit freiem Auge vollkommen dichtes Aussehen haben. Die einzelnen Magnesitkörner sind dann an ihren Rändern mit dem Feinanteil und der Schlacke zu einem fast homogenen, dunklen Körper zusammengefrített. Das Raumgewicht muß mindestens dasjenige eines gut gebrannten Magnesitsteines erreichen. Es lag bei verschiedenen Proben in den Grenzen zwischen 2,9 bis 3,4 kg/dm³. So lange dieser Zustand nicht erreicht ist, darf keine neue Lage eingebracht werden, sondern es ist die im Herd befindliche Lage bei erhöhter Temperatur auf den gewünschten Sinterungsgrad zu bringen. Nach dem Aussehen der Proben können von einem erfahrenen Fachmann gewisse Korrekturen in der Kornzusammensetzung des Sinters, dem Anteil an SM-Ofenschlacke sowie in der Bemessung der Temperatur vorgenommen werden. Ein zu hoher Schlackenzusatz bei höchst erreichbarer Ofentemperatur kann die Proben, die aus der Oberfläche herausgestochen werden, ebenfalls porös machen. Es sintern dann wohl die Magnesitkörner zusammen, doch läuft die überschüssige Schlacke in die tieferen Lagen ab, die dann zufolge des höheren Flußmittelanteils geringere Feuerfestigkeit aufweisen. Eine zu starke Erhöhung der Sintertemperatur ist besonders bei Silikagewölben gefährlich.

Das lagenweise Aufgeben der Mischungen wurde solange fortgesetzt, bis die gewünschte Dicke des Sinterherdes erreicht war. Im vorliegenden praktischen Beispiel wurden auf diese Weise 16 Lagen eingesintert, was einer Gesamtsinterherdstärke von ungefähr 150 mm entspricht. Je nach Notwendigkeit und der verlangten Herdstärke kann die Anzahl der Lagen bei einem derartigen Herd bis auf 30 bis 40 erhöht werden. Die Dauer des Herdmachens bewegt sich in den Grenzen von 3 bis 6 Tagen und hängt von der Gewissenhaftigkeit der Durchführung ab.

Auf die gesamte Oberfläche dieses lagenweise fertiggestellten Sinterherdes wurde nun eine größere Menge (etwa 1000 kg) feingemahlener SM-Ofenschlacke gestreut, einige Stunden erhitzt und einziehen gelassen. Dadurch wurde eine vollkommene Verdichtung der Herdoberfläche bis zum Schlackenstand erreicht. Der allfällig noch

vorhandene Überschuß an flüssiger Schlacke wird durch das Stichloch abgelassen.

Hierauf wurde das Gas stark zurückgenommen und der Herd bei etwas angehobenen Türen mindestens eine Stunde gehärtet. Vor dem Einsetzen der ersten Charge erwies es sich als vorteilhaft, die Herdoberfläche mit Blechen aus dem Schrott zu belegen, um eine Beschädigung des neuen Herdes durch schwere Schrottstücke zu vermeiden.

Bei dem vorliegenden Beispiel ergab sich ein Gesamtverbrauch an Sintermagnesit von rund 25 t; somit kamen pro m² Herdfläche 1,04 t Sintermagnesit, beziehungsweise 1,25 t Sintermagnesit plus Schlacke, einschließlich des zweimaligen Einschlackens zur Verwendung.

Der Wärmeverbrauch während der Zeit des Herdmachens belief sich auf $8,4 \times 10^6$ kcal/h, bei Verwendung von 5800 Nm³ Gas/h mit 1450 kcal/Nm³. Zum Vergleich wurden für das Schmelzen von Stahl in demselben Ofen nur etwa $4800 \text{ Nm}^3/\text{h} = 6,5 \times 10^6$ kcal/h benötigt.

Trotz des erhöhten Wärmebedarfes und der verhältnismäßig langen Herstellungsdauer des Herdes werden auf Grund der außerordentlich guten Haltbarkeitsergebnisse sämtliche Ofen des betreffenden Stahlwerkes mit Herden nach dem vorbeschriebenen Verfahren ausgestattet.

Bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit dieses eingesinterten Herdes war der äußerst geringe Sintermagnesitverbrauch, der vom Jahresdurchschnitt von 16 auf 9 kg/t Stahl heruntergedrückt werden konnte, maßgebend. In demselben Maße verringerten sich die Verlustzeiten für Flickarbeiten, so daß der vorher erwähnte höhere Wärmeverbrauch für das Einsintern bei weitem durch eine Verringerung der Reparaturzeiten wettgemacht werden konnte. Diese dadurch wiedererlangte Zeit stand einer erhöhten Stahlproduktion zur Verfügung.

Was die Lebensdauer eines solchen Herdes anbelangt, wurde in diesem und anderen Werken die Feststellung gemacht, daß die Gesamthaltbarkeit in den meisten Fällen 5 Jahre und mehr betrug. Obwohl der Material- und Zeitaufwand für die Herstellung eines Sinterherdes einen wesentlichen Faktor darstellt, ist der wirtschaftliche und auch metallurgische Erfolg, der mit dem immer betriebssicheren Sinterherd erzielt werden kann, von so großer Bedeutung, daß diese Zustellungsart wieder ihre Anhänger findet. Auch maßgebliche Stahlwerkskreise in den USA haben in letzter Zeit erklärt, daß sie die im Kriege eingeführten Stampfherde verlassen wollen, um wieder zu den eingeschweißten Magnesitherden überzugehen.

Zur Vornahme des Einsinterns eines Magnesitherdes ist es zweckmäßig eine Tabelle anzulegen, die, wie die nachstehend wiedergegebene, alle Arbeiten und Beobachtungen enthält. In der Tabelle ist die Bezeichnung „gut“ in der Rubrik „Bemerkungen“ nur einmal am Anfang näher erläutert. Alle weiteren mit „gut“ bezeichneten Proben entsprechen stets der dort gegebenen Beschreibung.

Tag	Zeit	Ofentemperatur	Aufgeworfen von bis	Nr. der Lage	Beurteilung der Probe	Bemerkungen
1.	20,30	1610	20,30—21,00	1.	—	angef. bei beiden Feuerbrücken und dann beim Abstich
2.	6,00	1590	—	—	schlecht	weich, Körner zu wenig gesintert, porös; Temperatur erhöht
	10,00	1610	—	—	gut	dicht, dunkel, läßt sich mit der Hand nicht mehr zerbrechen
	11,00	1620	11,00—11,30	2.	—	Feuerbrücken und Boden
	18,00	1600	—	—	schlecht	zu weich, krümelig; Temperatur erhöht
	20,30	1620	—	—	gut	—
	21,00	1620	21,15—21,45	3.	—	Feuerbrücken, Boden, Vorder- und Rückwand
	24,00	1590	—	—	schlecht	brüchig, Temperatur erhöht

Tag	Zeit	Ofen- temperatur	Aufgeworfen von bis	Nr. der Lage	Beurteilung der Probe	Bemerkungen
3.	6,00	1600	—	—	mittel	zu wenig dicht, mehr Schlacke zugesetzt
	10,00	1600	—	—	mittel	zu wenig dicht, Temperatur erhöht
	16,00	1630	—	—	gut	—
	16,30	1630	16,30—17,00	4.	—	Feuerbrücken, Herd, Vorder- und Rückwand
	21,00	1610	—	—	mittel	zu viel Schlacke, Sintermagn. eingestreut
4.	1,00	1620	—	—	gut	—
	1,15	1620	1,15—1,45	5.	—	ganzer Herd, Vorderwand
	6,00	1590	—	—	schlecht	krümmelig, Temperatur erhöht
	9,00	1630	—	—	mittel	zu viel Schlacke, Magnesit zugesetzt
	11,00	1630	—	—	gut	—
	11,15	1630	11,15—11,30	6.	—	Herd und Vorderwand, Feuerbrücken
	16,00	1620	—	—	gut	—
	16,00	1620	16,00—16,30	7.	—	Herd und Vorderwand
	21,00	1610	—	—	mittel	unhomogen, Feinanteil durch Magnesitzusatz ändern
	5.	1,00	1600	—	—	gut
1,20		1600	1,20—1,40	8.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
6,00		1610	—	—	mittel	porös
10,00		1640	—	—	gut	—
10,00		1640	10,00—10,30	9.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
16,00		1620	—	—	mittel	zu viel Schlacke
18,00		1620	—	—	gut	—
18,15		1620	18,15—18,45	10.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
6.	1,00	1620	—	—	gut	—
	1,30	1620	1,30—2,00	11.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
	6,30	1610	—	—	gut	—
	6,30	1610	6,30—7,00	12.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
	11,00	1620	—	—	gut	—
	11,15	1620	11,15—11,45	13.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
	18,00	1620	—	—	gut	—
	18,30	1620	18,30—19,00	14.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
7.	1,00	1630	—	—	gut	—
	1,00	1630	1,00—1,30	15.	—	Herd, Vorder- und Rückwand
	10,00	1620	—	—	gut	—
	10,00	1620	10,00—10,30	16.	—	Nur mehr Vorderwand
	18,00	1620	—	—	gut	—

AUS DER LITERATUR

Das System CaO-MgO

(Geringe Löslichkeit des MgO in CaO bei 1600° C; vollkommene Unlöslichkeit bei Raumtemperatur; praktisch keine Löslichkeit von CaO in MgO.)

(Low solubility of the MgO in CaO at 1600° C; altogether insoluble at room temperature; practically no solubility of CaO in MgO.)

(Faible solubilité du MgO dans CaO à 1600° C; insolubilité absolue à la température normale; solubilité pratiquement nulle du CaO dans MgO.)

Über das System CaO-MgO sind in letzter Zeit die nachstehend angeführten neueren Untersuchungen erschienen. Da die Ergebnisse derselben auf völlig ver-



Abb. 1

K. Konopicky und F. Trojer (1) stellten auf rein mikroskopischem Wege fest, daß CaO bei hoher Temperatur, wie sie für die Sinterung von Magnesiamassen in Betracht kommt (1600 bis 1700° C), geringe Mengen an MgO lösen kann; diese Löslichkeit nimmt mit sinkender Temperatur rasch ab. Abb. 1 gibt eine CaO-reiche Stelle eines Sintermagnesites wieder, die aus freiem CaO, MgO, Trikalziumsilikat und Dikalziumferrit besteht. Das freie CaO ist darin durch dest. H₂O dunkel gefärbt. Es enthält kleinste Einschlüsse von MgO, welche als Entmischungen anzusehen sind. Andererseits konnte an dieser wie zahllosen anderen Proben niemals festgestellt werden, daß MgO irgend eine Löslichkeit für CaO besitze (1).

H. Pettersson (2) (3) fand auf röntgenographischem Wege an gesinterten CaO-MgO-Gemengen bei 1600° C eine Löslichkeit des MgO in CaO von 2% und ebenfalls keinerlei Löslichkeit des CaO in MgO. In (3) gibt H. Pettersson das korrigierte System CaO-MgO an. Es ist in Abb. 2 dargestellt.

schiedenartigen Wegen gewonnen wurden, ist es von Interesse, sie einander gegenüberzustellen und das Gemeinsame herauszuschälen.

H. Krainer (4) bestätigte die obigen Befunde an Hand röntgenographischer Untersuchungen im System CaO-

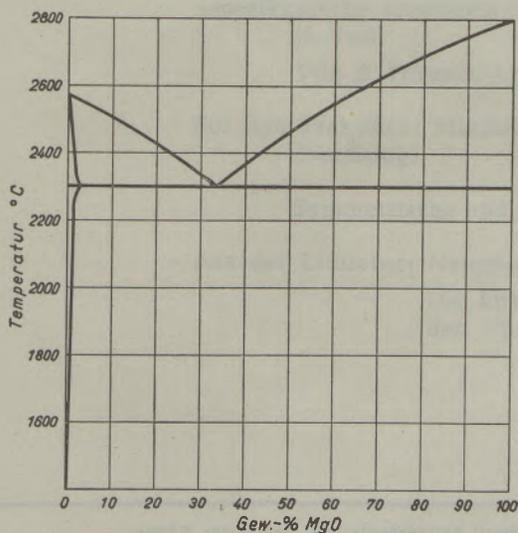


Abb. 2

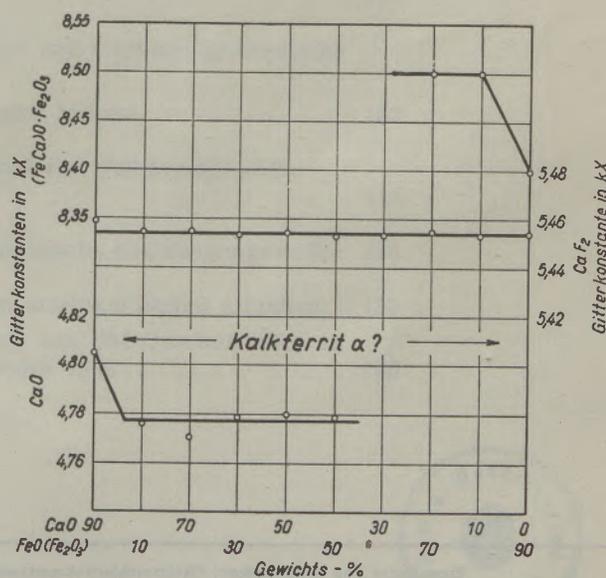


Abb. 3

MgO-CaF₂. Nach seinem Schaubild über den Verlauf der Gitterkonstanten (Abb. 3) ist bei hohen Temperaturen CaO in der Lage, 2 bis 3% MgO in Lösung zu nehmen, während umgekehrt MgO höchstens 1% CaO zu lösen vermag. Das wiedergegebene Schaubild und die daraus gezogenen Schlüsse beziehen sich auf CaO-MgO-CaF₂-Gemenge mit 10% CaF₂ und auf im Lichtbogen geschmolzene Proben. Ternäre Verbindungen traten im System CaO-MgO-CaF₂ nicht auf, so daß die diesbezüglichen Schlüsse einwandfrei sind.

Die drei neueren Untersuchungen zeigen übereinstimmend, daß das System CaO-MgO, wie es von G. A. Rankin, H. E. Merwin (5), H. v. Wartenberg, E. Prophet (6) und O. Ruff, E. Ebert, U. Krawczynski (7) beschrieben wurde, an der CaO-Ecke abzuändern ist. Es ergibt sich aus ihnen eine Löslichkeit des MgO in CaO bei 1600° C von etwa 2%, die sich in Richtung höherer Temperaturen nur minimal ändert, und eine vollkommene Unlöslichkeit bei Raumtemperatur. Andererseits besteht keine nennenswerte Löslichkeit von CaO in MgO bei 1600° C.

Die (Ca, Mg)O-Mischkristalle sind reine Substitutionsmischkristalle. Die enorme Mischungslücke ist bei den gleichen Gittertypen von CaO und MgO (Steinsalztypus) in den beträchtlichen Unterschieden der Ionenradien für Ca²⁺ und Mg²⁺ begründet.

Literaturnachweis

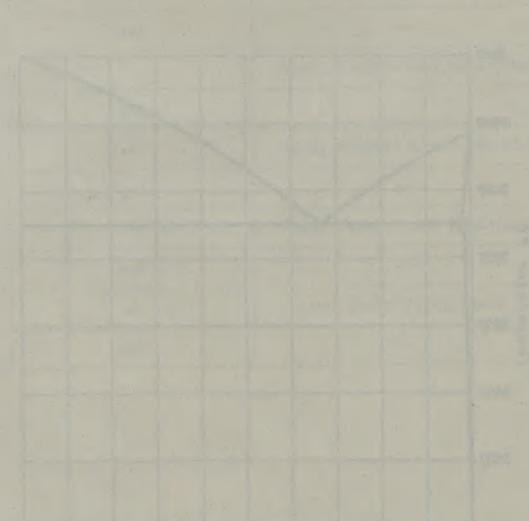
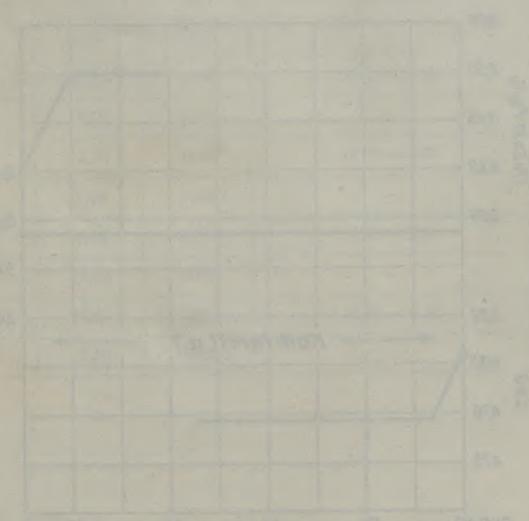
- (1) Radex Rundschau 1947, S. 10/13.
- (2) Jernkont. Ann. 130 (1946), S. 653—663.
- (3) Jernkont. Ann. 132 (1948, Nr. 2), S. 42—56.
- (4) Radex Rundschau 1949, S. 20.
- (5) Journ. Am. Chem. Soc. 39 (1916), S. 571.
- (6) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 208 (1932), S. 369—381.
- (7) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 213 (1933), S. 333.

F. Trojer und K. Konopicky, Radenthein

(Eingelangt am 27. April 1949)

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]



424

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM SEPTEMBER 1949

INHALT

	Seite
Zur Edeltstahlschmelztechnik	
<i>Von O. Kriika, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg</i>	165
Berechnung der Wärmeverluste des Drehofenmantels durch Strahlung und Konvektion	
<i>Von Dipl.-Ing.-Chem. F. Guye, Leiter der Prüfungs- und Forschungsanstalt der Zementfabrik Holderbank-Wildegg A. G. (Schweiz)</i>	172
Refrattari magnesiaci e cromo-magnesiaci americani (I)	
<i>Von B. Tavasci, Università di Cagliari e Politecnico di Milano</i>	177
Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnesitsteine (I. Teil)	
<i>Von B. Tavasci, Cagliari und Milano</i>	182
Für den Praktiker: Mischungsformel für Halbkreisgewölbe (Nachtrag)	187
Symmetrische und unsymmetrische Kreisbogengewölbe	188
Aus der Literatur: Neuerungen im amerikanischen Ofenbau .	190
Die Entwicklung des SM-Ofenbetriebes in den USA im Jahre 1948	196



Zur Edlstahlschmelztechnik

Von O. Krifka, Gebr. Böhler A. G., Kapfenberg

(Die Untersuchungen von H. Schenck über das basische und saure Stahlerzeugungsverfahren; die hervorragende Bedeutung des freien Eisenoxyduls für die Schmelzföhrung; der Schlackenschmelzofen für das Mischverfahren von Stahl und basischer Schlacke; die Güteverbesserungen bei basischem und saurem Stahl durch das Mischverfahren.)

(Examination of the basic and acid steel process by H. Schenck; the great importance of free FeO for smelting practice; the slag smelting furnace for the process of mixing steel with basic slags; improvement of quality of basic and acid steel by the mixing process.)

(Recherches de H. Schenck sur l'élaboration de l'acier par les procédés basique et acide; importance du FeO libre dans la marche de la fusion; le four à fusion des scories le plus indiqué pour le procédé par mélange d'acier et de scories basiques; amélioration de la qualité des aciers basique et acide grâce au procédé par mélange.)

Bis etwa zum Jahre 1930 konnten die Schmelzföhrung und die Eigenschaften des Stahles nur durch die üblichen technologischen und empirischen Proben einigermaßen verfolgt werden. Wenn auch die Stahlschmelzöfen durch die Größe der Einheiten und durch die Beheizungsart eine beachtliche Entwicklung erfuhren, so blieb bis dahin eine zielsichere Untersuchung über die Vorgänge bei den Stahlherstellungsverfahren ohne Erfolg. Auch die Gegenüberstellung und gütemäßige Bewertung der einzelnen Verfahren beruhte nur auf Vermutungen. Erst die Arbeiten von H. Schenck (1) über das basische und saure Stahlerzeugungsverfahren ergaben bekanntlich das erstmal die Möglichkeit, in das Wesen der chemischen Vorgänge einzudringen.

Bei allen Untersuchungen kommt H. Schenck zu der Auffassung, daß die Oxydationsfähigkeit der Schlacke nur durch die Konzentration des freien Eisenoxyduls (FeO) gegeben ist, während der Rest des Eisens chemisch anders gebunden sei, und zwar an CaO oder an SiO₂. Seine Rechnungen über die Reaktionen des Mangans, des Phosphors, des Kohlenstoffes und des Schwefels haben dies bestätigt. Von anderen Forschern wurden bis dahin zum Beispiel der Gesamteisenoxydgehalt der Schlacke oder das in der Schlacke analytisch gefundene zweiwertige Eisen oder auch andere Kombinationen als wirksame Oxydform angesehen. Jedenfalls entspricht die chemische Analyse der entnommenen Schlackenprobe nicht unbedingt dem Ofenzustand, weil durch die Einwirkung des Luftsaauerstoffes und durch mögliche Umsetzungen während des Abkühlens Änderungen in den Eisenverbindungen eintreten können.

Sowohl beim basischen wie auch beim sauren Schmelzverfahren ist es nun möglich, das wirksame, freie Eisenoxydul (FeO) in der Schlacke und durch die Anwendung des Verteilungssatzes das im Stahlbad vorhandene Eisenoxydul [FeO] als den alleinigen Sauerstoffträger für das Metall zu errechnen und so die Wirkungsweise jedes einzelnen Schmelzverfahrens und jeder einzelnen Schmelze zu ermitteln. Die Berechnung vom freien (FeO) in

basischen Schlacken föhrt H. Schenck aus dem einwandfrei erfaßbaren Gesamteisengehalt der Schlacke durch, weiters aus temperaturabhängigen Konstanten, aus dem Gesamtkalkgehalt, aus dem Gesamtkieselsäuregehalt und aus der Phosphorsäure.

In den sauren Schlacken, zum Beispiel im sauren Lichtbogenofen, dem sauren SM-Ofen, oder im sauer zugestellten, kernlosen Induktionsofen erfolgt die Errechnung des freien (FeO), nach einigen Annahmen über die möglichen Bindungsformen in sauren Schlacken, aus der Analyse der Schlacke und des Stahles und aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_{Si} und K_{Mn} .

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Arbeiten von H. Schenck vorerst nicht allgemeine Anerkennung fanden, daß aber neben anderen besonders die Untersuchungen von H. J. Krabiell aus dem Jahre 1944 (2) eine ausgezeichnete Bestätigung der Arbeiten von H. Schenck erbrachten, so daß dessen Auslegung über die Wirkung der Schlacken, bzw. über das freie Eisenoxydul, eine gewisse Festigung erhalten hat und nun dem Stahlwerk als einzige brauchbare Hilfe zur Verfügung steht, die bis jetzt durch nichts ersetzt werden kann.

Die Untersuchung der Schmelzprozesse in den verschiedenen Stahlföfen war nun erstmalig rechnerisch möglich, sie brachte reiche Erfolge und wirkte vorwiegend in der Edlstahl-Schmelztechnik befruchtend und aufklärend.

So ließ sich nun zahlenmäßig nachweisen, daß Schmelzen, die vorerst durch Kohlenstoff desoxydiert wurden, im Endzustand, das ist vor der restlichen Desoxydation, günstiger sind als die Schmelzen, die vorerst mit Silizium desoxydiert worden sind. Damit war auch die meist schwierige Verformbarkeit derart erschmolzener Stähle auf sehr einfache Weise geklärt und restlos behoben. Die schwierige Verformbarkeit war auch keinesfalls durch Rotbrücherscheinungen, bzw. durch niedrig schmelzende Einschlüsse, zu erklären, sondern durch das Ablagern von störenden Zwischensubstanzen an der Oberfläche der Primärkristallite. Diese Zwi-

schensubstanz störte fallweise schon beim bloßen Aufheizen der Blöcke den Zusammenhang der Kristallite derart, daß bereits ohne Verformung Trennungsrisse längs der Kristallite auftraten. Die chemische Analyse ergab bei solch schlecht verformbaren Schmelzen bis zu 0,036% SiO_2 aus Kieselsäure und kieselssäurereichen Ablagerungen im Stahl. Gesunder, basischer Stahl dagegen hatte bei der chemischen Analyse nur etwa um 0,005% SiO_2 . Die rechnerisch begründete Änderung der Schmelzföhrung brachte jedenfalls auf einfachste Weise eine Abhilfe, die erfolgreicher war, als eine versuchte, aber schmelztechnisch nur wenig beeinflufsbare Änderung der Primärkristallisation.

Bei Lichtbogen-, SM- und kernlosen Induktionsöfen mit saurer Zustellung ließ sich errechnen, daß trotz des vielfach größeren (ΣFeO) in der Schlacke, das freie (FeO) und daher das $[\text{FeO}]$ im Stahlbad etwa die gleiche Größe erreichte wie beim basischen Lichtbogenofen unter der (ΣFeO)-armen Karbidschlacke; daß also der sauer erschmolzene Stahl dem $[\text{FeO}]$ -Gehalt nach etwa gleich zu werten ist wie der basische Stahl oder umgekehrt, daß der saure Stahl auch nicht unerreichbar besser sein kann als der basische Stahl. Dies ist eine wichtige Feststellung, welche bei der Betrachtung des (ΣFeO) bei beiden Schmelzverfahren nicht erkennbar wäre. Der niedrige Wert des freien Eisenoxyduls in der sauren Schlacke, trotz höherem Gesamteisenengehalt, kennzeichnet aber auch treffend die bisher meist sehr günstige Beurteilung des sauren Stahles und seine niedrige Kohlenstoffverbrennungsgeschwindigkeit. Eine bei sauren Schmelzprozessen bisher nicht erkannte kritische Wirkung kann die große Menge des gebundenen Eisenoxyduls haben, wenn zum Beispiel das Desoxydationsaluminium wie üblich in den Stahlofen zugeetzt wird und beim Abgießen in der Pfanne der Stahl und die FeO -haltige Schlacke sich heftig mischen, wodurch die Desoxydation wieder hinfällig wird.

Durch rechnerische Untersuchungen wurde weiters nachgewiesen, daß zum Beispiel analysengleiche, basische und saure Schmelzen unlegierten Werkzeugstahles mit etwa 1% C, 0,20% Si, 0,20% Mn, wenig S und wenig P vor der restlichen Desoxydation mit Aluminium etwa gleiche Eisenoxydulmengen enthalten; beide Stähle härten vor der Desoxydation gleichartig durch, gleiche Abmessungen — von zum Beispiel 16 mm Quadrat — vorausgesetzt. Hingegen haben nach der Zugabe von Aluminium, also nach der Beseitigung des $[\text{FeO}]$, beide Härteproben einen zähen Kern. Wird aber beim sauren Stahl das Aluminium nicht unter Ausschluß der (ΣFeO)-reichen Schlacke zugegeben, so härtet trotz der gleichen Aluminiumzugabe der saure Stahl durch, weil durch das reichliche (ΣFeO) der sauren Schlacke das Stahlbad wieder oxydiert, das Aluminium also unwirksam bzw. die entstandene Tonerde verschlackt wird. Es bleibt daher in diesem Falle das $[\text{FeO}]$ zum größten Teil bestehen. Deshalb kann schmelztechnisch das $[\text{FeO}]$ als bestimmende Größe für das Verhalten beim

Härten angesehen werden, auch dann, wenn submikroskopische Keime als Ursache der Härteempfindlichkeit angenommen werden, denn nur durch eine gewisse Menge $[\text{FeO}]$ konnten solche Keime entstehen und zu viel $[\text{FeO}]$ würde die Tonerdekeime wieder verschlacken. Eine ähnliche Auslegung gestattet das $[\text{FeO}]$ für das normale und anormale Verhalten der Stähle. Weiters tritt mit zunehmender Desoxydation durch Aluminium, also geringerem $[\text{FeO}]$, der interkristalline Bruch an Blaubruchproben zum Beispiel bei unlegierten Werkzeugstählen deutlicher hervor. Auch bei der Aufklärung der Ursache von faserigem Stahl, bei sonst gleicher Analyse, spielt das $[\text{FeO}]$ die wichtigste Rolle.

Bei VCN 35 — Stahl aus dem sauren Lichtbogenofen — konnte erst dann die Anlaßsprödigkeit vermieden werden, nachdem das Desoxydationsaluminium unter Ausschluß der Ofenschlacke (ΣFeO) zugegeben wurde, weil erst dadurch die Beseitigung des $[\text{FeO}]$ gelang, die beim basischen Lichtbogenofen keine Schwierigkeit verursacht.

Bei unwirksamer Desoxydation, zum Beispiel bei Stahl aus dem sauren Lichtbogenofen oder dem kernlosen Induktionsofen, treten fallweise, zum Beispiel bei VCN 35 oder auch bei Mn-legiertem Werkzeugstahl, konzentrische mikroskopische Gefügedifferenzen auf, wobei die Zonen im fertigen Walzstahl auch verschiedene Härteeigenschaften haben. Der Stahl wird hiedurch meist unverwendbar. Die verlässliche Beseitigung des $[\text{FeO}]$ bringt auch hier volle Abhilfe, und zwar durch Ausschalten der (ΣFeO)-reichen Schlacke. Eine zusätzliche Erklärung dieser Erscheinung ergibt die ausgezeichnete Auslegung von Benediks (3) über die Schlackenverteilung im Block.

Auch bei Mikroschlacken und Schwarzbruchanfälligkeit nützen dem Stahlwerker die Schlüsse, die aus den Schenckschen Arbeiten geschöpft werden können. Sie erbrachten allgemein zahlreiche schmelztechnische Erkenntnisse, die sonst nicht ermittelt worden wären, und eine eindeutige sichere Beurteilung des basischen und sauren Schmelzverfahrens.

Durch die von H. Schenck (1) aufgestellten Beziehungen kann für das basische und saure Schmelzverfahren die wichtige Mn-Bewegung zahlenmäßig ermittelt werden, das heißt, es läßt sich errechnen, ob das $[\text{Mn}]$ durch den gegebenen Zustand reduziert oder oxydiert wird. Ist der Wert

$\frac{K_{\text{Mn}}}{K_{\text{Mn}} \text{ beobachtet}} > 1$, so wird Mn aus der Schlacke reduziert; ist er < 1 , so findet Mn-Oxydation statt, und ist er gleich 1, so herrscht Gleichgewicht. Hier

$$\text{gilt für } K_{\text{Mn}} = \frac{[\Sigma\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{(\Sigma\text{MnO})}$$

Ähnliche Überlegungen geben Aufschluß über die Siliziumbewegung, welche ebenso für die Schlackenreinheit (Sandstellen) ausschlaggebend ist. Wie durch wiederholte eigene Versuche bestätigt wurde, geben Schmelzen, bei welchen Mn oder Si im Endzustand oxydiert wurde, häufig zu Fehlern Anlaß.

Günstige basische Lichtbogenofenschmelzen sind demnach so zu führen, daß vom Legierungs-Si nichts oxydiert werden kann. Basische SM-Schmelzen für allseits bearbeitete Werkstücke (Kurbeln) müssen schließlich mit Mn-Reduktion oder Mn-Gleichgewicht erschmolzen werden, um fehlerfrei zu sein. Auch Stähle aus sauren Ofen ergeben störende Schlackeneinschlüsse, wenn schließlich das Si im Stahlbad oxydiert wurde, das heißt wenn

$$\frac{K_{Si}}{K_{Si} \text{ beobachtet}} < 1 \text{ wäre, wobei } K_{Si} = \frac{[\Sigma Si] \cdot (FeO)^2}{(SiO_2)} \text{ ist.}$$

Die Weiterentwicklung der metallurgischen Forschungen bei Stahlföfen wurde besonders auch durch die Arbeiten des KWI gefördert. Bardenheuer und Thanheiser (4), (5) und Körber und Oelsen (6), (7) haben an basischen SM-Ofen nachgewiesen, daß der augenblicklich vorhandene Sauerstoff vom Kohlenstoff des Stahlbades abhängt, wodurch die von Vacher und Hamilton (8) gefundenen Zusammenhänge zwischen Sauerstoff, Kohlenstoff und Eisen auch im Großofen bestätigt wurden.

Diese nur kurz angeführten grundlegenden Forschungsarbeiten in der Stahlerzeugung finden eine ebenso grundlegende Fortsetzung durch den Gedankengang des Mischverfahrens von Schlacke und Stahl (9), für dessen Verständnis aber die angeführten Arbeiten von H. Schenck Voraussetzung sind und ohne deren Kenntnisse das Mischverfahren nicht sinngemäß verwertbar wäre. Es ist bekannt, daß in SM- und Lichtbogenöfen der Reaktionsablauf zwischen Stahlbad, Schlacke und der Ofenatmosphäre nur wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit so langsam vor sich geht; hingegen werden beim Windfrischverfahren immer neue Teile des Stahles mit dem Luftsauerstoff und der Schlacke in Berührung gebracht und dadurch immer wieder die Reaktionsprodukte entfernt. Es gehen die Reaktionen daher in wesentlich kürzerer Zeit zu Ende. Gelingt nun eine weitgehende Ausnutzung der relativen Bewegung zwischen der geschmolzenen Schlacke und dem Stahlbad beim SM- und beim Lichtbogenofen, so wird auch dort der Ablauf der chemischen Umsetzung außerordentlich beschleunigt. Totschinsky (10) hat die Durchmischung des Stahles mit einer sauren, eisenoxydularen Schlacke schon im Jahre 1929 beschrieben, und zwar unter der Bezeichnung „Schmelzen ohne Verwendung von Desoxydationsmitteln“.

Perrin hat in seinen grundlegenden Patentanmeldungen (11) und in seinen weiteren Veröffentlichungen (12) zwei Arten des Schlackenmischverfahrens beschrieben, und zwar für phosphorreiche Schmelzen und für saure Schlacken. Durch Vermischen von phosphorreichem Stahl mit einer stark basischen und stark eisenoxydulhaltigen Schlacke soll die Schmelze in kürzester Zeit phosphorärmer werden. Die Ausnutzung dieses Gedankens scheiterte aber an der schlechten Haltbarkeit der Schmelzgefäße für die sehr reaktionsfähige Schlacke.

Der andere Vorschlag stammt aus dem Jahre 1931 und beschreibt die heftige Vermischung von Stahl mit einer sauren, FeO-armen Schlacke, mit der Ab-

sicht, das Stahlbad fast schlagartig [FeO]-ärmer zu machen. Die synthetische, saure, dünnflüssige FeO-arme Schlacke soll in eine Pfanne abgegossen und der flüssige Stahl aus irgend einem Stahlofen nachträglich in die gleiche Pfanne aus einer Höhe von 3 bis 5 m abgestochen werden, und zwar so, daß Stahl und Schlacke durch den kräftigen Gießstrahl durchgewirbelt werden. Die Reaktionen werden wegen der großen Berührungsfläche äußerst rasch erfolgen. Die saure Schlacke kann wegen des geringen (FeO)- und (Σ FeO)-Gehaltes rasch das im Stahlbad vorhandene [FeO] vermindern und den Stahl verbessern. Dieser Vorschlag erfolgte zu Ende jener Zeit, in der man noch der Ansicht war, der auf saurem Herd erschmolzene Stahl hätte auf jeden Fall bessere Eigenschaften als der auf basischem Herd erschmolzene. Die geringe Flockenanfälligkeit des sauren Stahles und die damals niedrigen Anforderungen bezüglich der Zähigkeitswerte hatten diese Ansicht gestützt. Das Mischverfahren von Schlacke und Stahl hat aber zusammen mit den Forschungsarbeiten von H. Schenck besonders dazu beigetragen, die Nachteile des sauren Stahles aufzufinden, zu klären und auszuschalten.

Übrigens konnte auch dieser Ausführungsvorschlag von Perrin wegen der ungenügenden Haltbarkeit der Ofengefäße für das Schlackenschmelzen nicht verwirklicht werden. Erst der nächste Versuch von Perrin, den flüssigen Stahl aus dem basischen Lichtbogenofen mit einer basischen, metalloxydularmen, synthetischen, dünnflüssigen Schlacke auf die gleiche Art zu durchwirbeln, hatte wirklichen Erfolg. Ein diesbezügliches Patent (13) stammt aus dem Jahre 1938 und dieser Gedanke hat zu außerordentlichen Ergebnissen geführt, nachdem die Edelstahlindustrie dieses Verfahren in seiner Wirkung erforscht hatte (9). Die französische Patentschrift erwähnt sehr tonerreichere Schlacken. Es leuchtet aber vor allem ein, daß Schlacken mit der üblichen Zusammensetzung der Desoxydationsschlacken bei basischen Elektrostahlöfen sehr gut wirken müssen und daß von diesen Schlacken zuerst eine gute Entschwefelung als sicher zu erwarten ist, denn das reichliche freie (CaO) und der geringe Betrag an (FeO) müssen die Schwefelabscheidung aus dem Bad nach H. Schenck besonders fördern.

Perrin hat das Mischverfahren von basischer Schlacke und Stahl dabei vorwiegend zum Zweck der raschen Entschwefelung und zur Abkürzung des Schmelzverlaufes im Lichtbogenofen erdacht und auch angewendet. Die basische Schlacke ist im Gegensatz zur sauren Schlacke leicht zu schmelzen, weil es geeignete Ofenbaustoffe gibt. Die Menge der Entschwefelungsschlacke sollte nach der Patentschrift etwa 5% des Stahlgewichtes betragen.

Zur Prüfung der Wirkung des Mischverfahrens wurde außer der üblichen Desoxydationsschlacke aus den basischen Lichtbogenöfen auch die Schlacke aus einem eigenen Schlackenschmelzofen herangezogen. Dieser Schlackenschmelzofen, der für ein betriebsmäßiges Verfahren vollkommen geeignet ist, wird durch einen Drehstromtransformator mit

1000 kVA-Leistung gespeist. Die Niederspannungsseite ist einphasig ausgeführt und läßt zwei Spannungsstufen zu. Bei hochvoltseitiger Dreieckschaltung kann auf der Niederspannungsseite eine Spannung von 110 Volt eingeschaltet werden und bei hochvoltseitiger Sternschaltung ergibt die Niederspannungsseite etwa 58 Volt. Die Stromstärke auf der Niederspannungsseite kann bis etwa 6000 Amp. geregelt werden; dies entspricht einer Leistung auf der Niederspannungsseite von etwa 300 bis 600 kVA.

Das Ofengefäß ist an einen Pol der Niederspannungsseite angeschlossen und außerdem geerdet; die frei bewegliche Kohlenelektrode mit 500 mm Durchmesser ist an den zweiten Pol der Niederspannungsseite angeschlossen und kann durch eine Söderbergelektrode ersetzt werden. Der Blechmantel des zylindrischen Ofengefäßes hat einen Außendurchmesser von 1800 mm und eine Höhe von 2400 mm. Die Zustellungsstärke auf dem Boden beträgt etwa 400 mm, die Wandstärke ebenfalls 400 mm, so daß der lichte Durchmesser des Ofens 1000 mm mißt. Das Fassungsvermögen beträgt etwa 3 t Schlacke. Für den Stahl aus dem 30 t-SM-Ofen wurden 1500 bis 2000 kg Schlacke in $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden geschmolzen.

Zur Formgebung bei der Ofenzustellung wird eine zylindrische Blechschablone aus 3 mm starkem Blech verwendet. Die auf etwa 150°C vorgewärmte Söderbergmasse wird zwischen dem Ofenmantel und dem Blechzylinder eingelegt. Eine besondere Stampfarbeit ist hierbei nicht nötig, weil die Masse genügend flüssig ist. Der Abstich wird mit einem Holzrahmen ausgespart.

Das Brennen der Söderbergmasse erreicht man zuerst durch ein gewöhnliches Holzfeuer, dabei verkrackt der in der Söderbergmasse enthaltene Teer längs des Blechzylinders und bildet so sehr rasch eine Stütze für die anfangs noch weiche Füllmasse. Mit fortschreitender Erwärmung durch den elektrischen Strom wird diese verkrackte Innenzone immer stärker, so daß ein Einstürzen der Füllmasse nicht mehr eintritt. Nach wenigen Stunden ist eine genügende Wandstärke der Söderbergmasse verkrackt, so daß der Schlackenschmelzbetrieb durch schaufelweises Aufgeben der Schlackenmischung ohne weiteres aufgenommen werden kann; ein vollständiges Verkracken über die ganze Ofenwandstärke findet allerdings erst in weit späterer Zeit statt. Das Flickeln der durch die Luftoxydation abgebrannten Kohlenstoffzustellmasse kann wieder mit einem eingelegten Blechzylinder und Hinterfüllen mit Söderbergmasse erfolgen. Die Flickarbeit ist ähnlich wie bei HF-Ofen zu handhaben. Die Abstichöffnung wird vorteilhaft mit einer Magnesit-Kalk-Mischung, wie sie bei SM-Ofen verwendet wird, verschlossen. Das Öffnen des Abstiches machte anfangs Schwierigkeiten, weil durch eine nicht geeignete elektrische Schaltvorrichtung und eine zu geringe Vorwärmung des Bodenteiles vom Kohlenstoffiegel die Schlacke nicht vollkommen aufgeschmolzen war bzw. wieder erstarrte, so daß im Tiegelinneren

eine harte Schlackenkruste durchstoßen werden mußte. Nach der Behebung der elektrischen Störung gelang es, den Abstich zu genau bestimmten Zeiten ohne Schwierigkeiten zu öffnen.

Die Schlackenmischung kann zum Beispiel aus 72 Teilen gebranntem Kalk, 8 Teilen Sand und 20 Teilen Flußspat zusammengesetzt werden; sie hat demnach etwa die gleichen Bestandteile wie die Fertigschlacke bei Lichtbogenöfen. Sie erweicht bei 1350°C und wird bei 1480°C dünnflüssig. Bei den ersten Versuchen mit nur geringer Schlackenmenge trat eine äußerst starke Karbidbildung ein, so daß es den Anschein hatte, es würde eine kohlenstofffreie Schlacke nur unter Verwendung von eisenoxydhaltigem Bauxit gelingen. Bei größerem Schlackengewicht von etwa über 1000 kg Anwaagegewicht enthielt die geschmolzene Schlacke aber nur mehr eine kaum merkbare CaC_2 -Menge; sie zerfiel nach entsprechender Abkühlung zu dem üblichen weißen Pulver.

Der Leistungsaufwand für das Schmelzen der Schlacke beträgt etwa 1000 kWh/t geschmolzener Schlacke. Dies ergibt daher einen Stromaufwand für den behandelten SM-Stahl von 50 kWh/t. Bei offenen dreiphasigen Heroult-Öfen, wie sie in Italien bzw. Oberschlesien angewendet werden, beträgt der Stromverbrauch 4000 kWh/t Schlacke, ist also unwirtschaftlich hoch.

Die Hebe- und Senkeinrichtung für die Elektrode kann sehr leicht durch eine Automatik, wie sie bei den Lichtbogenöfen gebräuchlich ist, gesteuert werden, um den Dauerbetrieb zu erleichtern.

Die Wirkung der Schlacke bei der Durchwirbelung mit dem SM-Stahl war dieselbe wie bei allen Versuchen mit der Schlacke aus dem Lichtbogenofen. Es besteht daher nach den bisherigen Ergebnissen kein Anlaß, auf eine tonerdehaltige Schlacke, wie sie die Patentschrift anführt, überzugehen. Es würde auch die Entschwefelung dadurch schwieriger werden.

Wegen der erzielten, sehr beachtlichen Aufschlüsse seien nachfolgend die markantesten Ergebnisse des vertraulichen Stahlwerksausschußberichts Nr. 77 von O. Krifka und F. Rapatz kurz wiederholt und neue Versuchsergebnisse mitgeteilt.

1. Die Entschwefelung des Stahles aus einem SM- oder Elektroofen durch das Durchwirbeln mit basischer FeO-armer Schlacke ist ausreichend gelungen. Der Schwefelgehalt von 0,035% im SM-Ofen wurde zum Beispiel auf 0,014% in der Pfanne schlagartig gesenkt.
2. Die Kerbzähigkeit eines SM-Baustahles mit C 0,45, Si 0,35, Mn 0,80 und Cr 1,70 stieg durch das Mischverfahren von Schlacke und Stahl von 12 mkg/cm^2 auf $14,6\text{ mkg/cm}^2$ in der Längsrichtung, bei jeweils gleicher Festigkeit von 102 mkg/mm^2 . Der Stahl erreichte damit die Werte des Elektrostahles.
3. Auch die Überhitzungsempfindlichkeit von SM-Stahl kann bedeutend verbessert werden.

4. Die Ansicht, daß das Mischen von Schlacke und zum Beispiel SM-Stahl eine Vermehrung der Mikroschlacke ergeben müsse, kann auf Grund von eigenen wiederholt durchgeführten Versuchen nicht aufrechterhalten werden. Einerseits muß allein die beachtliche Schwefelabnahme eine Verminderung der Sulfideinschlüsse ergeben und andererseits zeigten die Mikroschliffe von Kugellagerstahl aus dem SM-Ofen, deren Prüfung im Bericht Nr. 77 noch nicht erwähnt ist, eine ausreichende Verbesserung der Schlackenreinheit. Die Beurteilung wurde dabei nach der schwed. Jernkontor Skala von B. Rinman (siehe Jernkontor Ann. 120, 1936, S. 119; ferner „Stahl und Eisen“, 1936, S. 205) (14) vorgenommen. Zur Begutachtung wurden je Mikroschliff 30 Blickfelder auf Schlacken geprüft. Es konnten nach der Durchmischung von Schlacke und SM-Stahl in den fertigen Walzstäben aus Kopf, Mitte und Fuß der Blöcke an Schlackeneinschlüssen nur die Gruppen A, B, C, D mit Größen 1 und 2 und nur wenig Einschlüsse der Größe 3 festgestellt werden. Es fehlten also die im SM-Stahl häufigeren größeren Schlacken der Größenordnung 3 oder 4 und die Schlacken der Gruppe E. Guter üblicher basischer Kugellagerstahl aus dem basischen Lichtbogenofen ergab bei der Vergleichsprobe Mikroschlacken bis etwa zur Größe 2. Es kann nach einer Vervollkommnung des Mischverfahrens sicher auch bei SM-Stahl die Güte des Lichtbogenstahles erreicht werden.
5. Daß die Durchmischung des SM-Stahles mit der oxydarmen basischen Schlacke auch den [FeO]-Gehalt des Stahles entsprechend den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes senkt, wurde betriebsmäßig insofern bestätigt, als zum Beispiel unsiliziert zu vergießendes Weicheisen aus dem basischen SM-Ofen so weit „entoxydiert“ wurde, daß der mit Schlacke behandelte Stahl beim Vergießen zum Steigen neigte, was ja als Hinweis anzusehen ist, daß die [FeO]-Menge zu gering ist, um die in der Kokille notwendige Kohlenstoffverbrennung rechtzeitig einzuleiten; andererseits ist bekannt, daß zu [FeO]-reicher Stahl unter sonst gleichen Verhältnissen nach dem Gießen zum Einfallen neigt.
6. Die wertvollste Entdeckung ist aber die Abscheidung oder das Auswaschen der SiO_2 und der SiO_2 -reichen Schlacken aus dem Stahl, und zwar vorwiegend aus dem auf saurem Herd erschmolzenem Stahl. Der saure Stahl enthält etwa zweibis dreimal so viel analytisch nachweisbare SiO_2 als der basische Stahl, nämlich über etwa 0,015%. Neben dem meist höheren Schwefel des sauren Stahles ist die Kieselsäure und die kieselsäurereiche Schlacke die Ursache für die geringeren Zähigkeitswerte besonders in der Querrichtung. Chromlegierter Baustahl aus dem kernlosen sauren Induktionsofen erreichte in der Querrichtung nur 14% Dehnung, 31% Einschnürung und 5 mkg/cm^2 Querkerbzähigkeit, bei einer Festigkeit von 85 kg/mm^2 , und nach der Durchmischung

mit der basischen FeO-armen Schlacke bei gleicher Festigkeit 19% Dehnung, 40% Einschnürung und $7,3 \text{ mkg/cm}^2$ Kerbzähigkeit, gegen etwa 9 mkg/cm^2 Querkerbzähigkeit von gutem basischem Elektrostahl. Der verbesserte Stahl hielt auch einer doppelten Grenzsprenngladung bei der Prüfung auf Sprengzähigkeit stand. Sogar das Ausbringen an fertigem Walzstahl bei schwer verformbarem, hitzebeständigem und korrosionsbeständigem Stahl und rostfreiem Konstruktionsstahl für Schiffsmotoren aus dem sauren, kernlosen Induktionsofen wird durch das Auswaschen der Kieselsäure und der kieselsäurehaltigen Schlacke um etwa 8% gesteigert.

Schon dieser Vorteile wegen ist das Mischverfahren als äußerst beachtlicher Fortschritt anzuerkennen. Außerdem liefern die Versuche den Nachweis, daß der ehemals als gütemäßig unerreichbar beschriebene saure Tiegelstahl heute von gutem basischem Elektrostahl wesentlich übertroffen werden kann.

Die Erfindung der Chrom-Magnesit-Steine und ihre Anwendung im SM-Ofenbau hat auch durch die mögliche Temperatursteigerung — es genügt in den meisten Fällen eine Stahltemperaturerhöhung von etwa 30°C — die Grundlagen geschaffen, um durch das Mischverfahren von Schlacke und Stahl die Gütewerte und die Schlackenreinheit des basischen Elektrostahles auch bei großen Ofeneinheiten zu erzielen. Sie ermöglichen erst die bessere Ausnützung der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffes und tragen daher ausschlaggebend dazu bei, den [FeO]-Gehalt im Stahlbad in der Richtung zur Gleichgewichtslage von Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff abzusenken. Der [FeO]-Gehalt im Stahlbad würde sonst bei ungenügendem Kochen auf Grund des Verteilungssatzes zwischen Schlacke und Stahlbad höher liegen. Trotz der höheren Temperatur des flüssigen Stahles aus dem SM-Ofen mit Chrom-Magnesitsteingewölben steigt wegen des niedrigeren [FeO]-Gehaltes im Bad die Pfannenhaltbarkeit. Die zusätzliche Durchmischung mit der basischen metalloxydularmen Schlacke muß eine überlegenere Stahlgüte ergeben, als ein Verfahren es bringen kann, bei dem keine so ausgiebige Entschwefelung erreicht wird und bei welchem eine ausgiebige Kohlenstoffwirkung nicht durchführbar ist.

Auch der Ersatz der flüssigen, basischen Reaktionsschlacke durch mehr oder weniger kalte, trockene, zerrieselte Desoxydationsschlacke aus dem Lichtbogenofen hat guten Erfolg gebracht. Die Entschwefelung von basischem SM-Stahl ist auf diesem Wege unter anderem von 0,049% auf 0,030% gelungen.

Ausgezeichnete Erfolge in der Verbesserung der Warmverformbarkeit und der Schlackenreinheit konnten auch durch die richtige Anwendung von Kalzium-Silizium erzielt werden, weil als Verbrennungsprodukt des Kalzium-Siliziums ebenfalls eine hochbasische metalloxydulfreie CaO-reiche Schlacke entsteht, die bei der Durchmischung mit dem Stahl

die Kieselsäure und die kieselsäurereichen Schlacken aus dem vorwiegend auf saurem Herd erschmolzenen Stahl entfernt und ebenfalls entschwefelnd wirkt.

Daß sich das Mischverfahren von Schlacke und Stahl in der Stahlindustrie bewußt oder unbewußt eine Anwendung erzwingt, beweisen diejenigen Schmelzverfahren (Grundhöfer, Krupp, Brandenburg), welche neben dem Feinen mit synthetischer metalloxydarmer Schlacke im SM-Ofen oder welche außer einer Reduktion der Metalloxyde aus der Schlacke mit Reduktionsmetallen, wie Aluminium und Kalzium-Silizium oder Silizium, noch in der Pfanne ein Durchwirbeln des Stahles mit dieser Schlacke vornehmen, zumindest mit der Absicht, den Stahl noch weiter zu entschwefeln.

Man kann also sagen, daß gerade durch das Mischverfahren von Stahl und Schlacke der oft ungünstige Unterschied zwischen saurem und basischem Stahl ausgeschaltet werden kann, wenn die bisherigen schmelztechnischen Erkenntnisse sinngemäß angewendet werden.

Zusammenfassung

Bis etwa zum Jahre 1930 erfolgte die Schmelzüberwachung bei basischen und sauren Stahlschmelzöfen vorwiegend auf empirischem Wege; sie wurde auf Grund der Forschungsarbeiten von H. Schenck durch eine rechnerisch begründete Schmelzföhrung abgelöst.

Die rechnerische Untersuchung der Schmelzprozesse in den verschiedenen Stahlschmelzöfen mit Hilfe des jeweils in der Schlacke wirksamen freien Eisenoxyduls ermöglicht den zahlenmäßigen Vergleich der basischen und der sauren Schmelzverfahren und gleichartiger Schmelzen untereinander. Demnach ist der absolute Betrag vom (ΣFeO) in basischen und sauren Schlacken kein Maßstab für die Beurteilung der Schmelzverfahren; hingegen bietet das freie Eisenoxydul eine einfache, bisher durch nichts ersetzbare Möglichkeit zum besseren Verständnis des Schmelzverlaufes und zur Verbesserung der Stahlgüte.

So konnte zahlenmäßig nachgewiesen werden, daß die Kohlenstoffdesoxydation am günstigsten ist und daß das (FeO) schmelztechnisch als bestimmende Größe für das Verhalten beim Härten angesehen werden kann. Es ließ sich errechnen, daß beim basischen und sauren Schmelzverfahren, unter sonst ähnlichen Verhältnissen, im Endzustand etwa das gleiche freie (FeO) und daher auch etwa das gleiche [FeO] im Stahlbad erreicht wird, daß aber neben dem freien Eisenoxydul der große Anteil an gebundenem FeO beim sauren Prozeß von großem Einfluß sein kann, und zwar auf die Härteeigenschaften, auf die Anlaßsprödigkeit, auf makroskopische Gefügedifferenzen, auf Mikroschlacken und auf die Primärkristallisation. Die durch die Arbeiten von H. Schenck gewonnenen Erkenntnisse sind ein nicht zu entbehrendes Rüstzeug bei der Stahlerzeugung. Sie bilden auch die Grundlage für

die Fortentwicklung der Schmelzverfahren, insbesondere für das Mischverfahren von Schlacke und Stahl. Der hierzu geeignete Schlackenschmelzofen wird beschrieben. Das Mischverfahren ermöglichte es, die Nachteile vor allem des sauren Stahles zu finden und zu vermeiden. Sie werden durch die Kieselsäure und die kieselsäurereichen Schlacken verursacht, welche entweder beim Schmelzprozeß selbst entstehen oder aber vorwiegend aus der Zustellung der Öfen stammen.

Die erzielten Versuchsergebnisse weisen die beachtliche Verbesserung besonders des sauren Stahles nach. Damit hat das Mischverfahren von Schlacke und Stahl in der Edelmetallindustrie zu bedeutenden Fortschritten geführt.

Summary

Until 1930 the control of the smelting processes in basic and acid steel smelting furnaces was largely empirical; as a result of the researches carried out by H. Schenck it was replaced by a smelting process based on exact calculations.

The investigation, by calculation, of the smelting processes in the several steel smelting furnaces with the aid of the effective free FeO contained in the slag makes it possible to compare the various basic and acid and similar smelting processes on the basis of exact figures. Therefore the absolute amount of (ΣFeO) in basic or acid slags is not a standard by which smelting processes can be judged, on the other hand the free FeO constitutes an easy and irreplaceable means of acquiring a better understanding of the smelting process and of improving the quality of the steel.

Thus it could be proved by statistics that deoxygenation with carbon is the most favourable process, and that, in smelting, the free FeO can be considered a deciding factor for the physical properties in the hardening process. It was possible to calculate that, in the basic, as well as in the acid smelting process, under otherwise similar circumstances, in the steel bath, at the end of the charge approximately the same free (FeO) and therefore approximately the same [FeO] content is obtained, but that, besides the free FeO content, a high percentage of bound FeO can influence the acid process to a great extent; i. e. in the hardening properties, the temper brittleness, the macroscopic differences of structure, the microslags and the primary crystallization. The knowledge obtained from H. Schenck's publications is indispensable for steelmaking. It is also fundamental for the further development of smelting processes, especially for the mixing of slags and steel. A suitable slag smelting furnace is described. The mixing process makes it possible to find and avoid the disadvantages of acid steel. These are caused by silicic acid and slags containing silicic acid which occur either in the smelting process itself, or originate from the lining of the furnaces.

The results obtained by experiments show considerable improvement especially of acid steel. As

a result, the mixing process of slag and steel in the special steel industry has led to very important progress being made.

Résumé

Jusqu'en 1930, on surveillait la fusion dans les fours pour acier, basiques ou acides, d'une façon plutôt empirique; grâce aux travaux de H. Schenck, cet empirisme a fait place à une méthode qui se base sur des calculs.

Le contrôle quantitatif du processus de fusion dans les divers fours de fusion de l'acier, à l'aide de l'oxyde ferreux actif et libre dans les scories, permet de comparer entre elles les méthodes de fusion basique et acide et les fusions de même nature. Il en ressort que la valeur absolue du (Σ FeO) dans les scories basiques et acides ne peut servir de critère pour la valeur des méthodes de fusion; par contre, l'oxyde ferreux libre offre un moyen fort simple, et jusqu'à présent unique, de mieux comprendre le processus de fusion ainsi que d'améliorer la qualité de l'acier.

On a pu ainsi démontrer, chiffres à l'appui, que la désoxydation par le carbone est la plus avancée et que, du point de vue de la technique de la fusion, le (FeO) peut être considéré comme un facteur déterminant de la trempe. Dans les méthodes de fusion basique et acide, toutes les autres conditions restant identiques, il est possible de

déterminer, par le calcul, que dans la phase finale on obtient dans le bain d'acier presque la même quantité de (FeO) libre, et par conséquent presque la même quantité d'oxyde ferreux, mais que dans le cas de la fusion acide outre l'oxyde ferreux libre, la forte proportion de (FeO) combiné peut également avoir une grande influence, notamment sur les qualités de la trempe, sur la fragilité du revenu, sur les différences dans la structure macroscopique, sur la formation des scories microscopiques et sur la cristallisation primaire. Les résultats obtenus grâce aux travaux de H. Schenck fournissent un instrument de travail devenu indispensable dans la fabrication de l'acier. Ils seront également à la base des progrès ultérieurs dans les méthodes de fusion, et particulièrement dans la méthode par le mélange scories et acier. L'article donne la description du four à fusion des scories le plus indiqué. Le procédé par mélange permet d'en constater les inconvénients, surtout dans le cas de l'acier acide, et de les éviter. Ils sont causés par la silice et les scories riches en silice, lesquelles prennent naissance au cours du processus de fusion ou bien, se sont déjà formées lors du garnissage des fours.

Les résultats obtenus au cours de divers essais démontrent qu'on peut obtenir une amélioration appréciable surtout de l'acier acide. Le procédé par mélange scories et acier a ainsi permis de réaliser des progrès remarquables dans l'industrie des aciers de qualité.

Literaturnachweis

- (1) Archiv für Eisenhw., 1930, S. 505/571 u. 685; 1931, S. 319.
- (2) Stahl u. Eisen, 1944, S. 399.
- (3) Archiv für Eisenhw., 1931, S. 299.
- (4) Stahl u. Eisen, 1933, S. 488.
- (5) K. W. I., 1935, S. 133.
- (6) Stahl u. Eisen, 1934, S. 535.
- (7) K. W. I., 1935, S. 39.
- (8) Stahl u. Eisen, 1931, S. 1033.
- (9) Vertraulicher Stahlw. Aussch.-Bericht Nr. 77 vom Sept. 1944.
- (10) M. Lessing, Ekonomitscheskaja Shisn Nr. 127 vom 6. Juni 1929.
- (11) DRP 648.450 vom 22. Juli 1931.
- (12) Rev. Metall. Mem. 30/1933, S. 1/10 und 72/84, vgl. Stahl u. Eisen, 1933, S. 558/59.
- (13) Franz. Pat. Nr. 861.157 vom 17. Nov. 1938.
- (14) Stahl u. Eisen, 1936, S. 205.

(Eingelangt am 2. November 1948)

Berechnung der Wärmeverluste des Drehofenmantels durch Strahlung und Konvektion

Von Dipl.-Ing.-Chem. F. Guye, Leiter der Prüfungs- und Forschungsanstalt der Zementfabrik Holderbank-Wildegg A. G. (Schweiz)

(Einführung; Messung der Temperatur des Ofenmantels; bisher übliche Berechnung der Strahlungs- und Konvektionswärmeverluste; Berechnung der eigentlichen Strahlungsverluste; Wärmeübertragung bei freier Konvektion; Wärmeübertragung durch Konvektion bei Windströmungen.)

(Introduction: Measurement of the temperature of the furnace casing; normal calculation of loss of heat by radiation and convection in use up to the present; calculation of the actual loss by radiation; heat transference by convection; heat transference by convection through air currents.)

(Introduction; mesure de la température de l'enveloppe des fours; méthodes utilisées jusqu'à présent pour le calcul des pertes de chaleur par rayonnement et convection; calcul des pertes par rayonnement proprement dit; transmission de chaleur par convection libre; transmission de chaleur par convection en présence de courants atmosphériques.)

I. Einführung

Das Aufstellen der Wärmebilanz für einen Zementdrehofen bedingt die genaue Vorausberechnung der Wärmeverluste, welche sich auf folgende Hauptanteile aufteilen (1):

1. die in den Abgasen des Ofens enthaltene fühlbare Wärme,
2. die im heißen Klinker am Ausgang des Kühlers enthaltene fühlbare Wärme,
3. die vom Drehofenmantel durch Strahlung und Konvektion an die Umgebung abgegebene Wärme.

Die Wärmemengen, die in den Abgasen einerseits und im Klinker andererseits vorhanden sind, können relativ leicht gemessen werden. Dagegen ist die Berechnung der Strahlungs- und Konvektionsverluste mit größeren Schwierigkeiten verbunden und erfordert besondere Sorgfalt.

Zu diesem Zweck wurde die in Holderbank übliche Bestimmung der Strahlungs- und Konvektionsverluste des Drehofens im folgenden zusammengestellt.

Die Messung der Strahlungs- und Konvektionswärmen ist auch zur Beurteilung der Isolierqualität der feuerfesten Steine und der Ausmauerung allgemein sehr nützlich.

II. Messung der Manteltemperatur

Diese Messung wird mit einem Anlegepyrometer, das zur eigentlichen Temperaturmessung mit einem empfindlichen Thermoelement ausgerüstet ist, vorgenommen. Die besten Resultate erhielten wir mit einem Meßgerät von Siemens und Halske (Fig. 1), bestehend aus einem Thermoelement aus sehr feinen Kupfer- und Konstantan-Lamellen (Lamellen $\frac{1}{10}$ mm). Alle 2 m wurde die Manteltemperatur als Mittel aus drei Ablesungen bestimmt.

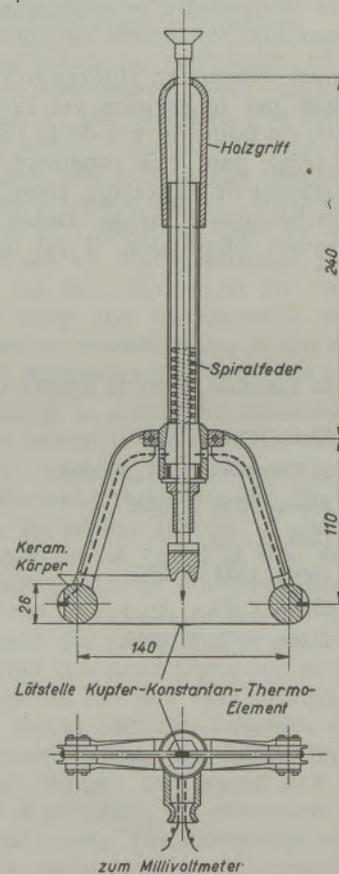


Abb. 1

Pyrometer, welches zur Messung der Oberflächentemperaturen der Blechmängel verwendet wird.

III. Die Berechnung der Strahlungs- und Konvektionswärmen während der letzten Jahre

Bis vorletztes Jahr haben wir die totalen Wärmeverluste, Strahlung und Konvektion, nach einer von Heilman (2) auf empirischem Wege gefundenen Formel berechnet, die für horizontale Rohre in

ruhender Luft Gültigkeit hat. Die Berechnungen Heilmans basierten auf Rohren bis zu einem Durchmesser von 457 mm. Die diesem Durchmesser entsprechenden Kurven wurden für die Zementöfen verwendet. Die Kurve erlaubt die Wärmeübergangszahl α als Funktion der Manteltemperatur abzulesen (Abb. 2).

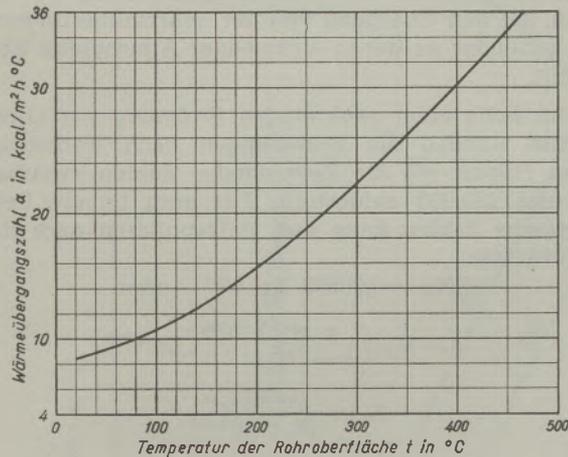


Abb. 2

Wärmeübergangszahlen waagrechter Rohre von 457 mm \varnothing , in ruhender Luft, nach Heilmann.

Als Temperatur der Umgebungsluft wurde 35° C zugrunde gelegt.

Die Berechnung der vom Mantel abgegebenen Wärme pro Ofenabschnitt benützt folgende Formel:

$$Q_{t_a} = F_a (t_a - t_o) \alpha_{t_a} \text{ kcal/h, wobei}$$

Q_{t_a} = Abgegebene Wärmemenge (kcal/h) für den Ofenabschnitt a

F_a = Oberfläche des Elementes a (m^2)

t_a = Mittlere Manteltemperatur des betreffenden Ofenabschnittes ($^{\circ}C$)

t_o = Temperatur der Umgebungsluft ($^{\circ}C$)

α_{t_a} = Wärmeübergangszahl $\frac{\text{kcal}}{m^2 \cdot ^{\circ}C \cdot h}$ für die Temperatur t_a .

IV. Berechnung der Strahlungsverluste

Während der letzten Jahre sind neuere Methoden zur exakteren Berechnung des Wärmeüberganges für verschiedene Rohrdurchmesser entwickelt worden; dies gilt ganz besonders für die Berechnung der Konvektionsverluste.

Andererseits ist es auch von besonderem Interesse, die Wärmeverluste einer im Freien aufgestellten, unter Windeinfluß stehenden Drehofenanlage berechnen zu können, da die neuen Großanlagen nicht mehr durch spezielle Gebäude geschützt sind.

Unter diesen Bedingungen ist es notwendig geworden, die Berechnung der Strahlungs- und Konvektionsverluste zu trennen.

Die Strahlungswärme berechnet sich nach der Formel von Stefan-Boltzmann wie folgt:

$$Q = C \cdot F \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \text{ kcal/h, wobei}$$

C = Strahlungszahl kcal/ $m^2 \cdot h \cdot (^{\circ}C)^4$

F = Strahlende Oberfläche (m^2)

T_1 = Absolute Temperatur der strahlenden Oberfläche ($^{\circ}K$)

T_2 = Absolute Temperatur der Oberfläche, die die Strahlungsenergie empfängt ($^{\circ}K$).

Die Strahlungszahl C hat den Wert 4,95 bis 4,96 für einen schwarzen Körper. Die Erfahrung zeigte, daß für Zementöfen mit einer Strahlungszahl $C = 4$ gerechnet werden kann. Damit wird die Formel:

$$Q = 4 \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \text{ kcal/h} \cdot m^2 \cdot (^{\circ}C)^4.$$

In Abb. 3 sind die entsprechenden Kurven der Strahlungsverluste als Funktion der Manteltemperatur aufgetragen.

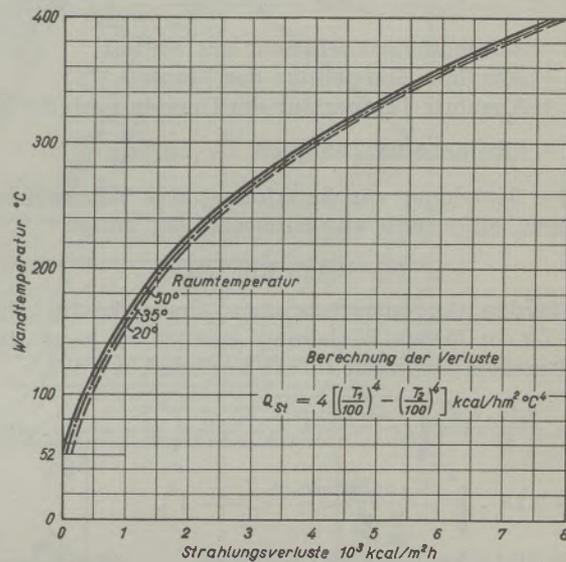


Abb. 3

Strahlungsverluste einer horizontalen Zylinderfläche in Luft bei verschiedenen Wand- und Lufttemperaturen.

V. Wärmeübergang durch freie Konvektion

Die folgende einfache Formel gestattet den Wärmeübergang durch Konvektion zu berechnen:

$$Q = \alpha (t_1 - t_2) \frac{\text{kcal}}{m^2 \cdot h \cdot ^{\circ}C}$$

Die Bestimmung der Wärmeübergangszahl α ist schwieriger, da diese von mehreren Faktoren abhängt.

Ähnlichkeitsbetrachtungen beim Aufstellen von dimensionslosen, grundlegenden Differentialgleichungen für den Wärmeübergang in strömenden Flüssigkeiten haben zum bemerkenswerten Ergebnis geführt, daß man bei im Verhältnis zur Schallgeschwindigkeit kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und Beibehaltung des gleichen Aggregatzustandes anstatt mit 11 Variablen mit nur 4 Variablen auskommt. Es sind dies die dimensionslosen

Kenngrößen: Nusseltsche, Prandtlsche, Grashofsche und Reynoldsche Zahl.

Man definiert die Nusseltsche Zahl zu:

$$Nu = \alpha \cdot \frac{D}{\lambda} \text{ wobei}$$

$$\alpha = \text{Wärmeübergangszahl, } \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}}$$

D = Ofendurchmesser (m)

$$\lambda = \text{Wärmeleitzahl, } \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{°C}}$$

Die Prandtlsche Zahl:

$$Pr = \frac{C_p \cdot \eta \cdot g}{\lambda} \text{ wobei}$$

$$C_p = \text{spezifische Wärme bei konstantem Druck, } \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}$$

$$\eta = \text{Zähigkeit, } \frac{\text{kg} \cdot \text{sec}}{\text{m}^2}$$

$$g = 9,81 \text{ (Erdbeschleunigung), } \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$$

Die Grashofsche Zahl:

$$Gr = \frac{D^3 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta t}{\nu^2} \text{ oder } \frac{D^3 \cdot g}{\nu^2} \left(\frac{T}{T_\infty} - 1 \right), \text{ wobei}$$

β = Ausdehnungskoeffizient des Mittels

T = Absolute Temperatur des Mantels (°K)

T_∞ = Absolute Temperatur der Umgebungsluft (°K)

ν = kinematische Zähigkeit $\frac{\eta}{\rho}$, m^2/s .

Die Beziehung zur Berechnung des Wärmeüberganges, aufgestellt von Kraussold (3), lautet:

$$Nu = 0,13 \sqrt[3]{Pr \cdot Gr}$$

Werden die entsprechenden Ausdrücke für Nu, Pr, Gr in dieser Beziehung ersetzt, so kann die Wärmeübergangszahl direkt bestimmt werden.

$$\alpha = \frac{0,13 \cdot \lambda}{D} \cdot \sqrt[3]{\frac{C_p \cdot \eta \cdot g}{\lambda} \cdot \frac{D^3 \cdot g}{\nu^2} \left(\frac{T}{T_\infty} - 1 \right)} \text{ oder}$$

$$\alpha = 0,13 \cdot \sqrt[3]{\frac{C_p \cdot \eta \cdot g^2 \cdot \lambda^2}{\nu^2} \left(\frac{T}{T_\infty} - 1 \right)}$$

In Bild 4 kann der totale Wärmeverlust, herrührend von Strahlungs- und Konvektionsverlusten pro Quadratmeter strahlender Oberfläche, abgelesen werden für den Fall, daß der Ofen in einer geschlossenen Halle aufgestellt ist.

Um die Resultate zu vergleichen, haben wir die Strahlungs- und Konvektionsverluste nach der Formel von Heilman berechnet und gleichzeitig nach unserem Diagramm (Abb. 3) bestimmt. Wir fanden, daß unsere Werte um 3% höher sind als diejenigen nach Heilman. Diese Kontrolle bestätigt, daß die beiden Methoden übereinstimmende Resultate ergeben.

VI. Wärmeübergangszahl durch Konvektion und Windeinfluß

Da viele Zementdrehöfen im Freien aufgestellt sind, einzig Ofenkopf und Brennerstand durch Ge-

bäude geschützt sind, so ist es von Vorteil, die Konvektionsverluste unter Berücksichtigung der atmosphärischen Strömungen bezüglich der Ofenachse zu kennen.

In Gegenwart von atmosphärischen Strömungen sind die Gesetze der Wärmeübertragung durch Konvektion ganz verschieden und es bietet große Schwierigkeiten, eine Näherungsgleichung zu finden, die den Übergang von der Wärmeübertragung in ruhender zu der in strömender Atmosphäre herstellt.

Im Falle einer senkrechten Strömung zur Ofenachse wurden die Beziehungen nach Versuchen von Hilpert (4) für Reynoldsche Zahlen zwischen 2 und 250.000 aufgestellt. Für noch höhere Reynoldsche Zahlen kann man extrapolieren nach der Gleichung:

$$Nu = 0,00672 Re^{0,905} \text{ oder}$$

$$\alpha = K_2 \left(\frac{p \cdot w}{t + 273} \right)^{0,905} \cdot D^{-0,095},$$

$$K_2 = \frac{0,00672 \cdot \lambda}{(R \cdot \eta \cdot g)^{0,905}}$$

Wert von K_2 für verschiedene mittlere Temperaturen.

t in °C	25	50	100	150	200
K_2 in $\frac{\text{kcal}}{(\text{°C} \cdot \text{h})^{0,905} \cdot \text{mkg}^{0,905}}$	0,133	0,1362	0,1398	0,1415	0,1443

$$Re = \text{Reynold'sche Zahl} = \frac{w \cdot D}{\nu} \text{ (für Temperatur t)}$$

$$t = \frac{\text{Temp. der Luft} + \text{Temp. des Mantels}}{2}$$

w = Windgeschwindigkeit (m/sec)

p = Luftdruck (kg/m²)

D = Zylinderdurchmesser

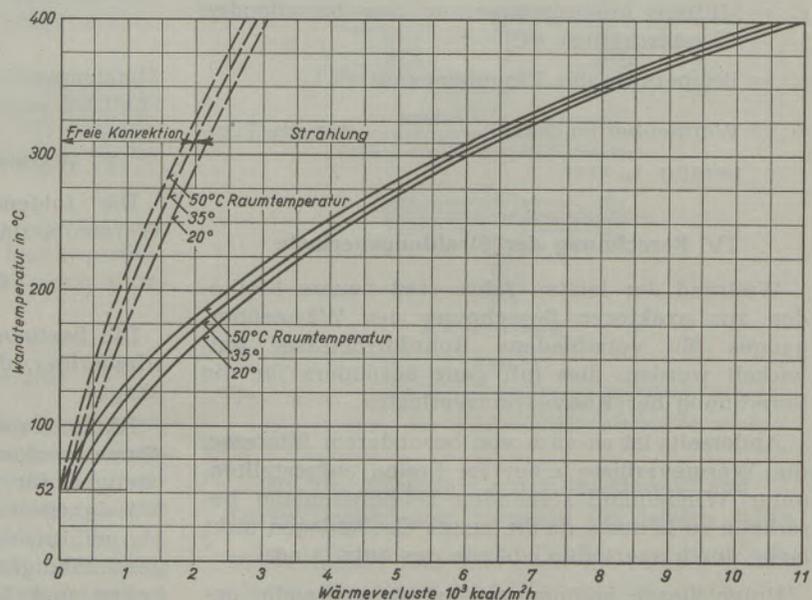


Abb. 4

Totaler Wärmeverlust als Summe der Strahlungs- und Konvektionsverluste

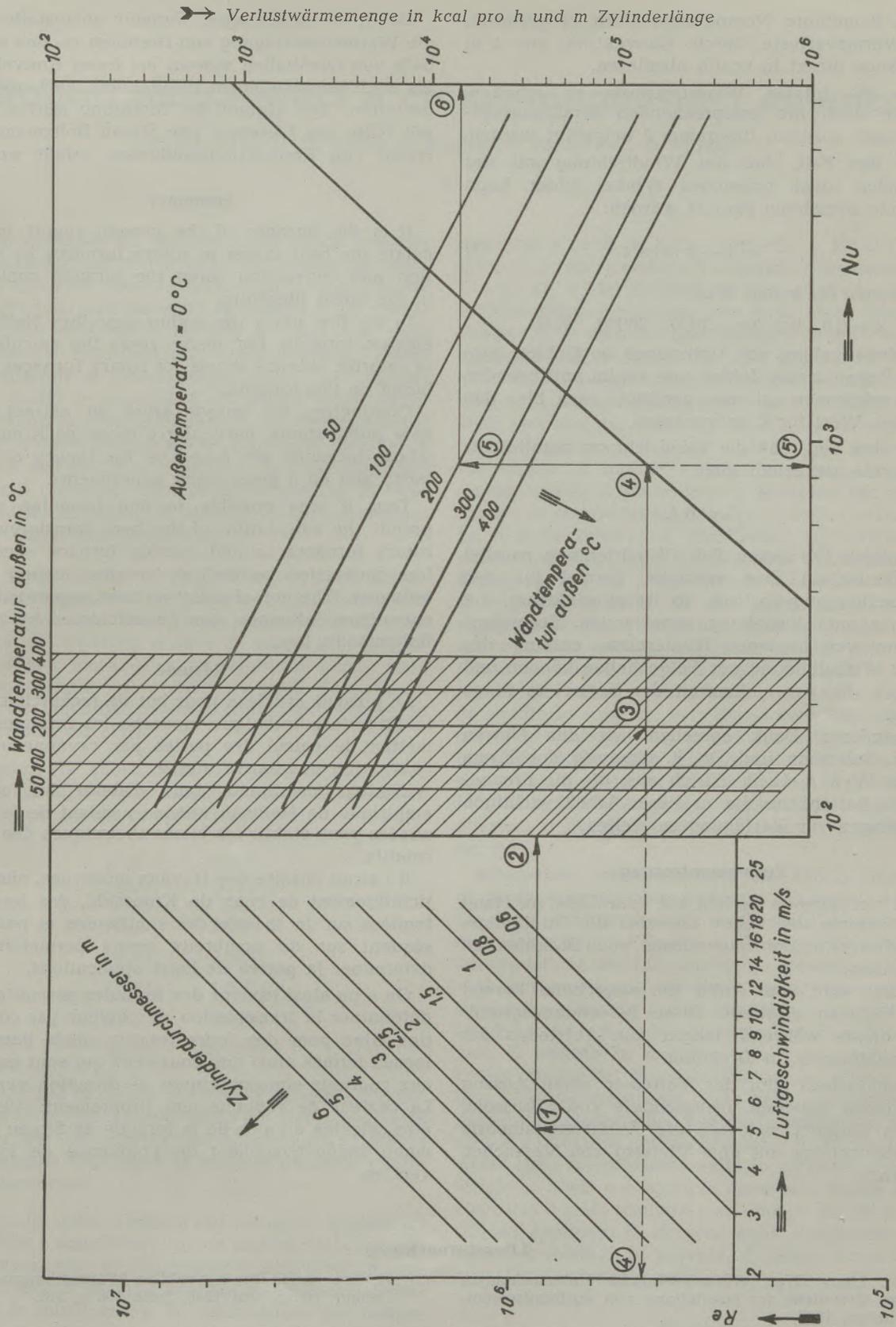


Abb. 5

Wärmeverluste eines ruhenden horizontalen Zylinders in bewegter, trockener Luft durch Konvektion, Luftströmung senkrecht zur Zylinderachse.

Nach Messungen von R. Hilpert (M. ten Bosch, „Die Wärmeübertragung“. 1936, S. 153)

Das beigefügte Nomogramm (Abb. 5) gestattet, die Wärmeverluste durch Konvektion pro 1 m Ofenlänge direkt in kcal/h abzulesen.

Um die totalen Wärmeverluste zu erhalten, müssen noch die entsprechenden Strahlungsverluste nach unserem Diagramm 3 beigefügt werden.

Für den Fall, daß die Windrichtung mit der Ofenachse einen beliebigen Winkel bildet, kann folgende Beziehung benutzt werden:

$$\frac{\alpha_{\varepsilon}}{\alpha_{90}} = 1 - k \cdot \cos^2 \varepsilon \quad (4)$$

wobei man für k den Wert

$$k = 0,6, \text{ bei } Re = 3000 \div 20000, \text{ setzt.}$$

In Ermangelung von Unterlagen im Gebiete größerer Reynoldsscher Zahlen, wie sie im vorliegenden Fall vorkommen, ist man genötigt, auch hier den gleichen Wert für k anzunehmen.

Für den Fall, daß die Windrichtung parallel zur Ofenachse ist, erhält man

$$\frac{\alpha_{\varepsilon}}{\alpha_{90}} = 0,4.$$

Obgleich für diesen Fall (Windrichtung parallel der Ofenachse) eine spezielle Formel für den Wärmeübergang vorliegt, so ist es einfacher, die obengenannte Beziehung anzuwenden. Besonders, da die verschiedenen Hindernisse entlang des Ofens Wirbelbildung zur Folge haben können und dadurch die Anwendbarkeit der Formel in Frage stellen.

Besonderen Dank sprechen wir den Herren Dr. F. Salzmann und Dr. R. Gregorig der Firma Escher Wyß A.-G. in Zürich aus, die die Freundlichkeit hatten, uns die zu dieser Arbeit wichtigen Grundlagen zur Verfügung zu stellen.

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht hat zum Ziele, an Hand von Formeln der neuen Literatur die Strahlungs- und Konvektionswärmeverluste von Drehöfen zu berechnen.

Zuerst wird vom Autor die empirische Formel von Heilman erläutert. Diese Berechnungsgrundlage diente während Jahren zum Aufstellen der Wärmebilanzen für Drehöfen.

Anschließend gibt der Verfasser einen Auszug von neuen Arbeiten, insbesondere von Kraussold, dessen Formeln sich auf die Ähnlichkeitstheorie und demzufolge auf eine Vielzahl von Versuchen stützen.

Damit ist es gelungen, Formeln aufzustellen, die die Wärmeübertragung von Drehöfen in- und außerhalb von Ofenhallen sowohl bei freier Konvektion, als auch bei beliebigem Windeinfluß, zu berechnen gestatten. Die eigentliche Strahlungswärme kann mit Hilfe des Gesetzes von Stefan Boltzmann, getrennt von Konvektionseinflüssen, erfaßt werden.

Summary

It is the purpose of the present report to calculate the heat losses in rotary furnaces by radiation and convection using the formula contained in the latest literature.

In the first place the author describes Heilman's empiric formula. For many years the calculations of calorific balance sheets for rotary furnaces were based on this formula.

Continuing, the author gives an extract from new publications, particularly those of Kraussold, whose formulae are based on the theory of similarity and on a great many experiments.

Thus it was possible to find formulae which permit the calculation of the heat transference of rotary furnaces in and outside furnace sheds by free convection as well as by any desired blast influence. The actual radiation heat, separated from convection influence, can be calculated by Stefan Boltzmann's law.

Résumé

Le présent article a pour but de rechercher dans la littérature technique moderne les formules permettant le calcul des pertes par rayonnement et convection des fours rotatifs.

L'auteur mentionne tout d'abord la formule empirique de Heilman utilisée pendant de longues années pour établir les bilans thermiques des fours rotatifs.

Il extrait ensuite des travaux modernes, plus particulièrement de ceux de Kraussold, des formules fondées sur la théorie des similitudes et par conséquent sur de nombreux essais permettant de déterminer la portée de leurs applications.

On a pu ainsi trouver des formules permettant de déterminer la transmission de chaleur par convection libre pour des fours rotatifs situés dans des locaux fermés ainsi que pour ceux qui sont exposés aux courants atmosphériques de direction variable. La chaleur de rayonnement proprement dite peut être calculée à l'aide de la formule de Stefan Boltzmann indépendamment de l'influence de la convection.

Literaturnachweis

- (1) Dr. Hans Gygi, Wärmetechnische Untersuchungen des Drehofens zur Herstellung von Portlandzementklinker, 1937.
- (2) R. H. Heilman, Ind. and Eng. Chemistry, S. 192, 1929.
- (3) H. Kraussold, Der konvektive Wärmeübergang. Die Technik Nr. 5, Mai 1948, Seite 208 u. 210.
- (4) M. ten Bosch. Die Wärmeübertragung, 1936, S. 153.

(Eingelangt am 18. März 1949)

Refrattari magnesiaci e cromo-magnesiaci americani

B. Tavaschi, Università di Cagliari e Politecnico di Milano

I

Il microscopio ha assunto negli ultimi decenni sempre maggiore importanza nell'esame dei prodotti industriali. Quanto detto vale in pieno anche per i prodotti dell'industria refrattaria e ciò perché i soli dati dell'analisi chimica e fisica non sono sufficienti a caratterizzare questi prodotti. Anche per materiali di composizione simile, per ragioni varie, esiste la possibilità di unione degli ossidi componenti in composti mineralizzati di tipo diverso avente evidentemente anche proprietà diverse. E compito dell'esame microscopico la determinazione di questi composti onde poter ricostruire, in base ai risultati ottenuti, le successive trasformazioni subite dal prodotto studiato.

Per interessamento della „Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G.“ chi scrive ha potuto avere a disposizione per studiarne la struttura alcuni campioncini di refrattari a base di magnesite, di produzione americana. Di questi materiali alcuni sono del tipo normale cotto, altri sono crudi. Tanto in un caso che nell'altro possono contenere cromite in proporzione variabile.

Il primo di questi refrattari presi in considerazione è un tipo cotto, semplicemente magnesiaco, avente la seguente composizione:

p. f.	0.04%
SiO ₂	3.57%
Al ₂ O ₃	2.02%
Fe ₂ O ₃	2.56%
Cr ₂ O ₃	1.00%
CaO	4.07%
MgO	86.74%

La quantità di ossido di cromo è talmente piccola da non poter certamente ascrivere detto materiale al tipo dei refrattari cromo-magnesiaci. Tuttavia nell'indagine che segue la cromite presente risulta ben identificata.

Lo studio della struttura dei refrattari magnesiaci in genere è stato eseguito con metodi vari: chimici, roentgenografici e, naturalmente, soprattutto microscopici. Questi ultimi a loro volta si possono suddividere in quelli basati su osservazioni per trasparenza e in quelli basati su osservazioni per riflessione. In una determinata ricerca, di detti metodi talvolta ne è stato usato uno solo, altre volte parecchi. Metodi chimici sono stati usati, ad esempio, compiutamente dal Konopicky (1), metodi roent-

genografici da P. P. Budnickoff e B. I. Pines (2). A parte le prime ricerche sui refrattari magnesiaci del Corner (3) e del Redlick (4) osservazioni mineralogiche sulla magnesite fusa sono state fatte dal White (5). Il metodo metallografico è stato invece applicato dall'Andersen (6) allo studio dell'azione delle scorie sui refrattari magnesiaci. Osservazioni microscopiche per trasparenza e per riflessione sono state eseguite dal Salmang (7). Chi scrive (8) ha usato ampiamente questi due metodi di ricerca unitamente a metodi chimici e roentgenografici quando questi si presentavano necessari per determinare la composizione chimica di certi costituenti. Le ricerche relative si sono svolte su 5 refrattari magnesiaci di produzione europea. Ultimamente il Konopicky (9) ha completato lo studio dei reattivi micrografici iniziato da chi scrive nella ricerca sopra citata ed ha fatto una interessante rassegna dei risultati ottenuti sia nello studio delle proprietà dei singoli composti che interessano la costituzione dei refrattari magnesiaci, sia dei diagrammi di equilibrio relativi. Per ultima conviene aggiungere che un'applicazione del microscopio elettronico allo studio della sinterizzazione della magnesite è stata fatta recentissimamente da F. Kahler (10). Altri dati bibliografici relativi ai refrattari magnesiaci si possono trovare in Banco (11) e Koepfel (12).

Ritornando ora alla ricerca che forma l'oggetto di questa nota conviene precisare che essa si è svolta quasi esclusivamente mediante l'osservazione microscopica per riflessione. Tenendo presente le caratteristiche dei vari costituenti presenti, già note a chi scrive a causa del citato studio (8), non è risultato in generale necessario l'uso sistematico di reattivi per rivelare la natura dei costituenti osservati. E' bastato in generale per il riconoscimento l'osservazione del potere riflettente, del rilievo, ecc. Una variante che è stata usata nella confezione dei preparati metallografici è stata l'imbibizione in stirolo e successiva polimerizzazione a 60°. Detto sistema che evidentemente evita lo sgranarsi del materiale ai bordi o comunque dove esso risulta poco compatto è stato studiato a suo tempo da chi scrive (13) ed applicato in ricerche sulla costituzione dei leganti cementizi in polvere, di gesso idratato, di pozzolana e relative malte ecc.

Risultati

Aspetto macroscopico — Il materiale allo studio si presenta molto compatto. Osservato a modesto ingrandimento risulta difficile il riconoscimento dei grossi granuli dalla massa cementante.

Le cavità (riempite di resina stirolica) possono essere messe bene in evidenza asportando, a preparato già lucidato, lo strato superficiale della resina con dello xilolo. A questo trattamento conviene far seguire una nuova lieve lucidatura.

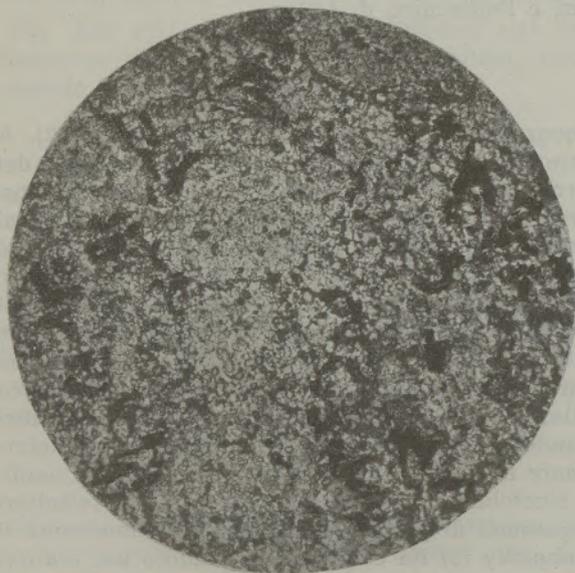


fig. 1 (20 ×)

Nella fig. 1 è visibile l'aspetto macroscopico ora indicato: le cavità appaiono in nero; il contorno di qualche grosso granulo è appena percettibile.

Aspetto microscopico — Per descrivere quest'ultimo ci si è basati non tanto sulle dimensioni dei cristalli solitamente tondeggianti di periclasio, dimensioni variabili se pur non di molto da un granulo all'altro, quanto sulla natura della massa cementante in singoli cristalli stessi.

Sostanzialmente, da questo punto di vista, possiamo suddividere i granuli o, se si vuole, la massa totale in tre parti:

- I. granuli contenenti come cemento del periclasio principalmente della foersterite;
- II. granuli cementati da monticellite;
- III. granuli cementati da silicato bicalcico o da merwinite (composto molto affine al silicato bicalcico e che forma con quest'ultimo soluzione solida).

Naturalmente non è detto che in un dato granulo il cemento sia di un unico tipo. Accanto alle foersterite si trova normalmente della monticellite. Questa ultima si può trovare anche accanto alla merwinite.

La differenziazione è abbastanza facile anche senza reattivi in quanto la foersterite ha una durezza ed un potere riflettente più elevato della monticellite. Anche la merwinite ed il silicato bicalcico hanno un potere riflettente maggiore della monticellite. L'acido cloridrico al 0.5% in alcol assoluto o l'acido nitrico al 1% in alcol isoamilico attaccano in 10—20 secondi gli ultimi due composti

ora indicati con che la loro differenziazione dalla monticellite è sicura. A sua volta quest'ultima è attaccata, per quanto non bene, dall'acido solforico al 1% in alcol al 85% (8).

Ritornando ora alla struttura microscopica del nostro materiale si osserva subito che i granuli del I) tipo (foersterite come cemento) sono molto pochi. La fig. 2 è relativa ad uno di questi. La foersterite è rappresentata dalle zone indicate con una freccia semplice e nelle quali i granuli di periclasio appaiono più chiari e tondeggianti però generalmente senza rilievo. Le poche zone indicate mediante una freccia con anello rappresentano della monticellite che si presenta per lo più in bassorilievo e quindi a contorno marcato a causa della sua minore durezza. Le zone indicate con freccia a croce semplice corrispondono a cavità riempite di resina. Infine quelle segnate con freccia a croce doppia rappresentano costituenti particolari (spinnelli) di cui si dirà in seguito.

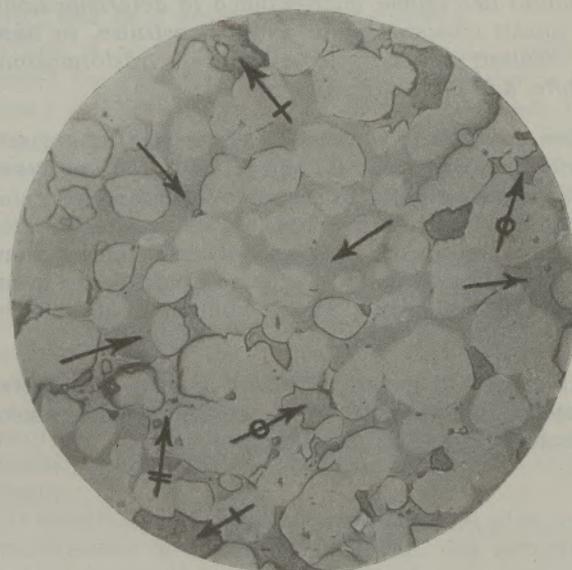


fig. 2 (250 ×)

I granuli del tipo II), cementati cioè con monticellite, sono molto più abbondanti. La fig. 3 riproduce un aspetto di uno di essi. La monticellite vi rappresenta tutta la massa cementante il periclasio, ad eccezione di piccole quantità di materiale in forte rilievo segnate con freccia a doppia croce. Come per la figura precedente le zone con freccia a croce semplice rappresentano cavità. In questa figura si può notare con molta chiarezza come per alcuni granuli di periclasio il contorno che li delimita rispetto alla monticellite sia molto accentuato, per altri meno e per qualcuno sembra perfino scomparire. Ciò è dovuto fra l'altro alla nota diversità di durezza del periclasio al variare della direzione. Qualcosa di simile si vede anche nella figura precedente. Comunque si è detto fra l'altro perchè anche le condizioni di lucidatura influiscono nettamente sui risultati. Ad esempio lucidando, sia pur brevemente con panno nettamente più umido, anche quei cristalli che al centro della fig. 3 sem-

brano annegati nella monticellite, si differenziano subito da quest'ultima per mezzo di contorni più marcati e simili a quelli degli altri cristalli.

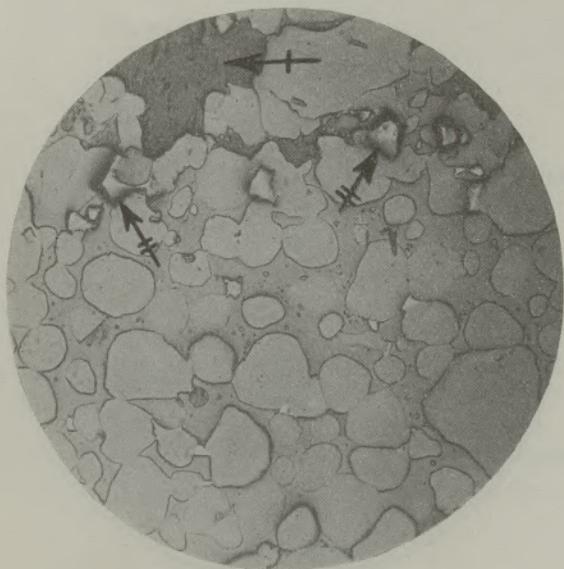


fig. 3 (250 ×)

I granuli del tipo III cioè quelli in cui il cemento è formato da silicato bicalcico o da merwinite sono pure numerosi. Essi si distinguono subito dai precedenti per la scarsità di legante, scarsità che fa sì che i cristalli di periclasi siano circondati solo parzialmente dal legante stesso. In detti granuli sono poi presenti normalmente numerose cavità.

La fig. 4 rappresenta un aspetto di questi granuli; alcune frecce a croce semplice stanno ad indicare qualcuna delle cavità presenti.

A questo punto si presenta una questione: il legante di questi granuli è silicato bicalcico oppure merwinite?

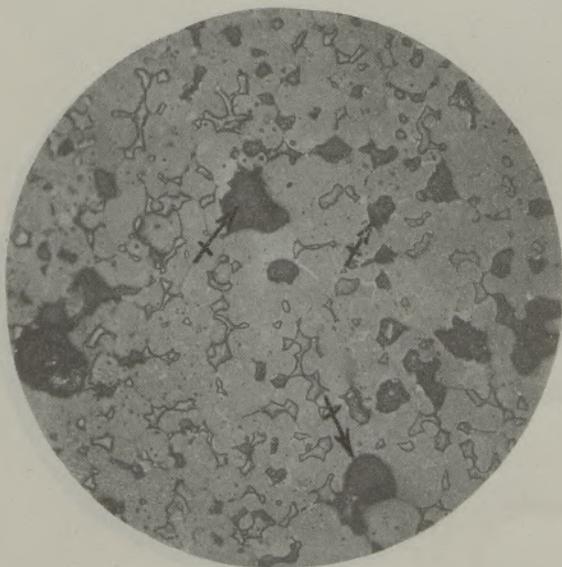


fig. 4 (HCl — 250 ×)

La presenza di abbondanti quantità di monticellite nel refrattario allo studio farebbe escludere, per ragioni di equilibrio chimico, il silicato bicalcico puro. Tuttavia i vari granuli debbono praticamente essere considerati chimicamente indipendenti l'uno dall'altro a causa della scarsa quantità di massa fluida presente durante la cottura. Prova ne sia la suddivisione dei granuli in tre tipi diversi, suddivisione che non avrebbe significato se l'equilibrio chimico fosse raggiunto.

La risposta alla questione posta non può quindi aver luogo se non attraverso l'osservazione diretta. Non essendo stata applicata l'osservazione mineralogica (tale applicazione sarebbe stata fra l'altro molto difficile data la dimensione minima dei cristalli da studiarsi) l'unica distinzione possibile deve basarsi sul comportamento con i reattivi. A questo riguardo il Konopichy (9) ha osservato una minore rapidità (del resto naturale) dell'azione dei reattivi acidi sulla merwinite in confronto a quella sul silicato bicalcico già studiata da chi scrive (14). Una minore rapidità è stata effettivamente osservata sul campione allo studio: ragione per cui è da ritenersi che nel nostro caso il legante sia costituito da merwinite.

Conviene terminare lo studio dell'aspetto microscopico mettendo in evidenza la presenza di granuli o gruppi di granuli più duri e più riflettenti della massa rimanente.

Questi nella fig. 5 sono visibili nella zona centrale (vedi frecce con doppia croce) immersi in una matrice monticellitica. E' da notare che alcuni di questi granuli (ad esempio quello indicato dalla freccia inferiore) presentano un rilievo accentuato ed anche accentuatissimo, simile cioè a quello dei granuli indicati con freccia analoga nella fig. 3. E' da pensare quindi che, a parte eventuali diversità di composizione chimica, ci sia per questi granuli una forte variazione di durezza al variare dell'orientazione. Comunque tanto il confronto microscopico

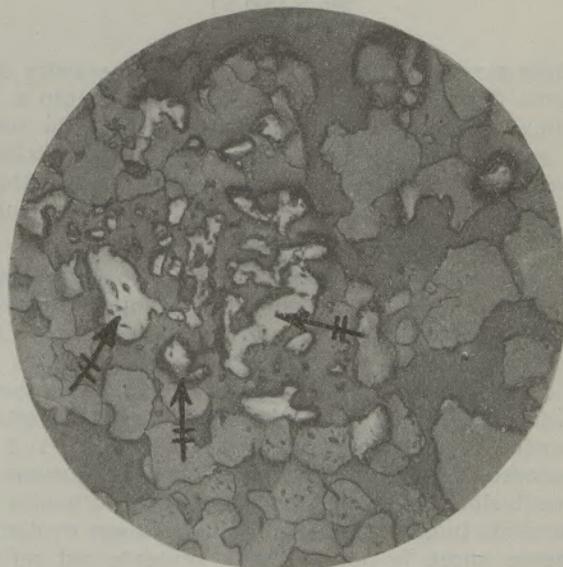


fig. 5 (250 ×)

con refrattari cromo-magnesiaci, quanto l'analisi chimica dicono che i granuli in questione sono essenzialmente costituiti da cromite.

I costituenti — Dopo la descrizione dell'aspetto microscopico generale conviene dare qualche particolare sul modo di presentarsi dei vari costituenti.

Innanzitutto si può osservare che i granuli di periclasio si presentano molto poveri di inclusioni che notoriamente sono costituite da ferrito di magnesio. Ciò del resto è in accordo con l'analisi chimica che da un contenuto molto basso di ossido ferrico. Un particolare interessante è visibile nella fig. 6. Il grosso granulo centrale immerso in una matrice monticellitica si presenta formato dalla saldatura di due granuli diversi di cui quello a sinistra risulta molto più povero di inclusioni dell'altro.

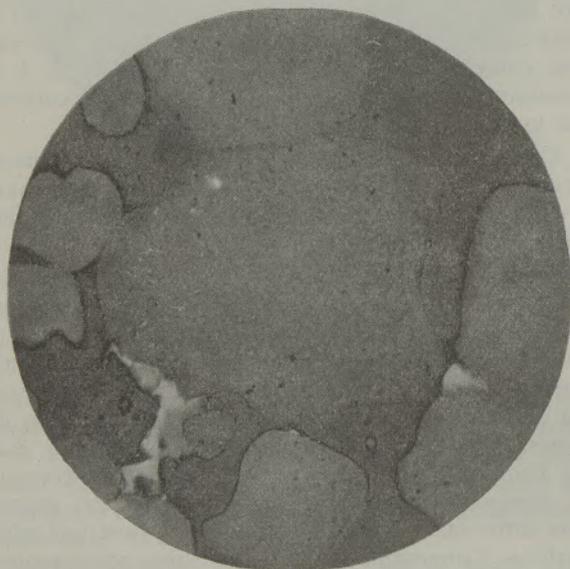


fig. 6 (700 X)

Nella stessa figura in basso tanto verso sinistra che verso destra si osserva un costituente chiaro e in rilievo ma con potere riflettente diverso da zona a zona. Lo stesso costituente è anche più visibile (vedi frecce) nella successiva fig. 7. La struttura zonare con la parte più riflettente esterna risulta evidente. Qual'è la natura chimica di esso?

Un costituente analogo era già stato individuato e studiato da chi scrive (8) in un refrattario magnetico particolarmente ricco in allumina (Radex A). Si trattava allora di spinelli in soluzione solida ed a struttura zonare. Ora l'aspetto microscopico osservato e l'isotropia ottica del residuo ottenuto attaccando il refrattario con acido cloridrico 1:1 e successivo lavaggio con soda caustica portano a conclusione analoga. Il residuo così ottenuto si presenta inoltre magnetico. Esso contiene evidentemente anche la poca cromite presente nel refrattario: contiene cioè spinelli di tutti i generi passanti dall'alluminato e dal ferrito di magnesio alla

cromite, alla magnetite, ecc., il tutto più o meno legato in soluzione solida. La monticellite non presenta alcun aspetto degno di particolare rilievo.

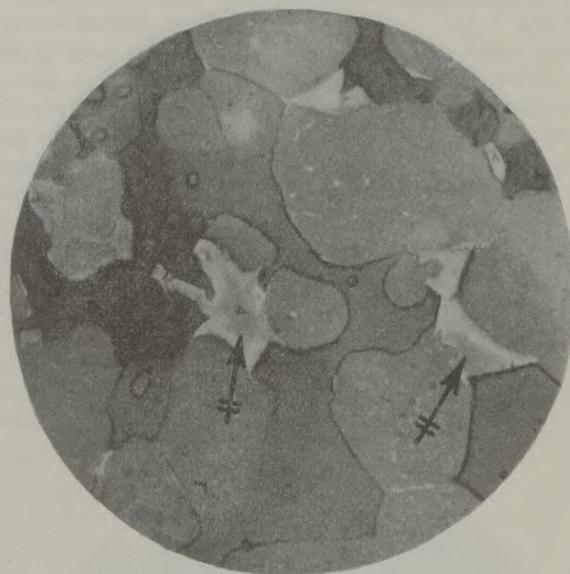


fig. 7 (850 X)

La merwinite, che di solito funziona da matrice nei granuli del terzo tipo, si presenta talvolta „isolata“ e talvolta in ovuletti entro una massa monticellitica. Un granulo relativamente grosso e „isolato“ è visibile anche al centro della fig. 8, in netto bassorilievo rispetto all'ossido di magnesio che nella figura appare sfocato (la zona scura in alto a sinistra corrisponde ad una cavità). L'attacco col reattivo indicato sotto la figura mette in evidenza che il granulo in questione è formato da parecchi cristalli singoli di merwinite e che questi presentano la striatura caratteristica del silicato bicalcico.

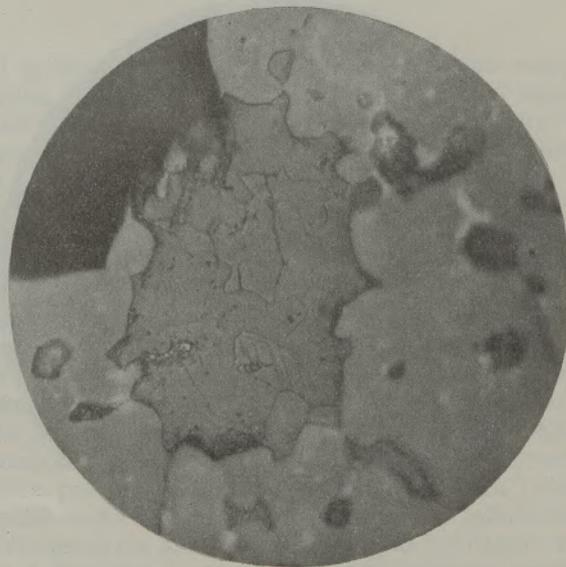


fig. 8 (HCl — 700 X)

Riassunto

Previo qualche accenno bibliografico viene studiata la struttura macro e microscopica di un refrattario magnesiaco contenente piccole quantità di cromo. Microscopicamente si sono potute distinguere tre zone principali diverse caratterizzate soprattutto dalla diversità della matrice che lega i

cristalli tondeggianti di periclasio. Nella prima la matrice è costituita da foersterite, nella seconda da monticellite e nella terza da merwinite. E' poi stato studiato l'aspetto dei vari costituenti osservati. In particolare risulta presenti spinelli di natura chimica molto varia e presentanti spesso una struttura zonare.

Bibliografia

- (1) **K. Konopicky, H. Kassel:** Ber. deut. keram. Ges. — 17, 465 (1936); 18, 97 (1937).
- (2) **P. P. Budnikoff, B. I. Pines:** I. Am. Ceram. Soc. — 18, 125 (1935).
- (3) **F. Cornu:** Zentr. Miner. Geol. — 10, 305 (1908).
- (4) **K. A. Redlich:** vedi Doelter Leitmeyer: „Handbuch d. Mineralchemie“ — 1, 258 (1912).
- (5) **H. Whyte:** I. Am. Ceram. Soc. — 21, 216 (1938).
- (6) **O. Andersen:** I. Am. Ceram. Soc. — 17, 221 (1934).
- (7) **H. Salmang, K. Schnitzler:** Ber. deut. keram. Ges. — 14, 77 (1933).
- (8) **B. Tavasci:** La chimica e l'industria — 23, 255 (1941).
- (9) **K. Konopicky, F. Trojer:** Radex-Rundschau — 3 (1947).
- (10) **F. Kahler:** Radex-Rundschau — 50 (1947).
- (11) **R. Banco:** „Der Magnesit und seine Verarbeitung“, T. Steinkopff, Leipzig (1932).
- (12) **C. Koepfel:** „Feuerfeste Baustoffe“, Hirzel, Leipzig (1938), pag. 203.
- (13) **B. Tavasci:** Il cemento — 39, N. 10, 11, 12 (1942).
- (14) **B. Tavasci:** Giorn. chim. ind. applicata — 16, 540 (1934).

Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnesitsteine*)

Von B. Tavaschi, Cagliari und Milano

I. Teil

(Bedeutung der mikroskopischen Untersuchung feuerfester Erzeugnisse; Literaturhinweise; Ergebnis der Untersuchung eines amerikanischen Magnesitsteines: Makroskopisches Aussehen, mikroskopisches Aussehen, Beschreibung der Gefügebestandteile.)

(Importance of the microscopic examination of refractory products; bibliography; result of the examination of an American magnesite brick: macroscopic and microscopic appearance, description of the structural components.)

(Importance de l'examen microscopique des produits réfractaires; littérature technique; résultat de l'examen microscopique d'une brique de magnésie américaine: aspect macroscopique, aspect microscopique, description des éléments structuraux.)

Für die Untersuchung industrieller Produkte hat das Mikroskop in den letzten Jahrzehnten steigende Bedeutung erlangt. Ganz besonders gilt dies für die Erzeugnisse der feuerfesten Industrien. Der Grund hierfür ist darin gelegen, daß gerade bei diesen Produkten die chemischen und physikalischen Analysendaten allein niemals genügen, um die aufbauende Substanz zu charakterisieren. Infolge stets wechselnder Vorgeschichte existiert auch für analytisch ähnlich zusammengesetzte Materialien eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Vereinigung der primären oxydischen Komponenten zu größeren Individuen. Es bleibt daher der mikroskopischen Untersuchung vorbehalten, diese Mineralkomponenten festzustellen und aus dem Ergebnis Rückschlüsse auf die Vorgeschichte des Produktes zu ziehen.

Durch Vermittlung der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. hatte der Verfasser Gelegenheit, einige amerikanische feuerfeste Steine zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen wird im folgenden rein tatsachenmäßig beschrieben, ohne daß irgend welche Schlußfolgerungen anderer Natur daraus gezogen werden.

Der vorliegende erste Teil der Arbeit befaßt sich mit einem Magnesitstein folgender Zusammensetzung:

SiO ₂	3,57 ⁰ / ₀
Al ₂ O ₃	2,02 ⁰ / ₀
Fe ₂ O ₃	2,56 ⁰ / ₀
Cr ₂ O ₃	1,00 ⁰ / ₀
CaO	4,07 ⁰ / ₀
MgO	86,74 ⁰ / ₀
Glv.	0,04 ⁰ / ₀

Da die Menge an Chromoxyd sehr klein ist, ist dieser Stein nicht zu den Chrommagnesitsteinen zu zählen. Immerhin geht aber aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen hervor, daß Chromit vorhanden ist.

Im allgemeinen werden solche Steine nach verschiedenen Methoden untersucht, und zwar che-

misch, röntgenographisch und vor allem mikroskopisch. Die mikroskopischen Untersuchungen wiederum können im Durchlicht wie im Auflicht vorgenommen werden. Meist werden nur eine, bisweilen aber auch mehrere Methoden angewendet. Chemische Methoden wendete zum Beispiel K. Konopicky (1) an. Röntgenographische Methoden P. P. Budnikoff und P. I. Pines (2). Abgesehen von den allerersten Untersuchungen über Magnesitprodukte von F. Cornu (3) und K. A. Redlich (4) sind noch mineralogische Untersuchungen an geschmolzenem Magnesit von H. White (5) gemacht worden. Metallographische Methoden, also Untersuchungen im Auflicht, wendete O. Andersen (6) an, und zwar bei der Beobachtung der Schlackeneinwirkung auf Magnesitsteine. Mikroskopische Untersuchungen im Durch- und Auflicht sind von H. Salmang und K. Schnitzler (7) ausgeführt worden. Der Verfasser (8) hat diese zwei Untersuchungsmethoden im Verein mit chemischen und röntgenographischen Methoden angewendet, soweit sich dies eben zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung gewisser Komponenten als notwendig erwies. Die betreffenden Untersuchungen bezogen sich auf feuerfeste Magnesitprodukte europäischer Herkunft. In letzter Zeit haben K. Konopicky und F. Trojer (9) die Untersuchungen, welche vom Verfasser in den oben erwähnten Arbeiten begonnen wurden, mit Hilfe mikrographischer Ätzmittel vervollständigt. K. Konopicky und F. Trojer brachten eine interessante Übersicht in Bezug auf die einzelnen Mineralkomponenten und ihre Stellung zu den bekannten Mehrstoffgleichgewichten. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß kürzlich auch F. Kahler (10) zum Studium des Sintervorganges von Magnesiumoxyd das Elektronenmikroskop benutzte. Weitere Literaturdaten über feuerfeste Magnesitmaterialien sind aus R. Banco und C. Koeppl (11 und 12) zu entnehmen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausschließlich mikroskopisch, und zwar im auffallenden Licht, angestellt. Unter Beachtung des bisher

*) Übersetzung der vorstehend abgedruckten italienischen Originalarbeit.

Bekanntem (8) wurde es im allgemeinen nicht notwendig, die Komponenten auf alle ihre Eigenschaften zu prüfen, um deren Natur feststellen zu können. Für die Erkennung der Mineralkomponenten genügte im allgemeinen die Beobachtung im Auflicht. Dabei tränkt man die metallographischen Präparate vorteilhaft mit Styrol, das anschließend bei 60° C polymerisiert wird. Diese Methode, welche das Loslösen einzelner Körner aus dem Verband verhindert, wurde seinerzeit vom Verfasser (13) ausgearbeitet und bei Untersuchungen an pulverigem Zementbindemittel sowie an hydratisiertem Gips, Puzzolane und Puzzolanemörtel angewandt.

Untersuchungsergebnis

Makroskopisches Aussehen: Das Material erweist sich bei der Untersuchung als sehr kompakt; bei schwacher Vergrößerung erkennt man die großen Körner in der Grundmasse sehr schlecht. Die Poren können nach oberflächlicher Entfernung des Harzes mit Xylol leicht erkannt werden, wenn das Präparat poliert ist. Nach dieser Behandlung soll noch eine leichte Nachpolitur des Schliffes erfolgen. In Bild 1 ist eine derartige Probe in geringer Vergrößerung zu sehen. Die Vertiefungen erscheinen schwarz. Der Rand einiger größerer Körnerchen ist kaum erkennbar.

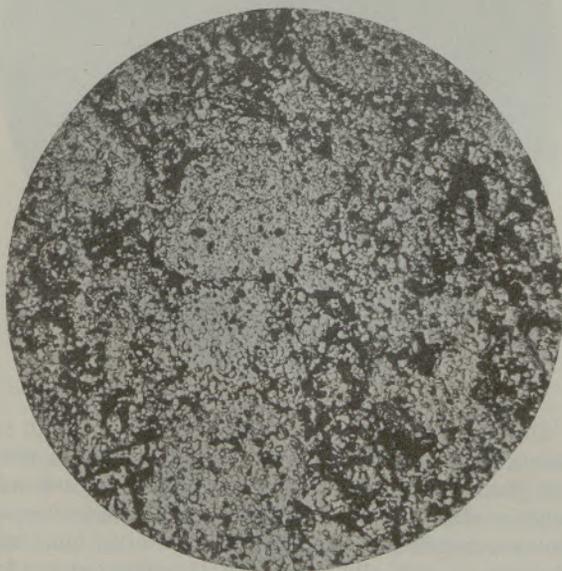


Abb. 1 (n. a. — 20 X)

Mikroskopisches Aussehen: Hier interessiert nicht so sehr die Größe der gewöhnlich rundlichen Periklaskristalle als vielmehr die Natur der Bindemasse. Nach diesen Gesichtspunkten kann man die Körner, bzw. die Gesamtmasse in drei Teile unterteilen.

1. Körner, die als Bindemittel des Periklases hauptsächlich Forsterit enthalten.
2. Monticellitgebundene Körner.
3. Körner mit Dikalziumsilikat oder Merwinit (von ähnlicher Zusammensetzung wie Dikal-

ziumsilikat und mit diesem eine feste Lösung bildend) als Bindemittel.

Es ist natürlich nicht gesagt, daß die Bindemasse der Körnerchen von einem einzigen Typ ist. Neben Forsterit kommt normalerweise noch Monticellit vor und neben Monticellit auch Merwinit.

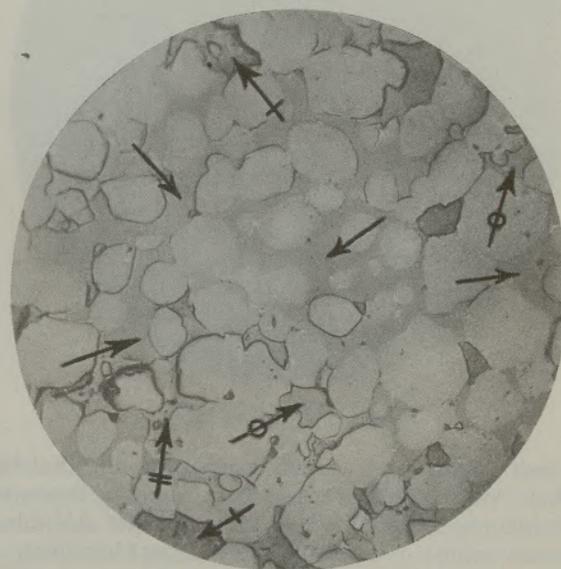


Abb. 2 (n. a. — 250 X)

Die Unterscheidung gelingt auch ohne Ätzmittel, da Forsterit größere Härte und höheres Reflexionsvermögen als Monticellit besitzt. Auch Merwinit und Dikalziumsilikat haben ein größeres Reflexionsvermögen als Monticellit. 0,5%ige alkoholische Salzsäure oder 1%ige isoamylalkoholische Salpetersäure greifen Merwinit und Dikalziumsilikat in 10 bis 20 Sekunden an, wodurch deren Unterscheidung von Monticellit möglich ist. Monticellit wiederum wird — allerdings nicht gut — von 1%iger Schwefelsäure in 85%igem Alkohol (8) angegriffen.

Auf die mikroskopische Struktur unseres Materials zurückkommend, bemerkt man, daß die Körner des ersten Typus (Forsterit als Bindemittel) sehr gering vertreten sind. Abb. 2 zeigt eines dieser Körner im mikroskopischen Bild. Die Forsteritzonen sind mit einfachem Pfeil bezeichnet. In ihnen erscheinen die Periklaskörner lichter und rundlicher, aber überhaupt ohne Relief. Die wenigen mit Pfeil und Ring bezeichneten Stellen bestehen aus Monticellit, der infolge seiner geringen Härte herauspoliert ist, was man an der dunklen Umrandung erkennen kann. Die mit einfachem Pfeil und Kreuz markierten Stellen entsprechen mit Harz erfüllten Poren. Schließlich stellen die mit Pfeil und Doppelkreuz markierten Körnerchen besondere Komponenten dar (Spinell), von denen in der Folge die Rede ist.

Die mit Monticellit gebundenen Körnerchen, d. h. jene des zweiten Typus, sind reichlicher vorhanden. Eine Vorstellung davon gibt die Abb. 3. Fast das ganze Bindemittel besteht darin aus Monticellit; die Abbildung enthält außerdem mit Pfeil und Doppel-

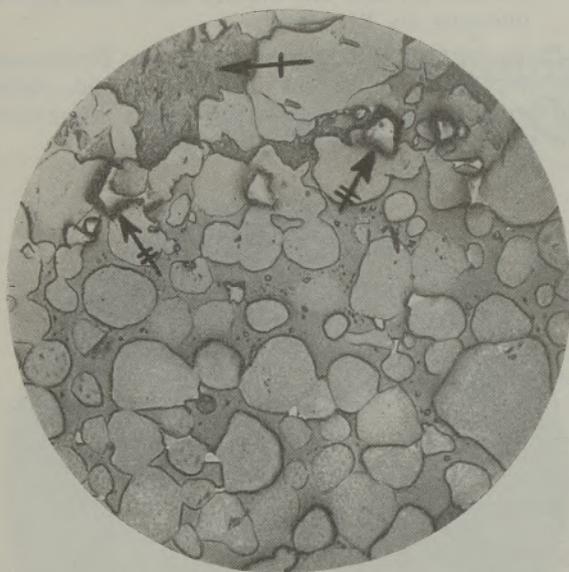


Abb. 3 (n. a. — 250 ×)

kreuz bezeichnete, stark hervortretende Kriställchen. Wie vorhin werden auch hier die Poren mit einfachem Kreuzpfeil bezeichnet. In der Abbildung treten einige Periklaskristalle gegenüber dem abgrenzenden Monticellit sehr deutlich hervor, andere wieder weniger oder gar nicht. Dies ist auf eine starke Richtungsverschiedenheit der Härte des Periklases zurückzuführen. Etwas Ähnliches kann man auch in der vorhergehenden Figur bemerken. Auch die Polierbedingungen üben auf das Aussehen einen großen Einfluß aus. Wenn man nämlich zum Beispiel mit einem feuchteren Tuch, sei es auch nur für kurze Zeit, die Kristalle der Bildmitte poliert, so unterscheiden sich sofort auch jene Kristalle, die früher keinen Rand aufwiesen, von dem umgebenden Monticellit durch einen dunklen Rand.

Die Körnchen vom Typus 3, also mit Merwinit oder Dikalziumsilikat gebunden, sind ebenfalls

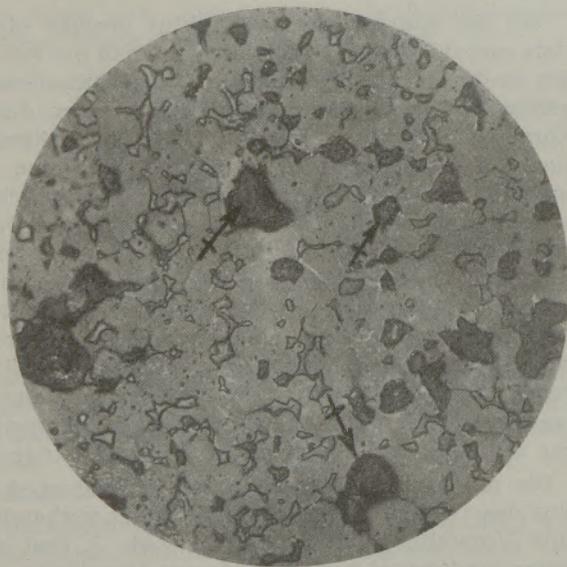


Abb. 4 (HCl — 250 ×)

zahlreich. Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden Korntypen durch einen Mangel an Bindemittel, so daß die Periklaskristalle nur stellenweise von diesem Bindemittel umgeben sind. Solche Körnchen sind normalerweise poröser. In der Abb. 4 ist eine solches Körnchen zu sehen; die Kreuzpfeile bezeichnen wieder die Poren. Es erhebt sich nun die Frage: Ist das Bindemittel dieser Körnchen Dikalziumsilikat oder Merwinit? Die Gegenwart von reichlich Monticellit in dem untersuchten Magnesitstein schließt aus Gründen des chemischen Gleichgewichtes das Vorhandensein von Dikalziumsilikat aus. Immerhin müssen die verschiedenen Körnchen zufolge der beim Brande nur in geringen Mengen auftretenden flüssigen Phase chemisch voneinander praktisch unabhängig sein. Ein Beweis dafür ist die Möglichkeit der Unterteilung in drei verschiedene Korntypen, was unmöglich wäre, wenn das chemische Gleichgewicht erreicht wäre.

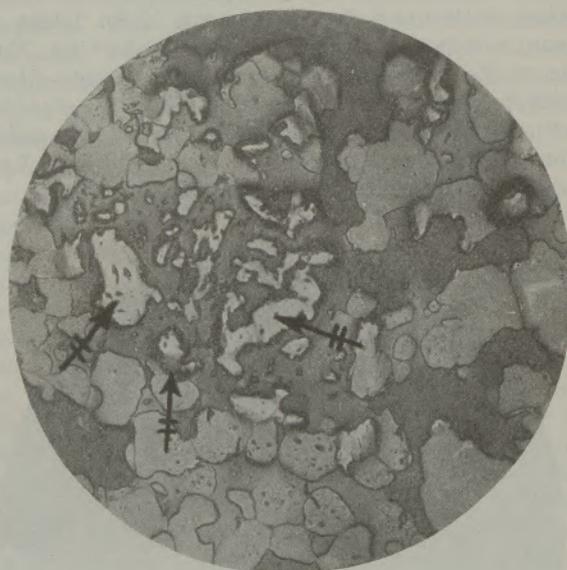


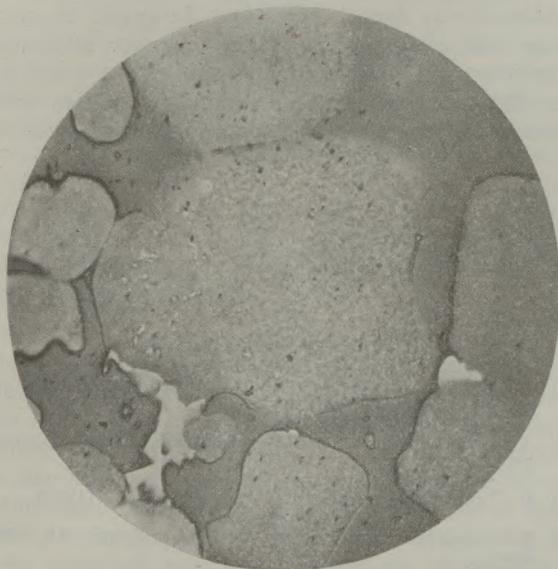
Abb. 5 (n. a. — 250 ×)

Die Beantwortung der gestellten Frage kann nur durch eine direkte Beobachtung erfolgen. Da mineralogische Daten nicht ermittelt wurden (dies wäre wegen der außerordentlichen Kleinheit der zu untersuchenden Kristalle sehr schwierig), muß man sich einzig und allein auf den Unterschied im Ätzverhalten stützen. In dieser Hinsicht haben K. Kopopicky und F. Trojer (9) festgestellt, daß saure Reagenzien auf Merwinit langsamer einwirken als auf Dikalziumsilikat, dessen Verhalten vom Verfasser bereits studiert worden war (14). Im vorliegenden Fall ist nun tatsächlich eine geringere Geschwindigkeit der Ätzung beobachtet worden, so daß man der Ansicht ist, daß es sich hier beim Bindemittel um Merwinit handelt.

Schließlich müssen noch jene Korngruppen, bzw. Körnchen betrachtet werden, welche härter und heller als die übrige Masse sind. Derartige Körnchen sind in Abb. 5 in der Mitte des Bildes (Doppelkreuzpfeil), in Monticellit eingebettet, zu sehen.

Auffallenderweise zeigen einige Körnchen (zum Beispiel das mit dem unteren Pfeil bezeichnete) ein stärkeres Relief, ähnlich den in Abb. 3 mit Pfeil bezeichneten Stellen. Es kann daher angenommen werden, daß, abgesehen von eventuellen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung, auch eine starke Härteverschiedenheit nach den kristallographischen Richtungen besteht. Aus mikroskopischen Gegenüberstellungen zu Chrommagnetitsteinen und auch aus der chemischen Analyse ergibt sich, daß die fraglichen Körnchen hauptsächlich aus Chromit bestehen.

Die Gefügebestandteile: Zur Ergänzung der allgemeinen mikroskopischen Beschreibung folgen noch Einzelheiten über das Aussehen der verschiedenen Bestandteile. Es fällt vor allem auf, daß die Perikläse sehr einschlußarm sind, also wenig Magnesiumferrit enthalten. Dies stimmt mit der chemischen Analyse überein, aus der sich ein niedriger Eisengehalt ergibt. Eine interessante Besonderheit ist aus Abb. 6 ersichtlich. Das große, in



• Abb. 6 (n. a. — 700 ×)

Monticellit eingebettete Mittelkorn bildete sich durch Verschmelzung zweier verschiedener Körner, von denen das linksseitige einschlußärmer ist als das andere. In der gleichen Abbildung bemerkt man unten links und rechts lichte Körperchen von großer Härte und zonar verschiedenem Reflexionsvermögen. Dasselbe ist noch besser in Abb. 7 zu sehen (siehe Pfeil).

Welche chemische Zusammensetzung besitzen nun derartige Körnchen? Ein gleicher Bestandteil war vom Verfasser (8) bereits einmal in einem feuerfesten Magnetitprodukt gefunden worden (Radex-A). Dort erwiesen sich derartige Teilchen als besonders aluminiumreich. Es handelte sich damals um Spinell-Mischkristalle mit Zonenstruktur. Das mikroskopische Aussehen und die optische Isotropie des Rückstandes nach einem Salzsäure-(1:1)-Auszug und nachfolgender Waschung mit NaOH führen zu analoger Folgerung. Der so erhaltene

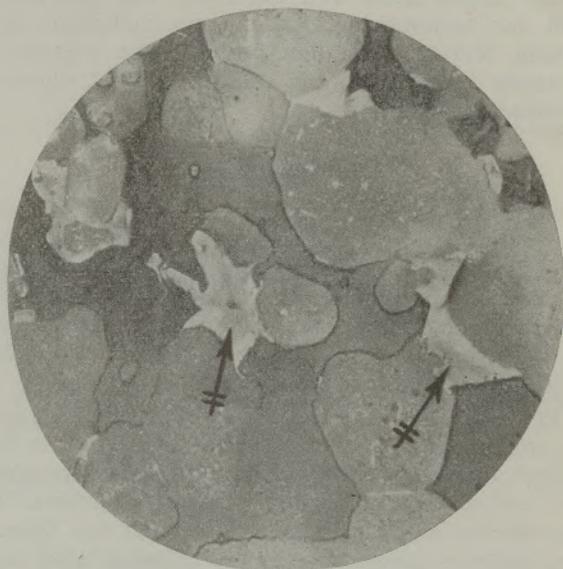


Abb. 7 (n. a. — 850 ×)

Rückstand war magnetisch. Er enthält, augenscheinlich auch die wenigen Chromitkörnchen, das heißt, der Rückstand ist ein Gemenge aus Spinellen aller drei Arten, nämlich Aluminat, Magnesiumferrit, bzw. Magnetit und Chromit usw., alles mehr oder weniger in Mischkristallbindung.

Über Monticellit ist nichts Besonderes zu sagen.

Der Merwinit, welcher gewöhnlich die Rolle der Bindemasse bei den Körnern vom Typus 3 spielt, ist manchmal alleinstehend, manchmal als ovalförmige Einschlüsse innerhalb einer monticellitischen Masse. Ein verhältnismäßig großes und isoliertes Korn ist auch im Zentrum der Abb. 8 zu sehen, und zwar mit starkem Relief gegenüber Magnesiumoxyd, welches in der Abbildung verschwommen ist. Die oben links befindliche dunkle Zone entspricht einer Pore. Der durch das Ätz-

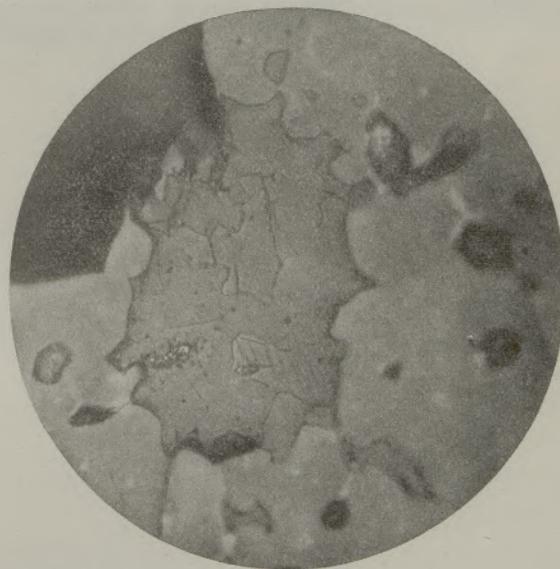


Abb. 8 (HCl — 700 ×)

mittel angegriffene Teil der Figur läßt erkennen, daß das betreffende Körnchen aus mehreren einzelnen Merwinitkristallen besteht. Die Merwinitkristalle zeigen eine für Dikalziumsilikat charakteristische Streifung.

Zusammenfassung

Nach einigen Literaturnachweisen wird die makro- und mikroskopische Struktur eines feuerfesten Magnesitsteines mit sehr geringem Chromergehalt studiert. Mikroskopisch konnte man die Gesamtmasse in drei Hauptzonen unterteilen, die sich in der Grundmasse, welche die rundlichen Periklas-kristalle verkittet, unterscheiden.

In der ersten Zone besteht die Grundmasse aus Forsterit, in der zweiten aus Monticellit und in der dritten aus Merwinit. Es wurde auch das Aussehen der verschiedenen Gefügebestandteile studiert. Im besonderen ergibt sich die Anwesenheit von Spinellen, welche chemisch sehr verschieden sind und auch zonare Struktur aufweisen.

Summary

After reference to relative literature a study is made of the macro- and microscopic structure of a refractory magnesite brick with low chromium ore

content. It was possible to establish with the aid of the microscope three different zones which differ from one another in the basic substance which binds or cements the round periclase crystals. In the first zone the basic substance consists of forsterite, in the second of monticellite, and in the third of merwinite. The appearance of the various components was also studied. In particular, there appear to be various spinels which display zonal structure.

Résumé

On étudie, selon certaines données de la littérature technique, la structure macroscopique et microscopique d'une brique réfractaire de magnésie à très faible teneur en mineral de chrome. L'examen microscopique a permis de diviser l'ensemble de la masse en trois zones principales qu'on peut distinguer dans la masse fondamentale qui enrobe les cristaux arrondis de periclase. Dans la première zone, la masse fondamentale se compose de grains de forsterite, dans la deuxième zone de grains de monticellite et dans la troisième de grains de merwinite. On a également étudié l'aspect différents constituants. Il semble, en particulier du point de vue chimique, qu'il existe différents spinelles (aluminates de Mg) présentant une structure zonaire.

Literaturnachweis

- (1) K. Konopicky, H. Kassel: Ber. D. Ker. Ges. **17**, 465 (1936); **18**, 97 (1937).
- (2) P. P. Budnikoff, P. I. Pines: Journ. Am. Cer. Soc. **18**, 125 (1935).
- (3) F. Cornu: Zentr. Mineral. Geol., **10**, 305 (1908).
- (4) K. A. Redlich, siehe Doelter-Leitmeyer, Handbuch d. Mineralchemie, **1**, 258 (1912).
- (5) H. White: Journ. Am. Cer. Soc. **21**, 216 (1938).
- (6) O. Andersen: Journ. Am. Cer. Soc., **17**, 221 (1934).
- (7) H. Salmang, K. Schnitzler: Ber. D. Ker. Ges., **14**, 77 (1933).
- (8) B. Tavasci: La Chimica de l'Industria, **23**, 255 (1941).
- (9) K. Konopicky, F. Trojer: Radex-Rundschau 1947, 3.
- (10) F. Kahler: Radex-Rundschau 1947, 50.
- (11) R. Banco: „Der Magnesit und seine Verarbeitung.“ T. Steinkopf, Leipzig, 1932.
- (12) C. Koepfel: „Feuerfeste Baustoffe“, Hirzel, Leipzig 1938, Seite 203.
- (13) B. Tavasci: il cemento **39**, N. 10, 11, 12 (1942).
- (14) B. Tavasci: Gion. Chim. Ind. Applicata **16**, 540 (1934).

(Eingelangt am 24. März 1948)

FÜR DEN PRAKTIKER

Mischungsformel für Halbkreisgewölbe

(Nachtrag)

(Vereinfachte Mischungsformeln für das Arbeiten im Konstruktionsbüro bei Vorliegen von Steintabellen, aus welchen die Radien der einzelnen Wölberformen entnommen werden können.)

(Simplified combined formula for constructional office work where brick tables are available from which the radii of the separate forms of vaulting can be obtained.)

(Formules simplifiées destinées aux bureaux d'études et de construction des fours utilisant des tables de dimensions des briques qui donnent les valeurs des rayons des différentes formes de voûtes.)

Zur Ermittlung des Steinbedarfes für Halbkreisgewölbe, die aus zwei verschiedenkeiligen Wölbsteinen herzustellen sind, wurden an dieser Stelle bereits Mischungsformeln für die Berechnung der Stückzahlen der einzelnen Steinformen angegeben*). Für diese Formeln müssen die Keilbreiten der zu kombinierenden Wölbsteine bekannt sein. Man wird daher mit diesen Mischungsformeln vor allem auf der Baustelle rechnen, da die Keilbreiten der vorhandenen Wölber einfach gemessen werden können.

Für die Arbeiten im Konstruktionsbüro, wo Steintabellen vorhanden sind, aus welchen die Radien der einzelnen Wölberformen entnommen werden können, sind im folgenden vereinfachte Mischungsformeln nachgetragen. In diesen sind die tatsächlichen Radien, die der Keiligkeit der Steine einschließlich Mörtelfuge entsprechen, einzusetzen. Diese Radien dürfen in ihrer Größe weder ab- noch aufgerundet werden. Die im Radex Handbuch angeführten Radien der verschiedenen Wölber entsprechen dieser Bedingung.

Gegeben sind:

Steinform W_1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Radius des Wölbers} = r_1 \\ \text{Innere Keilbreite + Mörtelfuge } (b_1 + d) = B_1 \end{array} \right.$

Steinform W_2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Radius des Wölbers} = r_2 \\ \text{Innere Keilbreite + Mörtelfuge } (b_2 + d) = B_2 \end{array} \right.$

Radius des Gewölbes = r

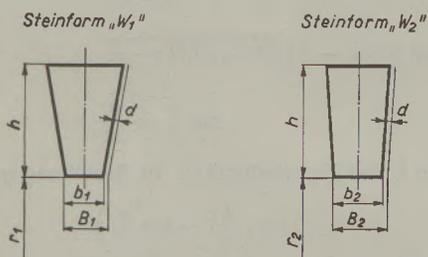
Gesucht wird:

Anzahl Z_1 der Wölber „Steinform W_1 “ für den Halbkreisbogen

Anzahl Z_2 der Wölber „Steinform W_2 “ für den Halbkreisbogen

$$Z_1 = \frac{\pi r_1 (r_2 - r)}{B_1 (r_2 - r_1)} \quad Z_2 = \frac{\pi r_2 (r_1 - r)}{B_2 (r_1 - r_2)}$$

Für die Berechnung des Steinbedarfes für Stichbogen- gewölbe gelten die an dieser Stelle bereits erschienenen Ausführungen*).



Radius des Wölbers = r_1
 Innere Keilbreite = b_1
 Innere Keilbreite +
 Mörtelfuge = $b_1 + d = B_1$

Radius des Wölbers = r_2
 Innere Keilbreite = b_2
 Innere Keilbreite +
 Mörtelfuge = $b_2 + d = B_2$

d = Dicke der Mörtelfuge über die ganze Steinhöhe gleichbleibend und bei feuerfestem Mauerwerk im allgemeinen 2 mm

h = Steinhöhe der Wölber = Gewölbedicke

*) „Berechnung des Steinbedarfes für Gewölbe“, Radex Rundschau 1948, 154.

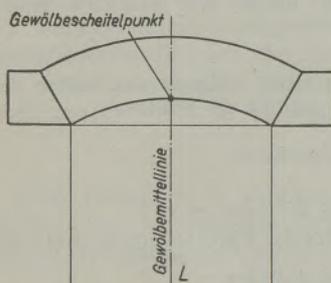
Symmetrische und unsymmetrische Kreisbogengewölbe

(Nach einer erweiterten Wiedergabe der Formeln für symmetrische Kreisbogengewölbe werden die zur Berechnung unsymmetrischer Kreisbogengewölbe erforderlichen Formeln angegeben.)

(Following the amplified reproduction of the formulae for symmetrical circular arch-vaulting the necessary formulae are given for the calculation of non-symmetrical circular arch-vaulting.)

(Après un ample exposé des formules s'appliquant aux voûtes symétriques en forme d'arc de cercle, l'article fournit les formules nécessaires au calcul des voûtes asymétriques en forme d'arc de cercle.)

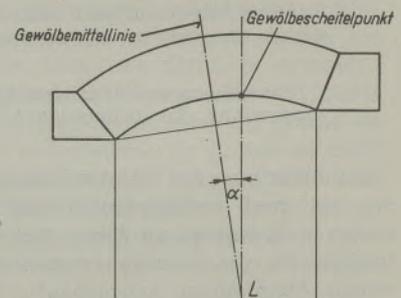
Symmetrisches Gewölbe



Die Mittellinie des Gewölbes fällt mit der Lotrechten L (durch den Gewölbescheitelpunkt) zusammen.

Im Industrieofenbau kommen meist Kreisbogengewölbe vor, deren Abmessungen durch die drei Größen Spannweite, Bogenhöhe und Gewölbedicke bestimmt sind. Nach der Lage des Gewölbes zum Ofenraum unterscheiden wir symmetrische und unsymmetrische Gewölbe (Bild 1).

Unsymmetrisches Gewölbe



Die Mittellinie des Gewölbes bildet mit der Lotrechten L (durch den Gewölbescheitelpunkt) einen Winkel α .

Bild 1

1. Symmetrische Kreisbogengewölbe

Im Ofenbau verwendet man im allgemeinen das symmetrische Kreisbogengewölbe. Bild 2 zeigt uns einen zwischen Widerlagern eingespannten symmetrischen Gewölbekreisbogen mit dem Öffnungswinkel φ (= Zentriwinkel), dem Gewölberadius r , der Spannweite s und der Bogenhöhe f (= Stichhöhe). Die Gewölbemittellinie, die zugleich die Lotrechte L durch den Gewölbescheitelpunkt ist, halbiert die Spannweite s ; sie ist Symmetrieachse des Gewölbes. Die beiderseits gleichen Widerlager liegen auf derselben Höhe.

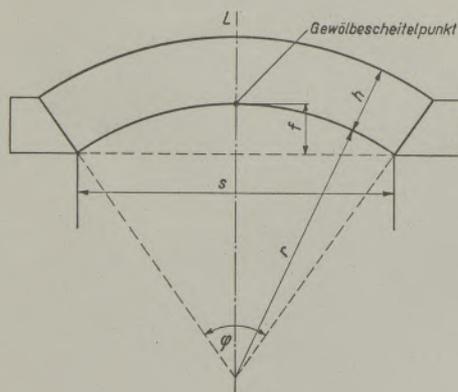


Bild 2

Die Abhängigkeit von Gewölberadius, Spannweite und Stich solcher symmetrischer Gewölbe wurde in dieser Zeitschrift bereits behandelt*). Die für die Ermittlung

dieser Größen angeführten Formeln werden der Vollständigkeit halber hier im erweiterten Umfange wiedergegeben.

Gegeben sind:

Gewölberadius r
Spannweite s

Gesucht wird:

Stichhöhe f
Zentriwinkel φ

$$f = r - \sqrt{r^2 - \left(\frac{s}{2}\right)^2}$$

$$\text{umgeformt } f = r - \frac{1}{2} \sqrt{(2r + s)(2r - s)}$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{s}{2r}$$

Stichhöhe f und Zentriwinkel φ in Beziehung gebracht:

$$f = r \left(1 - \cos \frac{\varphi}{2}\right)$$

Gegeben sind:

Spannweite s
Stichhöhe f

Gesucht wird:

$$\text{Gewölberadius } r = \frac{s^2}{8f} + \frac{f}{2}$$

*) „Berechnung der Gewölbe und der Gewölbesteine“, Radex Rundschau 1948, 64.

2. Unsymmetrisches Gewölbe

Diese in Bild 3 dargestellte Gewölbeform kommt im Ofenbau seltener vor. Die Lotrechte L durch den Scheitelpunkt des Gewölbes teilt die Spannweite s in zwei ungleiche Abschnitte $\frac{s_1}{2}$ und $\frac{s_2}{2}$; sie ist also nicht Symmetrieachse. Gegenüber dem symmetrischen Gewölbe liegen die untereinander verschiedenen Widerlager nicht auf gleicher Höhe.

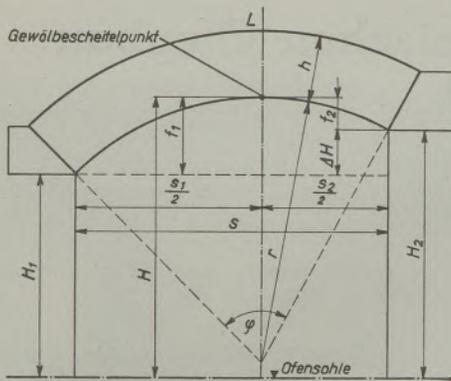


Bild 3

Für die Berechnung der Gewölbe Maße betrachten wir ein solches Gewölbe als Teile zweier symmetrischer Gewölbe mit gleichem Gewölberadius r , jedoch mit verschiedenen Spannweiten s_1 und s_2 und verschiedenen Stichtiefen f_1 und f_2 . Um die für das symmetrische Gewölbe angeführten Formeln auch zur Berechnung des unsymmetrischen Gewölbes anwenden zu können, müssen zuerst die Spannweiten s_1 bzw. s_2 ermittelt werden.

Gegeben sind:

- Gewölberadius r
- Spannweite s
- Höhenunterschied der Widerlager $H_2 - H_1 = \Delta H$

Gesucht wird:

- Gewölbestich f_1
- Gewölbestich f_2
- Zentriwinkel φ

Erforderliche Hilfsgröße: $c^2 = s^2 + \Delta H^2$,

$$s_1 = \frac{\Delta H}{c} \sqrt{4r^2 - c^2} + s;$$

$$\text{umgeformt: } s_1 = \frac{\Delta H}{c} \sqrt{(2r+c)(2r-c)} + s$$

$$f_1 = r - \frac{1}{2} \sqrt{(2r+s_1)(2r-s_1)},$$

$$f_2 = f_1 - \Delta H$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{c}{2r}$$

Gegeben sind:

- Spannweite s
- Gewölbehöhe von Ofensohle gemessen H
- Widerlagerhöhe des linken Gewölbebogens H_1
- Widerlagerhöhe des rechten Gewölbebogens H_2

Gesucht wird:

Gewölberadius r

Erforderliche Hilfsgröße: $c^2 = s^2 + \Delta H^2$

$$f_1 = H - H_1,$$

$$f_2 = H - H_2$$

$$s_1 = \frac{2(s f_1 - \sqrt{c^2 f_1 f_2})}{\Delta H}$$

$$r = \frac{s_1^2}{8f_1} + \frac{f_1}{2}$$

AUS DER LITERATUR

Neuerungen im amerikanischen Ofenbau

(Wärmeofen mit rotierendem Herd für Vorblöcke und Knüppel; pfeilerlose Vorderwand; Entwicklung des allbasischen S.-M.-Ofens in U. S. A.)

(Rotary Hearth Furnace, used for heating steel bars and rods. All door front. Development of the all-basis open hearth furnace in the U. S. A.)

(Fours à foyer rotatif pour le réchauffage des barres d'acier et des lingots; porte d'enfournement sans piliers; développement du four Siemens-Martin entièrement basique, aux U. S. A.)

Im amerikanischen Ofenbau wurden zwei Konstruktionen zur Betriebsreife gebracht, die bahnbrechend sein dürften:

1. Der runde Wärmeofen für Blöcke und Halbzeug als Verbesserung gegenüber den bisherigen Stoßöfen.
2. Die pfeilerlose Vorderwand für Brammen-Wärmöfen und Siemens-Martin-Ofen, die nur aus Türen besteht.

Bei dem Rundofen mit rotierendem Herd handelt es sich um einen Ringofen (1). Innerhalb des Ringes rotiert ein Herd, der durch Sandtassen, ähnlich wie bei Schmiedeöfen mit ausfahrbarem Herd, abgedichtet ist. Das Prinzip des Ofens ist in Skizze 1 dargestellt. Der

Herd dreht sich auf Rollen mit variabler Geschwindigkeit, so daß die Wärmzeit den Blockdimensionen und der Qualität des Stahles angepaßt werden kann. Die heiße Zone ist von der Einsatzzone durch eine feststehende Wand getrennt. Die auf der Einsatzseite automatisch chargierten Blöcke wandern der Flamme entgegen zu den Brennern am Schweißende, um dort ebenfalls automatisch gezogen zu werden. Die Vorteile dieser Anordnung sind offensichtlich folgende:

1. Der in der Schweißzone heiß gewordene Herd wandert unter der Trennwand hindurch, so daß die aufgespeicherte Wärme den frisch eingesetzten Blöcken wieder zugeführt wird und sich keine Schweißschlacke bildet, die den Herd korrodiert.
2. Der Fortfall der Korrosion des Herdes durch die Schlacke und des Verschiebens der Blöcke auf dem Herd erlaubt die Anordnung von Rippen aus feuerfestem Material, auf denen die Blöcke hohl aufliegen. Dadurch ist eine allseitig gleichmäßige Beheizung gewährleistet, die sich in einer Verkürzung der Wärmzeit auswirkt.
3. Da das Rollen der Blöcke über den Stoßherd fortfällt, wird die einmal gebildete Zunderschicht nicht immer wieder zerstört und neu gebildet, so daß der Verzunderungsverlust auf etwa die Hälfte und weniger gedrückt wird.
4. Ein Zusammenschweißen der Blöcke auf dem Schweißherd ist nicht möglich, da sie im selben Abstand voneinander auf dem Schweißherd liegen bleiben, wie sie eingesetzt wurden.

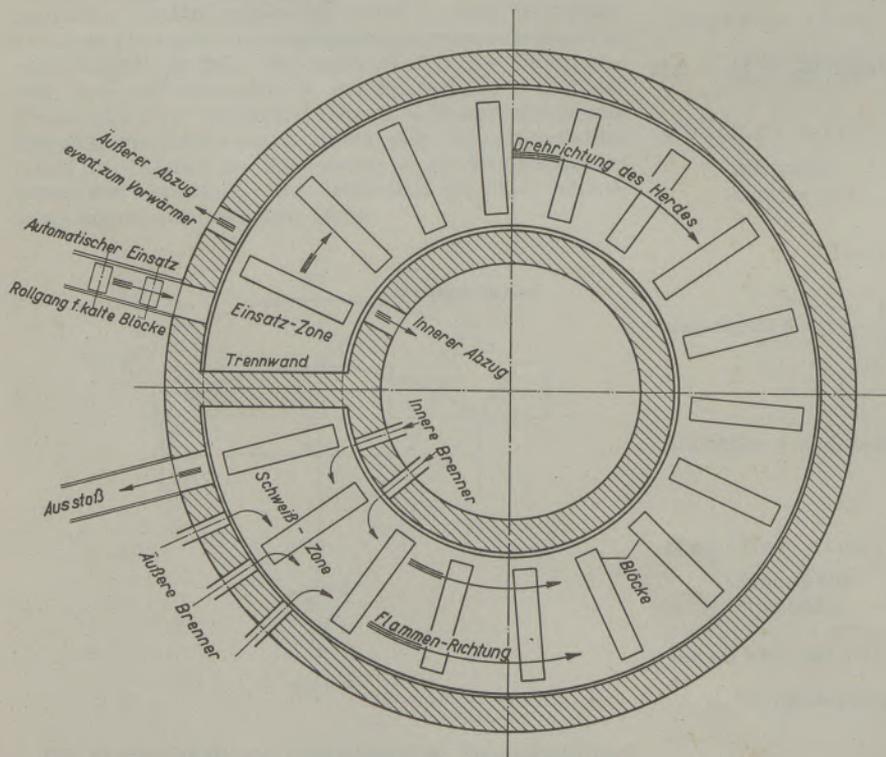


Abb. 1

„Block- und Knüppelwärmeofen mit rotierendem Herd“

5. Die teure Stoßmaschine fällt fort und der Ofen kann leer gefahren werden, ohne daß Blöcke nachchargiert werden.
6. Die Temperatur kann neben der Regelmöglichkeit der Feuerung durch die Winkelgeschwindigkeit des Herdes beeinflußt werden, was besonders wichtig für Qualitätsstähle ist.

Abb. 2 zeigt den Ofen von der Chargierseite aus, die gleichzeitig auch die Ziehseite ist. Das ist der einzige Nachteil, doch ließe sich dieser auf einfache Weise beseitigen, so daß der Materialfluß vom Lager zur Straße

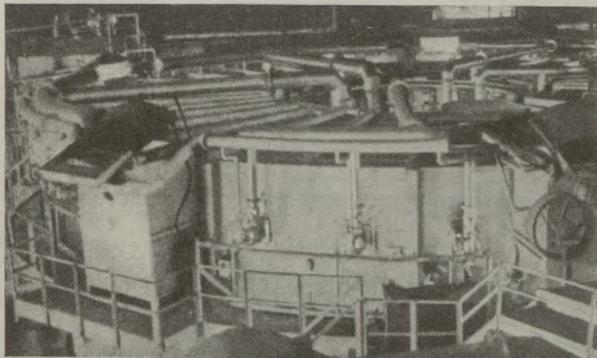


Abb. 2a

Automatisch arbeitender Wärmofen für Knüppel mit rotierendem Herd für eine Leistung von 10 t/h und Brenneranordnung

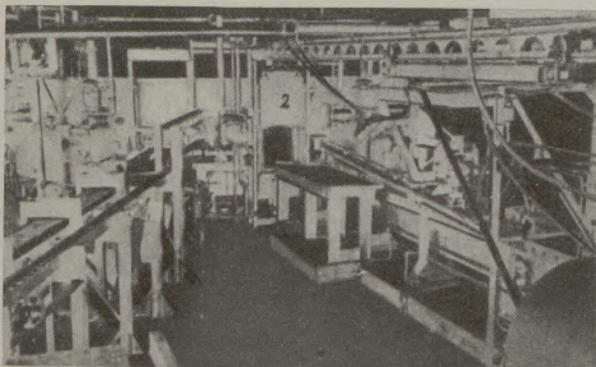


Abb. 2b

Automatisch arbeitender Wärmofen für Knüppel, Einsatz- und Ziehseite

nicht gestört wird. In Abb. 3 sind die Trennwand und die Öffnungen für Einsatz und Abzug der Rauchgase zu sehen. Die Trennwand ist aus „Super-duty“ Silika Steinen in Hängekonstruktion hergestellt. Die Wände sind aus Schamottesteinen mit Außenisolation und die Decke in Hängekonstruktion ausgeführt. Die Knüppel oder Vorblöcke liegen auf Rippen aus „Super-duty“ Silika. Bisher wurden Ofen mit bis zu 60 t Stundenleistung gebaut.

Die Betriebsergebnisse brachten einen Rückgang der Verzunderung von 3 auf 1,5%. Je nach der Automatisierung des Einsatz- und Ziehvorganges sind zur Bedienung ein bis zwei Mann erforderlich. Die Reparaturen beschränkten sich auf einen sektionsweisen Ersatz der Kurvenführungen, die den Herd tragen, in einem Zeit-

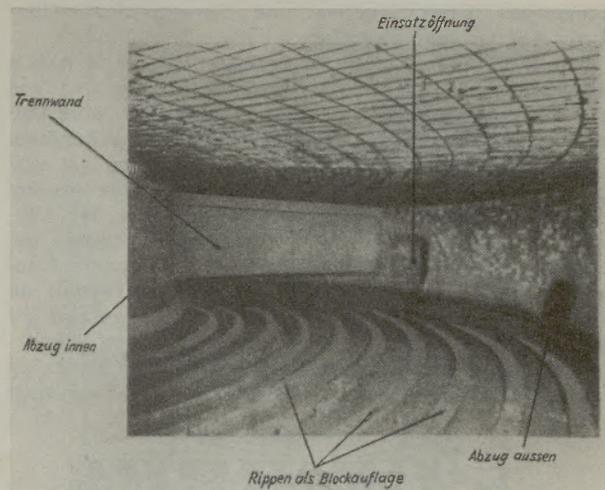


Abb. 3

Automatisch arbeitender Wärmofen für Knüppel und Vorblöcke mit rotierendem Herd für 30—40 t/h. Trennwand, Einsatzöffnung, Gasabzug und Herdruppen als Auflage für den Einsatz

raum von fünf Jahren, und einen Ersatz der Rippen, auf denen die Beschickung ruht, in Zeiträumen von 9 bis 14 Monaten. Hinzu kam eine Wandreparatur von etwa 1 m Länge in voller Höhe am Schweißherd und vereinzelte Brennerreparaturen. Die Walztemperatur betrug 1180° C (legierter Stahl). Gewölbereparaturen sind in diesem Zeitraum nicht erforderlich gewesen. Ofen dieser Konstruktion laufen bei der National Tube Comp. und der Timken Roller Bearing Co. Der Platzbedarf eines Ofens für 40 t Stundenleistung wird mit einem Durchmesser von rund 23 m angegeben, bei einer Herdbreite von rund 4,7 m. Zahlen über den Brennstoffverbrauch fehlen.

Während die Konstruktion von Ofen mit rotierendem Herd eine Neukonstruktion ist, die gegenüber den alt-herkömmlichen Stoßöfen einen erheblichen Vorteil darstellt, bedeutet die pfeilerlose Vorderwand das Ende einer Entwicklung, die mit der Eliminierung der Tür-

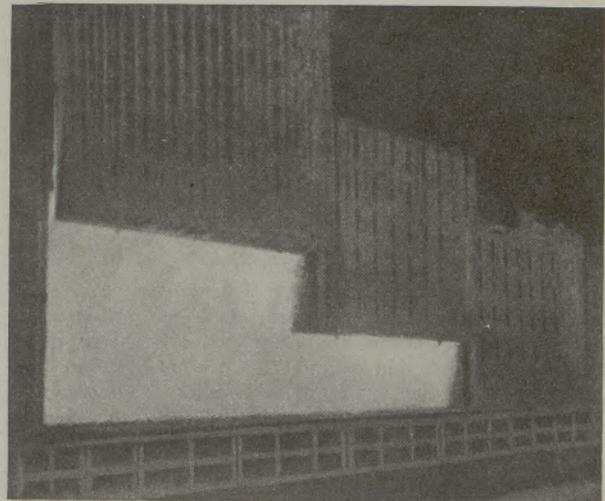


Abb. 4

Pfeilerlose Vorderwand, Anordnung der Türen bei einem schweren Brammenofen

bögen bei Blockwärmöfen und Siemens-Martin-Öfen ihren Anfang genommen hat.

Wie B. S. Longenecker (2) berichtet, ist die in Abb. 4 wiedergegebene pfeilerlose Vorderwand, die nur aus Türen besteht, das Ergebnis einer fünfzehn Jahre langen Entwicklungsarbeit an großen Brammen-Wärmöfen. Sie ist bereits bei sieben Öfen ausgeführt und hat sich in diesem Betrieb bewährt. Im Anschluß daran werden die Möglichkeiten besprochen, die sich bei der Verwendung dieser Konstruktion bei Siemens-Martin-Öfen ergeben würden. Zweifellos könnten bei geeigneter Konstruktion erhebliche Ersparnisse durch den Fortfall an Pfeilerreparaturen gemacht werden. Voraussetzung ist natürlich das Vorhandensein eines basischen Hängewölbes, da sonst der Seitendruck des Gewölbes zu starke Widerlagerkonstruktionen erfordert. Abb. 5 zeigt

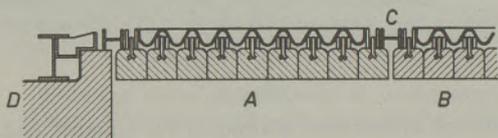


Abb. 5

Querschnitt durch die Türen einer pfeilerlosen Vorderwand

- A: 1. Tür der Gesamtöffnung
- B: 2. Tür der Gesamtöffnung
- C: Überdeckung der Fuge mit Tür B verbunden
- D: Vorderwand am Ofenende

Befestigung der Steine an den Türen ähnlich wie bei Hängewölben

den Querschnitt, Abb. 6 den Längsschnitt durch die Türkonstruktion, die im wassergekühlten Rahmen liegt. Aus Abb. 6 ist nur zu sehen, daß sich die Türen übergreifen, während Abb. 5 die Anordnung des Türzuges darstellt, der so eingerichtet ist, daß die Tür sich nach Fixierung ihrer Auflage auf der Schaffplatte durch einen Schlitz gegen das gekühlte Gewölbebodenlager anlegt.

Für Siemens-Martin-Öfen müßten die dargestellten Konstruktionen jedenfalls etwas robuster ausgeführt werden, ganz abgesehen von der dargestellten Gewölbe- konstruktion, die im Siemens-Martin-Ofen kaum den hohen Anforderungen genügen dürfte. Die Vorteile der Möglichkeit mit großen Mulden schneller zu chargieren, die von Longenecker sehr ausführlich besprochen wird, dürften wohl bei Verwendung von Sauerstoff im Brenner zur Geltung kommen, wenn Chargierungsgeschwindigkeiten von 50 t/h und mehr erforderlich werden, vielleicht auch bei basischen Gewölben, die gegen Stichflammen widerstandsfähiger sind. Doch darf nicht vergessen werden, daß zu schnelles Chargieren zu einem langen Wühlen der Chargen Anlaß gibt, so daß dadurch die Verkürzung der Chargierzeit wieder aufgehoben wird. Bei normaler Feuerung dürfte eine Chargiergeschwindigkeit über 30 t/h schwerlich von Vorteil sein. Nichtsdestoweniger ist hier ein Weg gewiesen, der bahnbrechend werden kann. Fraglos erleichtern große Schlackenmulden den ganzen Chargierbetrieb. Die Ausführung der Mulde ist in Abb. 7 dargestellt. Longenecker empfiehlt mit zwei verschiedenen Mulden zu arbeiten, von denen die eine 5,1 m³ und die kleinere 2,5 m³ Inhalt hat, um vor allem beim Chargieren gegen Ende den Schrott besser verteilen zu können. Die Mulden, die in einer Gabel sitzen, werden gegen die Mitte des Ofens hin gekippt, so daß der Schrotthaufen sich nicht an der Rückwand aufbaut. Die Eignung dieser Konstruktion muß aber erst im Betrieb erprobt werden.

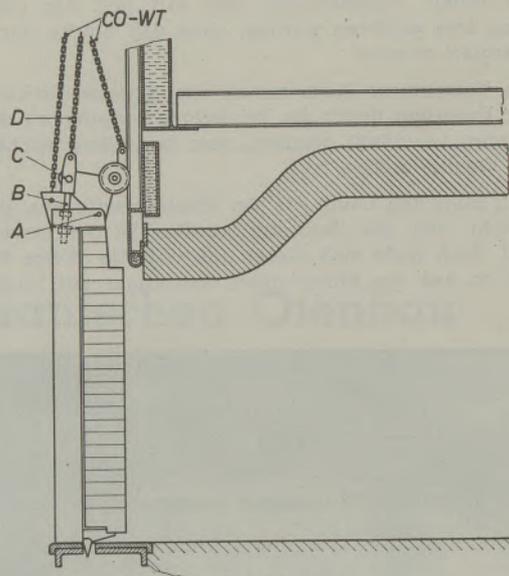


Abb. 6

Türaufhängung und Gewölbeausbildung bei einer pfeilerlosen Vorderwand eines Brammenofens

- A—C : Hebel, um das Einlegen bzw. Abheben des Tür- obertheiles vom Gewölbewiderlager zu ermöglichen
- B : Einstellung der Länge der Zugkette
- D : Haupttürzugkette
- CO—WT: Ausgleichskette

Über die Entwicklung des vollbasischen Ofens liegen zwei Berichte vor. Im ersten berichtet Vernon W. Jones (3) über die Ergebnisse basischer Zustellungen bei der American Steel Corporation. Der zweite gibt einen allgemeinen Überblick über die Ergebnisse eines 164 t-Ofens für die ersten vier Zustellungen in dem Stahlwerk der Steel Company of Canada wieder.

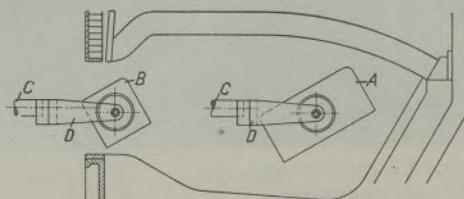


Abb. 7

Vorschlag für eine Chargiervorrichtung für SM-Öfen

- A Mulde 5,1 m³ Inhalt
- B Mulde 2,5 m³ Inhalt
- C Kopf des Schwengels der Chargiermaschine
- D Mit der Mulde fest verbundene Gabel

Nach N. W. Jones wurden in den Vereinigten Staaten bis 1914 Magnesitsteine infolge ihrer Neigung zum Abplatzen bei Temperaturwechsel lediglich als Herdfutter unter der Stampfmasse und zum Abdecken der Feuerbrücken verwendet. Die in den folgenden Jahren immer weiter um sich greifende Benutzung dieser Steine ist in Abb. 8 übersichtlich dargestellt.

In den nächsten zehn Jahren, parallel mit dem Aufkommen der schrägen Rückwand, erfolgte dann die Aus-

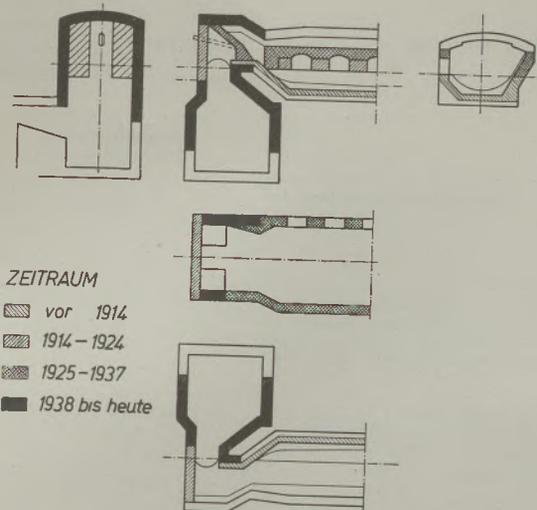


Abb. 8

Zunehmende Verwendung basischer Steine an verschiedenen Ofenteilen im Laufe der letzten 50 Jahre

mauerung der Vorderwand und der Rückwand in der Schlackenzone mit basischen Steinen. Außerdem begann man die Stirnwände der Ofenköpfe im Bereich der aufsteigenden Luftzüge aus Magnesitsteinen zu machen. 1925 bis 1937 fing man an, die Ofenköpfe mit Magnesitsteinen zu mauern, wagte aber noch nicht, auch die Kopfgewölbe aus diesem Material zu bauen. Die Rückwände wurden allmählich ganz aus Magnesit zugestellt. Während Heger (4) bereits 1934 die ersten Versuche mit Radexgewölben in Deutschland machte und Bremer 1935 auf dem Bochumer Verein mit vollbasisch zugestellten Ofen arbeitete und Produktionssteigerungen bis zu 25% sowie erhebliche Qualitätsverbesserungen nachweisen konnte, begann man in den Vereinigten Staaten erst 1937 mit vollständig basischen Köpfen, einschließlich Kopfgewölbe, Großversuche durchzuführen. Zwangsläufig mußte dadurch die Kopfhaltbarkeit steigen, weil der Angriff der vom Gewölbe herabtropfenden sauren Gewölbeschlacke fortfiel. Doch ging man sehr bald einen Schritt weiter und stellte sowohl das Hauptgewölbe als auch das Futter der Schlackenammern aus Magnesitsteinen her. Dabei fiel nunmehr, da die Kieselsäure aus dem Gewölbe fehlte, die Schlacke in den Kammern granalienartig an, so daß man sie einfach mit der Schaufel entfernen konnte.

Nach den Erfahrungen von Jones mit basischen Köpfen, aber saurem Hauptgewölbe und basisch ausgefütterten Schlackenammern bei der Armco Steel Corp., Werk Middleton, lagen, wie Abb. 9 zeigt, Ende 1947 die Reparatur- und Zustellungskosten des basischen Ofens Nr. 7 um 11% tiefer als die des mit Silika zugestellten Vergleichsofens Nr. 4 und um 28% niedriger als die entsprechenden Kosten für das ganze aus sechs Ofen mit je 165 t Fassungsvermögen bestehende Stahlwerk. Die Reparaturkosten zeigen steigende Tendenz, besonders in den Jahren 1946 und 1947. Dies ist auf die steigenden Löhne und steigenden Materialkosten zurückzuführen. Die Steigerung setzt sich auch jetzt noch fort, wie die Preisangaben in den verschiedenen Zeitschriften zeigen. Diese Steigerung betrug von Oktober 1947 bis Juni 1948 etwa 8½%, bezogen auf den Preis von 1947.

Die Form der Kurven für die Vergleichsofen rührt daher, daß die Reparaturkosten einschließlich der Neu-

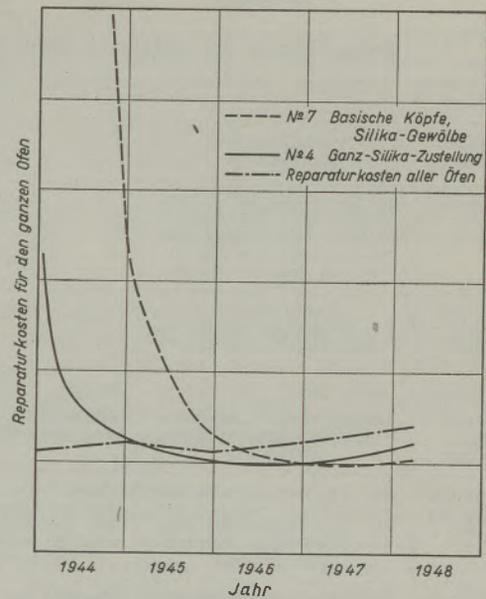


Abb. 9

Entwicklung der Reparaturkosten des Werkes in den Jahren 1944—1948

zustellung auf die laufende Tonne der Produktion umgelegt wurden. Die strichpunktierte Kurve zeigt die Hyperbelform nicht, weil bei der Umlegung der Kosten auf den ganzen Betrieb die einzelnen Zustellungen der Ofen nicht so sehr in Erscheinung treten. Die Produktionssteigerung betrug 3% oder bei einer Produktion mit acht Ofen von 800 000 Jato 24 000 Jato.

Die Erprobung basischer Hauptgewölbe läuft seit Februar 1945. Der Versuchsofen bei der Steel Company of Canada hatte im Mai dieses Jahres sein viertes Gewölbe und man erwartet, daß er bei dieser letzten Reise die Reparaturkosten der Silikagewölbe unterbieten wird. Der Versuchsofen der Carnegie Illinois Steel Corporation in South-Chicago, dessen Abmessungen an dieser Stelle bereits wiedergegeben wurden (5), wird augenblicklich mit erhöhter Brennstoffzufuhr und Sauerstoffzusatz im Brenner unter höchster Beanspruchung betrieben. Trotz dieser schweren Bedingungen kann jetzt schon gesagt werden, daß er sich wirtschaftlich und betriebstechnisch bewährt.

Gegenüber dem von Krikfa und Schöberl betriebenen vollbasischen Ofen (6), dessen ausgezeichnete Betriebsergebnisse für sich sprechen, kommt bei den amerikanischen Bauweisen noch basische Zustellung der Schlackenammern hinzu. Hierbei wirkt sich das leichte Ausräumen der Schlackenammern nicht bloß verkürzend auf die Reparaturzeit aus, sondern es ist auch möglich, bei Vorderwandreparaturen über Sonntag die Schlackenammern auszuräumen. Außerdem wird das bei großen Ofen unumgänglich notwendige Sprengen der Schlacken in den Kammern überflüssig. Dadurch wird die Gefahr des Undichtwerdens der Kammern infolge der beim Sprengen nie zu vermeidenden Erschütterungen beseitigt. Die Wiederverwendung dieser Kammerschlacke kann ohne weiteres als Zuschlag im Siemens-Martin-Ofen selbst oder im Hochofen erfolgen.

Der Bericht von W. Moore (7) beschäftigt sich im Gegensatz zu Jones mit vollbasischer Konstruktion. Die Möglichkeiten der Entwicklung sind am besten aus der Zusammenstellung, Zahlentafel 1 (10), zu ersehen.

Zahlentafel 1

Entwicklung der ersten 4 Gewölbe eines 160 t-Ofens aus basischen Steinen

Gewölbe-Nr.	1	2	3	4
Widerlager-Ausbildung	Vorderwand fest Rückwand fest	wie 1	wie 1	Vorderwand fest Rückwand gefedert
Querschnitt	18''-Steine gewölbt von Widerlager bis gegen Mitte, in der ein flaches Stück von 100—250 mm Breite aus 15''-Steinen gemauert wurde	wie 1	Gleichmäßig rundes Gewölbe mit 18''-Steinen	wie 3
System des Hängewölbes	System Dietrick Die Hängeeisen wurden an Längsträgern aufgehängt	wie 1	System Dietrick Die Hängeeisen wurden an gewölbten Trägern aufgehängt, die quer zur Ofenlängsachse angeordnet waren	wie 3
Berücksichtigtes Wachstum	Längsrichtung 3%, Querrichtung eine Gewölbehälfte 3%, andere 5%	Längs- und Querrichtung über das ganze Gewölbe 3%	Längsrichtung 3%, Querrichtung eine Hälfte 2%, andere 3%	Längsrichtung 3%, Querrichtung 3% zuzüglich Federweg
Reparaturen während der Reise	Ca. 25% der gesamten Gewölbehälften wurden erneuert. Alle Reparaturen dort, wo 5% Wachstum angenommen wurden	Keine — Der 380 mm breite Teil der ebenen Ausbildung des Gewölbes wurde während der letzten 50 Ch. mit Chromerz gehalten	Keine	Bis 370 Ch. noch keine
Abnutzung während der Reise	Ausbauchungen und Absplittern der Steinkanten während der ersten Chargen. Abplatzen der oxydgesättigten Schichten in Intervallen von ca. 50 Chargen in Stärke von 50—75 mm, stärkstes Abplatzen dort, wo 5% Wachstum angenommen wurde. Besonders starkes Abplatzen beim Abstellen	Ungefähr wie 1, nur daß sich das Abplatzen gleichmäßig über das ganze Gewölbe verteilte	Ähnlich wie 1 und 2, besonders intensiv, wo abwechselnd geschlossene und halbggeschlossene Kästen verwendet wurden. Keine Ausbauchungen	Die Oxydsättigung entwickelte sich sehr schnell und blieb intakt. Abplatzen in Schichten von 25 mm Tiefe, Abstellen des Ofens hatte kein stärkeres Abplatzen zur Folge
Zustand des Gewölbes am Ende der Reise und Bemerkungen	Vollständig aufgebraucht	Vollständig aufgebraucht	Gewölbe abgerissen, obwohl es noch 40—50 Ch. hätte machen können	Reise noch nicht zu Ende bei 370 Ch. Dünnschicht 175 mm, Erwartete Haltbarkeit 470 Ch. oder mehr
Chargenzahlen	331	382	347	Nicht beendet

Besonderer Wert wird auf die Feststellung gelegt, daß gute Resultate nur mit Federung eines Widerlagers, in diesem Falle des Rückwandwiderlagers, erreicht werden. Allerdings ist der Federweg von 5'', wie er beim vierten Gewölbe vorgesehen war, noch zu kurz gewesen, da die Feder bei 310 Chargen bereits vollständig zusammengedrückt war. Bei der nächsten Zustellung soll der Federweg auf 7'' vergrößert werden.

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung gegenüber dem Silikaofen über alle bisherigen Ofenreisen zusammen (I—IV) und über die letzte Reise (IV) ergibt folgendes Bild:

Gewölbe	I—IV zus.		IV bis 360 Ch.		IV bis 470 Ch.	
	Produktionssteigerung	+14,1%	+14,2%			
Mehrkosten für Gewölbekonstruktion	+ 0,27 \$	+ 0,204 \$				
Brennstoffverbrauch	+ 0,012 \$/t	— 0,028 \$/t				
Reparaturkosten für Vorder- u. Rückwand	— 0,037 \$/t	— 0,001 \$/t				
Flußspat u. Kalkzusatz	n. a.	— 0,009 \$/t				
Zeitkonstante Kosten	— 0,208 \$/t	— 0,233 \$/t				
Gesamtersparnis	0,028 \$/t	0,067 \$/t	0,18 \$			

Bei der Beurteilung dieser Berechnung ist zu berücksichtigen, daß bei den ersten drei Reisen erhebliche Verluste an feuerfestem Material durch den Mangel an Erfahrung und durch Versuche entstanden sind. Andererseits sind die Kosten für das vierte Gewölbe

auf einer Chargenzahl von 310 basiert, obwohl man erwartet, daß nach dem Zustand bei Abfassung des Berichts das Gewölbe etwa 470 Chargen im ganzen machen wird. In diesem Fall erwartet man eine Ersparnis von 0,18 \$/t.

Zusammenfassung

Wärmeöfen mit rotierendem Herd zum Wärmen von Vorblöcken und Knüppel vermeiden die starke Beanspruchung des Herdes dadurch, daß das Material, ohne sich relativ zum Herd zu bewegen, von der Einsatzseite zum Ziehherd wandert. Dadurch ergeben sich bessere Heizungsverhältnisse, geringerer Abbrand und schnellerer Durchsatz. Ein Zusammenschweißen im Ziehherd ist dabei vollständig ausgeschlossen. Die teuren Stoßmaschinen fallen fort.

Die pfeilerlose Vorderwand wird jetzt an Wärmeöfen für große Brammen im Betriebe mit großem Vorteil verwendet. Hiedurch treten Ersparnisse durch Verminderung der Reparaturkosten und des Steinverbrauches ein. Ihre jetzt betriebsreife Konstruktion wird beschrieben. Die Vorteile ihrer Anwendung auf Siemens-Martin-Öfen werden empfohlen und ihre Vorteile für die Beschleunigung des Einsetzens hervorgehoben, wenn diese, besonders beim Arbeiten mit Sauerstoffzusatz im Brenner, erforderlich wird. Eine neue Chargiermaschine wird vorgeschlagen.

Die Entwicklung des allbasischen S.-M.-Ofens in USA hat später begonnen als in Europa. Die Art und Weise, wie sie entwickelt wurde, ist jedoch bezeichnend für die

schnellen und erschöpfenden Methoden, die in solchen Fällen in USA angewendet werden. Kostenvergleich zwischen Silika- und allbasischen Ofen an Hand von Betriebsversuchen.

Summary

Rotary hearth furnace used for heating steel bars and rods avoid waring the hearths because no movement of the bars takes place relative to the hearth during transport from the charging door to the discharging end of the furnace. Thus the material is better heated, oxydation decreases, and the output increases. By this method the welding together of the bars at the discharging end is entirely avoided. The costly pushers are no longer necessary.

The alldoor front is now used with advantage for furnaces reheating heavy slabs. Considerable savings of bricks occur and repairs are reduced. The present construction is described. The advantages of its use in open hearth furnaces are discussed, and the possibility of accelerating the charging of scrap is emphasized, particularly if oxygen is used in the burner. A new type of charging machine is proposed.

The development of the all-basic open hearth furnace began later in the U. S. A. than in Europe. The manner in which development was carried out is characteristic of the rapid and thorough methods applied in such cases in the U. S. A. A comparison of costs for silica and all-basic furnaces is made on the basis of operating tests.

Résumé

Les fours à sole rotative pour le réchauffage des brames et des barres d'acier évitent l'usure, trop rapide de la sole du fait que les matériaux progressent de l'entrée du four vers de four d'étirage, sans tout fois se déplacer par rapport à la sole. Il en résulte des conditions de chauffe meilleures, une moindre, proportion de déchets et un réchauffage plus rapide. En outre, un soudage dans le four d'étirage est rendu impossible. On peut ainsi éviter l'emploi des machines poussantes coûteuses.

Le système à porte d'enfournement sans piliers est avantageusement utilisé aujourd'hui dans les fours pour le réchauffage des brames de grandes dimensions. On peut ainsi, en diminuant les causes d'avaries et le besoin en briques, réaliser de grandes économies. L'article décrit cette méthode de construction qui vient d'être mise au point en vue de son application pratique. Il souligne les avantages de l'application de ce mode de construction aux fours Siemens-Martin, ainsi que ceux relatifs à la vitesse de l'enfournement, surtout dans le cas où une plus grande vitesse est rendue nécessaire par l'utilisation d'un excès d'oxygène dans le brûleur. Proposition au sujet d'une nouvelle machine à charger les fours.

Le développement des fours Siemens-Martin entièrement basiques a commencé plus tard aux U. S. A. qu'en Europe. La manière dont il s'y est effectué est cependant caractéristique des méthodes énergiques et rapides appliquées dans de tels cas aux U. S. A. Comparaison entre la rentabilité des fours à revêtements à base de silice et celle des fours entièrement basiques, fondée sur des essais techniques.

Literaturnachweis

- (1) R. E. Buckholdt: Rotary Hearth Furnaces Find Many Uses in Heating Steel, Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 36 (1948), S. 937.
- (2) L. S. Longenecker: All Door Front Will Permit Use of Large Charging Boxes, Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 36 (1948), S. 447.
- (3) W. Jones: Basic Brick in the Open Hearth Furnace, Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 36 (1948), S. 813.
- (4) A. Heger, A. Sonntag und M. Leineweber: Erfahrungen mit neuartigen hochfeuerfesten Steinen für S.-M.-Ofen, St. u. E. 55 (1935), S. 265.
- (5) Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Stahlerzeugung in Amerika, Radex-Rundschau 1948, S. 66.
- (6) O. Krifka u. A. Schöberl: Temperaturwechselbeständige Chrommagnetitsteine als Baustoffe für S.-M.-Ofen, Radex Rundschau 1948, S. 57, und W. Titze: Stahlerzeugung und feuerfestes Material der Ofenzustellung, Radex Rundschau 1948, S. 129.
- (7) A. K. Moore: Operating with a Basic Main Roof, Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 36 (1948), S. 87.

Carl Schwarz, Salzburg

(Eingelangt am 16. März 1949)

Die Entwicklung des SM-Ofenbetriebes in den USA im Jahre 1948

(Report, concerning the evolution of open hearts-process in the United States of America during the year 1948, following an article by Charles R. Fondersmith.) (1)

(Compte-rendu de l'évolution des méthodes employées en 1948 aux Etats Unis dans les fours S. M., d'après l'article de Charles R. Fondersmith.) (1)

Die zahlreichen Berichte in der amerikanischen Literatur über Betriebsversuche und neue Forschungsarbeiten in der Stahlindustrie der USA haben in Europa bisweilen falsche Vorstellungen über die Entwicklung des SM-Ofenbetriebes auf dem anderen Kontinent aufkommen lassen. Deshalb ist im folgenden ein kurzer Aufsatz des Vorsitzenden des National Open Hearth Committee, Charles R. Fondersmith (1), wiedergegeben, in dem die Entwicklung des SM-Ofenverfahrens in den USA im Jahre 1948 zusammengefaßt wird.

Das Jahr 1948 brachte mit über 88 Millionen Tonnen Stahl einen Friedensrekord. Alle Bemühungen mußten in erster Linie auf höchste Produktion und volle Ausnutzung der vorhandenen Kapazität ausgerichtet werden. Jedes verfügbare Schmelzaggregat, auch die kleinen, sauren SM-Ofen der Gießereien und Elektroöfen, wurden für die Erzeugung von Ingots eingesetzt.

Die Schrottknappheit verlangte besondere Maßnahmen einerseits in der Schrottaufbringung, andererseits in der Vorbereitung des Schrotts für den Ofen. Man war gezwungen, neue Schrottquellen in anderen Ländern zu erschließen und so wie während des Krieges alle Halden nach eisenhaltigen Abfällen abzusuchen.

Auch die Ölversorgung der SM-Ofen bereitete vielfach Schwierigkeiten, einerseits wegen des immer steigenden Schwefelgehaltes des Heizöles, andererseits wegen der stetigen Erhöhung des Ölpreises. In vielen Hütten besteht die Absicht, die Ofen auf Naturgas- oder Koksgasfeuerung umzustellen. Im großen gesehen, bestimmt einzig und allein der Kalorienpreis die Art des Brennstoffes für den SM-Ofen und deshalb dürfte beim derzeitigen Preis und der heutigen Qualität der flüssigen Brennstoffe das Öl allmählich unwirtschaftlich werden.

Die Blütezeit der Sauerstoffversuche ist vorbei. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß beim „lancing“ bei entsprechendem Kohlenstoffgehalt die Frischgeschwindigkeit durch Sauerstoff beträchtlich erhöht werden kann und daß damit Zeit gewonnen und die Produktion gesteigert wird. Bei einem niedrigen Satz an flüssigem Roheisen kann die Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft zur Produktionssteigerung herangezogen werden, wenn die damit verbundenen Ausgaben und die Erhöhung der Kosten für feuerfestes Material in tragbaren Grenzen bleiben und wenn die Schrottbeschaffenheit und die Chargiereinrichtung ein entsprechend rascheres Einsetzen gestatten. Es ist zweifelhaft, ob die Anreicherung der Verbrennungsluft auch bei Schmelzen mit hohen, flüssigen Roheisensätzen einen Vorteil bringt.

Die Versuche über die Verwendung von Preßluft wurden fortgesetzt, doch liegen noch nicht genügend Versuchsergebnisse vor, um ein endgültiges Urteil abgeben zu können.

Es wurden auch Versuche über den Zusatz von Sauer-

stoff im Hochofen und im Konverterbetrieb gemacht. Immer mehr Stahlwerke planen, zum Duplex-Betrieb überzugehen und Vormetall für den Martinofen im Bessemer-Konverter zu erblasen.

Die basische Zustellung der Köpfe gewinnt weiter an Bedeutung, da die Stahlwerker die Vorteile dieser Bauweise erkennen. Der höhere Ofenausnützungsgrad, die gesteigerte Produktion, die geringeren Kosten für laufende Reparaturen machen die höheren Zustellungskosten wett. Fortschritte wurden auch im Bau basischer Herdgewölbe erzielt und Haltbarkeiten von über 500 Chargen werden berichtet. Dazu wäre allerdings zu sagen, daß man in Amerika für die großen Ofen größere Gewölbestärken als bei uns verwendet. Man hofft in Amerika, daß der basische Ofen in Bälde wirtschaftlich sein wird.

Immer mehr Ofenköpfe werden auf einen Luftschaft umgebaut, in den ein Brenner eingeführt wird. Man hat festgestellt, daß diese Konstruktion allerdings die basische Zustellung des Kopfes zur Voraussetzung hat. Mit dem Übergang zum Ein-Luftschaft-System gleicht sich die amerikanische Bauweise jener Konstruktion an, die wir in Europa schon seit Jahrzehnten für öl- und koksgasgefeuerten Ofen benützen.

Da die Schlacke bei basischen Köpfen aus den Schlackenammern leicht entfernt werden kann, geht man zur maschinellen Entleerung der Schlackenammern über. Auf diese Art konnten die Schlackenammern eines Ofens in 55 Minuten ausgeräumt werden. Wie bekannt, versteht man in Amerika unter „basischen Köpfen“ auch gleichzeitig basisch zugestellte Schlackenammern.

Interessante Entwicklungsarbeiten wurden im vergangenen Jahr über die Behandlung von flüssigem Roheisen zur Verminderung des Gehaltes an Schwefel und Silizium gemacht. Dieser neue Prozeß ist um so wichtiger, da Kokskohle mit niedrigem Schwefelgehalt immer schwieriger zu beziehen ist und der Schwefelgehalt des Heizöles andauernd steigt. Mit dem neuen Verfahren soll man den Schwefelgehalt auf jeden gewünschten niedrigen Wert vermindern können, wenngleich die Entschwefelung um so teurer wird, je weiter der Schwefelgehalt vermindert werden soll. Man soll den Schwefel in 20 Minuten auf 0,005 % reduziert haben, während Silizium praktisch vollständig ausgeschieden wurde.

Auch die Entwicklungsarbeiten über saure und basische Stampfmassen werden weitergeführt, und zwar sowohl für das Stampfen von Hand aus als auch für maschinelles Bewerfen zur Reparatur von SM-Ofen, Mischern und Pfannen.

F. B a r t u, Maerz-Ofenbau, Millstatt

Literaturnachweis

- (1) "Blast Furnace and Steel Plant", Vol. 37, Nr. 1. Jänner 1949, S. 71—73.

RADDEX

RUNDSCHAU

424,4°

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1949

INHALT

	Seite
Der Druck in der Flamme und seine Bedeutung für die Entzündung gasförmiger und fester Brennstoffe <i>Von Heinrich Mache, Wien</i>	199
Über thermisch-mechanische Beanspruchungen feuerfester Ausmauerungen in Zementdrehöfen <i>Von Friedrich Kraus, Portlandzementfabrik H. Hatschek, Gmunden</i>	208
Hochwertiger Stahlguß (I. Teil) <i>Von Friedrich Harms, Guštanj/Slov., Jugoslavija</i>	220
Für den Praktiker: Die Magnesit-Analyse	238
Aus der Literatur: Die Strahlungseigenschaften von feuerfesten Steinen und Schlacken und deren Einfluß auf den Wärmeübergang	240
Der Gefügebau der Eisenoxyd-Silikate, der Rennfeuer- und Stückofenschlacken und die Vorgänge bei der Ausscheidung des metallischen Eisens aus solchen Schlacken	242



424,4°

Der Druck in der Flamme und seine Bedeutung für die Entzündung gasförmiger und fester Brennstoffe*)

Von Heinrich Mache, Wien

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Wien.)

(Eigenschaften des Brennekegels der Bunsenflamme; sein Haften am Brenner als Wirkung der Diffusion und des Rückdruckes, den die abströmenden Flammengase unter dem Kegel erzeugen; Berechnung und Messung dieses Rückdruckes; analoge Erscheinungen am Rande von Diffusionsflammen; Nachweis eines auch hier unter der Flamme vorhandenen Rückdruckes; Bildung eines Flammensaumes („Zunge“), der die Entzündung über die Oberfläche des Brennstoffes weiterleitet; die verschiedenen Entzündungsgeschwindigkeiten über Fläche, Rand und Kanten fester Brennstoffe; Einfluß von Luftströmungen; Entzündung von oben bzw. von unten.)

(Properties of the burning taper of the Bunsen flame. Its adhesion to the burner owing to the effects of the diffusion and the back pressure caused below the cone by the escaping flame gases. Computing and measuring the back pressure. Analogous phenomena at the border of the diffusion flame. Proof that here also exists a back pressure below the flame. Formation of a seam on the flame which causes the progress of ignition over the surface of the fuel. The different velocities with which the ignition progresses over the surface, the border and the edges of solid fuels. Influence of air currents. Ignition from above or from below.)

(Propriété du cône d'une flamme de brûleur Bunsen; adhésion du cône au brûleur par suite de la diffusion et de la pression créées au-dessous du cône par l'écoulement des gaz de combustion; calcul et mesure de cette pression; phénomènes analogues créés par la diffusion aux bords des flammes par diffusion; démonstration de l'existence d'une pression analogue au-dessous des flammes de diffusion; formation d'un „dard“ propageant l'inflammation sur la surface du combustible; différentes vitesses de propagation de l'inflammation sur la surface, les bords et les arêtes des combustibles solides; influence de courants d'air; inflammation par le haut ou par le bas.)

Die Entstehung der kegelähnlichen Brennfläche einer Bunsenflamme hat G. Gouy schon 1879 erklärt. Strömt ein aus brennbarem Gas und Luft vorgemischter Gasstrahl aus dem Brennerrohr (Abb. 1), so treibt er das Flammenteilchen m mit

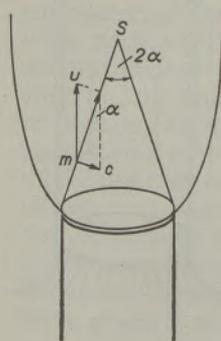


Abb. 1

der Strömungsgeschwindigkeit (StrG) u nach oben, während es gleichzeitig von der Verbrennung mit der Geschwindigkeit c nach innen getrieben wird. Es bewegt sich infolgedessen längs der Diagonale des über u und c errichteten Parallelogramms in der Richtung gegen die Kegelspitze S . Bezeichnen wir den Öffnungswinkel des Kegels mit 2α , so ist $c = u \sin \alpha$. Diese einfache Beziehung ermöglicht die

Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit (VbrG) c des Gas-Luft-Gemisches aus der StrG, Kegelhöhe und dem Rohrdurchmesser. Hierbei muß die StrG die VbrG übertreffen, da sonst die Flamme in das Rohr zurückschlägt; sie muß aber andererseits unter der Grenze bleiben, bei deren Überschreiten die Strömung turbulent wird.

Allerdings ist diese Brennfläche der Bunsenflamme kein auf dem Rohr aufsitzender, strenger

Kegel. Sie schwebt mit ihrer Basis 1 bis 2 Zehntelmillimeter über dem Rohr, ohne es zu berühren, so daß zwischen ihr und dem Rohrrand ringsherum ein schmaler Spalt offen bleibt, wie das in der Zeichnung übertrieben dargestellt ist. Weiters ist wegen der durch Reibung verringerten Geschwindigkeit der peripheren Schichten des abströmenden Gemisches der untere Teil des Kegels nach innen konkav verbogen und die Kegelspitze abgerundet, da das in der Achse strömende Gemisch auch von der Seite her Wärme und aktive Teilchen erhält. So ist in der Spitze die VbrG bis auf die StrG erhöht.

Das zeigt die in Abb. 2 links dargestellte Rohrflamme. Man kann aber den Kegel leicht verbessern, indem man das Gemisch statt aus einem Rohr aus einer Düse oder scharfrandigen Blende strömen läßt. Dann ist nämlich der Strahl bis etwa zur Höhe des sechsfachen Durchmessers der Düsenmündung mit homogener, das heißt paralleler Strömung gleicher Geschwindigkeit gefüllt. Von der gerundeten Spitze abgesehen, erscheinen jetzt die Seiten des Kegels wie mit dem Lineal gezogen, so daß der Winkel α und damit die VbrG c leicht und genau zu messen sind. Eine solche Düsenflamme ist rechts dargestellt.

Aber nicht damit wollen wir uns im folgenden befassen; wir fragen vielmehr, wie es denn überhaupt kommt, daß sich der Kegel auf Rohr oder Düse erhält. Die Verbrennung treibt nämlich das Flammenteilchen m nur mit der Projektion des Vektors c auf die Vertikale, also mit der Geschwindigkeit $c \sin \alpha = u \sin^2 \alpha$ der Strömung entgegen. Wäre

*) Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereins Osterreichischer Chemiker am 25. März 1949.

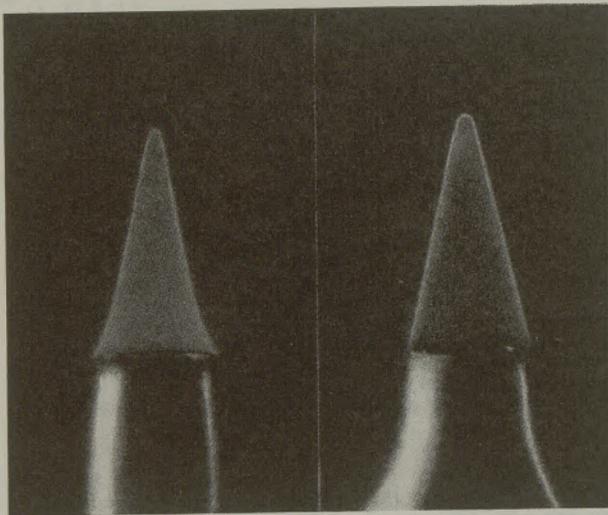


Abb. 2

nicht ein eigener Vorgang tätig, der die Flammenteilchen von unten her ständig ersetzt, so müßte (nach Abb. 3) der Kegel aus der Form 1 etwa in die Form 2 und 3 übergehen und rasch erlöschen. Anders gesagt: nur wenn der Kegelrand als die tiefste Stelle der Brennfläche ringsherum irgendwie als Zündstelle wirkt, können sich die oberen Teile der Brennfläche in der Strömung stationär erhalten, indem sie sich von unten her ständig ergänzen.

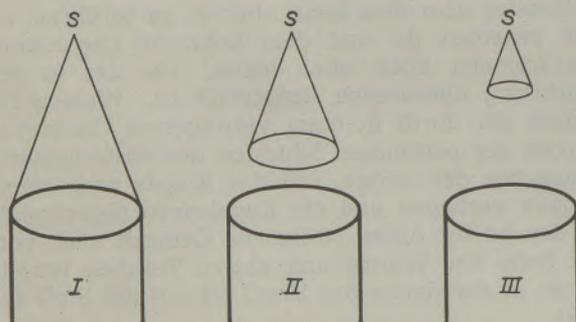


Abb. 3

Man hat das lange entweder ganz übersehen, oder unsere schon 1913 in der Zeitschrift für angewandte Chemie gegebene Erklärung angezweifelt; zum Beispiel W. Jo s t auf Seite 78 seines erst 1939 erschienenen Buches über „Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen“ oder neuerdings G. v. Elbe und M. Mentser in „Further Studies of the Structure and Stability of Burner Flames“ [J. Chem. Phys. 13, 89 (1945)]. So müssen wir uns mit der Frage: „Wie erhält sich die Flamme auf dem Brenner?“ etwas eingehender befassen.

Zunächst kann man mittels einer Schlierenmethode — etwa der von Dvořák — oder noch einfacher durch Zumischen von Tabakrauch zeigen, daß das Gasmisch, wenn es nicht entzündet wird, auf einer beträchtlichen Strecke als zylindrischer Strahl von gleichem Querschnitt wie das Rohr oder die

Düse durch die außen befindliche Luft gerade in die Höhe strömt.

Das zeigt Abb. 4. Erst in einer gewissen Höhe über der Mündung, die von der StrG nicht sehr abhängig ist, löst sich der Strahl vollständig in Wirbel auf, was am Bild freilich nicht zu sehen ist, weil der Rauch rasch verdünnt wird.

Dieser Strahl ist nun außen von einer nach oben zu dicker werdenden Mischungsschicht umgeben, in der sich das Gemisch mit der Außenluft durch Diffusion, höher oben wohl auch mechanisch, mengt, und innerhalb welcher der Strahl nach Verlassen der Mündung wie in einer Art Rohr emporströmt (Abb. 5). In dieser langsamer bewegten Diffusionsschicht vollzieht sich fast sprunghaft der Übergang vom rasch bewegten Gasstrahl zur umgebenden, fast ruhenden Luft.

Hält man jetzt in genügender Höhe, etwa bei z , ein Zündflämmchen in den Strahl oder läßt dort einen elektrischen Funken springen, so bildet sich bei luftreicher Zusammensetzung des strömenden Gemisches der Brennkegel unter der Zündstelle und kann dort, allerdings im Zustand großer Unruhe, einige Zeit verweilen. Eine jede Störung oder eine geringe Verbesserung des Gemisches bewirkt aber dann, daß der Kegel, ohne seine Form wesentlich zu ändern, in der Richtung der Pfeile nach abwärts läuft, bis er auf dem Brenner zur Ruhe kommt. Es ist der Kegelrand, von dem aus hiebei die Entzündung in der langsam strömenden Mischungsschicht weitergeleitet wird und der die höher gelegenen Teile der Brennfläche mit sich zieht.

Ist dann der Kegel auf den Brenner herabgeglitten — wobei er, wie schon erwähnt wurde, knapp über dem Rohr oder Düsenende schweben bleibt —, so wird auch hier diese Mischungsschicht wirksam sein. Durch Diffusion erzeugt, umgibt sie den Rand des Brennkegels mit einem Ring von brennendem Gas und einem ringförmigen Diffusionssaum, der hier vor der direkten Strömung geschützt, als Zünd-

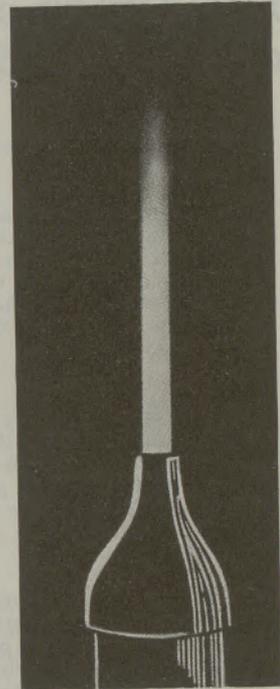


Abb. 4

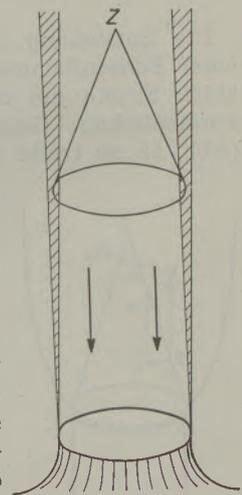


Abb. 5

stelle für die höher gelegenen Teile des Brennkegels wirkt und ihn so am Rohr erhält. Man kann das mit freiem Auge erkennen. Der Kegelfrand setzt sich als feiner Flammensaum bis zu 1 mm weit in den Windschatten fort, der sich hinter der Rohrwand des Brennerendes vorfindet. Dieser Flammensaum unterscheidet sich nur durch seine hellblaue Färbung von der übrigen Brennfläche. Es ist ja bekannt, daß auch Diffusionsflammen dünne Brennzonen bilden, die dem Aussehen nach den Brennflächen vorgemischter Gase ganz ähnlich sind.

Diese Erklärung für das Festhalten der Flamme am Rohr findet im Verhalten der in verschiedenen Atmosphären brennenden Flamme ihre Bestätigung. Wird durch Vermengen mit der umgebenden Atmosphäre das an sich brennbare Gasgemisch in der den Strahl umgebenden Mischungsschicht so weit verdünnt, daß es aufhört, brennbar zu sein, so hebt sich der Kegel vom Rohr. Betrachten wir zum Beispiel ein Leuchtgas-Luft-Gemisch und unterscheiden die mit Luftüberschuß brennenden Blauflammen von den mit Gasüberschuß brennenden Grünflammen; es werden sich dann Blauflammen in Luft und Grünflammen im Leuchtgas abheben, lange ehe das ausströmende Gemisch selbst die Grenze der Brennbarkeit erreicht hat. In einem neutralen Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxid heben sich im allgemeinen sowohl die Grünflammen wie die Blauflammen vom Rohr und kann der Kegel nur bei Mischungen von höchster Explosibilität auf dem Rohr erhalten werden, nämlich dann, wenn die Mischungsschicht trotz Zumengung des neutralen Gases noch immer gut brennbar bleibt. Das ist leicht zu verstehen.

Trotzdem scheint die von uns im Vorhergehenden gegebene Erklärung für das Festhalten der Flamme am Brenner, wenn sie auch das Wesentliche trifft, noch nicht ganz ausreichend. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase, selbst die von Wasserstoff in Luft (rund $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Atmosphärendruck), ist bei der in der Mischungsschicht herrschenden Temperatur doch wohl zu klein, um das so feste Sitzen des Bunsenkegels am Brennerende allein hinreichend zu begründen. In der Tat ist bei Bildung des Zündringes am Fuß des Kegels außer der Diffusion noch eine zweite Kraft am Werk, wie im folgenden nachgewiesen werden soll. Wir müssen hierzu etwas weiter ausholen:

Betrachten wir ein beiderseits offenes Rohr (Abb. 6), in das eine ebene Brennfläche eingedrungen ist, so daß sich rechts unverbranntes, links ver-

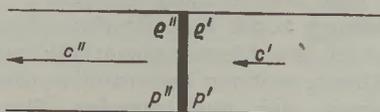


Abb. 6

branntes Gemisch befindet. Man kann dann das weitere Fortschreiten der Flamme, das im ruhenden, unverbrannten Gemisch mit der VbrG c' nach rechts erfolgen würde, dadurch verhindern, daß man die-

ses Gemisch mit der gleichen Geschwindigkeit c' nach links der Flamme entgegenbewegt; sie bleibt dann an Ort und Stelle. Doch ist c' nicht auch die Geschwindigkeit, mit der das verbrannte Gemisch oder, kürzer gesagt, das Flammengas von der anderen Seite der Brennfläche nach links abströmt. Dazwischen erfolgt ja die explosive Reaktion, also eine gewaltige Erhitzung, und damit eine sehr beträchtliche Volumenvermehrung. Es ist also die Flammengeschwindigkeit c'' stets viel größer als die VbrG c' . Aber die den Querschnitt des Rohres sekundlich passierende Masse muß aus Gründen der Kontinuität im stationären Zustand überall die gleiche sein. Bedeuten also ρ' die Dichte des Gemisches vor der Verbrennung bei Anfangstemperatur und ρ'' die des Flammengases bei Verbrennungstemperatur, so muß $\rho' c' = \rho'' c''$ gleich einer Konstanten sein. Man hat für diese Konstante den Namen „Massen-VbrG“ vorgeschlagen, damit aber, wohl wegen der Länge des Wortes, nicht viel Anklang gefunden.

Eine zweite Beziehung gibt die Bewegungsgleichung. Nach der Grundgleichung der Hydrodynamik muß dem Geschwindigkeitszuwachs, welchen die Masse $\rho' c'$ beim Passieren der Brennfläche erfährt — er ist gleich $c'' - c'$ —, ein Druckunterschied $p' - p''$ zwischen beiden Seiten der Brennfläche entsprechen. Es muß dieser Druckverlust $p' - p''$ gleich sein dem Produkt aus der sekundlich passierenden Masse $\rho' c'$ und dem Geschwindigkeitszuwachs $c'' - c'$.

$$\text{Das gibt: } p' - p'' = \rho' c' (c'' - c')$$

$$\text{oder } p' - p'' = \rho' c'^2 \left(\frac{c''}{c'} - 1 \right) = \rho' c'^2 \left(\frac{\rho'}{\rho''} - 1 \right).$$

Diese Beziehung gilt aber nicht nur für die ebene Flamme, wie wir sie bisher betrachtet haben, sondern auch für stationäre Brennflächen jeder anderen Form; denn wir können die Strömung immer in eine parallel zur Brennfläche zerlegen, die ungeändert bleibt, und in eine senkrecht zur Brennfläche, die allein sich sprungweise, und zwar von c' auf c'' , vergrößert.

So steht also auch im Inneren des Brennkegels einer Bunsenflamme (Abb. 7) das unverbrannte Gemisch unter einem Druck p' , der gegenüber dem Druck p'' , wie er in den abströmenden Flammengasen herrscht, erhöht ist. Es findet unter dem Brennkegel durch den Rückdruck der beschleunigten Flammengase eine Stauung des noch unverbrannten Gemisches statt oder, anders gesagt, die Brennfläche hat die Eigenschaft eines Strömungswiderstandes. Wir könnten sie in ihrer mechanischen Wirkung durch ein feines Draht-

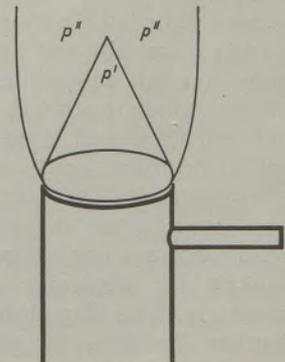


Abb. 7

netz oder eine grobporöse Membrane von gleicher Kegelform ersetzen.

Was die absolute Größe dieser Drucke anlangt, so ist p' , der Überdruck, den die Flamme im Kegel erzeugt, leicht zu bestimmen; nämlich einfach in der Weise, daß man im Ende des Brennerrohrs ein Röhrchen stumpf einlötet und mit einem empfindlichen Horizontalmanometer verbindet. Der Druck ist dort natürlich schon vor Zündung der Flamme über den Druck der Atmosphäre erhöht. Der Betrag aber, um den das Manometer bei Zündung der Flamme weiter ansteigt, gibt den gesuchten Druck.

In einem bestimmten Versuch strömte ein Leuchtgas-Luft-Gemisch von 25% Gasgehalt mit einer Geschwindigkeit von $4\frac{1}{4}$ m/s aus einem Rohr von 1 cm Weite. Die VbrG c' wurde zu 34 cm/s bestimmt. Vor der Zündung betrug der Überdruck gegen die Atmosphäre am Rohrende 7,5, und nach der Zündung $14,7 \text{ dyn/cm}^2$. Die Drucksteigerung p' unter dem Brennekegel war also gleich $7,2 \text{ dyn/cm}^2$. Nehmen wir an, daß der Druck im Flammengas schon ganz auf den Luftdruck abgesunken ist, so daß $p'' = 0$ und $p' - p''$ einfach gleich p' gesetzt werden darf. Da sich nämlich das Flammengas frei ausdehnen kann und nicht weiter beschleunigt werden muß, wird diese Annahme bei der hier vorliegenden Flammenform gestattet sein. Man berechnet dann aus der für $p' - p''$ gegebenen Formel das Dichtenverhältnis $\rho'/\rho'' = 6,4$, was mit dem aus der Flammentemperatur und den Gaskonstanten berechenbaren Wert hinreichend übereinstimmt.

Was uns hier aber besonders interessiert und zum eigentlichen Thema zurückbringt, ist die Bemerkung, daß dieser unter dem Kegel vorhandene Überdruck zur Folge haben muß, daß Teile des unverbrannten Gemisches durch den schmalen Spalt zu entweichen suchen, der ringsherum zwischen Kegel und Brennerrand offen bleibt. Die ganz nahe der Rohrwand aufsteigenden Strömungsfäden, die durch Reibung sehr verlangsamt sind, werden gegen diesen Spalt abgelenkt.

Daß dem so ist, läßt sich an einem Bild feststellen, das einer Arbeit von B. Lewis und G. v. Elbe entnommen wurde (J. Chem. Phys., 11, 75, 1943). Die Autoren bringen zwecks Untersuchung der Strömungsverhältnisse in einer auf einem Rohr brennenden Erdgas-Luft-Flamme weißen Magnesiastaub in den Gasstrahl und beleuchten ihn grell von der Seite her mit intermittentem Licht. Das geschieht mittels einer motorisch betriebenen Kreisscheibe, auf der Sektoren ausgeschnitten sind. Die Spur jedes Teilchens erscheint dann auf dem Lichtbild als gestrichelte Linie, wobei jeder Strich einer Zeit von etwa einer tausendstel Sekunde entspricht. Man kann aus der Länge der Striche die Geschwindigkeit der Strömung an der betreffenden Stelle ermitteln. Das Eigenlicht der in der Flamme glühenden Teilchen ist so schwach, daß es nicht stört. Man sieht nun auf der in Abb. 8 gezeigten Vergrößerung der rechten Hälfte des Kegels ganz deut-

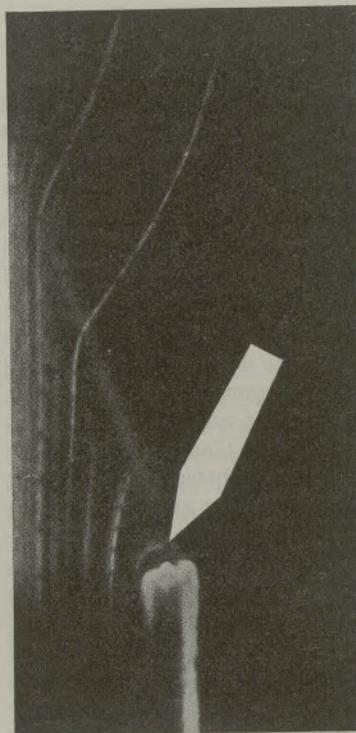


Abb. 8

lich, daß das äußerste, der Rohrwand nächste Staubteilchen um ganze 90° gegen den Spalt zu abgelenkt erscheint*). Das ist eine schöne Bestätigung unserer Auffassung. Es wird die Wirkung der Diffusion, besonders für nicht wasserstoffhaltige Brenngase, durch mechanische Zufuhr unverbrannten Gemisches in den im Windschatten des Brennerendes schwebenden Zündring wesentlich unterstützt. Der Rückdruck der abströmenden Flammengase ist die zweite Kraft, welche die ringförmige Zündflamme am Fuß des Brennekegels alimentiert und so den Kegel auf dem Rohr erhält.

Wir haben bisher nur von Flammen gesprochen, in denen vorgemischte Gasgemenge verbrannt werden. Technisch wichtiger sind Flammen, bei denen brennbares Gas in die Luft strömt und erst aus ihr den Hauptteil des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffes erhält. Bleibt hiebei die Strömung laminar, so erfolgt diese Zumischung von Sauerstoff aus der Luft hauptsächlich durch Diffusion. Man nennt darum solche Flammen *Diffusionsflammen*. Die gewöhnliche Kerzenflamme oder die leuchtende Gasflamme sind die bekanntesten Beispiele solcher Verbrennungen. Aber auch hiebei erfolgen Diffusion und Verbrennung in einer dünnen Schichte, so daß Brennflächen entstehen, die äußerlich von denen vorgemischter Gase oft kaum zu unterscheiden sind. Wieder wird in dieser dünnen Reaktionszone starke Erhitzung und Ausdehnung eintreten, das verbrannte Gemisch somit eine Beschleunigung erfahren, und diese Beschleunigungsarbeit muß wieder aus einer Druckerhöhung bestritten werden, welche der Rückdruck der abströmenden Flammengase innerhalb der Flamme, also im noch unverbrannten Gas, erzeugt.

*) Die geringe Divergenz der achsennahen Strömungsfäden dürfte hauptsächlich ein optischer Brechungseffekt sein.

Das läßt sich leicht experimentell nachweisen:

In Abb. 9 strömt reines Leuchtgas aus einem Rohr, in dessen Ende ein kurzes Röhrchen senkrecht eingelötet wurde, so daß auch aus ihm ein wenig Gas entweicht. Man zündet zunächst nur dort (bei A) und drosselt die Gaszufuhr so lange, bis das Flämmchen gerade noch brennt. Zündet man dann auch bei B, so wird das Flämmchen deutlich größer. Die über B brennende Diffusionsflamme

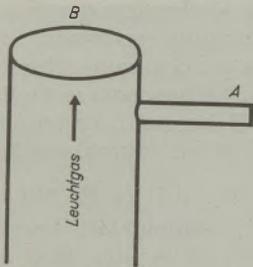


Abb. 9

hat also ebenfalls die Eigenschaft eines Strömungswiderstandes und erzeugt eine Stauung. Freilich ist die Wirkung hier schwächer als in der Flamme einer hoch explosiven Mischung, zum Beispiel der des Bunsenbrenners. Dort wird die Geschwindigkeit der Verbrennung wesentlich durch die hohe Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt; hier durch die weit geringere der Diffusion und durch die Bewegung der längs der Flamme aufsteigenden Luft. So bleibt der Überdruck kleiner. Er wächst, wenn die Strömung schneller oder turbulent wird. Es ist aber bekannt, daß auch kleinste Druckunterschiede Gase in Bewegung setzen.

Auf einem am oberen Ende bereits in Verkohlungs begriffenen Holzstab (Abb. 10) brenne die Flamme der sich aus ihm entwickelnden brennbaren Gase mit dem Sauerstoff der darüber befindlichen Luft. Am unteren Rand jedoch, dort wo das angekohlte Holz an das frische Holz grenzt, bildet sich überall, vom Holz um Zehntelmillimeter abstehend, also

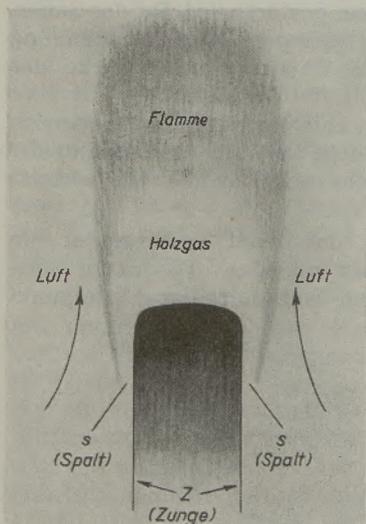


Abb. 10

brennenden Zündholz sehen.

Was die Bildung dieses als Zunge bezeichneten Flammanteiles anlangt, so erfolgt sie in ganz ähnlicher Weise, wie die des Zündringes um den Fuß des Bunsenkegels. Wie dort durch die kühlende

einen schmalen Spalt s offen lassend, eine rein blau brennende Diffusions-

schicht Z aus, die wir kurz als „Zunge“ bezeichnen wollen. Sie versengt durch Wärmeübergang das unter ihr befindliche frische Holz und veranlaßt es zur Gasentwicklung. Im selben Maß, in dem die Zunge sich nach unten schiebt, schreitet die Entzündung weiter. Man kann das an jedem

Wirkung des kalten Brennerrohres oder durch das Abfangen aktiver Teilchen ein flammenloser Spalt offen bleibt, bildet sich auch hier durch die kühlende oder sonst die Reaktion hemmende Wirkung des noch kalten Brennstoffes unter der Zunge ein schmaler Spalt. Aus ihm quillt das unter der Flamme vorhandene und dort unter einem, wenn auch sehr kleinem Überdruck stehende brennbare Gas hervor. Durch Diffusion mit dem Sauerstoff der rings vorhandenen Luft gemischt, verbrennt die Zunge an ihrer dem Holz abgewendeten Oberseite als blau leuchtender Saum. Dieser Saum bildet die Zündflamme, die einerseits die Entzündung weiterleitet, andererseits die Flamme auf dem Holz festhält. Wäre der Brennsaum nicht vorhanden, so würde sich die Flamme vom Holz genau so abheben, wie sich der Kegel der Bunsenflamme von Rohr oder Düse abhebt, falls der Zündring fehlt. Das Holz könnte ohne fremde Zündquellen in freier Luft gar nicht brennen.

Da hienach die Entzündung eines festen Brennstoffes wesentlich nur durch die Vorgänge am Rand der Flamme bestimmt wird, sieht man auch ein, daß die Form der Flamme, wie auch der Umstand, ob der Brennstoff völlig vergast oder mit Aschenbildung verbrennt, für die Geschwindigkeit, mit der die Entzündung weitergeleitet wird, von geringerer Bedeutung ist. Sie ist also auch keineswegs durch die chemische Natur des Brennstoffes allein gegeben. Handelt es sich doch hiebei um den Wärmedurchgang von der Oberseite der Zunge zum Holz durch eine dünne, kühlere, am Holz selbst noch nicht brennende Gaslamelle. So wird die Beschaffenheit der Holzoberfläche, ihre Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlen, ferner das Wärmeleitvermögen und die Schichtdicke des Brennstoffes, seine Temperatur, seine Struktur und sein Wassergehalt von großem Einfluß sein können. Aber auch der Luftdruck und besonders alle Luftströmungen werden diese Entzündungsgeschwindigkeit (EntzG) beeinflussen.

Wirkt Luft, die man in eine Flamme bläst, auf die Verbrennung auch fördernd ein, so hemmt sie doch auf der angeblasenen Seite die Entzündung, da damit die Diffusion und das Hervorquellen der Zunge aus dem Spalt erschwert wird. Bläst man zum Beispiel Luft den Stab entlang von unten her der Zunge entgegen, so kann man die Entzündung leicht zum Stehen bringen. Auf diese Art können bei träger Verbrennung auch schon diejenigen Luftströmungen die Entzündung beeinflussen, welche die Flamme selbst in der umgebenden Luft erzeugt. Wir kommen darauf gleich zurück.

Ruht aber die umgebende Luft und kann man auch von den durch die aufsteigenden Flammengase verursachten Luftströmungen absehen, so leuchtet ein, daß jede Vermehrung des für die Zunge erreichbaren Sauerstoffes eine Vergrößerung der EntzG bewirken muß. Dadurch wird im besonderen die Tatsache erklärt, daß die Entzündung auf scharfen Kanten eines räumlichen Brennstoffes oder über den Rand eines dünnen, brennbaren Blattes mit beträchtlich größerer Geschwindigkeit fortschreitet als über seine Fläche.

Entzündet man ein Blatt Zelluloid in horizontaler Lage in einem Punkt seiner Fläche, so brennt um diesen Punkt herum ein kreisrundes Loch aus, dessen Radius mit der Zeit proportional anwächst. Wir bezeichnen den Quotienten aus Radius und Zeit als die Flächengeschwindigkeit der Entzündung (C). Hält man das Blatt schräg oder senkrecht und zündet an einem Punkt des oberen Randes, so läuft die Entzündung auch nach rechts und links über den Rand, und zwar mit einer Geschwindigkeit (C^*), die wir die Randgeschwindigkeit der Entzündung nennen und die stets größer ist als C . Der Grund hierfür ist leicht einzusehen.

Auf der Fläche, zum Beispiel auf dem in ihr ausbrennenden Kreis, ist jedes Stückchen der Peripherie, also jedes Element der Brennlinie auf den Sauerstoff beschränkt, den es senkrecht zu seiner Richtung vorfindet; seitwärts wird der Sauerstoff beiderseits von den benachbarten Elementen in Anspruch genommen. Am Rande kann hingegen der Sauerstoff ringsherum von allen Seiten in die Zunge eindringen, welche die Entzündung weiterleitet. So ist die Zunge am Rande heißer und schneller, als auf der Fläche.

Das Zusammenwirken beider EntzG, der Rand- und der Flächengeschwindigkeit, bestimmt dann die Form der entstehenden Brennlinie auf Grund einer dem Huygens'schen Prinzip ganz ähnlichen Konstruktion. Das sei hier nur für den einfachsten Fall eines oben geradlinig zugeschnittenen und dort gezündeten Blattes kurz ausgeführt.

Wir haben in Abb. 11 ein Zelluloidblatt am oberen Rand bei z gezündet und sehen zu, was aus dem Blatt nach einer bestimmten Zeit — sagen wir nach 4 Sekunden — geworden ist. In diesen 4 Se-

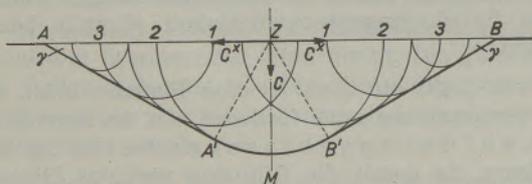


Abb. 11

kunden ist unter z ein Halbkreis ausgebrannt, der am Ende der 4. Sekunde den Radius $4C$ erreicht hat. Hierbei handelt es sich um die Flächengeschwindigkeit. Gleichzeitig ist aber die Entzündung von z aus auch über den Rand, und zwar beiderseits um $4C^*$ weitergelaufen, links bis A und rechts bis B, und hat die dazwischen gelegenen Punkte 1, 2, 3, die diese Strecken in vier gleiche Teile teilen, nacheinander ergriffen. Wenn die Entzündung nach 4 Sekunden bei A bzw. bei B angekommen ist, haben die Punkte 1 durch 3 Sekunden, die Punkte 2 durch 2 Sekunden und die Punkte 3 durch 1 Sekunde gebrannt, und sind unter diesen Punkten Halbkreise ausgebrannt, deren Radien durch $3C$, $2C$ und $1C$ gegeben sind. Die Umhüllende an alle Kreise bestimmt die entstandene

Brennlinie. Sie besteht also aus zwei Tangenten AA' und BB' , die von den Punkten A und B an den Kreis gezogen sind, der sich um den Zündpunkt z entwickelt hat und aus dem Bogenstück $A'B'$ eben dieses Kreises. Lassen wir die Verbrennung weitergehen, so schreitet die Brennlinie senkrecht zu ihrer Richtung überall um das gleiche weiter, bleibt sich also vollkommen ähnlich. Im besonderen bleibt der Randwinkel γ bei A und B konstant. Er ist aus dem rechtwinkligen Dreieck AzA' durch die Beziehung $\sin \gamma = \frac{C}{C^*}$ festgelegt. In Abb. 12 ist ein in dieser Weise angebranntes Zelluloidblatt dargestellt. Es hat eine Dicke von $\frac{1}{3}$ Millimeter. Hier ist C^* etwa viermal so groß als C . Ist das Blatt dicker, so wird der Winkel γ größer und der Unterschied zwischen C^* und C kleiner.

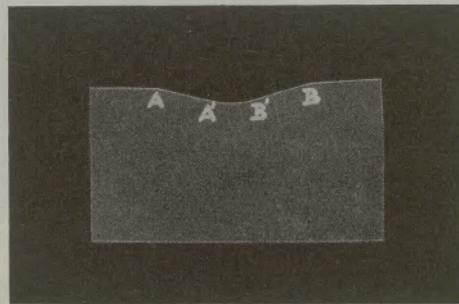


Abb. 12

Man kann nun den gleichen Versuch statt mit Zelluloid mit ungeleimtem Papier ausführen. Nur muß man eine geeignete Sorte wählen. Die Asche, die hier stehen bleibt, darf sich nämlich nicht einrollen, da sonst hiedurch die regelmäßige Entwicklung der Brennlinie gestört wird. Da der Sauerstoffgehalt von Papier geringer, seine Verbrennung träge ist, sind C und C^* bei gleicher Dicke des Blattes weit kleiner als für Zelluloid. Das hat aber zur Folge, daß die den aufsteigenden Flammengasen von unten nachströmende Luft die Ausbreitung der Entzündung über Fläche und Rand bereits wesentlich beeinflusst.

Der Versuch zeigt, daß wohl auch wieder ein Kreisbogen mit anschließenden Tangenten ausbrennt (Abb. 13); doch liegt jetzt der Mittelpunkt

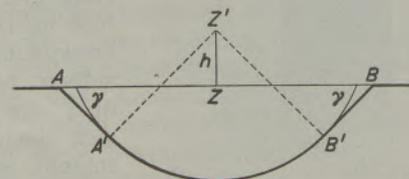


Abb. 13

des Kreises nicht im Zündpunkt z , sondern um die Höhe h darüber im Punkt z' . Diese Höhe h wächst proportional mit der Dauer der Verbrennung. Weiters erscheinen hier die Tangentenstücke AA' und BB' viel kürzer, wird der Randwinkel γ größer, ist

also bei Papier der Unterschied zwischen Rand- und Flächengeschwindigkeit weit geringer als bei Zelluloid gleicher Dicke.

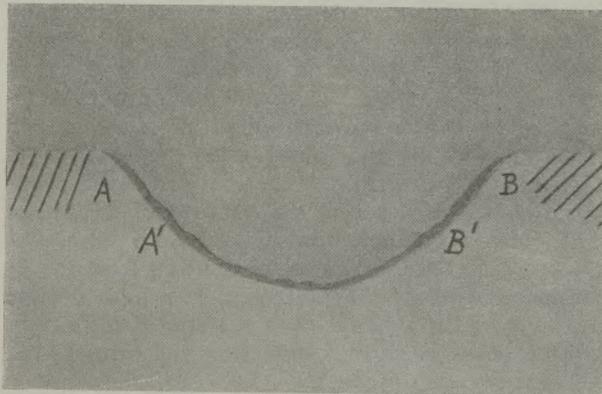


Abb. 14

Das Lichtbild (Abb. 14) zeigt eine solche Brennlinie nach Abblasen der Asche. Es verbleibt dann am Rand noch eine Bräunung, die davon herrührt, daß die vorquellende Zunge, welche die Entzündung weiterleitet, dort das Papier bereits in einer gewissen Breite versengt hat, wenn es auch noch nicht ganz verkohlt wurde. Und da sei darauf aufmerksam gemacht, daß die beiden Enden der Brennlinie mit dem Rand nicht unter einem scharfen Winkel zusammenstoßen, sondern knapp vorher nach außen abbiegen, so daß die Ecken bei A und B abgerundet erscheinen. Das erklärt sich durch das Voreilen der Entzündung am Rand. Die dort tätige Zunge ist schneller und heißer, als die auf der Fläche wirksame, der versengte Streifen schmaler, da die Verkohlung auf kürzerem Wege vor sich geht.

Wir können nun diese einfachen Versuche vielfach abändern. Wir können fragen, was aus dem Zelluloid- oder Papierblatt wird, wenn wir das Blatt an einer Ecke zünden oder es vorher irgendwie, zum Beispiel polygonal beschneiden. Wir können fragen, wie sich die Brennlinie verändert, wenn man den Rand statt waagrecht schräg stellt oder das Blatt, statt es senkrecht zu halten, gegen den Horizont neigt.

Wir können aber auch von der Fläche zum Körper übergehen, zum Beispiel zu einem Brennstoff von der Form eines Stabes, der oben gezündet wird. In diesem Falle tritt neben der Flächengeschwindigkeit eine größere Geschwindigkeit über die Kanten des Körpers in Erscheinung. Aber auch hier sind die nun entstehenden **Brennflächen** geometrisch einfach geregelt, wofür nur die Asche gering oder porös genug ist, um die Flammengase durchzulassen. Daß für den Entzündungsvorgang selbst, der sich ja immer nur an den Rändern der Brennfläche abspielt, die Asche von geringer Bedeutung ist, wurde schon früher bemerkt.

Wir können schließlich fragen, wie sich diese Entzündungsgeschwindigkeiten mit Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit ändern.

Alle diese Fragen lassen sich unschwer experimentell beantworten.

Wir wollen uns aber damit hier nicht weiter beschäftigen, sondern unsere Ausführungen mit einer Bemerkung allgemeiner Natur beenden:

Es sei nämlich festgestellt, daß man bei freier Verbrennung nur dann zu so einfachen Ergebnissen gelangt, wenn die Entzündung in der geschilderten Weise durch Fortschreiten von „Zungen“ über Flächen, Ränder oder Kanten vor sich geht. Das ist stets der Fall, wenn die Entzündung wesentlich **n a c h u n t e n** verläuft. Daneben gibt es aber auch noch eine andere, experimentell und theoretisch nur schwer faßbare Entzündung, die dadurch zustande kommt, daß die aufsteigenden Flammengase höher gelegene Teile des Brennstoffes berühren und zum Brennen bringen. Es ist diese Zündung durch Konvektion, welche in vielen Öfen wie im Freien die Ausbreitung des Brandes vornehmlich veranlaßt und bestimmt.

So stehen die hier angeführten Beispiele geregelter Entzündung den meisten Problemen der Praxis noch recht ferne. Doch scheint es immerhin möglich, daß sie den Weg zu einer Behandlung auch dieser verwinkelten Erscheinungen zu ebnen vermögen und so von mehr als nur theoretischem Interesse sind.

Zusammenfassung

Die Beschleunigungsarbeit, welche das brennbare Gemisch bei der Reaktion durch thermische Ausdehnung aufnimmt, wird in der stationären Flamme aus einem Druckverlust bestritten, den die Masse des Gemisches beim Passieren der Brennfläche erleidet. Es ist daher sowohl innerhalb der Flammen vorgemischter Gase als auch im Inneren von Diffusionsflammen stets ein, wenn auch geringer Überdruck gegen die Atmosphäre vorhanden, der gemessen oder berechnet werden kann. Dadurch erhalten alle Brennflächen die Eigenschaft eines Strömungswiderstandes; das noch ungezündete Gasgemisch wird im Inneren der Flamme gestaut. Diese Stauung spielt bei den Entzündungsvorgängen, also bei der Fortleitung der Verbrennung über die Oberfläche eines gasförmigen oder festen Brennstoffes, eine wichtige Rolle.

Man beobachtet nämlich, daß weder die Mündung eines Brenners, noch der unverseigte Brennstoff von der Flamme selbst berührt wird. Durch Wärmeentzug und Hemmung der Reaktionen entsteht um den Rand des Kegels beim Bunsenbrenner und ebenso am Rand jeder auf einem festen Brennstoff sitzenden Flamme ein flammenloser Spalt von etwa $\frac{1}{10}$ Millimeter Weite. Durch ihn dringt brennbares Gas und mischt sich mit der außen anstoßenden Luft teils durch Diffusion, teils durch die Wirkung des unter der Flamme im unverbrannten Gasgemisch herrschenden Überdruckes. Es bildet sich in beiden Fällen um den Rand der Flamme ein blauer Saum, der als Zündflamme wirkt. Am Brenner liegt dieser Saum, vor der direkten Strömung geschützt, im Windschatten des Brennerendes; er

zündet das vorbeiströmende Gemisch und erhält die Flamme am Rohr. Auf einem festen, brennfähigen Körper greift der Saum als „Zunge“ über die unmittelbar angrenzende, noch nicht versengte Oberfläche des Brennstoffes, erhitzt sie bis zur eigenen Gasentwicklung und leitet so die Entzündung weiter.

Die Geschwindigkeit dieses Vorganges hängt außer von der Art, Oberflächenbeschaffenheit und Struktur des Brennstoffes von Luftströmungen und vor allem von der Menge des Sauerstoffes ab, der hiebei aus der umgebenden Luft zur Verfügung steht. Sie ist ersichtlich auf Rändern oder Kanten größer als auf Flächen. Das gleiche Verhalten zeigt die Entzündungsgeschwindigkeit. Diese Bemerkung im Verein mit einem dem Huygens'schen ähnlichen, geometrischen Prinzip macht es möglich, die „ge-regelte“ Entzündung fester Brennstoffe zu beschreiben und ihre einfachen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Doch gilt das nur für den Fall, daß die Entzündung wesentlich nach unten verläuft. Sind höher gelegene Teile des Brennstoffes vorhanden, die von den aufsteigenden Flammgasen berührt und zum Brennen gebracht werden, so stört diese konvektive Zündung rückwirkend den sonst einfach geregelten Vorgang.

Summary

The accelerating energy which the combustible mixture absorbs in the course of the combustion process owing to the thermal expansion is generated in the stationary flame by a loss in pressure which the mass of the mixture undergoes, when passing burning surface. Consequently, the pressure both in the interior of the flame of premixed gases and in that of diffusion flames is always, if only slightly, greater than the atmospheric pressure. This difference can be measured or computed. Owing to this difference in pressure all burning surfaces assume to a certain extent the function of flow resistors. The non-ignited gas is thus stored inside the flame. This stored up gas plays an important part in the ignition process, and consequently in the progress of the combustion over the surface of gaseous and solid fuels.

It has been observed that the flame touches neither the mouth of the burner nor the unscorched solid fuel. Owing to the heat loss and the retardation of the combustion process there forms round the edge of the Bunsen cone and of every flame resting on solid fuel a flameless interspace about $\frac{1}{10}$ mm wide, through which the combustible gas passes into the surrounding air partly by diffusion partly by the pressure in the unburned gas mixture below the flame. In both cases a blue seam forms at the edge of the flame having the effect of an ignition flame. This seam is sheltered from the air by the end of the burner and protected from the direct draught. There the outflowing mixture is ignited and the flame remains in position at the tube. On a solid fuel the flame fringe licks like a tongue over the adjacent unscorched surface of the fuel heating

it, until gas is developed and thus conduces the ignition further.

In addition to the type of fuel, the condition of its surface, and its structure, the speed of this process depends on the currents of air and especially on the quantity of the surrounding oxygen supply. This is visibly greater on the borders and edges than on the surface. The speed of ignition is influenced by the above mentioned circumstances in the same way. By this observation combined with a geometrical principle similar to that of Huygens it is possible to describe the controlled ignition of solid fuels and to recognise its simple laws. But this applies only in the case of ignition from top to bottom. If parts of the fuel lying at a higher level are touched and ignited by the rising flame gases, ignition takes place by convection and disturbs the otherwise simple process.

Résumé:

Le travail d'accélération, absorbé au cours de la réaction sous forme d'expansion thermique, est fourni dans la flamme stationnaire par une perte de pression que la masse du mélange gazeux subit au passage sur la surface combustible. Il se forme, par conséquent, tant à l'intérieur des flammes des gaz préalablement mélangés qu'à l'intérieur des flammes par diffusion, une pression supérieure — bien que faiblement — à la pression atmosphérique, surpression qu'il est possible de mesurer ou de calculer. De ce fait, toutes les surfaces combustibles offrent une résistance au courant gazeux; le mélange gazeux non encore enflammé s'amasse à l'intérieur de la flamme, et ce phénomène joue un rôle important dans le mécanisme de l'inflammation, c'est-à-dire dans la propagation de la combustion sur la surface d'un combustible gazeux ou solide.

On peut notamment observer que la flamme elle-même n'atteint ni l'orifice de sortie du brûleur, ni la partie du combustible qui ne participe pas à la combustion proprement dite. Par suite de la perte de chaleur et du ralentissement des réactions, il se forme aux bords du cône d'un brûleur Bunsen ainsi qu'aux bords de chaque flamme posée directement sur un combustible solide, une zone non inflammée et large d'environ $\frac{1}{10}$ mm. A travers celle-ci, le gaz combustible pénètre dans l'air environnant, en partie par diffusion, en partie en raison de la surpression qui s'établit au-dessous de la flamme dans le mélange gazeux non brûlé. Dans les deux cas, il se forme aux bords de la flamme une frange bleue qui agit comme flamme d'allumage. Dans les brûleurs, cette frange, protégée du courant gazeux, se trouve à l'extrémité du brûleur; elle allume le mélange gazeux qui s'écoule et entretient la flamme au bout du tuyau. Sur un corps combustible solide, la frange agit comme un „dard“ sur la surface directement voisine mais ne participant pas encore à la combustion proprement dite, l'échauffe jusqu'à dégagement de gaz et propage ainsi l'inflammation.

En dehors de la nature du combustible, de sa surface et de sa structure, la vitesse de ce mécanisme dépend aussi des courants d'air et surtout de la quantité d'oxygène qui est fournie par l'air environnant. Elle est visiblement plus grande sur les bords et les arêtes que sur les surfaces. Il en est de même pour la vitesse d'inflammation. Cette observation, jointe à un principe géométrique analogue à celui de Huygens, permet de décrire le mé-

canisme de l'inflammation „réglée“ des combustibles solides et d'en dégager la simplicité de ses lois. Toutefois, ceci n'est valable que dans le cas où l'inflammation se propage surtout de haut en bas. Si des parties de combustible placées plus haut se trouvent atteintes par les gaz de combustion ascendants et amenées ainsi jusqu'à la combustion, cette inflammation convective trouble ce processus autrement fort simple.

Literaturnachweis

Aus Monographien:

- (1) Mache, H.: Die Physik d. Vbr.-Erscheinungen. Veit & Co., Leipzig 1918, § 8, 9, 10, 15 u. 16.
- (2) Lewis, B. u. G. v. Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases. Cambridge 1938, Kap. XII u. XIII.
- (3) Jost, W.: Explos.- u. Vbr.-Vorgänge in Gasen. Springer, Berlin 1939, Kap. III.

Einzeluntersuchungen:

- (4) Mache, H.: Wie erhält sich die Flamme auf dem Brennerrohr? Wiener Ber., IIa, 150, 109 (1941).
- (5) Mache, H. u. Hebra, A.: Zur Messung d. VbrG. explosiver Gasgemenge. Wiener Ber., IIa, 150, 157 (1941).
- (6) Lewis, B. u. G. v. Elbe: Stability and Structure of Burner Flames. J. Chem. Phys., 11, 75 (1943).
- (7) v. Elbe, G. u. Mentser M: Further studies of the Structure and Stability of Burner Flames. J. Chem. Phys., 13, 89 (1945).
- (8) Mache, H.: Die Entzündung gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe in Luft. Monatshefte f. Chem. 80, 364 (1949).

(Eingelangt am 30. März 1949)

Über thermisch-mechanische Beanspruchungen feuerfester Ausmauerungen in Zementdrehöfen

Von Friedrich Kraus, Portlandzementfabrik H. Hatschek, Gmunden

(Überblick; die thermisch-mechanischen Beanspruchungen der Ausmauerung im Zementofen; Beschreibung des als Grundlage für die Überlegungen gewählten Lepolofens; Wärmeleitahlen und Wärmeübergang bzw. -durchgang; Art der Beanspruchung der Steine durch Temperaturwechsel; Grundlagen und Durchführung der Berechnung; Folgerungen und Vergleich mit Betriebsverhältnissen.)

(Synopsis; the thermic mechanical stresses on the lining of a cement furnace; description of the Lepol furnace on which the considerations were based; coefficients of heat transfer and conductivity; stresses caused by temperature changes; Basis and execution of the calculations; deductions and comparison with operating conditions.)

(Aperçu général; actions thermiques et mécaniques exercées sur le revêtement intérieur des fours à ciment; description du four Lepol auquel ont trait les présentes considérations; coefficient de conductibilité calorifique, écoulement thermique et transmission de la chaleur par les parois; action exercée sur les briques par les écarts de température; méthode de calcul et ses principes; conclusions et comparaison avec les conditions industrielles.)

Überblick

In dem Maße, als die Verwendung von Magnesitsteinen*) für feuerfeste Ausmauerungen, insbesondere der Sinterzonen von Drehöfen für die Zementherzeugung, gegenüber dem Schamottefutter immer mehr an Umfang zunahm, sind die dabei auftretenden Probleme durch theoretische Studien und durch vielfache Erprobung im praktischen Betrieb weitgehend gelöst worden. So wurde der großen Wärmeleitfähigkeit durch Anordnung einer isolierenden Schicht zwischen Magnesitfutter und Blechmantel begegnet; die verhältnismäßig große Wärmedehnung wird durch entsprechende Anordnung achsialer Dehnungsfugen und zweckmäßige Auswahl des Fugenfüllmaterials hinlänglich beherrscht. Das Steinmaterial selbst ist nach Normversuch weitgehend temperaturwechselbeständig ausgebildet, die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit gegen das Brenngut zufriedenstellend erreicht worden.

Dem hohen spezifischen Gewicht wurde durch Verstärkung der Ofenkonstruktion entgegengetreten, die Schwierigkeit der Ansatzbildung bei neuem Futter wird, dort wo gewünscht und je nach Beschaffenheit des Brenngutes, durch Aufstreuen bindender Flußmittel beim Anheizen überwunden. Außerdem wird die Ansatzbildung erleichtert durch die Anordnung der Hintermauerung und dadurch während des Anheizens erreichter höherer Futterinnentemperatur, wenngleich wiederum diese während des Betriebes das Haften des Ansatzes teilweise durch dessen starke Erhitzung gefährden kann.

Die bedeutendste Frage, die alle Magnesitsteinverbraucher berührt, ist die Vermauerung selbst. Hiefür ist der Wasserglas-Magnesitmörtel entwik-

kelt worden, der neben der chemischen Verwandtschaft mit den Steinen, insbesondere während der ersten Anheizperiode soweit „elastisch“ ist, daß die Wärmedehnungen der Steine aufgenommen werden, ohne in diesen unzulässig große Druckbeanspruchungen durch die Dehnung der benachbarten Steine auftreten zu lassen, wobei dennoch eine entsprechende Stabilität des Gewölbes gewährleistet ist.

Nach den bisherigen Erfahrungen mit den verschiedensten Verlegungsarten bezüglich Steinformaten, Fugenstärke usw., insbesondere auch mit Rücksicht auf das vor der jetzt allgemein üblichen Verwendung des Wasserglasmörtels angewandte mannigfache Fugenmaterial, scheint dieses selbst jedoch überhaupt keinen sehr wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer der Magnesitsteine zu haben und beeinflusst höchstens die Gewölbstabilität an sich.

Trotz der eingangs angedeuteten erzielten Fortschritte und der zuletzt getroffenen Feststellung befriedigt die Lebensdauer der Magnesitsteine doch in manchen Fällen noch nicht ganz. So kann ganz besonders nach Inbetriebnahme von neu zugestellten Drehöfen nach kurzzeitigen Betriebsunterbrechungen, sei es durch Stromstörungen, die in den letzten Jahren sehr häufig auftraten, oder aus anderen betrieblich bedingten Gründen, fast regelmäßig ein mehr oder minder starker Abgang von abgeplatzten Steinköpfen in verschiedenen Stärken von etwa 2—5 cm, aber teilweise auch darüber, beobachtet werden. Dieser Steinabgang nach kurzen Stillständen wird im Laufe der Betriebszeit eines Ofenfutters immer geringer, bis sich bei etwa halber ursprünglicher Magnesitsteinstärke ein gewisses Gleichgewicht einzustellen scheint. Dieses dann doch ganz wesentlich verschwächte Futter kann vielfach weitaus länger in Betrieb gehalten werden als bis zum Zeitpunkt des Erreichens dieser geringen Stärke,

*) Die — genau genommen — unrichtige, aber allgemein übliche Bezeichnung sei auch hier beibehalten.

ohne daß dann Steinabgänge in dem anfänglichen Maße zu beobachten sind. Dieses verschwächte Futter zeigt sich also gegen die Veränderungen der Betriebsbedingungen, die insbesondere durch Abstellungen verursacht sind, wesentlich unempfindlicher als ein neu zugestellter Ofen.

Im Vorliegenden möge nun versucht werden, in die thermisch-mechanischen Einflüsse, denen die Steine unterliegen, Einblick zu gewinnen, wobei chemische Einwirkungen durch das Brenngut und den Brennstoff außer acht gelassen werden sollen. Ebenso sollen hier eventuelle Gefügeänderungen der Steine durch die andauernd hohe Betriebstemperatur nicht berücksichtigt werden.

Bei normalem, ungestörtem Betrieb ist ein Steinabgang kaum zu beobachten, sondern — wie schon erwähnt — immer nur nach vorübergehenden Stillständen. Es ist daher wohl als sicher anzunehmen, daß das nachgiebige Fugenmaterial die Wärmedehnungen der Steine soweit aufnimmt, daß keine übermäßigen Beanspruchungen durch den Druck der benachbarten Steine aufeinander, bedingt durch die stärkere Dehnung der dem Ofeninnern zugekehrten Seite der Steine (infolge ihrer höheren Temperatur gegenüber den mantelseitigen Steinzonen), auftreten. Sollte dies nicht zutreffen, so müßten die Steinköpfe in erster Linie unmittelbar nach, bzw. während des Erreichens der Betriebstemperaturen beim Anheizen besonders stark abplatzen und aus dem Ofen abgehen. Dies ist aber bei normalem, nicht unterbrochenem Anheizen — wie schon mehrfach erwähnt — niemals der Fall; auch müßten die Köpfe dann durch Druckspannungen senkrecht zur Längsachse der Steine zugrunde gehen. Dem widerspricht jedoch die Ausbildung der Bruchflächen, die meist ziemlich glatt und senkrecht zur Längsachse der Steine verlaufen, so daß also die Brüche entweder durch Zugspannungen in der Längsachse oder durch Schubspannungen senkrecht zur Längsachse der Steine verursacht worden sind. Allerdings könnten auch Biegungsspannungen die Ursache sein, doch würde deren Auftreten fundamentalen Symmetriegesetzen widersprechen, genau so wie die teilweise nur ganz geringe Stärke der abgeplatzten Köpfe einwandfrei dagegen spricht.

Ähnliches gilt auch für den Einfluß der elastischen Verformungen des Ofenmantels selbst, die sich wohl nur auf die Gewölbehaltbarkeit, also auf das Fugenmaterial auswirken werden und kaum auf die Steine selbst, da diese doch höhere Festigkeiten aufweisen als das Fugenmaterial.

Es wird also anzunehmen sein, daß die Steine in erster Linie durch Wärmespannungen, bedingt durch plötzlichen Temperaturwechsel, zu Bruch gehen, wobei zunächst die Frage auftritt, ob die Steine vorwiegend durch plötzliches Erhitzen oder durch plötzliche Abkühlung bis zum Bruch beansprucht werden. Es scheint nun, daß die Risse in erster Linie durch plötzliche Abkühlung und nicht durch plötzliche Erhitzung verursacht werden, weil beispielsweise wiederholt folgendes beobachtet werden kann: Bei Abstellungen nach kurzzeitigem Betrieb, und zwar nur von Stunden oder wenigen Tagen, mit neu zugestelltem Futter, zeigt sich beim

Befahren des Ofens, daß die Bruchflächen der Steine vollkommen rein sind und keinerlei Anflug aus dem Brennprodukt aufweisen. Sie müssen also erst nach bzw. während der Betriebseinstellung aufgetreten sein.

Übrigens war in mehreren solchen Fällen eine genau lineare Abnahme der Höhe dieser abgeplatzten Köpfe, beginnend mit einer Stärke von etwa 5—6 cm in der Sinterzone, verlaufend bis auf 0 cm auf einer Länge von zirka 4—6 m gegen den Ofenlauf zu beobachten, so zwar, daß diese Köpfe als vollkommen getrennte, von ihrer Unterlage abgehobene, mehr oder weniger ungestörte Schale über den ganzen inneren Umfang noch im Ofen saßen.

Das Gewölbegefüge dieser dünnen Schale war dennoch so fest, daß nach Wiederinbetriebnahme des Ofens keineswegs die ganze Schale schlagartig abgefallen ist, wie man dem Augenschein nach annehmen müßte, im Gegenteil setzt sich darauf und dazwischen noch Ansatz an und erst in dem Maße, als Ansatzstücke abfallen, reißen diese die schon abgeplatzten Köpfe mit. Letzten Endes ist dieser feste Zusammenhalt der erwähnten Schalen wieder ein Beweis dafür, daß durch die verschiedenartige Wärmedehnung zwischen Futterinnen- und -außen-seite kaum nennenswerte Kräfte im ganzen Futter und damit in den einzelnen Steinen auftreten können, da schon bei kleinen, den Steinen selbst noch ganz ungefährlichen tangentialen Druckspannungen in der dünnen Schale, die sofort beim Anheizen auftreten müßten, die bereits abgeplatzte Schicht ausknicken und die ganze Schale herausfallen müßte.

Nach dem bisher Festgestellten muß also als Hauptursache der Zerstörungen der Steine tatsächlich der Einfluß von Temperaturwechselvorgängen im Ofen angenommen werden, trotz der nach Normversuchen erreichten und damit scheinbar auch entsprechenden Temperaturwechselbeständigkeit des Steinmaterials. Da die Bedingungen beim Normversuch jedoch nicht ganz den Einflüssen im praktischen Betrieb entsprechen, möge im folgenden daher versucht werden, in die Auswirkung der Temperaturschwankungen, die durch verschiedene betriebliche Wechselfälle bedingt sind, genaueren Einblick zu gewinnen, um gegebenenfalls nähere Beweise für die eingangs aufgestellten Behauptungen zu finden.

Zu diesem Zweck soll daher im folgenden Abschnitt zunächst das Temperaturgefälle durch Ofenfutter und Ofenmantel an einem bestimmten Drehofen einschließlich seiner Veränderungen bei verschiedenen betrieblichen Wechselfällen und bei Änderung der Futterausbildung selbst zahlenmäßig untersucht werden.

In einem weiteren Abschnitt möge in Ermangelung geeigneter Literaturangaben versucht werden, Unterlagen für die zahlenmäßige Erfassung der dabei auftretenden mechanischen Beanspruchungen zu finden.

Temperaturverhältnisse

Als Grundlage für die Betrachtungen wird der Drehofenteil eines Lepolofens, gebaut von der Firma G. Polysius, Dessau, gewählt. Die Abmessungen sind folgende:

- 3 m Außendurchmesser,
- 22 mm Mantelblechstärke,
- 32 m Drehofenlänge.

Die Sinterzone, auf die sich sämtliche Betrachtungen beschränken sollen, ist normalerweise wie folgt ausgemauert: Auf dem Blechmantel ist eine Schamotte-Unterlage von zirka 4 cm Stärke in reinem Zementmörtel auf einer Zementpatschok-Unterlage von zirka 1 cm Stärke verlegt. Darauf wird mit Wasserglas-Magnesitmörtel das Magnesitfutter von zirka 20 cm Höhe gemauert. Auf diesem sitze im Normalbetrieb eine Ansatzschicht von im Mittel 10 cm Stärke. Die Flammentemperatur wird beispielsweise mit 2000° C*) angesetzt. Die Außentemperatur des Blechmantels wurde bei den geschilderten Verhältnissen in der Sinterzone im Mittel mit zirka 360° C gemessen. Die Umgebungstemperatur wird mit 30° C angenommen.

Sämtliche im folgenden genannten Zahlenwerte sind unter diesen Bedingungen rein rechnerisch gefunden, wobei zu ihrer Ermittlung gewisse Vereinfachungen wie folgt angenommen wurden:

1. Die Krümmung des Ofenmantels wird vernachlässigt und Futter und Blechmantel als eben betrachtet, was bei dem geringen Verhältnis von Futterstärke zu Ofenradius zulässig sein wird.
2. Die einzelnen Schichten der Wandung werden als thermisch vollkommen homogenes Material angenommen. Der Wärmeübergangswiderstand zwischen den einzelnen Schichten wird vernachlässigt. Bei seiner Berücksichtigung würden die Temperaturkurven in den einzelnen Schichten etwas flacher verlaufen und an den Trennflächen Stufen ergeben. Insgesamt wird aber keine wesentliche Änderung eintreten.
3. Der Wärmefluß wird nur senkrecht zur Wandung betrachtet, Wärmebewegungen parallel zur Ofenachse werden wegen des geringen Temperaturgefälles in dieser Richtung ebenfalls gering sein und daher vernachlässigt.
4. Alle Betrachtungen beziehen sich auf 1 m² Oberfläche der Sinterzone.
5. Der Einfluß des Brenngutes wird zunächst außer acht gelassen.

Die getroffenen Annahmen mögen wohl die absoluten Werte etwas beeinflussen, sind jedoch für die vorliegende vergleichsweise Beurteilung verschiedener Vorgänge und Einflüsse auf die verschiedenartige Futterausbildung belanglos.

Es werden folgende Futterarten und betriebliche Wechselfälle in dem beschriebenen Ofen bei den angegebenen Bedingungen betrachtet und die Temperaturkurven der einzelnen Beispiele in den Abbildungen Fig. 1—3 eingezeichnet und mit nachstehenden Nummern versehen:

1. 20 cm Magnesit auf 5 cm Schamotte-Zement-Unterlage:

*) Genaue Messungen liegen im angeführten Beispiel nicht vor. Die angenommene Temperatur dürfte wohl etwas zu hoch sein, doch ist dies für die vorliegenden Betrachtungen nicht ausschlaggebend.

- 1.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
- 1.2 Normalbetrieb bei 15 cm Ansatz,
- 1.3 Normalbetrieb bei 20 cm Ansatz,
- 1.4 Normalbetrieb ohne Ansatz, mit Übergang aus 1.1, wenn Ansatz plötzlich abfällt.
- 1.5 Flamme erlischt plötzlich bei Betriebszustand 1.1. Auskühlen bei teilweise offenem Hilfskamin (Kühlluftstrom von 1000° C durch den Ofen streichend).
- 1.6 Flamme erlischt plötzlich aus Betriebszustand 1.4. Auskühlen bei teilweise offenem Hilfskamin (Kühlluftstrom von 1000° C durch den Ofen streichend).
- 1.7 Anheizen des nackten Magnesitfutters.
2. 10 cm Magnesit auf 5 cm Schamotte-Zement-Unterlage, das heißt Futter schon teilweise abgetragen, und zwar:
 - 2.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 2.2 Normalbetrieb ohne Ansatz,
 - 2.3 Flamme erlischt plötzlich aus Betriebszustand 2.2. Auskühlen bei teilweise offenem Hilfskamin (Kühlluftstrom von 1000° C durch den Ofen streichend).
3. 20 cm Magnesit ohne Unterlage, direkt auf dem Blechmantel sitzend, und zwar:
 - 3.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 3.2 Normalbetrieb ohne Ansatz,
4. 10 cm Magnesit ohne Unterlage direkt auf dem Mantel sitzend, und zwar:
 - 4.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 4.2 Normalbetrieb ohne Ansatz.
5. 25 cm Schamotte, direkt auf dem Blechmantel sitzend, und zwar:
 - 5.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 5.2 Normalbetrieb ohne Ansatz,
 - 5.3 Ansatz fällt plötzlich ab. Übergang von 5.1 auf 5.2,
 - 5.4 Flamme erlischt plötzlich bei Betriebszustand 5.2. Auskühlen bei teilweise offenem Hilfskamin (Kühlluftstrom von 1000° C durch den Ofen streichend),
 - 5.5 Anheizen des nackten Schamottefutters.
6. 12¹/₂ cm Magnesit auf 12¹/₂ cm Schamotte-Zement-Unterlage, und zwar:
 - 6.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 6.2 Normalbetrieb ohne Ansatz.
7. 12¹/₂ cm Schamotte direkt auf dem Blechmantel sitzend, und zwar:
 - 7.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 7.2 Normalbetrieb ohne Ansatz,
 - 7.3 Normalbetrieb mit 10 cm Ansatz, jedoch nur mehr 5 cm Schamotte-Zement-Futterstärke,
 - 7.4 Normalbetrieb ohne Ansatz, jedoch nur mehr 5 cm Schamotte-Zement-Futterstärke.

(7.3 und 7.4 kann auch als Fortsetzung von 1, bzw. 2 aufgefaßt werden, wenn die Magnesitausmauerung vollständig abgefallen ist.)
8. 20 cm Magnesit auf 5 cm Klinker-Beton-Unterlage, und zwar:
 - 8.1 Normalbetrieb bei 10 cm Ansatz,
 - 8.2 Normalbetrieb ohne Ansatz.

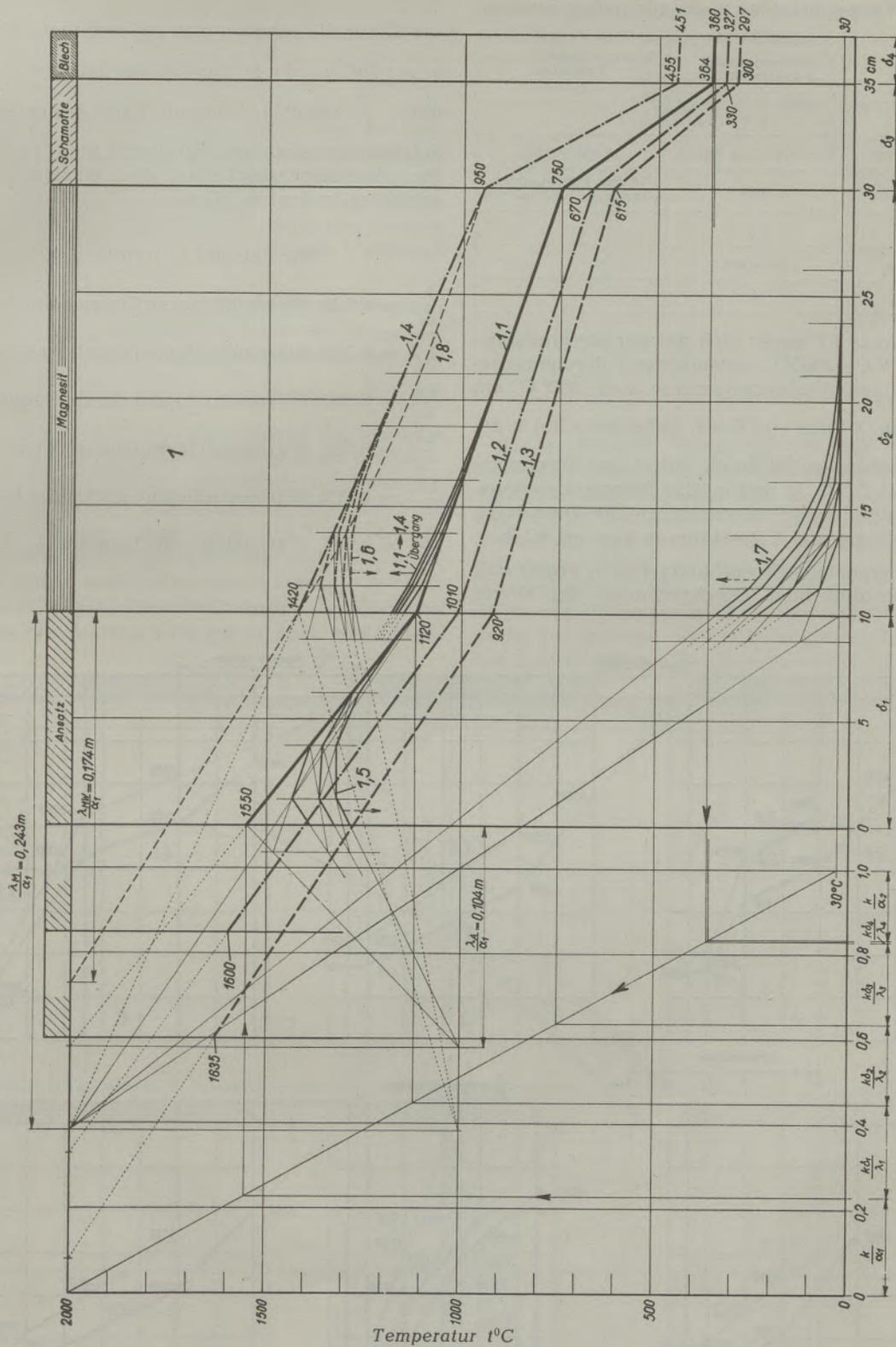


Abb. 1

Für die Errechnung der Temperaturkurven sind folgende Wärmeleitzahlen zugrunde gelegt worden:

	Wärmeleitzahl λ kcal/m, °C, h	Linearer Ausdehnungs- koeffizient $\beta \cdot 10^6$ in °C ⁻¹
Ansatz	1.5	
Magnesitsteine	2.5 ÷ 8 (3.5 im Mittel)	14 (im Mittel)
Schamottesteine	0.85	10 (bis 600°, darüber abnehmend bis 0 und <0)
Zement	0.85	
Klinkerbeton	2 (geschätzt)	
Eisen	40	

Für Beispiel 1.1 ergibt sich auf der Verbindungsgeraden 30° C—2000° C entsprechend der gemessenen Blechmantelaußentemperatur von 360° C ein $\frac{k}{\alpha_2}$ aus Fig. 1 links von 0.167. Dabei bedeutet k die Wärmedurchgangszahl durch Futter und Blechmantel in kcal/m², °C, h und α_2 die Wärmeübergangszahl von der Mantelaußenseite an die Umgebung durch Strahlung und Konvektion in kcal/m², °C, h.

Durch angenäherte Berechnung von α_2 ergibt sich k. Bei anschließender Durchrechnung der Werte

$\frac{k\delta}{\lambda}$ für sämtliche Futterbestandteile mit anschließender Kontrolle ergeben sich die richtigen Werte von k, α_1 und α_2 , da ja die Summe der beiden $\frac{k}{\alpha}$ und aller $\frac{k\delta}{\lambda}$ gleich 1 sein muß. Dabei bedeutet: δ die Stärken der einzelnen Futterschichten in m und λ die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Futterschichten in kcal/m, °C, h.

Für Beispiel 1.1 ergibt sich:

- $\frac{k}{\alpha_1} = 0,229$, Wärmeübergang Flamme auf Ansatz,
 - $\frac{k\delta_1}{\lambda_1} = 0,220$, Wärmedurchgang durch Ansatz,
 - $\frac{k\delta_2}{\lambda_2} = 0,188$, Wärmedurchgang durch Magnesit,
 - $\frac{k\delta_3}{\lambda_3} = 0,194$, Wärmedurchgang durch Schamotte,
 - $\frac{k\delta_4}{\lambda_4} = 0,002$, Wärmedurchgang durch Blechmantel,
 - $\frac{k}{\alpha_2} = 0,167$, Wärmeüb. Blechmantel an Umgeb.
- 1.000.

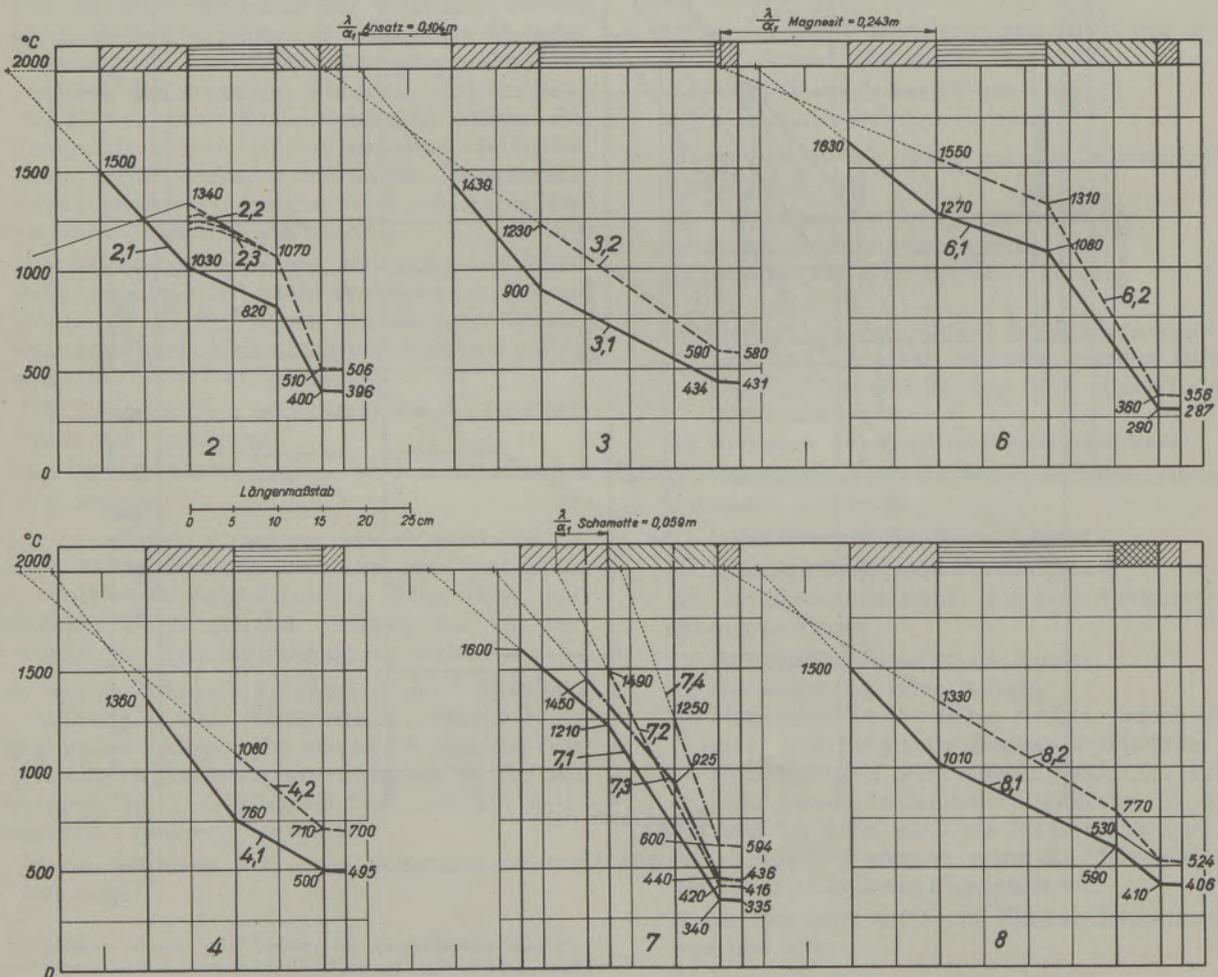


Abb. 2

Durch Eintragung in die linke Hälfte der Fig. 1 und Übertragung der auf der Verbindungsgeraden 30° C—2000° C gefundenen Temperaturwerte auf die rechts gezeichneten Futtertrennflächen ergibt sich die Temperaturkurve für Beispiel 1.1. Genau so wurde in allen übrigen Fällen verfahren, wobei allerdings $\alpha_1 = 14.4$ und $\alpha_2 = 19.7$ immer als konstant angenommen werden, was wohl insbesondere für α_1 nur näherungsweise zutreffen wird, jedoch für den Rahmen der vorliegenden Betrachtung belanglos ist. Solcherart ergeben sich auch die übrigen Temperaturkurven Fig. 2 und 3 gemäß Verfahren nach (1).

Die Temperaturlinien der jeweiligen innersten Futterschichten schneiden die durch die Flammentemperatur von 2000° C gelegte Parallele zur Abszissenachse im Abstände $\frac{\lambda}{\alpha_1}$; λ ist dabei die Wärmeleitfähigkeit dieser innersten Futterschicht. Zu beachten ist dabei, daß für Materialien mit je nach Temperatur stark veränderlichem λ die Temperaturlinie entsprechend gekrümmt verlaufen wird, wie Kurve 1.8 in Fig. 1 andeutet. Dort ist $\lambda_M = 3.5$ der für alle Rechnungen zugrunde gelegte Mittelwert, $\lambda_{Mw} = 2.5$ bei 1420° C der wahre Wert der Wärmeleitfähigkeit für Magnesitsteine. Die Veränderung der Neigung der Temperaturkurven wird später noch von Bedeutung sein.

Die für die einzelnen Beispiele errechneten Wärmedurchgangszahlen k in kcal/m², °C, h sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Beispiel	k	Reihenfolge der Manteltemperaturen	Beispiel	k	Reihenfolge der Manteltemperaturen
1.1	3.30	8	5.1	2.08	1
1.2	2.97	5	5.2	2.42	2
1.3	2.71	4	6.1	2.70	3
1.4	4.22	14	6.2	3.30	7
2.1	3.65	9	7.1	2.99	6
2.2	4.81	16	7.2	3.74	11
3.1	4.10	12	7.3	4.08	13
3.2	5.63	18	7.4	5.56	19
4.1	4.64	15	8.1	3.71	10
4.2	6.70	20	8.2	4.92	17

Die gefundenen Werte sind ein Maß für die Isolierung des Blechmantels, andererseits sind bei sonst gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleicher Innen- und Außentemperatur, die durch Strahlung und Konvektion pro m² Manteloberfläche an die Umgebung abgegebenen Wärmemengen proportional der jeweiligen Wärmedurchgangszahl. Je höher diese, desto höher auch die Mantelaußentemperatur, deren Reihenfolge durch die Nummern in den dritten Spalten obiger Tabelle bezeichnet ist.

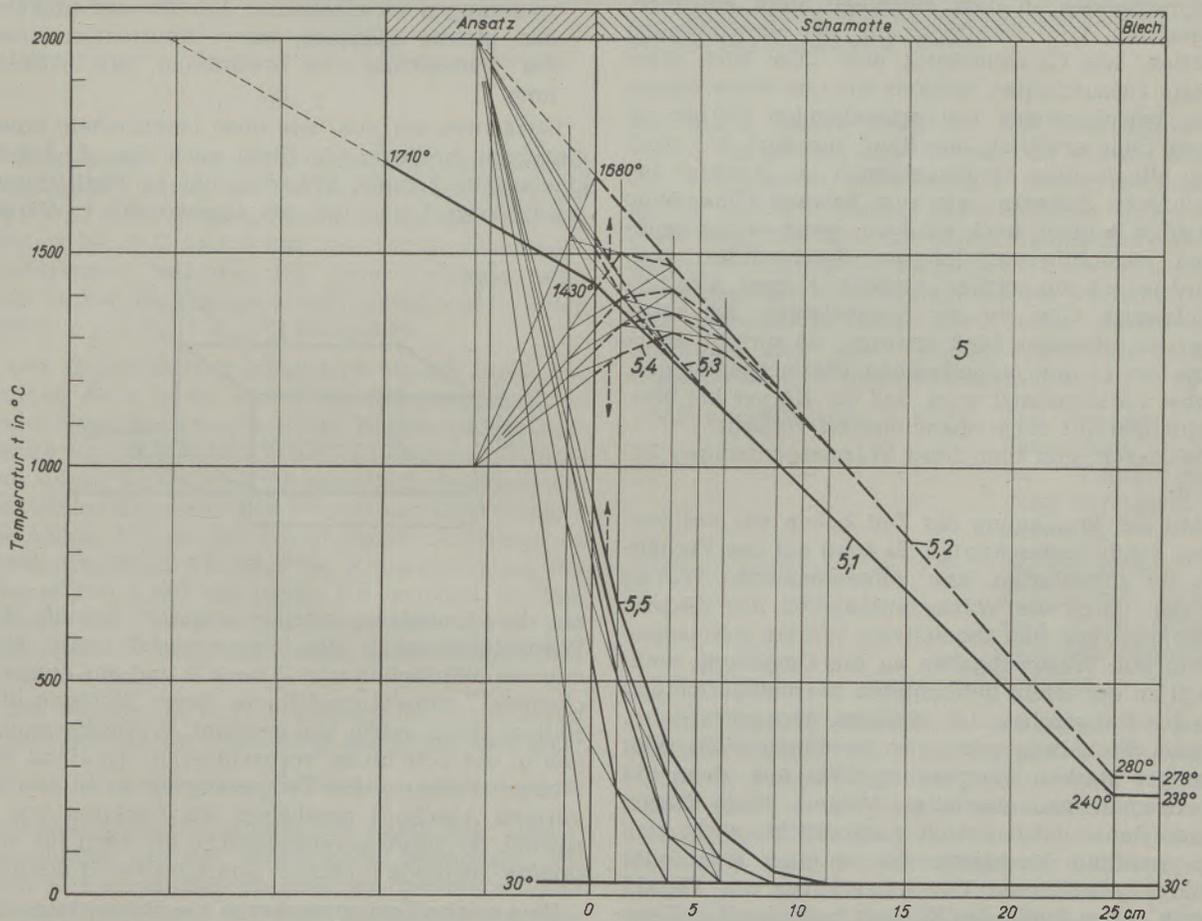


Abb. 3

Für die einzelnen Temperaturübergangszustände Nr. 1.4; 1.5; 1.6; 1.7; 2.3; 5.3; 5.4; 5.5 wurde die Schmidtsche Konstruktion (1) verwendet, wobei als Konstruktionsschritt eine Futterstärke von $2\frac{1}{2}$ cm, entsprechend einem Zeitintervall $\Delta z = 4\frac{1}{2}$ Minuten, gewählt wurde. Jede einzelne eingezeichnete Kurve stellt somit den Temperaturverlauf nach Ablauf eines solchen Zeitintervalls $\Delta z = 4\frac{1}{2}$ Minuten dar. Im Vorliegenden wurden jeweils nur einige wenige der ersten Übergangszustände konstruiert.

Nach Konstruktion hinreichend zahlreicher Temperaturkurven kann durch Summation aller Δz die Zeit bis zum Erreichen des Beharrungszustandes beim Aufheizen und Abkühlen ermittelt werden.

Beanspruchungen

Worin besteht nun die Beanspruchung der Steine unter der veränderlichen Temperatur?

Wir haben bei der Ausmauerung von Feuerungen ganz allgemein folgenden Fall vorliegen:

Ein Körper (also beispielsweise der einzelne Mauerstein im Verband) wird an einem stirnseitigen Ende erwärmt und leitet die Wärme gemäß seiner Wärmeleitfähigkeit entsprechend weiter, wobei sich im Beharrungszustand ein gewisses Temperaturgefälle, ähnlich den im vorigen Abschnitt dargestellten Kurven, einstellt und anzunehmen sein wird, daß keine oder nur geringe mechanische Beanspruchungen in dem einzelnen Stein auftreten, abgesehen von sonstigen auf ihn einwirkenden Kräften, wie Gewölbedruck usw. Um auch diese Kräfte auszuschalten, denken wir uns einen einzelnen, beispielsweise frei schwebenden Körper an einem Ende erwärmt. Dies kann nun auch bei, nach dem allgemeinen Sprachgebrauch als „spröde“ bezeichneten Körpern, wie zum Beispiel Glas, ohne Schaden beliebig hoch erfolgen, wenn es nur genügend vorsichtig und langsam durchgeführt wird. Wird jedoch ein solcher „spröder“ Körper, also beispielsweise Glas, in der angegebenen Art rasch über ein gewisses Maß erwärmt, so springt er infolge der in ihm aufgetretenen Wärmespannungen, wobei vorausgesetzt wird, daß der Körper bei Normaltemperatur sonst spannungsfrei vorliegt.

Wodurch sind nun diese Wärmespannungen bedingt?

Mit der Erwähnung der Zeit haben wir das Problem schon angeschnitten. Es wird auf das Verhältnis der zugeführten, bzw. aufgenommenen Wärme zu der, durch die Wärmeleitfähigkeit des Körpers bedingten, von ihm abgeleiteten Wärme ankommen, wenn von Wärmeabgaben an die Umgebung senkrecht zu der allein betrachteten Wärmeflußrichtung in der Längsachse des Körpers abgesehen wird. Dieses Verhältnis wirkt sich in einem mehr oder weniger starken Temperaturgefälle aus, denn die übertragene und abgeleitete Wärme ist ja diesem proportional. Geometrisch ausgedrückt, wirkt sich das erwähnte Verhältnis also in einer mehr oder minder gekrümmten Temperaturkurve aus. Gemäß der in jedem Punkt des Körpers herrschenden Temperatur würde sich nun dort eine entsprechende

Dehnung einstellen. Die verschiedenartigen Dehnungen in den einzelnen Körperteilen können sich aber infolge deren Zusammenhanges miteinander nicht frei auswirken und verursachen dadurch die erwähnten Wärmespannungen.

Entsprechend den Stoffwerten wird sich mit mehr oder weniger Schwierigkeiten für jeden Temperaturzustand, sei er jetzt stationär oder veränderlich, diese Temperaturkurve über der betrachteten Achsenrichtung des Körpers als Abszisse aufzeichnen lassen. Es wird sich nun darum handeln, zwischen der Temperaturkurve und den durch die verschiedenartigen Dehnungen der einzelnen Körperteile verursachten mechanischen Spannungen einen entsprechenden Zusammenhang zu finden.

Für diese Betrachtungen mögen zunächst noch folgende einschränkende Annahmen getroffen werden:

1. Mechanisch und thermisch vollkommen homogenes Material, das auch unter dem Einfluß der jeweiligen Betriebsbedingungen diese Eigenschaften beibehält.
2. Sämtliche Vorgänge sollen nur im elastischen Bereich liegen, soweit davon überhaupt gesprochen werden kann, d. h. jedenfalls unterhalb jener Temperatur, bzw. mechanischen Beanspruchungen, oberhalb welcher der Körper beginnt, sich plastisch zu verformen.
3. Gleiche Nachgiebigkeit gegen Zug- und Druckspannungen im elastischen Bereich und umkehrbar gleiche Dehnung, bzw. Kontraktion unter der Einwirkung von Erwärmung, bzw. Abkühlung.

Betrachten wir nun, wie oben beschrieben, einen einzelnen freiliegenden Stein nach Fig. 4, dessen Querschnitt 2 durch Wärmezufuhr in Pfeilrichtung erwärmt wird und der aus Querschnitt 1 Wärme

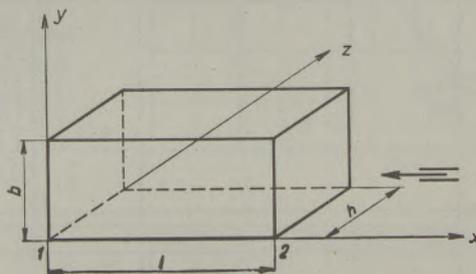


Abb. 4

an die Umgebung wieder abgibt. Gemäß der Wärmeleitfähigkeit des Steinmaterials wird sich nun ein Wärmefluß von 2 nach 1 und ein entsprechendes Temperaturgefälle in dieser Richtung einstellen. Dabei seien, wie erwähnt, Wärmebewegungen in der z-Richtung vernachlässigt. An Hand der Stoffwerte kann diese Temperaturkurve, so wie im vorigen Abschnitt geschehen, als Funktion von x sowohl für zeitlich veränderliche als auch für stationäre Zustände errechnet und konstruiert werden.

Eine solche Temperaturkurve $t = f(x)$ verlaufe für einen bestimmten Zeitpunkt gemäß Fig. 5. Entspre-

chend dieser Temperaturkurve, gemäß der sich einstellenden Wärmedehnungen und unter Einwirkung der dadurch verursachten Spannungen, werden sich die einzelnen Querschnitte b verformen, so daß sich deren Längen, in der y -Richtung aufgetragen, gemäß der Kurve $b = \Phi(x, \sigma)$ einstellen werden.

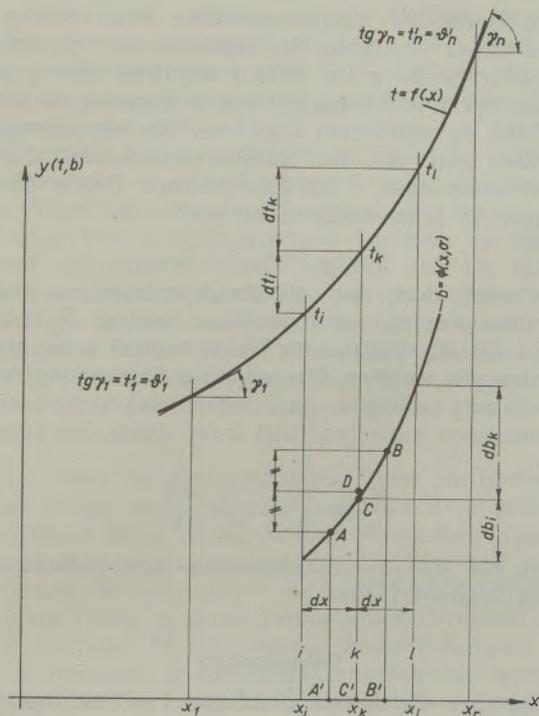


Abb. 5

Querschnitt k würde sich, infolge der höheren Temperatur allein, gegenüber Querschnitt i um $db'_i = \beta \cdot b_0 dt_i$ dehnen, worin b_0 die Breite b des Steines bei 0°C und β den linearen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet. Bei freier Dehnung unter dem Einfluß der Temperatur t_k allein würde b den Betrag $b'_k = b_0 (1 + \beta t_k)$ annehmen.

Der Querschnitt k kann sich jedoch nicht frei dehnen, da er ja mit seinen Nachbarquerschnitten i und l einen homogenen, festen Körper bildet. Demgemäß wird er vom Querschnitt i zusammengedrückt und würde bei freiem Kräfteausgleich zwischen diesen beiden Querschnitten ebenso wie Querschnitt i die Länge $A'A$ als Mittelwert annehmen. Hingegen würde Querschnitt k unter der Krafteinwirkung von Querschnitt l auf die Länge $B'B$ gezogen werden, ebenso wie Querschnitt l durch Einwirkung von Querschnitt k auf diese Länge zusammengedrückt werden würde.

Die Punkte A und B werden in Wirklichkeit irgend welche Zwischenlagen darstellen und nicht genaue Mittelwerte bei $\frac{dx}{2}$. Ihr Lage hängt von der

Verformung des Werkstoffes unter Zug-, bzw. Druckspannungen ab. Bei keramischen Materialien besteht ja auch im Bereich geringer Spannungen und Verformungen kein linearer Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen bei Druckbean-

spruchungen. Zur Vereinfachung möge dieser aber doch angenommen werden, und zwar wie eingangs erwähnt, gleicherweise für Zug- und Druckspannungen.

Dann folgt im ersten Fall die spezifische, elastische Dehnung von Querschnitt i , aus der die mechanischen Spannungen errechnet werden sollen, zu

$$\epsilon_i = \frac{db'_i}{2} / b'_i.$$

Im zweiten Fall ergibt sich für Querschnitt k analog:

$$\epsilon_k = \frac{db'_k}{2} / b'_k.$$

Wollte man die tatsächlich verschiedenartige Verformung unter Druck-, bzw. Zugbeanspruchungen berücksichtigen und wäre sie im Einzelfall bekannt, so müßte an Stelle des Faktors $\frac{1}{2}$ im Zähler der Ausdrücke für ϵ ein das Verhältnis dieser Verformungen entsprechend berücksichtigender Faktor gesetzt werden.

Wenn auch bei allen diesen Vorgängen von plastischen Verformungen abgesehen werden soll, so müßte, streng genommen, für Stoffe der hier betrachteten Art das Potenzgesetz

$$\sigma^n = E \cdot \epsilon \quad (\text{mit } n = 1.1 \text{ bis } 1.2)$$

zur Ermittlung der Spannungen σ herangezogen werden, worin E den Elastizitätskoeffizienten bedeutet. Um jedoch die Ableitung nicht zu erschweren, wird vorerst das Hookesche Gesetz

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

und genau lineare Elastizität, wie oben schon erwähnt, als geltend angenommen. Es werden daher die vorliegenden Betrachtungen streng genommen nur für wirklich diesem Gesetz folgende Stoffe, wie etwa Eisen, im nicht zu hohen Temperaturbereich gelten. Jedoch werden sie ohne weiteres näherungsweise auch als Anhaltspunkt für das Verhalten der hier betrachteten feuerfesten Stoffe gelten, insbesondere aber gute Vergleichswerte für gleichartige Stoffe untereinander ermitteln lassen.

Mit ϵ_i ergibt sich: $\sigma_i = E\epsilon_i$, die Spannung im Querschnitt i unter Vernachlässigung der Querkontraktion.

Mit ϵ_k ergibt sich: $\sigma_k = E\epsilon_k$, die Spannung im Querschnitt k unter Vernachlässigung der Querkontraktion.

Wären die Spannungen σ_i und σ_k gleich groß, so würde Querschnitt k die Länge $C'D$, mit D als Mittellage zwischen A und B annehmen. Da sie jedoch nicht als gleich groß angenommen werden können, wird die tatsächliche Länge des Querschnittes k unter der Einwirkung der beiden Spannungen und der dort herrschenden Temperatur t_k beispielsweise die Größe $C'C$ annehmen, die durch den zwangsläufig stetigen Verlauf der Kurve

$b = \Phi(x, \sigma)$ gegeben ist. Die Differenz der beiden Spannungen

$$\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_k$$

stellt die Spannungsänderung beim Übergang von einem beliebigen Querschnitt i zum benachbarten Querschnitt k dar und bewirkt dabei in diesem eine Längenänderung im Betrage CD . Damit wird

$$\Delta\sigma = E \frac{CD}{C'D}$$

Durch Einsetzen folgt:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_k &= \frac{E}{2} \left(\frac{db'_i}{b'_i} - \frac{db'_k}{b'_k} \right) = \\ &= \frac{E}{2} \left[\frac{\beta b_0 dt_i}{b_0(1 + \beta t_i)} - \frac{\beta b_0 dt_k}{b_0(1 + \beta t_k)} \right] = \\ &= \frac{E}{2} \left(\frac{dt_i}{\frac{1}{\beta} + t_i} - \frac{dt_k}{\frac{1}{\beta} + t_k} \right) = \frac{E}{2} \left(\frac{t'_i dx}{\frac{1}{\beta} + t_i} - \frac{t'_k dx}{\frac{1}{\beta} + t_k} \right) \end{aligned}$$

Wird statt des Überganges von einem Querschnitt zum benachbarten ein Fortschritt in der x -Richtung um dx betrachtet, oder mit anderen Worten, wird der Querschnittsabstand gleich dx gewählt, so folgt die Änderung der Spannung mit der Änderung von x um dx :

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{2} \left(\frac{t'_i}{\frac{1}{\beta} + t_i} - \frac{t'_k}{\frac{1}{\beta} + t_k} \right) \text{ für } i, k = 1, 2, 3 \dots n.$$

Die Summation aller dieser Spannungsänderungen über die Strecke $x_n - x_1$ ist die maßgebende Summenspannung σ . Wenn dabei an Stelle von $\frac{1}{\beta} + t = \delta$ gesetzt wird, so folgt:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_1^n \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_{i,k} = \\ &= \frac{E}{2} \left[\left(\frac{\delta'_1}{\delta_1} - \frac{\delta'_n}{\delta_n} \right) + \left(\frac{\delta'_2}{\delta_2} - \frac{\delta'_3}{\delta_3} \right) + \dots + \left(\frac{\delta'_{n-1}}{\delta_{n-1}} - \frac{\delta'_n}{\delta_n} \right) \right] \\ &= \frac{E}{2} \left(\frac{\delta'_1}{\delta_1} - \frac{\delta'_n}{\delta_n} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

σ ist somit die Spannung, die im beliebigen Querschnitt 1 des Körpers herrscht, wenn dieser Temperaturen gemäß Fig. 5 angenommen hat und t_n jene Temperatur darstellt, die in dem unmittelbar beeinflussten Querschnitt, das heißt in jenem, in welchem die Wärmezufuhr (positiv oder negativ) erfolgt, herrscht.

δ' bedeutet noch die Richtungskonstante der Tangenten an die Temperaturkurve in den betreffenden Punkten, da $\delta' = t'$ ist.

Wir haben bis jetzt nur die Vorgänge in der xy -Ebene betrachtet. Das dafür Gefundene gilt natürlich auch für die Vorgänge in der xz -Ebene. Die resultierende Spannung wird daher den Wert:

$$\sigma_r = \sqrt{\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2} = \sqrt{2} \cdot \sigma = \sqrt{2} \frac{E}{2} \left(\frac{\delta'_1}{\delta_1} - \frac{\delta'_n}{\delta_n} \right) \quad (2)$$

annehmen.

Da nur Wärmebewegungen in der Längsrichtung des Körpers betrachtet werden und dieser vollkommen homogen angenommen wird, können Biegemomente nicht auftreten. — Anschließend kann nun der Übergang zum Potenzgesetz durchgeführt werden, wenn in Gleichung 2 für σ_r einfach σ_r^n gesetzt wird.

An Hand der Temperaturkurve kann nun mit Hilfe dieser Gleichung die resultierende Spannung an jeder Stelle x im Körper ermittelt und gegebenenfalls in Abhängigkeit von x aufgetragen werden. Die so ermittelten Zug- bzw. Druckspannungen werden nun an die Nachbarquerschnitte durch Schubspannungen τ jeweils gleicher Größe übertragen. An jener Stelle x , an der

$$\sigma_r \geq \sigma_B \text{ bzw. } \tau \geq \tau_B,$$

das heißt dort, wo die Bruchfestigkeiten überschritten werden, wird der Stein reißen. Es kann somit für ein bestimmtes Steinmaterial angegeben werden, in welchen Grenzen die Erwärmung und Abkühlung erfolgen darf, ohne daß unzulässige Spannungen auftreten, und zwar durch Ermittlung von:

$$\frac{\delta'_n}{\delta_n} = \frac{\delta'_1}{\delta_1} - \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{\sigma_r^n}{E},$$

wenn für σ_r die zulässige Zug- bzw. Schubspannung eingesetzt wird.

Folgerungen

Die oben abgeleitete Gleichung 2 gilt naturgemäß immer nur innerhalb einer einzigen Materialschicht mit dort zwangsläufig stetiger Temperaturkurve. Sie besagt, daß die resultierende Wärmespannung σ_r in kg/cm^2 direkt proportional ist dem Elastizitätskoeffizienten E in kg/cm^2 , im übrigen aber abhängig ist von den Verhältnissen der Neigung der Temperaturkurve zu der dort herrschenden Temperatur im Anfangs- und Endpunkt des betrachteten Körperteiles. Dabei ist von ganz wesentlichem Einfluß der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient, von dem naturgemäß der zu der betreffenden Temperatur gehörige Wert zu verwenden ist. Je kleiner dieser Wärmeausdehnungskoeffizient, desto kleiner die Spannung.

Zahlenmäßig ausgedrückt, ergeben sich für Magnesitsteine unter der Annahme eines Elastizitätskoeffizienten $E = 200.000 \text{ kg/cm}^2$ in den betrachteten Beispielen resultierende Spannungen von über 100 kg/cm^2 , wobei aus den Abbildungen, die die Temperaturkurven darstellen, jetzt ohne weiteres ersichtlich ist, daß Abkühlungen im allgemeinen gefährlicher sind und höhere Spannungen ergeben als plötzliche Erwärmungen, da die Neigung der Temperaturkurven, das heißt also die Richtungskonstante der Tangente, in den betrachteten Punkten von positiven zu negativen Werten wechselt.

Für Schamotte zeigt die Formel ebenfalls klar deren charakteristisches Verhalten, das heißt die Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel lediglich im tiefen Temperaturbereich, da hier der Wärmeausdehnungskoeffizient einen entsprechenden Wert

annimmt, hingegen Unempfindlichkeit bei höheren Temperaturen, da dessen Werte dort gegen Null gehen.

Der Einfluß der Temperaturschwankungen, die die wechselnde Überdeckung mit Brenngut beim rotierenden Ofen hervorruft, kann ohne weiteres ebenfalls mit guter Näherung sofort erfaßt werden, wenn statt der normal auf die Futterinnenwand einstrahlenden Flammentemperatur die Temperatur der Innenwand selbst ohne Kühlluftstrom als einwirkend angenommen wird. Dies ist für den ersten Moment der gleiche Fall, als wenn die Flamme plötzlich erlöschen würde. Es ist daher für die Neigungswinkel in der Gleichung 2 jener der normal im Futter herrschenden Temperaturkurve und der Winkel Null der waagrechten Geraden im Innenraum anzunehmen. Damit ergeben sich für nackte Magnesitsteine Spannungen, die im Vergleich zu den obgenannten wesentlich niedriger liegen. Sie werden außerdem noch durch Ansatzbildung wesentlich gemildert, so daß dadurch im allgemeinen keine schädigenden Wirkungen für das Futter auftreten können.

Je höher die Steintemperatur über ein gewisses Maß steigt, desto weicher wird das Steinmaterial und desto mehr weicht es vom elastischen Verhalten nach dem Potenzgesetz in der Richtung eines Abbaues der Spannungen durch größere Nachgiebigkeit ab. Daher sind die Temperaturänderungen erst wirksam nach Durchdringung dieser Schichten, die im allgemeinen so nachgiebig angenommen werden können, daß in ihnen keine wesentlichen Spannungen mehr auftreten. Erst in dem dahinter liegenden, wieder den elastischen Voraussetzungen folgenden Futterteilen, bzw. in den bereits abgekühlten Übergangszonen, wirken sich die Spannungen wieder entsprechend aus. Je nach der Höhe der Temperatur auf der Futterinnenseite sind daher die Schichten, die den elastischen Gesetzen nicht mehr folgen, verschieden stark, und demgemäß ergeben sich auch die verschiedenen Höhen der abgesprungenen Köpfe.

Auf diese Art läßt sich auch die eingangs erwähnte schalenförmige Abplattung mit kontinuierlichem Verlauf ihrer Stärke ohne weiteres erklären. In der Sinterzone mit den höchsten Temperaturen wird das Steinmaterial erst in verhältnismäßig großer Tiefe auf den Temperaturwechsel ansprechen. Gemäß abnehmender Temperatur gegen den Ofeneinlauf zu wird dies ganz allmählich in immer geringerer Tiefe schon der Fall sein, bis schließlich schon die Oberflächen der Steine ansprechen und abspringen. (Im gleichen Sinn wirkt allerdings auch die allmähliche Erwärmung des Kühlluftstromes beim Durchstreichen durch den Ofen.)

Es würde, um hier Klarheit zu schaffen, daher auch noch zu ermitteln sein, bis zu welchen Temperaturgrenzen die Steine, bzw. das zu untersuchende Material tatsächlich den als Grundlage dienenden elastischen Gesetzen folgen. Würden die Steine dies im ganzen einschlägigen Temperaturbereich tun, so würden nur ganz schwache Köpfe abplatzen, und Gleichung 2 gäbe für den ersten

Moment des eingetretenen Temperaturwechsels schon die maximal, und zwar gleich an der Oberfläche auftretenden Spannungen. Andernfalls kann die Stärke der abspringenden Köpfe ebenfalls aus Gleichung 2 ermittelt werden, wenn die erwähnten Grenzen, die im übrigen ähnlich der Druckerweichung sein werden, bekannt sind. Insbesondere müßten jedoch noch Festigkeits- und Elastizitätskoeffizientenwerte bei verschiedenen Temperaturen für die zu betrachtenden Materialien ermittelt werden.

Wir haben eingangs festgestellt, daß die Magnesitsteine gemäß der Normenprüfung eine wesentlich größere Anzahl Abschreckungen auszuhalten scheinen, als im praktischen Betrieb im eingebauten Futter. Hier liegen die Verhältnisse nun tatsächlich anders als bei der Normprüfung. Durch Anblasen des freiliegenden Steines wird immerhin eine größere Oberfläche rasch abgekühlt; diese größere abgekühlte Oberfläche leistet dem dadurch bedingt wesentlich kleineren Kern von höherer Temperatur größeren Widerstand und wird damit auch nicht so hoch beansprucht, als der an einem Ende erwärmte Stein, wie er dem Beanspruchungsfall im eingebauten Zustand entspricht.

Wir haben also erkannt, daß tatsächlich durch plötzliche Abkühlung der eingebauten Steine größere Spannungen auftreten als durch rasches Erwärmen, zumal das plötzliche Erhitzen der Steine im praktischen Betrieb selten in dem schroffen Maß auftreten wird, wie hier im äußersten Fall beim Anheizen des Ofens angenommen wurde, da in diesem Fall zunächst zur Erreichung einer entsprechenden Temperatur meist zwangsläufig eine mehr oder weniger allmähliche Aufheizung des Ofenfutters stattfindet, beispielsweise durch Entfachung eines Holzfeuers und erst später mögliche Anstellung der eigentlichen und heißeren Brennflamme. Dabei genügen verhältnismäßig sehr kurze Zeiten, etwa in der Größenordnung von einer halben Stunde, um eine solche Vorwärmung des Futters (ohne Berücksichtigung etwaiger Austrocknung) zu erreichen, daß die Krümmung der Temperaturkurve bei Anstellung der heißen Brennflamme so abgeschwächt ist, daß keine übermäßigen Beanspruchungen mehr auftreten können, wie eine Betrachtung der einzelnen Temperaturübergangszustände, beispielsweise 1.7 oder 5.5, ohne weiteres zeigt. Aber auch dort, wo die Erhitzung schroff auftritt (beispielsweise bei Ofen mit Olfeuerung), treten kaum Schäden dadurch auf, was die vorliegenden Betrachtungen nur bestätigt. Anders liegen die Verhältnisse bei Abkühlung. Diese tritt im laufenden Betrieb wohl ähnlich den geschilderten Verhältnissen auf und ist vielfach bis zu einem gewissen Grad unvermeidlich; so beim Ansatzstoßen. Andererseits wird beispielsweise mancherorts bei Stromunterbrechungen oder sonstigen plötzlichen Stillständen zur Abfuhr eventuell explosibler Gase oder Kohlenstaub-Luftgemische beim Lepolofen der Hilfskamin einige Zeit geöffnet und dadurch reichlich Frischluft, wenn auch in der Kühltrommel einigermassen vorgewärmt, in den Ofen gebracht. Die geschilderte Maßnahme mag zweckmäßig sein, doch sollte, falls Wert dar-

auf gelegt wird, nur ganz kurz, und bei wenig geöffnetem Hilfskamin, gespült werden; einige Sekunden werden im äußersten Fall genügen, wie eine kurze Durchrechnung der zu verdrängenden Gas-mengen und deren Geschwindigkeit ergibt, wobei noch die Falschluff wesentlich mithilft, den gewünschten Spüleffekt zu erreichen. Zwar wird in jedem Fall der Abkühlungsvorgang durch die anhaftende Ansatzschicht etwas abgeschwächt, dennoch liegen möglicherweise zu dem betreffenden Zeitpunkt manche Futterstellen bloß, an anderen wieder ist der Ansatz nur sehr dünn.

Aber auch der das Futter schützende Ansatz selbst wird durch die Abschreckung zerstört. Die rechnerische Behandlung der Spannungen im Ansatz wird auf dem bisher beschriebenen Weg wohl nicht möglich sein, da der Ansatz schon allein wegen der vielfachen Schwankungen seiner Struktur und seiner Zusammensetzung keineswegs auch nur angenähert irgend welchen elastischen Gesetzen folgt. Andererseits aber wird die Richtung der Beeinflussung durch Temperaturwechsel durch die vorliegenden Betrachtungen ebenfalls ohne weiteres zu erkennen sein.

Zurückkommend auf die eingangs noch geschilderte Beobachtung der vielfach verhältnismäßig längeren Lebensdauer von bereits geschwächtem Futter gegenüber neuem Futter aus Magnesitsteinen, könnten folgende Überlegungen maßgebend sein:

Das bereits teilweise abgesprungene Futter weist keineswegs mehr diese glatte Oberfläche auf wie ein neu zugestelltes. Es unterliegen daher nicht mehr die glatten Stirnflächen allein den durch Betriebsunterbrechungen bedingten, besonders schädlichen kühlenden Luftströmungen, sondern es werden die Steine auch an den Seitenflächen davon getroffen, und daher werden, ähnlich dem Normversuch, größere Zonen der Steine von der plötzlichen Abkühlung betroffen, so daß die verbleibenden heißen Innenteile der Steine nur geringere Spannungen hervorrufen können. Andererseits sind die zurückspringenden Reste abgeplatzter Steine wiederum vor der Abkühlung besser geschützt, so daß diese nicht so schroffem Temperaturwechsel unterliegen.

Dieser Überlegung folgend, müßte es daher zweckmäßig sein, auch bei neu zugestelltem Futter die Steinhöhe verschieden groß zu wählen, so daß die Innenfläche des neuen Ofengewölbes nicht mehr glatt zylindrisch, sondern ganz unregelmäßig ausgebildet wäre. Diese Höhenunterschiede dürften sich jedoch nur in der Größenordnung von wenigen Zentimetern bewegen, da zu große Unterschiede sich selbstverständlich anderweitig nachteilig auswirken würden. Hierüber müßten gegebenenfalls praktische Versuche angestellt werden.

Schließlich könnte noch durch Futterausbildung, nach Beispiel 6 im zweiten Abschnitt, ein gewisser Vorteil erreicht werden, da bei stärkerer Schamotteunterlage die Temperaturen der Magnesitsteine entsprechend höher liegen, also wieder in einem Bereich besseren Spannungsabbaues, das heißt also

kleinerer Elastizitätskoeffizienten. Andererseits verläuft die Temperaturkurve im Beharrungszustand schon flacher als im angenommenen Normalfall, so daß bei Temperaturschwankungen die Krümmungsänderung der Temperaturkurve geringer ist. Damit aber werden die Spannungen ebenfalls wieder geringer. Schließlich ist die Steinhöhe an sich schon geringer, so daß im gesamten Stein ein geringerer Temperaturabfall herrscht, der sich ebenfalls günstig auswirken muß.

Den besten Effekt würde man allerdings erreichen, wenn es gelänge, Magnesitsteine mit geringerem Wärmeausdehnungskoeffizienten, insbesondere im Bereich über etwa 1000° C, herzustellen oder aber, wenn es gelänge, noch höhere Festigkeiten der Steine zu erreichen.

Zusammenfassung

Aus der Überlegung heraus, daß trotz verschiedener Zustellungsarten der Sinterzonen von Drehöfen mit Magnesitsteinen diese immer wieder unter den gleichen Erscheinungen, und zwar in erster Linie durch Abspringen der Köpfe, verbraucht werden, wurde dieser Vorgang näher betrachtet. Zu diesem Zwecke wurde der Temperaturverlauf in verschiedenen Drehofenfuttern, ausgehend von dem praktischen Beispiel eines Lepolofens, untersucht und für die durch mehr oder weniger raschen Temperaturwechsel bedingten Wärmespannungen eine Gleichung aufgestellt, für deren Gültigkeit verschiedene einschränkende Annahmen getroffen werden mußten. Sie stellt einen Versuch dar, irgend einen einfachen, brauchbaren Behelf zu finden, um die unter verschiedenen Betriebsbedingungen in verschiedenen Materialien auftretenden Wärmespannungen bei einseitiger Temperaturbeeinflussung der betreffenden Körper gemäß dem sich darin einstellenden Temperaturverlauf rechnerisch zu erfassen und gegenseitig zu vergleichen.

Aus den Betrachtungen folgt, daß insbesondere für das Magnesitfutter plötzliche Erwärmungen nicht so gefährlich erscheinen als rasche Abkühlungen, zumal letztere vorwiegend schärfer auftreten. Auf ihre Verhinderung ist also im praktischen Ofenbetrieb ein ganz besonderes Augenmerk zu richten.

Aus dem Vergleich des Verhaltens der Magnesitsteine gegenüber dem genormten Abschreckversuch und jenem im praktischen Betrieb werden besondere Ofenzustellungen angeregt, deren Erprobung die vorliegenden Gedanken erst bestätigen müßte.

Summary

As owing to the fact that in spite of the different methods of installing magnesite linings in the calcining zone of rotary cement kilns spalling will always occur, this matter has been closely studied.

In this connection the temperature distribution in various kinds of linings was investigated. The beginning was made with a Lepol kiln, and an equation was developed for the temperature stresses caused by the more or less rapid temperature changes, the validity of which was, however,

subject to various restricting hypotheses. This was an attempt to find a simple and practical method for the calculation and comparison of the thermal tensions occurring in the various kinds of lining materials and under different operating conditions when the temperature changes act only on one lining surface.

These studies show that particularly in the case of magnesite lining rapid heating is not so detrimental as sudden cooling, the latter being more sudden. Therefore, in the operation of rotary cement kilns rapid cooling should be avoided as much as possible. On the basis of the different behaviour of magnesite bricks when subjected to the conventional spalling tests and in practical kiln operations special methods of installing linings have been suggested. However, only the result obtained in practice with the new methods of installation will show their practical value.

Résumé

Partant du fait qu'en dépit des différentes méthodes utilisées pour le garnissage avec des briques de magnésie des zones de frittage des fours rotatifs, l'usure de ces briques s'exerce toujours de la même manière et plus particulièrement par la destruction des têtes, ce phénomène a fait l'objet d'une étude plus approfondie. A cet effet, on a

étudié la courbe des températures pour différents revêtements de fours rotatifs en se basant sur l'exemple pratique du four Lepol; partant de certaines suppositions qui restreignent sa validité, on a établi une formule permettant de calculer les tensions provoquées par des écarts plus ou moins brusques de température. Cette formule est le résultat d'une tentative faite pour permettre, sous une forme simple et pratique, de calculer et de comparer entre elles les tensions thermiques provoquées dans différents matériaux et dans différentes conditions techniques par l'action unilatérale de la chaleur sur le corps en question, en fonction de la variation de la température interne.

Il ressort des observations faites que des élévations brusques de température ne semblent pas aussi dangereuses que des refroidissements subits, particulièrement dans le cas de revêtements magnésiens, et cela d'autant plus que les refroidissements se manifestent souvent d'une manière plus accentuée. On devra donc veiller attentivement à les éviter dans la pratique courante.

Comparant le comportement des briques de magnésie lors de l'essai normalisé de refroidissement brusque et leur comportement dans la pratique industrielle, l'auteur suggère certaines méthodes spéciales de garnissage dont seul l'essai pratique pourrait confirmer la valeur.

Literaturnachweis

- (1) Fr. Bošnjaković: Technische Thermodynamik. Dresden und Leipzig, 1944.
- (2) Hans Gygi: Wärmetechnische Untersuchungen des Drehofens zur Herstellung von Portlandzementklinker. Dissertation Zürich 1937.
- (3) Ber. d. Deutsch. Ker. Ges. EV, Band 14, 1933, S. 1 ff. und 16 ff.
- (4) H. Kühl: Erfahrungen mit Drehofenfutter. „Zement“, Heft 42, 30. Jahrg., 16. Oktober 1941, S. 583.
- (5) H. Bussmeyer: Wärmewirtschaft in der Zementindustrie. Dresden und Leipzig, 1931.
- (6) A. u. L. Föppl: „Drang und Zwang“, 2. Band, 4. Auflage, 1944.
- (7) F. Henning: Wärmetechnische Richtwerte. Berlin 1938.
- (8) J. d'Ans u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943.

(Eingelangt am 26. Juni 1948)

Hochwertiger Stahlguß

Von Friedrich Harms, Guštanj/Slov., Jugoslavija

I. Teil

(Einleitung und allgemeine Entwicklung; bisherige Ergebnisse: Allgemeines, Stahlguß für den Maschinenbau, warmfester Stahlguß, hochhitzebeständiger Stahlguß, gegossene Werkzeuge, Glockenstahl.)

(Introduction and general development; results so far: general data, Steel castings for machinery, heat resisting cast steel, acid, rust, and superheat-resisting cast steel, cast tools, steel for bells.)

(Introduction et développement général; résultats actuels: généralités, acier coulé pour la construction des machines, acier coulé résistant à la chaleur, acier coulé résistant à la rouille et aux acides, acier coulé résistant aux hautes températures, outils en acier coulé, acier pour cloches.)

I. Einleitung

Das Vergießen des Stahles in bestimmte Formen ist ein erst verhältnismäßig junger Zweig der Technik. Von allen Formgebungsverfahren für Metalle ist das Schmieden das älteste. Neben dieses Verfahren traten im frühen Mittelalter zwei weitere der bildsamen Verformung: das Prägen und das Treiben. Eine richtige Art von Massenfertigung brachte die Einführung der Kettenpanzer im Mittelalter mit sich. Durch den großen Bedarf an Kettenringen wurde das Ziehverfahren zu einer hohen Entwicklung gebracht.

Auf diesem Stand der Entwicklung blieb nun lange Zeit die Formgebung stehen, bis mit Ausgang des 18. Jahrhunderts das Puddelverfahren (1784) und Mitte des 19. Jahrhunderts das Siemens-Martin-Verfahren (1864) und das Thomas-Verfahren (1878) solche Massenerzeugung brachten, daß neue Wege zur Verarbeitung gesucht werden mußten. Hier brachte nun das Walzen die Entwicklung einen großen Schritt weiter. Die immer größer werdende Erzeugung in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts brachte in schneller Folge viele neue Stufen der bildsamen Verformung heraus. Es seien hier nur kurz einige Beispiele genannt, wie Rohrwalzen (Mannesmann- und Ehrhardt-Verfahren), Tiefziehverfahren usw. Das Draht- und Blechwalzen war bereits vorher zur Anwendung gekommen. Auf der anderen Seite hatte auch das Schmieden sich der technischen Entwicklung angeschlossen. Von den mit Wasser angetriebenen Hämmern kam man zu den Dampfhämmern. Daneben entwickelten sich die Pressen und die Gesenkschmieden.

Viel später als die bildsamen Verformung setzt erst die spanabhebende Verformung (Drehen, Bohren, Fräsen, Hobeln usw.) ein.

Um also einen Bauteil zu bekommen, muß man sowohl bei der bildsamen als auch bei der spanabhebenden Verformung aus einem vollen Stück Metall das Material herunter- bzw. herausarbeiten. In beiden Fällen ist der Arbeitsprozeß mit großem Materialverlust und Arbeitsaufwand verbunden. Der sich immer mehr entwickelnde Maschinenbau

mit seinen komplizierten Formen der einzelnen Bauteile verlangte gebieterisch nach einem Verfahren, das billiger und schneller arbeitet, ohne daß die verlangten Eigenschaften sich verschlechterten.

Dieses Verfahren wurde in dem **Stahlguß**, das heißt dem Vergießen von flüssigem Stahl in fertige Formen, gefunden. Wenn auch die auf diese Weise hergestellten Gußstücke noch einer kurzen Bearbeitung unterzogen werden müssen, so ist doch diese Art der Herstellung weitaus billiger und rascher als alle anderen Verfahren.

Der erste Stahlguß wurde bereits im Jahre 1850 vom Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation hergestellt. Es ist das große Verdienst von Jakob Mayer, hier bahnbrechende Arbeit geleistet zu haben (1). Nach anfänglichen Schwierigkeiten konnten auf der Weltausstellung in Paris 1855 die ersten Glocken aus Stahlguß vorgeführt werden. Die damals vorherrschende Meinung, daß man Stahl nicht in Formen aus Sand vergießen könnte, wurde damit widerlegt. Allgemein wurde behauptet, daß das Material der Glocken nicht Stahl-, sondern Grauguß wäre. Erst nachdem Jakob Mayer ein überparteiliches Gremium zusammengebeten hatte und vor dessen Augen eine Glocke zerschlugen, Proben daraus aus Schmieden und härten ließ, waren die Zweifel behoben, daß das Material wirklich Stahl war.

In Deutschland waren Jakob Mayer bis dahin vom preußischen Handelsministerium Patente auf die Herstellung von Stahlguß nicht zugelassen worden. Erst nachdem nun das Ausland die Leistung des Bochumer Vereins und seines Direktors Jakob Mayer anerkannt hatte, wurde ein Patent erteilt.

Damit war der Grundstein geschaffen, auf dem nun der verhältnismäßig rasche und große Siegeslauf des Stahlgusses einsetzte.

Aus den anfänglich einfachen und kleinen Stücken, die aus Stahlguß hergestellt wurden, entwickelten sich im Lauf der letzten Jahrzehnte des 19. und in den ersten drei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts immer größere und kompliziertere Stücke. Aus dem normalen Maschinenbau war der Stahlguß nicht mehr wegzudenken. Und doch haftet ihm

immer noch — sogar bis in die heutigen Tage — der schlechte Ruf an, daß für wirklich hochbeanspruchte Teile Stahlguß infolge schlechter physikalischer Eigenschaften, besonders geringer Dehnung und Kerbzähigkeit, nicht verwendet werden kann. Man war allgemein der Überzeugung, daß an Stellen, wo eine Festigkeit von mehr als 50 kg/mm^2 verlangt werden muß, nur gewalztes oder geschmiedetes Material Verwendung finden darf, da oberhalb 60 kg/mm^2 Festigkeit die Dehnung und Kerbzähigkeit von Stahlguß unverhältnismäßig schnell abnehmen (2).

Die Entwicklung im Maschinenbau war in den letzten Jahrzehnten einen Weg gegangen, der zu einer leichteren Bauweise führte. Das bedingte natürlich, da ja die Beanspruchungen, die an die einzelnen Bauteile gestellt wurden, die gleichen geblieben, bzw. sogar noch gestiegen waren, daß die Anforderungen an den Werkstoff in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften noch erheblich erhöht werden mußten. Und hier versagte nun der Stahlguß vorläufig.

Wenn man den Entwicklungsgang betrachtet, so findet man sehr schnell die Ursache hiezu, aber auch den Weg zur Abstellung dieser Mangelercheinung.

Bei den bildsam verformten Stählen hatte schon rechtzeitig die wissenschaftliche Forschung und Überwachung der Fertigung eingesetzt. Dies war die Ursache, daß durch die Forschung immer neue Möglichkeiten erschlossen wurden, um zu neuen physikalischen, chemischen und sonstigen Eigenschaften zu gelangen, deren Höhe man nur kurze Zeit vorher für unmöglich gehalten hatte. Die betriebliche Überwachung auf Grund wissenschaftlicher Erkenntnisse brachte die Herstellungsverfahren, wie Erschmelzung, Warmbehandlung usw., auf eine Höhe, die auch die letzten Möglichkeiten eines Werkstoffes erschlossen. Hiedurch wurde es auch möglich, bis dahin ungeahnte Eigenschaften bereits bekannter Werkstoffe aufzufinden. Diese betriebliche Überwachung ist heute fast in jedem Stahlwerk üblich, und die Forschungsanstalten staatlicher oder privater Natur sind laufend an der Weiterentwicklung tätig.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Gießereien. Abgesehen von einigen Gießereibetrieben, die zu großen Hüttenwerken gehören und den jeweiligen Forschungsanstalten angeschlossen sind, ist die Masse der Stahlgießereien noch heute fast ohne jede betriebliche Überwachung, ganz abgesehen von wissenschaftlicher Forschung. Dies hat zum Teil seine Ursache in dem geringen Umfang der meisten Betriebe und einer damit verbundenen gewissen wirtschaftlichen Schwäche.

Während in den reinen Hüttenbetrieben schon recht früh eine physikalische, chemische, kurz, überhaupt wissenschaftliche Überwachung einsetzte, ist in den Gießereibetrieben in der Mehrzahl der Fälle, teilweise auch heute noch, die gesamte Herstellung rein auf die Erfahrungen der Ingenieure und Meister aufgebaut. Die große Mehrzahl der Gießereien besitzt zum Beispiel heute noch kein Laboratorium für chemische Untersuchungen. Eine Zerreißmaschine

zur Feststellung der Festigkeitseigenschaften ist in den letzten Jahren allerdings infolge der erhöhten Abnahmevorschriften wohl überall eingeführt worden. Und Apparate zur Untersuchung der Formsande dürften in den letzten Jahren auch Eingang in die kleineren Formereien gefunden haben.

Und dennoch sind unter der Berücksichtigung, daß alles nur rein empirisch auf Grund eigener und übermittelter Erfahrungen geschaffen worden ist, unerhörte Resultate erzielt worden. Die Fülle der Erfahrungen, die in dem technischen Personal der Gießereien ruht, ist ungeheuer groß. Was der Stahlguß in den neun Jahrzehnten seit seiner Erfindung dem Maschinenbau an Auftrieb gegeben hat, kann jeder selbst ermessen, der offenen Auges durch die Welt der Technik geht.

Wie schon weiter oben erwähnt, brachte die Einführung der leichteren Bauweise im Maschinenbau eine Entwicklung mit sich, die an die Stähle die höchsten Anforderungen stellte. Daneben forderte noch die Verwendung höherer Drucke und Temperaturen, zum Beispiel bei Turbinen, die Entwicklung ganz neuer, besonders warmfester Stähle. Die chemische Industrie mit ihrem großen Aufschwung in diesem Jahrhundert verlangte nach chemisch indifferenten, wie rost- und säurebeständigen Stählen. Der Ofenbau mußte gleichfalls bei seiner Weiterentwicklung vom Grauguß zu hitzebeständigen Werkstoffen mit höheren Festigkeitseigenschaften gehen. Aber auch Warmarbeitswerkzeuge mußten geschaffen werden, die die erhöhten Produktionsanforderungen erfüllen konnten.

Durch intensive Forschung der Hüttenbetriebe war es möglich, allen diesen Anforderungen in verhältnismäßig kurzer Zeit entsprechen zu können. Neue Zusammensetzungen wurden geschaffen, die zum Teil durch erhöhte Legierungsgehalte die gewünschten Eigenschaften ergaben, und die genaue Überwachung der Wärmebehandlung (auf Grund wissenschaftlicher Erkenntnisse) brachte eine unerwartet hohe Verbesserung der physikalischen Eigenschaften (3). Aber nur die bildsam verformten Stähle hatten Teil an dieser Entwicklung, während der Stahlguß noch unberührt auf seiner alten Höhe stehen blieb und vorerst an dieser Entwicklung der Edelmehle nicht teilnahm.

Erst gegen Ende des dritten Jahrzehntes in diesem Jahrhundert trat hier eine Wandlung und damit auch in kürzester Zeit ein Aufschwung, den niemand für möglich gehalten hatte, ein. Durch die Pionierarbeit einiger weniger größerer Stahlgießereien gelang es, innerhalb weniger Jahre neben den gewalzten und geschmiedeten Edelstahl als gleichwertiges Element den Edelstahlguß zu stellen. Die Erkenntnisse über die geeignete Zusammensetzung sowie über die zweckentsprechende Warmbehandlung und Vergütung, wie sie bei den bildsam verformten Edelmehlen schon seit längerer Zeit Anwendung fanden, wurden in entsprechender Form auf den Stahlguß übertragen, der seine endgültige Form durch das Vergießen in Sandformen erhielt (4).

Die Ursachen zu dieser verspäteten Entwicklung sind in folgendem zu suchen:

1. Um den Forderungen der leichteren Bauweise im Maschinenbau gerecht werden zu können, mußten neue Wege in der Formtechnik beschränkt werden, da ja die Erhöhung der Festigkeit durch die erhöhte Verwendung von Legierungen ihren Ausdruck in einer Verminderung der Wandstärke finden mußte.

2. Es galt das bestehende Mißtrauen der Konstrukteure gegen die Verwendung von Stahlguß bei hochbeanspruchten Maschinenteilen zu überwinden.

Nachdem es daher gelungen war, die Form- und Gießtechnik weiterzuentwickeln und voll und ganz zu beherrschen, waren die Voraussetzungen geschaffen, um die neuen Erkenntnisse der Legierungstechnik auch auf den Stahlguß anzuwenden, an den erhöhte Forderungen in bezug auf seine allgemeinen, physikalischen, chemischen und sonstigen Eigenschaften sowie an Schwingungs-, Warm- und Verschleißfestigkeit gestellt wurden.

Nach nur wenigen Jahren der Entwicklung ist es möglich gewesen, dem Stahlguß Eigenschaften zu verleihen, die denen der gewalzten und geschmiedeten Stähle absolut gleichwertig gegenüberstehen. Hiedurch ist dem Stahlguß eine Entwicklungsmöglichkeit erschlossen, deren Tragweite heute noch nicht voll abzusehen ist. Wenn erst die Anwendung des Stahlgusses auch bei höchstbeanspruchten Bauteilen Allgemeingut der Konstrukteure geworden ist, ist zu erwarten, daß dieser Zweig der Formgebung sich noch weitere Gebiete erschließen wird. Neben der unbeschränkten Gestaltungsmöglichkeit ist es vor allem die wirtschaftliche Art der Erzeugung, die dieser Formgebung wegen ihrer Material- und Arbeitseinsparung den Vorzug geben läßt (4), (5).

Auch in der amerikanischen Industrie finden sich ähnliche Entwicklungsgänge. Wenn auch aus naheliegenden Gründen heute noch keine genauen Produktionszahlen bekannt sind, so kann man doch in den USA und auch in England ein ähnlich starkes Anwachsen der Stahlgußherzeugung in den letzten Jahren feststellen (6). Aus einer Übersicht für die Jahre 1929 bis 1940 von T. W. Lippert (7) geht zum Beispiel hervor, daß in den USA die Erzeugung von rost- und hitzebeständigem Guß im Jahre 1940 um 23% höher lag als 1939. Gegenüber dem Rekordjahr 1937 lag sie sogar um 48% höher. Auch in der gesamten Stahlgußherstellung findet sich die gleiche Tendenz. Das Jahr 1939 ergab ein Mehr von 46% gegenüber 1938, 1940 sogar 52% gegenüber 1939 (8), (9).

Im Schrifttum der Vereinigten Staaten von Nordamerika finden sich dieselben Hinweise (6), daß der Konstrukteur und der Stahlgießer in weitgehendem Maße zusammenarbeiten müssen, um die letzten Möglichkeiten des Werkstoffes „Stahlguß“ erschöpfen zu können. Es ist nicht nur notwendig, formgerecht und schön zu konstruieren, sondern es muß auch den Belangen der Formerei in noch größerem Maße als bisher Rechnung getragen werden.

Aus dem derzeitigen Entwicklungsstadium des Stahlgusses kann geschlossen werden, daß die Mög-

lichkeiten noch lange nicht erschöpft sind und diesem in der nächsten Zeit noch eine gute Weiterentwicklung und Verbreitung bevorsteht.

In diesem Zusammenhang seien einige sehr bezeichnende Zahlen aus den Ford-Werken gebracht (10). An dem neuen Ford-Traktor sind bei einem Gesamtgewicht von 955 kg Gußteile im Gewicht von 529,5 kg (55,5%) vorhanden. Die einzelnen Gußsorten sind folgende:

255 kg Grauguß,
174 kg Stahlguß,
78,5 kg Temperguß,
22 kg NE-Metallguß.

Dieser Traktor, der als besonders leicht gebaut bezeichnet wird, enthält also bereits 18,2% Bauteile aus Stahlguß.

II. Bisherige Betriebsergebnisse

a) Allgemeines

Der allgemeine Maschinenbau, besonders aber der Fahrzeug- und Flugzeugbau in den Kriegsjahren, haben ihre Anforderungen an die Bauteile in Bezug auf ihre Festigkeitseigenschaften stark heraufgesetzt. Bei hoher Streckgrenze und Festigkeit wurden gleichzeitig hohe Dehnung und Einschnürung, zum Teil aber auch noch große Schwingungsfestigkeit oder hochliegende Kerbzähigkeit (auch bei tiefen Temperaturen) oder auch großer Verschleißwiderstand gefordert. Es lag nahe, daß alle diese stark heraufgesetzten Forderungen nicht mehr durch einen einfachen, unlegierten Stahl erfüllt werden konnten. Die in Zahlentafel 1 zusammengestellten Werte, wie sie gemäß DIN 1681 für Stahlguß vorgeschrieben sind, zeigen, daß diese erhöhten Eigenschaften vom einfachen Stahlguß nicht zu erwarten sind.

Zahlentafel 1

Werkstoff	Fließgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Dehnung (l=5 d) %
Stg. 38.81	—	>38	>20
Stg. 38.81 R	—	>38	>25
Stg. 38.81 S	>18	>38	>25
Stg. 45.81	—	>45	>16
Stg. 45.81 S	>22	>45	>22
Stg. 50.81 R	—	>50	>19
Stg. 52.81	—	>52	>12
Stg. 52.81 S	>25	>52	>16
Stg. 60.81	—	>60	>8

Aus Abb. 1 kann man die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften und des Kohlenstoffgehaltes von der Zugfestigkeit entnehmen, wie sie von K. Dornhecker (11) für einen Sonderkohlenstoffstahlguß aufgezeichnet wurde.

Zwangsläufig ergab sich daher die Entwicklung des legierten Stahlgusses. Grundsätzlich war zu erwarten, daß durch die gleichen Legierungen und

Zusatzhöhen ähnliche Eigenschaften erhalten würden, wie dies bei gewalztem und geschmiedetem Material der Fall war.

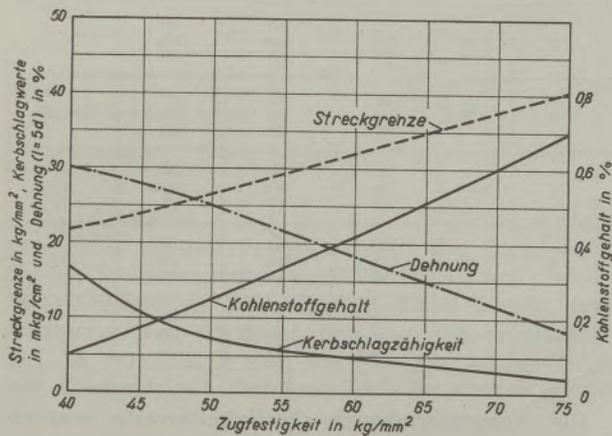


Abb. 1

Kohlenstoffgehalt und Festigkeitseigenschaften von geglühtem Sonderkohlenstoffstahlguß in Abhängigkeit von der Zugfestigkeit.

[Nach K. Dornhecker, Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen, J 51—2 (11).]

Im einzelnen ergab sich jedoch, daß die Entwicklung beim Stahlguß teilweise andere Wege einschlagen mußte, um den Besonderheiten des Vergießens von Stahl in Sandformen und dadurch zum Beispiel hervorgerufener Porigkeit oder Ribbildung Rechnung zu tragen. Hiedurch ergaben sich dann die mehr oder minder großen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung gegenüber den warmverformten Stählen (4).

Es sei hier noch ein Wort über die Legierungen angefügt, das grundsätzliche Bedeutung hat. In den Jahren einer normalen, freien Wirtschaft waren, zum Teil durch geschickte Propaganda der Erzeuger, zum Teil aber auch durch noch nicht genügende Kenntnisse der möglichen Eigenschaften, Legierungselemente zur Verwendung gekommen, deren Einsatz durch andere nicht nur eine Vereinfachung, sondern auch noch eine Verbesserung ergibt.

Die durch den Krieg hervorgerufenen Mangelerscheinungen, besonders auf dem Gebiete der Legierungen, haben hier Erkenntnisse gebracht, die hoffentlich in Friedenszeiten weitergepflegt werden. Die in diesen „Notzeiten“ gesammelten Erfahrungen haben jedenfalls klar den Beweis erbracht, daß es nicht unbedingt nötig ist, zur Erreichung gewisser physikalischer, chemischer oder sonstiger Eigenschaften gleich eine ganze Reihe von Legierungselementen in beträchtlicher Höhe zur Anwendung zu bringen. Es ist in den meisten Fällen möglich, sogar mit einem Legierungselement in verhältnismäßig geringer Beigabe auszukommen.

Als Beispiel für diese Tatsache der übertriebenen Legierungsanwendung sei das Nickel angeführt. Noch in der Mitte des vorigen Jahrzehntes war man der Ansicht, daß ein Baustahl ohne mindestens 1,5% Ni bei einem entsprechenden Cr-Gehalt niemals hohe Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Zerrei-

festigkeit besitzen könnte. Von Beeinflussung auf diese Meinung war noch die sehr gute Durchvergütung des Cr-Ni-Stahles. Bereits in den Jahren vor Ausbruch des Krieges mußte aus Devisengründen in Deutschland das Element Ni durch Mo ersetzt werden. Diese neuen Cr-Mo-Stähle standen den Cr-Ni-Stählen in keiner Weise nach, sondern hatten zum Teil sogar bessere Eigenschaften. An Vorteilen ergaben sich folgende:

1. Die Neigung des Cr-Ni-Stahles zur Bildung einer breiten transkristallinen Zone und zu starker Primärseigerung ist beim Cr-Mo-Stahl nicht vorhanden.
2. Die unangenehme Erscheinung der „Flocken“ ist beim Cr-Mo-Stahl bei weitem nicht so ausgeprägt.
3. Der Cr-Mo-Stahl hat eine weitaus bessere Schweißbarkeit.
4. Der Cr-Mo-Stahl besitzt höhere Verschleißfestigkeit.
5. Die Warmfestigkeit ist beim Cr-Mo-Stahl gegenüber einem Cr-Ni-Stahl um ein Beträchtliches höher.
6. Wenn auch die Durchvergütung nicht ganz diejenige des Cr-Ni-Stahles erreicht, so ist dafür aber die Anlaßsprödigkeit durch Mo weitgehend unterdrückt (12), (13).

Der „Austauschwerkstoff“ ergab also zum Teil bessere physikalische Eigenschaften. Die weitere Entwicklung brachte dann aber noch eine kritische Betrachtung über die Menge der Legierungselemente. Während man ursprünglich der Meinung gewesen war, daß Mo-Gehalte von 0,20 bis 0,30% zur Erreichung bestimmter Festigkeitseigenschaften unbedingt notwendig sind, ergaben Versuche und praktische Erprobungen, daß bei Baustählen ein Gehalt von 0,10 bis 0,15% Mo bereits stark die Festigkeitseigenschaften beeinflusst. Ja, es stellte sich sogar heraus, daß bei teilweisem Ersatz des Mo durch V Mo-Gehalte von 0,05 bis 0,10% noch stark zum Beispiel die Anlaßsprödigkeit zu unterdrücken vermögen.

Infolge der durch die Dauer des Krieges immer stärker hervortretenden Mangellage an Legierungen wurde bei vielen Baustählen das Cr durch Mn und das Mo durch V vollkommen ersetzt. Es ergaben sich anfangs hierbei außerordentliche Schwierigkeiten, da es nur sehr schwer möglich war, die vorgeschriebenen Festigkeitseigenschaften zu erreichen. Durch die Beherrschung der Warmbehandlung wurde diese Schwierigkeit jedoch bald beseitigt. Es war also möglich gewesen, einen verhältnismäßig hochlegierten Stahl mit Ni, Cr und Mo durch einen einfachlegierten auf der Basis Mn und V zu ersetzen. Es muß aber dazu vermerkt werden, daß die Warmbehandlung außerordentlich große Aufmerksamkeit und die genaue Einhaltung enger Temperaturgrenzen verlangt. Im nachfolgenden sei die Entwicklung eines Werkstoffes aus dem Flugzeugbau aufgezeichnet, die einen ähnlichen Weg gegangen ist.

Zahlentafel 2*)

Stahl- guß- güte	Chemische Zusammensetzung								Ver- gütungs- stufe	Streck- grenze kg/mm ²	Zug- festigkeit kg/mm ²	Dehnung (l = 5 d) %	Ein- schnürung %	Kerbschlag- zähigkeit mkg/cm ²
	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Mo %	V %						
1	0,25 bis 0,30	0,50 bis 0,75	0,40 max.	0,025 max.	0,020 max.	0,80 bis 1,10	0,15 bis 0,25	—	b	>40	60 bis 75	18 bis 32	50 bis 70	~18
2	0,23 bis 0,30	0,50 bis 0,75	0,40 max.	0,025 max.	0,020 max.	0,80 bis 1,10	0,10	0,10 bis 0,20	b	>55	75 bis 90	12 bis 22	40 bis 65	~14
3	0,25 bis 0,32	0,70 bis 0,90	0,40 max.	0,025 max.	0,020 max.	0,90 bis 1,20	—	—	c	>70	90 bis 110	8 bis 17	30 bis 60	5 bis 12
4	0,23 bis 0,30	1,40 bis 1,60	0,40 max.	0,025 max.	0,020 max.	0,50	—	0,10 bis 0,15	d	>90	110 bis 125	7 bis 15	30 bis 55	>4
5	0,18 bis 0,25	1,00 bis 1,40	0,40 max.	0,025 max.	0,020 max.	1,20 bis 1,80	0,20 bis 0,30	0,05	—	>90	110 bis 125	7 bis 15	30 bis 55	>3,5

Festgestellt werden soll nur noch, daß grundsätzlich gegen das Legierungselement Ni keinerlei Bedenken bestehen. Es wurde dieses Beispiel nur deshalb erwähnt, weil es in besonders krasser Form den Entwicklungsgang der letzten Jahre zeigt. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dürfte das Ni in Baustählen auch in normalen Zeiten in Zukunft gänzlich durch das Mo ersetzt werden. Die Verwendung des Mo in Cr-Mo-Baustahl ergibt so viele Vorteile dem Cr-Ni-Stahl gegenüber, daß das Ni als Legierungselement im niedriglegierten Baustahl wohl verschwinden dürfte. In anderen Stählen, wie zum Beispiel unmagnetischen und säurebeständigen, ist es nach wie vor von entscheidender Bedeutung.

Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß der Krieg in allen Ländern zur Tendenz führte, die Höhe und Anzahl der Legierungselemente herabzusetzen. Und es hat sich gezeigt, daß bei richtiger und sinngemäßer Behandlung tatsächlich eine große Einsparung an Legierungen vorgenommen werden kann, ohne daß darunter die Festigkeits- oder sonstigen Eigenschaften eine Verminderung erfahren müssen. Es wäre erfreulich, wenn die nächste Zeit in dieser Beziehung nicht wieder einen Rückschlag bringen würde. Die Güte eines Stahles ist nicht allein von der Anzahl und Höhe der in ihm enthaltenen Legierungsbestandteile, sondern in viel stärkerem Maße von der richtigen und zweckentsprechenden Herstellung und Wärmebehandlung abhängig.

b) Stahlguß für den Maschinenbau

Als Beispiel für Stahlformguß als Bauteil im Flugzeugbau sei nachfolgender Werkstoff aufgeführt (4). Die Zusammensetzung verschob sich im Laufe der Zeit entsprechend der Legierungsmangellage von Stahl Nr. 1 bis auf Nr. 4. Die Vergütungsstufen a bis d mit ihren verschiedenen Festigkeitsbereichen können durch entsprechende Wärmebehandlung erreicht werden und gelten für alle Stahlgußgüten von 1 bis 4 (Zahlentafel 2).

Die vorgeschriebenen Festigkeitswerte werden von allen Güten einwandfrei erreicht, wobei nochmals darauf aufmerksam gemacht werden soll, daß die Cr-Mo-Qualität bei weitem die „bequemste“ ist. Abgesehen von ihrer weiter oben bereits erwähnten weitaus leichteren Wärmebehandlung und geringeren Anfälligkeit zur Anlaßsprödigkeit neigt dieser Stahlguß auch weniger zu Warmrissen und Porigkeit, wie es zum Beispiel bei der Stahlgußmarke 4 mit 1,5% Mn der Fall ist.

In Abb. 2 finden wir zwei Gußstücke, in die die verlangten Proben eingezeichnet sind. Die Zahlentafel 3 gibt die gefundenen Werte in der Stahlgußgüte 1 (Cr-Mo) wieder.

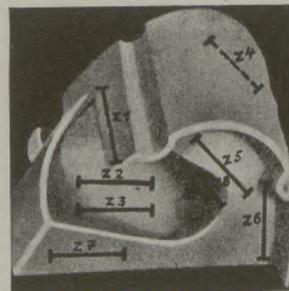


Abb. 2a

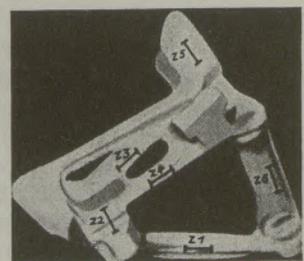


Abb. 2b

Zahlentafel 3

Gußstück A

Probestab	Streckgr. kg/mm ²	Festigkeit kg/mm ²	Dehnung		Ein- schnürung %
			l = 5d %	l = 10d %	
ZerreiBstab 1	77,0	85,4	15,5	12,0	61,0
ZerreiBstab 2	70,6	78,6	20,0	12,5	69,7
ZerreiBstab 3	72,2	84,0	17,6	12,0	36,2
ZerreiBstab 4	72,3	81,0	18,5	10,0	61,0
ZerreiBstab 5	72,3	84,7	20,0	10,7	60,0
ZerreiBstab 6	72,2	83,4	18,7	11,0	67,8
ZerreiBstab 7	75,4	85,0	18,0	10,0	64,0
ZerreiBstab 8	70,6	77,4	18,5	12,5	61,0

Kerbschlagstab K 1 Kerbschlagwert: 18 mkg/cm²

*) Nach H. Juretzek, Gießerei 29 (1942), S. 2, 17 ff.

Gußstück B

Zerreißstab 1	102,0	108,0	14,0	8,2	42,0
Zerreißstab 2	103,0	109,0	14,0	9,4	56,9
Zerreißstab 3	99,9	0,9 außer Meßbereich gerissen			
Zerreißstab 4	105,5	112,0	15,2	9,0	56,9
Zerreißstab 5	105,5	119,0	12,5	7,0	47,5
Zerreißstab 6	103,0	111,5	11,5	7,5	51,0

Das Gußstück A ist für die Vergütungsstufe b (75 bis 90 kg/mm² Festigkeit) und das Gußstück B für die Vergütungsstufe c (90 bis 110 kg/mm² Festigkeit) vorgesehen. Wie die Zahlentafel 3 zeigt, sind die verlangten Werte an keiner Stelle unterschritten. In der Abb. 3 sind die Häufigkeitsschaulinien der Zugfestigkeit, Dehnung und Einschnürung von

Proben, die aus der laufenden Fertigung entnommen sind, zusammengestellt (14).

Es zeigt sich dabei — es wurden nur die gebräuchlichsten Vergütungsstufen b und c untersucht —, daß bei der Stahlgußgüte 1 (Cr-Mo) die Unterschreitungen der vorgeschriebenen Werte nur einen ganz geringen Prozentsatz ausmachen. Außerordentlich beachtlich sind die hohen Werte für Dehnung, Einschnürung und Kerbzähigkeit. Hier zeigt sich an Hand von Vielzahluntersuchungen einwandfrei, daß dem Konstrukteur durch derartigen Stahlguß fehlerfreier Beschaffenheit und richtiger Wärmebehandlung ein Werkstoff in die Hand gegeben ist, der dem gewalzten und geschmiedeten Stahl vollkommen gleichwertig ist, ja sogar noch als Verbesserung eine vollkommene Faserfreiheit aufweist.

Aus Abb. 3 kann man entnehmen, daß zum Beispiel bei der Vergütungsstufe 75 bis 90 kg/mm² Festigkeit die meisten Werte zwischen 16 und 18% Dehnung und bei 62% Einschnürung liegen, während sich bei der Festigkeit von 90 bis 110 kg/mm² die Dehnung bei 12% und die Einschnürung bei 52% befanden.

Diese wirklich sehr guten Ergebnisse sind der beste Beweis dafür, daß es heute durchaus möglich ist, Stahlgußgüten für höchste Beanspruchung herzustellen.

Die höchste Vergütungsstufe d mit 110 bis 125 kg/mm² Festigkeit ist wohl noch mit Wasservergütung bei dünnen Querschnitten bei den Stahlgußgüten 1, 2 und 3, manchmal auch noch bei

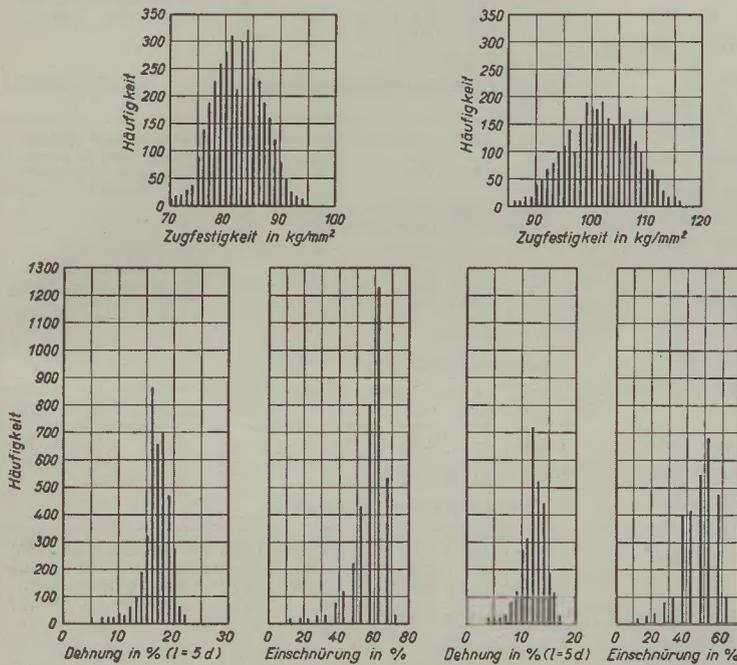


Abb. 3

Nach H. Juretzek (4)

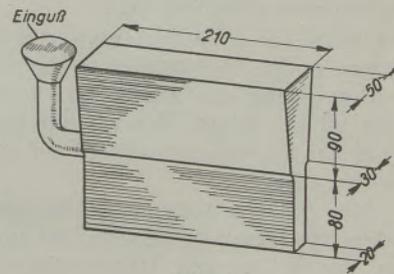


Abb. 4

Probeplatte.

Zahlentafel 4

Stahl-sorte	Zusammensetzung in %								Streck-grenze kg/mm ²	Festigkeit kg/mm ²	Dehnung (l=5d) %	Ein-schnü-rung %	Kerb-zähigkeit bei -20°C mkg/cm ²	Kerb-zähigkeit bei -45°C mkg/cm ²
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V						
Cr-Mo-Stahl	0,24	1,02	0,45	0,022	0,018	1,46	0,22	0,04	123,5	130,0	10,8	47	4,3	2,61
	0,20	0,98	0,43	0,022	0,018	1,61	0,22	0,10	114,7	126,6	10,2	38	4,0	2,22
	0,20	1,07	0,41	0,019	0,017	1,59	0,18	0,06	117,1	125,2	11,4	47	4,9	1,69
	0,23	1,00	0,50	0,021	0,016	1,44	0,19	0,07	116,2	127,3	11,1	48	3,5	1,91
	0,21	0,99	0,50	0,020	0,019	1,59	0,22	0,11	117,1	124,0	13,5	49	3,8	2,50
Cr-V-Stahl	0,29	0,72	0,44	0,020	0,014	0,93	—	0,12	97,4	103,7	15,0	56	9,7	4,8
	0,28	0,60	0,42	0,021	0,015	0,89	—	0,19	97,5	105,1	14,5	49	6,5	5,3
	0,27	0,68	0,41	0,019	0,014	0,85	—	0,10	94,5	101,9	15,2	59	9,1	5,2
	0,30	0,67	0,42	0,019	0,014	0,95	—	0,08	98,5	105,0	14,0	51	9,7	5,0
	0,28	0,68	0,40	0,019	0,013	0,92	—	0,07	96,2	102,9	15,5	57	8,3	5,7
Mn-V-Stahl	0,30	1,35	0,42	0,017	0,019	—	—	0,17	87,9	96,2	14,8	56	9,1	—
	0,30	1,54	0,50	0,024	0,020	—	—	0,14	94,9	98,5	18,7	52	6,7	—
	0,28	1,54	0,50	0,025	0,021	—	—	0,14	85,9	92,1	17,2	59	7,3	—
	0,29	1,41	0,55	0,029	0,023	—	—	0,11	82,2	90,3	15,7	58	8,1	—
	0,27	1,44	0,44	0,032	0,022	—	—	0,14	85,9	92,8	15,2	58	9,2	—

Güte 4 zu erreichen. Es empfiehlt sich daher bei stärkeren Stücken, die eventuell zum Verziehen neigen und deshalb ölvergütet werden müssen, auf die höherlegierte Qualität 5 überzugehen. Die mit dieser in laufender Fertigung erzielten Werte liegen bei 7 bis 15% Dehnung und mehr als 3,5 mkg/cm² Kerbzähigkeit (4).

Aus den hier angeführten Stahlgüten hat Fr. Harms (15) eine Zahlentafel für nur im Hochfrequenzofen hergestellte Schmelzen zusammengestellt, wobei allerdings die Werte nicht aus den Gußstücken der laufenden Fertigung, sondern von bei jeder Charge mitgegossenen Probeplatten (Abb. 4) stammen.

In dieser Zahlentafel 4 entspricht der Cr-Mo-V-Stahl dem Stahl 5 in Zahlentafel 2, der Cr-V-Stahl der Stahlgußgüte 2 und der Mn-V-Stahl der Güte 4.

Auch hier sieht man von einer anderen Erzeugungsstelle wieder dieselben guten Werte, die alle weit über der vorgeschriebenen Höhe liegen. Es sei besonders auf die guten Kerbzähigkeitswerte bei tiefen Temperaturen (-45° C) hingewiesen.

Nicht nur in Deutschland, sondern auch in den anderen Ländern ging die Entwicklung zum hochwertigen Stahlguß vor sich. Als ein interessantes Beispiel sei der schon weiter oben erwähnte Ford-Traktor in seinen einzelnen Teilen näher betrachtet. In Zahlentafel 5, die von R. H. McCaroll und E. C. Jeter (10) zusammengestellt ist, fällt ganz besonders die starke Verwendung von Cu-legierten Stählen auf. Die hier angegebenen Cu-Werte (bis 2,5%) sind in Europa bisher unbekannt und auch ihre so starke Bevorzugung bei Baustählen nicht so ohne weiteres verständlich.

Der Stahl Nr. 5 ist derjenige, der die meiste Anwendung findet. Ihm folgen in der Größenordnung der Anwendung die Stähle Nr. 7, 8 und 9. Auffallend ist für diesen Traktor das geringe Gewicht von nur 955 kg, was den Schluß auf eine sehr leichte Bauweise zuläßt.

In Abb. 5 seien noch einige Beispiele von Teilen aus dem Flugzeugbau gezeigt. Bei vielen Flugzeugteilen wurde in den letzten Jahren weitgehend

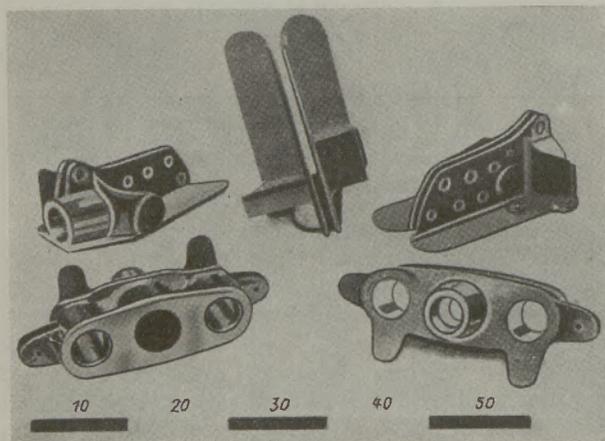


Abb. 5
Nach H. Juretzek (4)

Zahlentafel 5

Lfd. Nr.	C %	Si %	Mn %	Mo %	Cr %	Cu %	Wärmebehandlung
1.	0,25 bis 0,30	0,60 bis 0,80	0,40 bis 0,60	—	—	1,50 bis 2,00	Normalisieren auf 137 bis 197 Br., Einsatzhärten
P < 0,050, S < 0,080 Lenkräder, Lenksegmente, Joche							
2.	0,18 bis 0,25	0,20 bis 0,40	0,40 bis 0,60	0,25 bis 0,85	0,00 bis 0,10	0,50 bis 1,50	Normalisieren, Zementieren, Härten, Anlassen oder Ölhärten auf 58 bis 62 Rc
P + S < 0,050, Ni 1,65 bis 2,00 Radkränze und Teile dazu							
3.	0,30 bis 0,38	0,20 bis 0,40	0,55 bis 0,75	0,10 bis 0,20	0,80 bis 1,00	0,50 bis 1,50	Normalisieren auf 170 bis 196 Br., Härten
P + S < 0,050 Schleuderguß, Vorgelegewellen, Diff.-Räder							
4.	0,38 bis 0,45	0,20 bis 0,40	0,55 bis 0,75	0,10 bis 0,20	0,80 bis 1,00	0,50 bis 1,50	Normalisieren auf 170 bis 196 Br., Härten
P + S < 0,050 Traktor- und Zugmaschinengetrieberäder							
5.	0,36 bis 0,45	0,20 bis 0,40	0,70 bis 0,90	—	—	0,50 bis 1,50	Anlassen auf 163 bis 207 Br. oder Wasserhärtung zu speziellen Zwecken
Traktorräder, Achsen, Vorderachsen, Plugkupplungen usw.							
6.	0,90 bis 1,10	0,20 bis 0,40	0,20 bis 0,35	—	1,10 bis 1,30	—	Normalisieren, Schleifen, Härten 62 bis 65 Rc
P + S < 0,050 Kugeln und Laufringe							
7.	1,25 bis 1,55	0,90 bis 1,10	0,40 bis 0,60	—	0,08	—	Normalisieren auf 170 bis 228 Br.
P < 0,100, S < 0,080 Hinterachsgehäuse, Furchenräder							
8.	1,36 bis 1,60	0,85 bis 1,10	0,70 bis 0,90	—	0,40 bis 0,50	1,50 bis 2,00	900°/20 min., Luft. 650°, wieder auf 760°/1 Std., Ofenabkühlung 540°, 255 bis 321 Br.
P < 0,100, S < 0,080 Kurbelwellen							
9.	1,40 bis 1,60	0,90 bis 1,10	0,80 bis 1,00	—	0,15 bis 0,20	2,00 bis 2,50	Wie Nr. 8, 190 bis 223 Br.
P < 0,100, S < 0,080 Kolben							
10.	1,20 bis 1,40	0,30 bis 0,60	0,30 bis 0,50	—	2,30 bis 3,50	1,50 bis 2,00	790°/30 min., in 3 Stunden auf 540°, 38 bis 46 Rc.
W: 14,00/17,00 Ventilteller							
11.	0,95 bis 1,20	2,00 bis 3,50	0,20 bis 0,30	—	15,00 bis 16,00	—	
Ni: 14,00/15,00							

Stahlguß verwendet, wie zum Beispiel für Fahrwerkteile, Beschlagteile, Anschlußstücke der Zelle usw. Welche Anforderungen hier an den Stahlguß bei der Lebenswichtigkeit und gleichzeitigen Gewichtsbeschränkung gestellt werden, zeigen die

Zahlentafeln 2—4. Dem Stahlgießer wurden hier Aufgaben gestellt, in denen neben den Forderungen der Dünnwandigkeit und absoluten Fehlerfreiheit erhöhte Festigkeitseigenschaften und Maßhaltigkeit verlangt wurden, deren Lösung eine Spitzenleistung darstellt.

c) Warmfeste Stahlgußgüten

Die Forderung nach einer hohen Festigkeit unter langandauernder Beanspruchung bei erhöhten Temperaturen kann ein unlegierter Stahlguß selbst bei sorgfältigster Herstellung nicht erfüllen. Man ist daher gezwungen zur Erreichung dieser Eigenschaften auf einen legierten Stahl zurückzugreifen. Als hauptsächlichstes Element zur Erzielung einer erhöhten Warmfestigkeit wird das Mo verwendet. Man erzielt durch dieses Legierungselement neben einer hohen Dauerfestigkeit gleichzeitig eine verbesserte Zähigkeit. Infolge der Mangellage auf dem

Gebiete der Legierungselemente während der Kriegsjahre konnte jedoch festgestellt werden, daß das Mo teilweise, ja zum Teil sogar ganz, durch andere Elemente bei Cr-legierten Stahlgußgütern mit hoher Warmfestigkeit ersetzt werden kann, ohne daß eine Verschlechterung der Eigenschaften eintritt. Hier ist es vor allen Dingen das V, das weitgehend das Mo ersetzen kann. Wie aber bereits im vorigen Abschnitt ausgeführt, bringt die Verwendung des Mo vor allem bei der Warmbehandlung so viele Vorteile, daß man in normalen Zeiten diesem unbedingt den Vorrang geben sollte. Zu prüfen ist dabei allerdings sehr gründlich, ob die Menge der verwendeten Zusätze auf Grund der letzten Erkenntnisse nicht vermindert werden könnte.

Um bei den Stahlgußgütern die verlangte hohe Warmstreckgrenze und Dauerstandfestigkeit zu erzielen, genügen im allgemeinen niedriglegierte Stähle. Nur dort, wo eine zusätzliche Beanspruchung

Zahlentafel 6
Chemische Zusammensetzung, Festigkeitseigenschaften und Dauerfestigkeiten warmfester Stahlgußgüten
Nach H. Juretzek (4)

Stahlgußgüte	Chemische Zusammensetzung				Festigkeitseigenschaften												
	C %	Mn %	Cr %	Mo %	0,2-Grenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung (l = 5d) %	Kerbzähigkeit mkg/cm ²	Warmstreckgrenze bei 300°C 350°C kg/mm ²		Dauerstandfestigkeit bei 400°C 450°C 500°C 550°C 600°C 650°C 700°C kg/mm ²						
1	0,15 bis 0,25	0,50 bis 0,80	—	mind. 0,30	>25	>45	>22	6 bis 14	>22	>20	>18	>14	>12	—	—	—	—
2	0,20 bis 0,30	0,50 bis 0,80	0,90 bis 1,10	0,20	>35	55 bis 70	>18	6 bis 18	>32	>30	>28	>15	>8	—	—	—	—
3	0,15 bis 0,25	0,50 bis 0,80	0,40 bis 1,00	0,40 bis 0,50	30 bis 45	53 bis 70	20 bis 28	5 bis 14	>26	>24	>22	>20	>16	>8	—	—	—
4	0,15 bis 0,25	etwa 0,50	0,90 bis 1,50	—*)	>38	60 bis 75	>18	7 bis 18	—	—	>28	>22	>16	>8	—	—	—
5	0,15 bis 0,25	etwa 0,50	0,80 bis 1,50	0,80 bis 1,30	>70	90 bis 110	8 bis 14	3 bis 10	—	—	—	—	>40	>20	>10	—	—
6	0,15 bis 0,25	etwa 0,50	0,80 bis 1,50	0,30*)	>45	65 bis 80	>16	6 bis 20	—	—	—	—	—	>16	>6	—	—
7	0,15 bis 0,25	0,40 bis 0,60	4,0 bis 6,0	0,55 bis 0,60 W: 0,50 bis 0,60	>50	>70	>16	>10	—	—	>40	—	—	>17	>4	—	—
8	0,15 bis 0,25	etwa 0,50	2,5 bis 5,0	0,20 bis 0,30 W: 0,30 bis 0,40	>50	>70	>16	>10	—	—	—	—	—	>17	—	—	—
9	0,20 bis 0,30	0,50 bis 0,70	13,0 bis 16,0	0,40 bis 0,50	40 bis 55	65 bis 80	12 bis 20	4 bis 5	>35	—	>31	>21	>15	>8	>3	—	—
10	0,20 bis 0,30	0,50 bis 0,70	13,0 bis 16,0	—	40 bis 55	65 bis 80	12 bis 20	3 bis 4	>35	>30	>20	>14	>8	—	>2	—	—
11	0,15 bis 0,30	16,0 bis 18,0	10,0 bis 12,0	—*)	>35	>70	>35	12 bis 24	—	—	—	—	—	—	—	>20	>10

*) enthält weitere Legierungszusätze, die keine Sparstoffe sind

durch Korrosion oder ähnliches auftritt, müssen höherlegierte Qualitäten zur Anwendung kommen, wie rost-, säure- und zunderbeständige Stahlgußgütern (4), (14). In Zahlentafel 6 ist eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Zusammensetzungen von Stahlgußgütern mit erhöhter Festigkeit und Dauerstandfestigkeit gebracht.

Die Stahlgußqualitäten 1—4 haben hauptsächlich in Hochdruckanlagen, im Armaturen- und Turbinenbau Anwendung gefunden. In Abb. 6 ist zur ge-

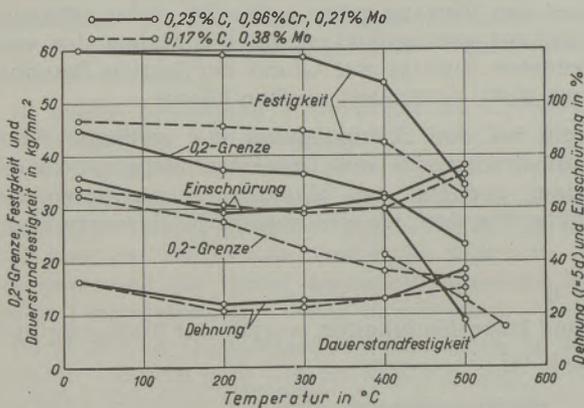


Abb. 6

nauen Kenntnis der Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen das Schaubild der Stahlgußgüten 1 und 2 zusammengestellt. Die mit niedrigem Mo-Gehalt, aber dafür zusätzlich mit Cr legierte Qualität 2 zeigt eine wesentlich höhere Festigkeit und Streckgrenze gegenüber der nur mit Mo legierten Güte 1. Die Einschnürung und die Dehnung liegen bei beiden ziemlich auf gleicher Höhe. Bei der Dauerstandfestigkeit zeigen sich dann aber erhebliche Unterschiede. Bei 400° C liegt die Güte 2 infolge ihres Cr-Gehaltes noch wesentlich über derjenigen der Güte 1. Bei 450° C haben sie beide den gleichen Wert, während bei 500° C und höher sich der Einfluß des größeren Mo-Gehaltes deutlich abzeichnet. Es ergibt sich also, daß die Stahlgußgüte Nr. 2 bis 450° C ohne Bedenken Verwendung finden kann, während über 450° C der höher mit Mo legierten Qualität der Vorzug zu geben ist.

Für die Güte 3 und 4 zeigt Abb. 7 das Warmfestigkeitsschaubild. Hier zeigt die Mo-freie Qua-

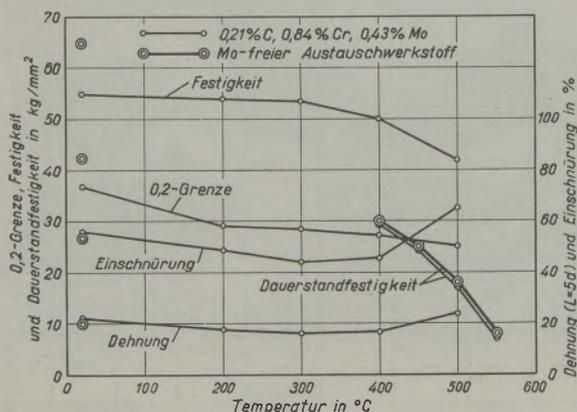


Abb. 7

lität fast die gleichen Werte für die Dauerstandfestigkeit.

Die in den Stahlgußgütern 1—4 angeführten Dauerstandfestigkeitswerte bis 550° C sind im allgemeinen ausreichend für die Beanspruchungen im Dampfkessel-, Dampfmaschinen- und Dampfturbinenbau. Wenn jedoch höhere Temperaturen vorliegen, müssen die Stahlgußgüten 5 und 6 zur Anwendung kommen. Die Qualität 5 ergab zum Beispiel bei 550° C 20 kg/mm² und bei 600° C noch 16 kg/mm² Dauerstandfestigkeit. Der hierbei verwendete Mo-Gehalt von 1% ist aber nur in Ausnahmefällen zu verantworten. Die Güte 6 mit einem Gehalt von nur 0,3% Mo und V erweist sich als recht gut, da mit ihr noch 16 kg/mm² bei 550° C und über 6 kg/mm² bei 600° C erreicht werden konnten.

Bei der Treibstoffherstellung wird neben hoher Dauerstandfestigkeit bei erhöhter Temperatur auch eine Widerstandskraft gegen die Einwirkungen von Wasserstoff verlangt. Die Stahlgußgüten 7 und 8 sind solche Stähle, die neben der verlangten Dauerstandfestigkeit von mindestens 17 kg/mm² noch infolge ihres hohen Cr-Gehaltes genügend Korrosionsbeständigkeit gegen Wasserstoff aufweisen. Die legierungsärmere Qualität 8 hat sich für die Anforderungen als vollkommen ausreichend erwiesen.

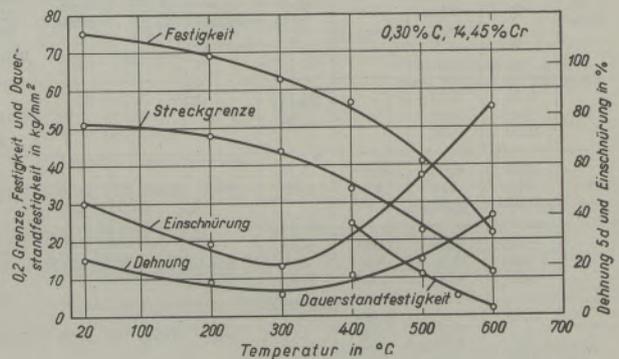


Abb. 8

Bei den Stahlgußgüten 9 und 10 haben wir neben einer hohen Dauerstandfestigkeit noch die Eigenschaft der Rost- und Zunderbeständigkeit. In Abb. 8 ist das Warmfestigkeitsschaubild der Mo-freien Qualität aufgezeichnet, wobei bemerkt werden muß, daß mit dieser Güte die Eigenschaften der Mo-legierten nicht ganz erreicht werden können.

Bei der Forderung nach Warmfestigkeiten bei noch höheren Temperaturen (650 und 700° C) ist die austenitische Güte Nr. 11 der gegebene Werkstoff.

Die Abb. 9 und 10 zeigen Gußstücke, wie sie heute in Edelstahlguß hergestellt werden. Neben den dünnwandigen Armaturenteilen ist aber besonders die komplizierte Form des Ventilgehäuses (Abb. 9) ein Beweis dafür, welchen Anforderungen die heutige Formtechnik gewachsen ist. Dieses Gußstück muß eine vollkommen dichte und fehlerfreie Beschaffenheit aufweisen. Bei den vielen Querschnittsänderungen ist es nicht einfach, ein riß- und fehlerfreies Gußstück herzustellen, das besonders an den Flanschen nicht den geringsten Haarriß aufweisen darf.

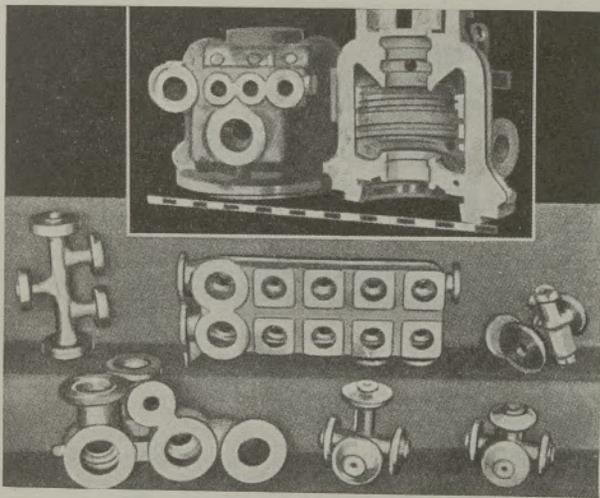


Abb. 9

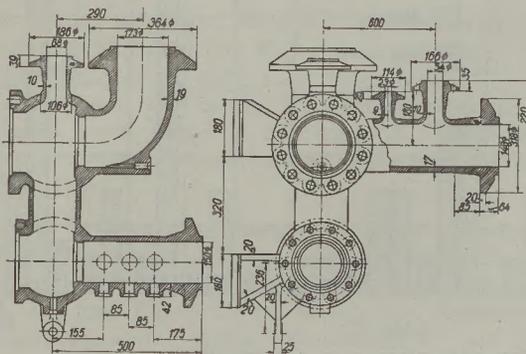
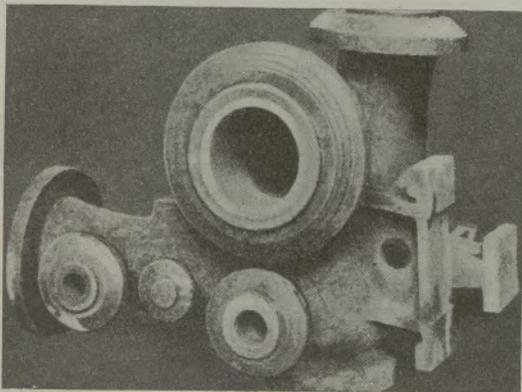


Abb. 10

d) Rost- und säurebeständiger Stahlguß.

Die bedeutendste Rolle unter den legierten Stahlgußsorten spielt der rost- und säurebeständige Stahlguß. Die Verwendung dieser Stähle fand ursprünglich nur als gewalztes und geschmiedetes Material statt. Als man es aber gelernt hatte, diese Legierungen in Formen zu vergießen, wurde dem Stahlguß ein weiteres großes Gebiet erschlossen, und man kann sich heute die chemische Industrie, den Bergbau sowie die Nahrungsmittel- und Genußmittelindustrie ohne den rost- und säurebeständigen Stahlguß kaum noch vorstellen.

Neben der Eigenschaft der Korrosionsbeständigkeit gegen Flüssigkeiten, Gase oder Salze wird von diesem Material oft noch ein hoher Widerstand gegen Erosion und Kavation verlangt. Aber auch Forderungen an bestimmte Festigkeitseigenschaften werden zum Teil noch gestellt. Die chemische Zusammensetzung dieser rost- und säurebeständigen Stahlgußsorten ähnelt sehr derjenigen von Blechen und Schmiedestücken, zum Teil allerdings hat man ganz neue Sorten entwickelt, die nicht mehr warmverformbar sind.

Das Hauptlegierungselement aller rost- und säurebeständigen Stähle, ob Guß, Schmiedestück oder Blech, ist das Chrom, das bis zu 32% zulegiert wird. Daneben finden aber noch andere Legierungselemente, wie Nickel, Mangan, Molybdän usw., Anwendung. H. Juretzek (4) teilt den rost- und säurebeständigen Stahlguß in folgende fünf Gruppen ein:

1. Chrom-Stahlguß mit 13 bis 18% Cr
2. Chrom-Stahlguß mit 30% Cr
3. Chrom-Stahlguß mit 18 bis 28% Cr und hohem C-Gehalt
4. Chrom-Nickel-Stahlguß
5. Chrom-Mangan-Stahlguß

1. Chrom-Stahlguß mit 13 bis 18% Cr.

Die Zahlentafel 7 zeigt die chemische Zusammensetzung und die Festigkeitseigenschaften dieser Gruppe. Die Legierungen dieser Gruppe bezeichnet man als halferritische und martensitische Stähle, da sie sich bei höheren Temperaturen besonders bei höheren C-Gehalten völlig in Austenit umwandeln lassen. Die hiedurch mögliche Vergütung ergibt sehr gute Festigkeitseigenschaften.

Der Stahlguß Nr. 1 mit 14% Cr, also derjenige mit dem geringsten Anteil an Legierungselementen, zeigt sich schon gegen viele Angriffsmittel sehr beständig. An der Gußhaut oder bei gering bearbeiteter Oberfläche kann aber schon ein geringes Anrosten eintreten, das jedoch nicht tiefer in das Gußstück eindringt. Bei einfachen Angriffsmitteln, wie Wasser, Dampf, Atmosphäre, aber auch Ammoniak, Gerbsäure, Sodalösung, Formaldehyd, Gallussäure, Fruchtsäfte und -säuren, Tetrachlorkohlenstoff, Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz), Natronsalpeter, Ölen und Ölsäuren, Schmierseife, Paraffin usw., hat sich diese Legierung gut bewährt und läßt sich ohne Bedenken verwenden. Aber auch an Stelle von Metallegierungen, insbesondere Bronze, hat man diesen Stahlguß mit bestem Erfolg angewendet. Die Lebensdauer der Bronze wird bei Einfluß von Kavation um das Vier- bis Fünffache übertroffen. So berichtet H. Juretzek (4) von einem Laufrad der Pumpe eines Wasserkraftwerkes aus 14%igem Chrom-Stahlguß, das nach 19.900 Betriebsstunden noch fast keinen Angriff zeigte, während vorher ein Bronzerad schon nach wenigen Wochen durch Kavation zerstört wurde.

Der Stahlguß mit 18% Cr (Nr. 3 in Zahlentafel 7) zeigt bereits eine wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit und ist zum Beispiel gegen Salpetersäure schon beständig. Seine Verwendung für Ven-

Zahlentafel 7
Chromstahlguß mit 13—18% Cr

Nr.	Chem. Zusammensetzung			Festigkeitseigenschaften				
	C %	Cr %	Mo %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Fließgrenze	Dehnung 1 = 5 d, %	Kerbzähigkeit mkg/cm ²	Brinellhärte
1	0,20 bis 0,30	14,0 bis 16,0	—	65—80	40	12—20	3—4	etwa 223
2	0,40 bis 0,50	13,0 bis 15,0	—	70—85	45	10	—	etwa 255
3	0,20 bis 0,35	16,0 bis 18,0	—	70—90	45	9	—	etwa 270
4	0,20 bis 0,35	16,0 bis 18,0	bis 2,0	70—90	45	9	—	etwa 285
5	0,40 bis 0,50	16,0 bis 18,0	—	härtbar bis 600 Br				etwa 300 gegl.

tile, Absperrschieber und Rohrleitungsteile in der Salpetersäureindustrie, wo man bisher nur Chrom-Nickel- und höherlegierte Werkstoffe verwendete, ist durchaus möglich.

Zur Erfüllung der Forderung nach höherer Verschleißfestigkeit ist bei diesen Stahlgußmarken (Nr. 2 und 5 der Zahlentafel 7) der Kohlenstoffgehalt heraufgesetzt worden.

Um dem 18%igen Chromstahlguß eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, wie sie zum Beispiel der 30%ige Chromstahlguß oder die Chrom-Nickel-Marken zeigen, werden ihm 2% Mo hinzu legiert.

2. Chrom-Stahlguß mit 30% Cr.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gruppe geht aus der Zahlentafel 8 hervor. Diese Legierungen, die ein ferritisches Grundgefüge mit eingelagerten harten Chromkarbiden besitzen, sind eigentlich keine Stähle mehr, sondern liegen technologisch zwischen Stahl und Gußeisen. Da sie beim Zerreißversuch infolge ihres ferritisch - karbidischen Gefüges keine Dehnung und Zähigkeit mehr

zeigen, werden sie zweckmäßigerweise wie Gußeisen auf Biegefestigkeit und Durchbiegung geprüft. Ihre Zugfestigkeit liegt jedoch weit über der des Gußeisens und hat Werte wie normale Stähle.

Die Legierung 1 mit 0,25% C zeigt, da sie ja dasselbe ferritische Grundgefüge mit nur weniger Chromkarbiden hat, keine großen Vorteile gegen-

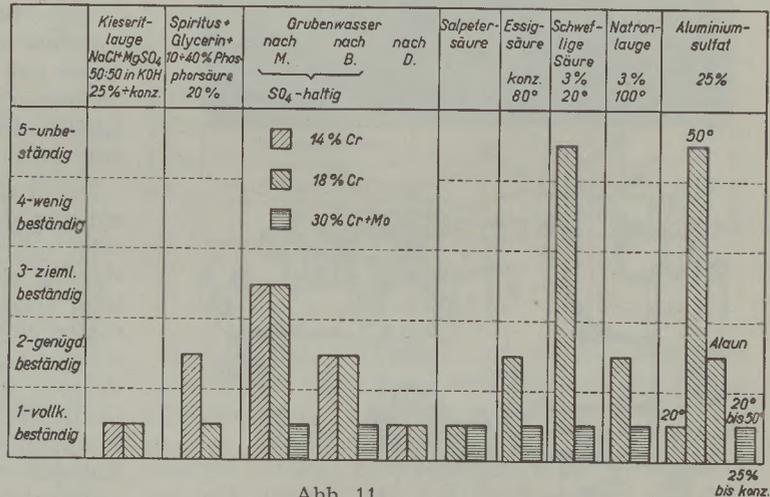


Abb. 11. Korrosionswiderstand von Chrom-Stahlguß.

Zahlentafel 8
Chromstahlguß mit 30% Cr

Nr.	Chem. Zusammensetzung					Festigkeitseigenschaften			Brinellhärte
	C %	Mn %	Si %	Cr %	Mo %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Biegefestigkeit kg/mm ²	Durchbiegung mm	
1	0,20 bis 0,30	etwa 0,5	etwa 1,0	28,0 bis 30,0	—	40—50	—	—	etwa 212
2	0,80 bis 1,00	etwa 0,5	etwa 1,0	30,0 bis 32,0	—	45—60	etwa 65	8	etwa 300
3	0,80 bis 1,40	etwa 0,5	etwa 1,0	30,0 bis 34,0	bis 2,0	45—50	etwa 65	8	etwa 300

Zahlentafel 9
Praktische Bewährung von korrosionsbeständigem Chrom-Stahlguß

Verwendung	14% Cr	18% Cr	30% Cr + Mo
Pumpenindustrie Aggressive Wasser Schwefelsäurehaltiges Grubenwasser Laufträder, Rührarme, verd. H ₂ SO ₄ + Verschleiß	gut bearbeitbar gut	sehr gut	maßhaltig sehr gut gut
Armaturen: Büchsen, Ventilsitze auf Korrosion + Verschleiß beansprucht Hochdruckarmaturen, Überwurfmuttern	sehr gut sehr gut		einwalzbar
Schiffspropeller	sehr gut		
Treibstoffindustrie	gut	gut	sehr gut
Filmindustrie		sehr gut	sehr gut
Nahrungsmittelindustrie Milchsäure Eindicken von Zitronensäurelösung Schwefelsaurer Dünnsaft Salzsaurer Dünnsaft		sehr gut sehr gut gut ziemlich gut	sehr gut sehr gut sehr gut
Zellstoffindustrie Absperrschieber, Sulfitkocher			sehr gut
Kunstseidenindustrie Acetatseide			sehr gut
Olindustrie Fettsäure, Säurewasser bei 40°	ausreichend	genügend	gut
Textilmaschinenbau Chlorwasser + HNO ₃			sehr gut
Buna-Herstellung Acetat + 0,5% H ₂ SO ₄ bei 60°		gut	sehr gut
Kälteindustrie Hochdruckventil aus Chrom-Mangan-Stahlguß mit 11% Cr und 11% Mn bis 400 atü Wasser bzw. 200 atü Luft sehr gut bewährt			

über dem erhöhten Kohlenstoffgehalt von 1,0%, durch welchen aber die Eigenschaft der guten Ver gießbarkeit erzielt wird. Man zieht deshalb die Legierungen mit den hohen Kohlenstoffgehalten vor, da man durch diese in der Lage ist, sehr dünnwandige Stücke mit glatter und sauberer Oberfläche abzugießen.

Diese Legierungen haben trotz ihrer Schlagempfindlichkeit große Verwendung im Pumpen-, Armaturen- und chemischen Apparatebau gefunden, was auf ihre Eigenschaften des hohen Korrosionswiderstandes, der guten Vergießbarkeit und nicht zuletzt der guten Bearbeitbarkeit zurückzuführen ist.

Die Abb. 11 zeigt in einer Zusammenstellung den Korrosionswiderstand der drei Chrom-Stahlguß-Sorten mit 14, 18 und 30% Cr. In der Zahlentafel 9 finden wir eine Zusammenstellung nach H. Juretzek von in der Praxis bewährtem Chromstahlguß. Die Ergebnisse wurden von Verbrauchern mitgeteilt.

3. Chrom-Stahlguß mit 18 bis 28% Cr und hohem C-Gehalt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gruppe zeigt die Zahlentafel 10. Ihr Anwendungsbereich liegt in der Hauptsache dort, wo man neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit auch noch einen großen Verschleißwiderstand fordert, der zum Teil

auch noch bei höheren Temperaturen vorhanden sein muß. Das Gefüge dieser Legierungen mit hohem Kohlenstoffgehalt, der zwischen 1,5 und 2,7% schwankt, ist ein eutektoides Grundgefüge mit als Eutektikum eingelagerten Chromkarbiden. Der Prozentsatz dieser sehr harten und verschleißfesten Chromkarbide steigt mit zunehmendem Chrom- und Kohlenstoffgehalt.

In Abb. 12 ist eine Zusammenstellung der Warmbrinellhärten dieser Legierungen bei höheren Temperaturen gezeigt (H. Juretzek). Es ist daraus zu entnehmen, daß in den meisten Fällen auf die zu-

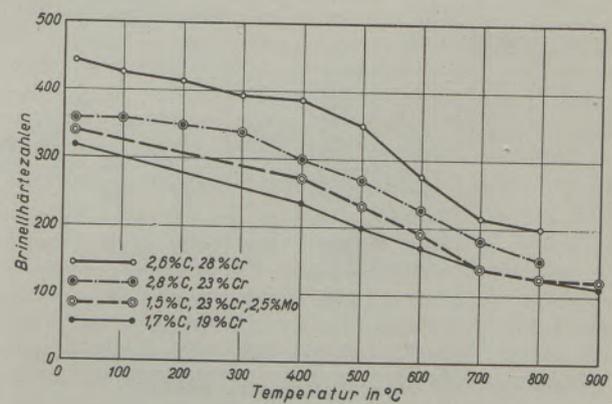


Abb. 12

Zahlentafel 10
Chrom-Stahlguß mit 18 bis 28% Cr und hohen Kohlenstoffgehalten

Nr.	Chemische Zusammensetzung			Festigkeitseigenschaften			
	C %	Cr %	Mo %	Brinellhärte	Zugfestigkeit kg/mm ²	Biegefestigkeit kg/mm ²	Durchbiegung mm
1	1,5	23,0	2,0	350—400	etwa 60	etwa 70	etwa 8
2	1,5	23,0	2,0 Co-Zusatz	380—430	etwa 70	etwa 80	etwa 7
3	1,7	18,0	—	300—350	etwa 60	etwa 70	etwa 8
4	2,6	21,0	—	350—450	etwa 60	etwa 70	etwa 7
5	2,5	28,0	—	320—380	etwa 45	etwa 60	etwa 6

sätzliche Verwendung von Molybdän, beziehungsweise Molybdän + Kobalt verzichtet werden kann, da sich die gleichen Eigenschaften auch durch eine Erhöhung des Kohlenstoff- und Chromgehaltes erreichen lassen.

Dieser ledeburitische Chrom-Stahlguß hat ein Verwendungsgebiet von besonderer Bedeutung. Er findet vielfach dort Anwendung, wo verschiedene Bauteile aufeinandergleiten. Bekanntlich tritt beim Zusammenarbeiten zweier gleicher Werkstoffe ein Fressen des Materials ein. Der ledeburitische Chrom-Stahlguß zeigt jedoch gute Laufeigenschaften. So hat sich zum Beispiel der hochgekohlte Cr-Stahlguß mit 1,7% C und 18% Cr in Verbindung mit 14%igem Chrom-Stahlguß außerordentlich gut bei Hochdruckkreislumpen bewährt.

Die Qualität mit 2,5% C wird gern dort verwendet, wo besonders hoher Verschleiß bei gleichzeitigem chemischem Angriff vorliegt. Aus diesem Grunde findet auch dieser Stahlguß häufig Anwendung für Warmarbeitswerkzeuge, wo neben hoher Verschleißfestigkeit noch gute Warmbeständigkeit und Widerstand gegen Oxydation verlangt wird.

4. Chrom-Nickel-Stahlguß.

Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist der schon seit mehreren Jahrzehnten bekannte Stahl mit 18% Cr und 8% Ni. Als austenitischer Stahl weist er, auch als Stahlguß, die Eigenschaft einer hohen Dehnung und Zähigkeit auf. (Zahlentafel 11.)

Dieser Chrom-Nickel-legierte Stahlguß wird im allgemeinen heute nur noch dort verwendet, wo größere Beanspruchungen auf Schlag oder Stoß vorliegen, die vom reinen Chrom-Stahlguß nicht ausgehalten werden. Aber auch dort, wo bestimmte Beanspruchungen durch chemische Angriffsmittel, wie zum Beispiel schwefelsäurehaltige Stoffe, vorliegen, findet diese Gruppe gern Anwendung. Besonders die mit Molybdän legierten Sorten sind beliebt, da dieses eine starke Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, im besonderen gegen schwefelsäurehaltige Angriffsmittel, bewirkt.

Durch nachträgliches Schweißen oder durch Betriebstemperaturen zwischen 500 und 700° tritt bei diesem Stahlguß die bekannte interkristalline Korrosion ein, die man durch Zusatz von Karbidbildnern, wie Titan, Niob und Tantal, unterdrückt.

Zahlentafel 11
Hochlegierter Chrom-Nickel-Stahlguß

Lfd. Nr.	Chemische Zusammensetzung					Festigkeitseigenschaften		
	C %	Cr %	Ni %	Mo %	Zusätze	Zugfestigkeit kg/mm ²	Fließgrenze kg/mm ²	Dehnung 1=5 d, %
1*	0,10	18,0	8,0	—	—	50—65	>20	>40
2**	0,10	18,0	8,0	—	Ta + Nb, Ti	50—65	>20	>25
3*	0,10	18,0	8,0	2,0	—	50—65	>20	>40
4**	0,10	18,0	8,0	2,0	Ta + Nb, Ti	50—65	>20	>25
5**	0,15	25,0	8,0	—	—	55—65	>30	>25
6**	0,15	25,0	8,0	2,0	—	55—65	>30	>25

* nur mit Nachvergütung schweißbar
** ohne Nachvergütung schweißbar

Zah lentafel 12
Hochlegierter Chrom-Mangan-Stahlguß

Lfd. Nr.	Chemische Zusammensetzung			Festigkeitseigenschaften			
	C %	Mn %	Cr %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Fließgrenze kg/mm ²	Dehnung l=5 d, %	Kerbzähigkeit mkg/cm ²
1	0,20	8,0	18,0	60—75	>40	>30	3
2	0,20	17,0	12,0	60—75	>35	>35	12—20

5. Chrom-Mangan-Stahlguß.

Die Versuche, das Nickel in korrosionsbeständigen Stählen durch Mangan zu ersetzen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt. Es sind durch Mangan nicht die gleichen Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeitseigenschaften zu erreichen wie durch Nickel. Man kann allgemein sagen, daß der Chrom-Mangan-legierte Stahl dem reinen Chromstahl in bezug auf die Korrosionsbeständigkeit entspricht.

Wie die Zah lentafel 12 zeigt, haben diese Legierungen jedoch auf Grund ihres ferritisch-austenitisch, beziehungsweise rein austenitischen Gefüges gute Dehnungseigenschaften, die mit reinem Chromlegiertem Stahlguß nicht erreicht werden. Der austenitische Stahlguß Nr. 2 zeigt außerdem noch sehr gute Kerbzähigkeitseigenschaften, die auch bei tiefen Temperaturen vorhanden sind. Deshalb ist dieser Stahlguß sehr gut für Hochdruckventile in der Kälteindustrie geeignet.

e) Hochhitzebeständiger Stahlguß.

Gegen Korrosionsangriff bei höheren Temperaturen ist Stahlguß und Grauguß nicht beständig. Bis 550° C zeigen diese noch eine genügende Zunderbeständigkeit, aber oberhalb dieser Temperatur zundern sie sehr stark und die Festigkeitseigenschaften werden ungenügend. Deshalb wurden für Temperaturen oberhalb 700° C die sogenannten „hochhitzebeständigen Stähle“ entwickelt, die besonders als Bauteile in Industrieöfen und Heizanlagen Verwendung finden.

Durch Legierungszusätze wird die Grenze der Zunderfestigkeit zu weitaus höheren Temperaturen verschoben und die Warmfestigkeit und Dauerbelastbarkeit wesentlich erhöht. Besonders als Stahlguß haben diese hochhitzebeständigen Stahllegierungen in den letzten Jahren eine weite Verbreitung gefunden.

Die wichtigsten Elemente zur Erhöhung der Zunderbeständigkeit sind Chrom und Silizium. Durch Nickel wird keine Erhöhung der Zunderfestigkeit, wohl aber eine wesentliche Steigerung der Warmfestigkeit erreicht. Dieses wird deshalb auch nur in Verbindung mit Chrom, beziehungsweise Chrom + Silizium, bei diesen Stahllegierungen verwendet. Die Wirkung dieser Elemente beruht auf der Bildung einer oxydischen Schutzschicht auf der Oberfläche des Stahls, von deren Dichte und Haftfähigkeit die Zunderfestigkeit bestimmt wird. Die Haftfähigkeit dieser Schutzschicht spielt eine besondere

Rolle, wenn mit häufigem Abkühlen der Bauteile von hohen Temperaturen gerechnet werden muß. Deshalb kann man nur mit Stahllegierungen arbeiten, die bei allen Temperaturen ein ferritisches oder austenitisches Grundgefüge besitzen, da sonst beim Durchgang der Umwandlungspunkte durch die Volumenänderung die Schutzhaut zerrissen wird.

In Zah lentafel 13 sind diejenigen Stahlgußsorten zusammengestellt, wie sie heute als hochhitzebeständiger Stahlguß Anwendung finden. Grundsätzlich ist hiezu folgendes zu sagen. Die hier aufgezeigten Temperaturbeständigkeitswerte gelten nur für eine oxydierende Ofenatmosphäre. Bei reduzierenden Verbrennungsgasen sind die ferritischen, beziehungsweise ferritisch-austenitischen Stahllegierungen praktisch beständig, da sie nur in geringem Maße zur Aufkohlung neigen. Die rein austenitischen Chrom-Nickel-Stähle hingegen sind besonders bei Temperaturen oberhalb 900° C gegen eine Aufkohlung empfindlich.

Alle austenitischen Stahllegierungen haben bei langandauernder Temperaturbeanspruchung zwischen 600 und 900° C die Neigung zu einer Versprödung. Nur der ferritisch-austenitische Stahlguß Nr. 6 zeigt diese Eigenschaft nur in geringem Maße.

Bei schwefelhaltigen Verbrennungsgasen in reduzierender Atmosphäre sind nur die reinen Chromstähle Nr. 1 bis 5 verwendbar, da die austenitischen Legierungen für Schwefel empfindlich sind. In oxydierender Atmosphäre sind bei bis 2 g Schwefel je m³ Gas und Heizwerten über 700 WE die Stahlgußsorten Nr. 7 und 9 noch beständig, bei höheren Schwefelgehalten ist die Sorte Nr. 8 zu verwenden. Wenn jedoch nicht besondere Anforderungen an die Warmfestigkeitseigenschaften gestellt werden, empfiehlt es sich, auch hier die rein ferritischen Chrom-Stahlgußsorten zu verwenden.

Gegen geschmolzene Metalle und Metallegierungen verhalten sich diese Stahlgußsorten sehr unterschiedlich. Bei geschmolzenem Kupfer und seinen Legierungen haben sich die Stahlgußsorten Nr. 4, 5 und 6 bewährt. Gegen geschmolzenes Blei sind alle diese Legierungen unempfindlich, nur findet an der Oberfläche des Bades ein Angriff durch die Bleiglätte statt. Diesem kann man dadurch begegnen, daß das Bleibad mit Holzkohle abgedeckt und dadurch die Bildung der Bleiglätte verhindert oder in der Schlackenzone ein auswechselbarer Schutz aus gewöhnlichem Eisen angebracht wird. Durch Magnesium erfolgt bei keiner hochhitzebeständigen Stahllegierung ein Angriff. Bei Aluminium und

Zahlentafel 13

Chemische Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften von hochhitzebeständigem Stahlguß

Nr.	Chemische Zusammensetzung				Festigkeitseigenschaft			Grundgefüge	hitzebeständig bis
	C %	Si %	Cr %	Ni %	Zugfestigkeit kg/mm ²	Streckgrenze kg/mm ²	Dehnung l = 5 d %		
1	0,20 bis 0,30	3,0 bis 3,5	3,0 bis 3,5	—	50—60	>30	>10	ferritisch	850°
2	0,25 bis 0,35	2,3 bis 2,8	12,5 bis 13,5	—	60—75	>35	>8	ferritisch	950°
3	0,50 bis 0,70	2,0 bis 2,5	19,0 bis 21,0	—	75—85	>40	>7	ferritisch	1050°
4	0,50 bis 0,70	1,8 bis 2,3	28,0 bis 30,0	—	etwa 50	—	—	ferritisch	1150°
5	1,2 bis 1,4	1,8 bis 2,3	28,0 bis 30,0	—	etwa 50	—	—	ferritisch	1100°
6	0,30 bis 0,50	1,0 bis 1,5	26,0 bis 28,0	3,5 bis 4,5	60—75	>35	>20	ferritisch austenitisch	1150°
7	0,30 bis 0,50	1,8 bis 2,3	21,0 bis 23,0	9,0 bis 10,0	60—75	>35	>35	austenitisch	1000°
8	0,30 bis 0,50	1,8 bis 2,3	25,0 bis 27,0	13,5 bis 14,5	65—80	>40	>25	austenitisch	1150°
9	0,30 bis 0,50	1,8 bis 2,3	23,0 bis 25,0	13,5 bis 19,5	60—75	>25	>35	austenitisch	1150°
10	0,40 bis 0,60	1,5 bis 2,0	24,0 bis 25,0	29,5 bis 30,5	65—80	>35	>35	austenitisch	1200°

seinen Legierungen und bei Zink sind dagegen bis heute noch keine zufriedenstellenden Resultate erzielt worden.

Bei Anlaßbädern bis 500° C haben sich bei Alkalinitraten und -nitriten als Salz alle diese Legierungen gut bewährt. Bei chlorid-, sulfid- und hochcyanhaltigen Salzbädern dagegen sind sie nicht zu verwenden.

Bei geschmolzenem Glas sind alle Legierungen, deren Zunderfestigkeit unter 1150° C liegt, nicht anwendbar.

Die reinen Chrom-Stahlguß-Marken Nr. 1 bis 5 haben nur geringe Zähigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur, die jedoch mit steigender Temperatur zunehmen. Ihre Zunderbeständigkeit ist aus Zahlentafel 13 zu entnehmen. Die Sorte Nr. 5 wird wegen ihrer guten Vergießbarkeit gern dort verwendet, wo die Zähigkeit bei Raumtemperatur keine Rolle spielt. Allgemein ist zu sagen, daß die reinen Chrom-Stahlguß-Sorten wegen ihrer geringen Zähigkeit dort nicht angewendet werden, wo stoß- und schlagartige Beanspruchungen oder häufige schroffe Temperaturwechsel auftreten. In diesen Fällen verwendet man besser die ferritisch-austenitischen, beziehungsweise die rein austenitischen Legierungen Nr. 6 bis 10. Diese zeichnen sich alle durch besonders hohe Warmfestigkeit aus. Zu beachten ist aber bei letzteren, daß ihre Wärmeaus-

dehnung weitaus höher als beim Eisen ist, worauf bei der Konstruktion Rücksicht genommen werden muß.

Schweißbar sind alle diese Legierungen, nur müssen beim Schweißen besondere Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden. Die Stahlgußsorten Nr. 6 bis 10 können bei Verwendung der entsprechenden Elektroden ohne weiteres geschweißt werden, während die Legierungen Nr. 1 bis 5 bei größeren Schweißarbeiten auf dunkle Rotglut vorgewärmt werden und ganz langsam abkühlen müssen. (Vergl. auch Abschnitt V, Schweißen.)



Abb. 13

Siebe zum Salzbadhärten kleiner Teile.
(Aus BSI-Werksnachrichten Nr. 17.)

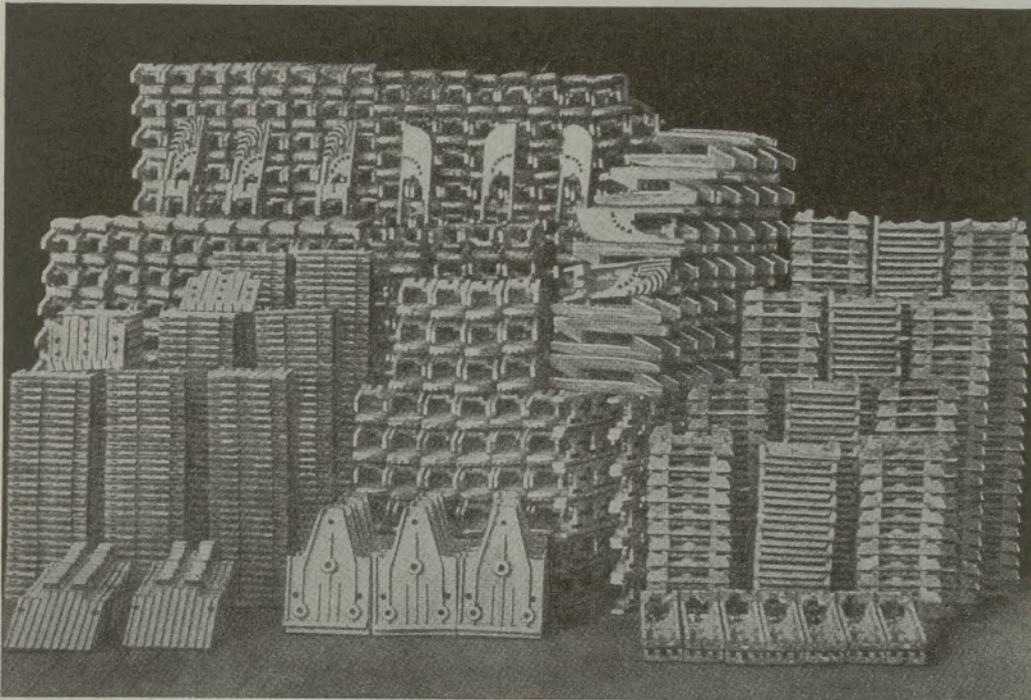


Abb. 14

Rostplatten für Feuerungsanlagen. (Aus Werksnachrichten der Bergischen Stahlindustrie Nr. 17.)

Zum Abschluß seien noch zwei Bilder von hochhitzebeständigem Stahlguß gebracht, die den hohen Stand der heutigen Gießtechnik erkennen lassen (Abb. 13 und 14).

f) Gegossene Werkzeuge.

In den letzten Jahren ist der Stahlguß in verstärktem Maße in ein Gebiet eingedrungen, das der geschmiedete Stahl vollkommen beherrschte. Es ist dies das Gebiet der Werkzeuge, und zwar besonders der Warmarbeitswerkzeuge. Die Verwendung von gegossenen Lochstopfen, Ziehringen und Warmwalzen ist ja schon länger bekannt. Aber als Gesenke wurden immer nur solche aus geschmiedetem Stahl verwendet. Hier ist nun in den letzten Jahren eine große Wandlung eingetreten, und zwar insofern, als mit bestem Erfolg Preß- und auch Schlaggesenke zum Verarbeiten von Stahl, Leichtmetall und Kunststoffen aus legiertem Stahlguß hergestellt werden. Auch Matrizen zum Pressen von Hohlkörpern haben sich in gegossener Qualität recht gut bewährt.

Die Verwendung von Stahlguß an Stelle von geschmiedeten Warmarbeitswerkzeugen hat sich entgegen von anderen Auffassungen nicht nur als durchaus möglich, sondern in vielen Fällen als vorteilhafter und besonders wirtschaftlicher erwiesen. Besonders bei Gesenken mit tiefen und großen Gravuren hat sich der Stahlguß dem geschmiedeten Werkzeug als wirtschaftlich stark überlegen gezeigt, da ein großer Teil der Zerspanungsarbeit fortfällt und außerdem noch Material eingespart wird.

Die an ein Warmarbeitswerkzeug gestellten Anforderungen sind:

großer Widerstand gegen Abnutzung
hohe Zähigkeit

Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel
Aufnahmevermögen von hohen Drucken.

Durch entsprechende Zusammensetzung können dem Stahlguß diese geforderten Eigenschaften verliehen werden. Von größter Wichtigkeit ist in diesem Zusammenhang, daß der Stahlguß keinerlei Faserstruktur besitzt, wodurch er besser für die Aufnahme der in verschiedenen Richtungen wirkenden Beanspruchungen geeignet ist.

Sehr sorgfältig muß die Warmbehandlung, besonders größerer Gesenke, durchgeführt werden. Vor dem Härten muß auf alle Fälle ein längeres „homogenisierendes Glühen“ durchgeführt werden, um eine möglichst weitgehende Gleichmäßigkeit des Gußstückes zu erreichen.

In Abb. 15 wird ein solches gegossenes Gesenk gezeigt (4). Dieses ist zum Schlagen von Propellern vorgesehen und hatte folgende Zusammensetzung: 0,35/0,50% C; 0,60/1,0% Mn; 0,70/1,2% Cr; 0,20/0,50% Mo. Die Haltbarkeit war der des geschmiedeten Gesenkes gleich.

Von einem anderen großen Gesenk, das zum Schlagen von Propellernaben in Mn-V-Stahlqualität Verwendung fand, kann berichtet werden, daß dieses die 2,5fache Lebensdauer der geschmiedeten erreichen konnte.

g) Glockenstahl.

Wie schon in der Einleitung ausgeführt, waren die ersten Stahlgußglocken der Grundstein für die Gesamtentwicklung des Stahlgusses. Auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1855 führte der Bo-

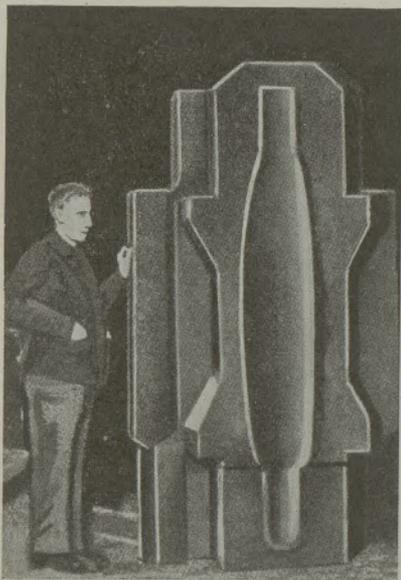


Abb. 15

chumer Verein für Gußstahlfabrikation neben kleineren auch einige größere Turmglocken aus Stahlguß vor. Diese fielen gegenüber den Bronzeglocken schon durch ihre Größe besonders auf. In dem amtlichen Ausstellungsbericht heißt es deshalb auch zu diesem damals sensationellen Ereignis etwa folgendermaßen:

„Die Glocken waren großen Anfechtungen ausgesetzt. Auf der einen Seite erschienen die Glockengießer, die die Dauerhaftigkeit und den Ton anfochten; auf der anderen Seite war es der eigene Landsmann, der Aussteller Krupp, der, auf seine Erfahrungen gestützt, die direkte Herstellung gußstählerner Glocken auf dem Wege des Gusses für eine Unmöglichkeit erklären wollte und deshalb die Glocken aus Bochum als gußeiserne Glocken bezeichnete. Was die Einwürfe der Glockengießer anbetrifft, so war durch eine Reihe amtlicher Zeugnisse über gelieferte Gußstahlglocken die Dauerhaftigkeit außer Zweifel gestellt und über den Ton ließ sich immerhin insoweit urteilen, daß er, wenn auch in der Dauer der Vibration die Bronzeglocken nicht erreichend, doch ein angenehmer, starker und namentlich sehr voller Ton ist, welcher den Bedürfnissen eines Kirchengeläutes hinreichend entspricht. Nachdem nun der Preis dieser Glocken kaum die Hälfte von demjenigen der Bronzeglocken erreicht, so war es außer allem Zweifel, daß hier ein sehr wichtiger Fortschritt vorlag. Handelt es sich aber um das Maß der Anerkennung für diesen Fortschritt, so kam auch in Betracht, ob und wieweit die Benennung ‚Gußstahlglocke‘ die richtige sei oder nicht“ (17).

Besonders Alfred Krupp lehnte von Anfang an dieses Material als Stahl ab und bezeichnete es rundweg als Gußeisen, da er es für unmöglich hielt, Stahl in Sandformen zu vergießen. Erst durch das Zerschlagen einer Glocke vor neutralen Schiedsmännern und das Untersuchen dieser Stücke (Ausschmieden und Härten) wurde der einwandfreie

Beweis erbracht, daß es sich tatsächlich um Stahl handelte.

Einen größeren Aufschwung nahm die Glockenherstellung aus Stahlguß nach dem ersten Weltkriege, in dessen Verlaufe eine große Anzahl Bronzeglocken aus Legierungsmangel eingeschmolzen wurden. Diese Stahlgußglocken wurden zwar allgemein als „Ersatz“ angesehen, aber der Gedanke, daß die Stahlglocke immer mehr in ihrer Qualität der Bronzeglocke sich anglich, wurde langsam Allgemeingut. So führte denn diese Entwicklung dazu, daß die große Glocke für die Olympischen Spiele 1936 in Berlin aus Stahlguß hergestellt und der ältesten Stahlglockengießerei, dem Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation, in Auftrag gegeben wurde.

Von großer Wichtigkeit bei der Stahlglockenherstellung ist die Tonprüfung. Sie erfolgt durch Verwendung von aufgesetzten Stimmgabeln. Durch Einzelläuten und Zusammenläuten mit anderen Glocken werden die Haupt- und Nebentöne sowie die Klangfülle, Hörweite und Wohlklang festgestellt. Eine lange Entwicklung mit unzähligen Untersuchungen kennzeichnet den Weg zur heutigen, hochentwickelten Technik der Glockenherstellung. Viele Bemühungen um die für den Stahl beste Wandstärke, die richtige Werkstoffbeschaffenheit, das richtige Verhältnis von Durchmesser zu Höhe und ihre ganze Form überhaupt waren nötig, um den heutigen Stand zu erreichen.

Da auch im zweiten Weltkriege wieder eine große Zahl von Bronzeglocken der Metallknappheit zum Opfer gefallen sind, ist anzunehmen, daß in zunehmendem Maße Stahlglocken in Verwendung genommen werden, noch dazu, da Erfahrungen mit den vielen tausend Glocken aus Stahl gezeigt haben, daß sie fast unbegrenzt haltbar sind.

Außerdem sprechen sich heute immer mehr Musikfachverständige in musikalischer Hinsicht zu Gunsten der Stahlgußglocken aus und spenden ihrem musikalischen Wert uneingeschränktes Lob.

Zusammenfassung

Nach einem historischen Überblick wird über die bisherigen Betriebsergebnisse im Stahlguß berichtet. Die gesteigerten Ansprüche des Maschinenbaues konnten vom einfachen Stahlguß nicht mehr befriedigt werden, woraus sich zwangsläufig die Entwicklung des legierten Stahlgusses ergab. Nach einer allgemeinen Betrachtung über legierte Stähle wird an Hand von Beispielen der Nachweis erbracht, daß Stahlguß bei richtiger Herstellung sowohl beim Erschmelzen als auch beim Formen dem gewalzten und geschmiedeten Stahl in keiner Weise nachsteht.

Summary

After giving a historical survey the results of steel casting operations so far obtained are reported. The increased demands of constructional engineering could not be satisfied by producing cast steel of normal composition and led to the development of alloy steels.

After a general discussion of alloy steels evidence is produced that steel castings in the production of which both correct smelting methods and practice have been employed are in no wise inferior to rolled or forged steel.

Résumé

Après un bref exposé historique, l'article rend compte des résultats industriels obtenus jusqu'à

présent dans l'élaboration de l'acier coulé. Les qualités de plus en plus grandes réclamées par la construction des machines ne pouvaient plus être réalisées par l'acier coulé ordinaire, ce qui a obligatoirement conduit au développement des alliages à base d'acier coulé. Après un exposé général sur ces alliages il est montré, exemples concrets à l'appui, que lorsqu'il est élaborée dans les conditions requises, l'acier coulé ne le cède en rien à l'acier laminé et forgé, tant à la fusion qu'au façonnage.

Literaturnachweis

- (1) H. Kalpers, Von der ersten Glocke aus Stahlguß bis zur Olympiaglocke, *Gießerei* 22 (1935), S. 469/472.
- (2) R. Krieger, Entwicklungen und Aussichten der deutschen Stahlgußindustrie, *Stahl und Eisen* 50 (1930), S. 421/422.
- (3) J. E. Hall, Wärmebehandlung von Stahlguß, *Metals and Alloys* 1941, S. 563/569.
- (4) H. Juretzek, Legierte Stahlgußgüten, ihre Eigenschaften und Verwendung, *Gießerei* 29 (1942), S. 217/226 und S. 243/249.
- (5) H. Juretzek und W. Trommer, Kerbschlagzähigkeit von Stahlguß bei tiefen Temperaturen, *Gießerei* 30 (1943), S. 21/24.
- (6) H. Juretzek und W. Trommer, Das Stahlgießereiwesen im ausländischen Schrifttum der Jahre 1940 und 1941, *Gießerei* 30 (1943), S. 261/272.
- (7) T. W. Lippert, *Iron Age* 148 (1941), Nr. 3, S. 39/47.
- (8) E. F. Cone, *Metals and Alloys* 11 (1940), Nr. 4, S. 99.
- (9) E. F. Cone, *Metals and Alloys* 14 (1941), Nr. 3, S. 316.
- (10) R. H. McCarroll und E. C. Jeter, *Foundry* 68 (1940), S. 30/33 und 86; *Iron Age* 145 (1940), S. 34.
- (11) K. Dornhecker, „Stahlguß“ in *Werkstoff Stahl und Eisen*, herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute, 2. verbesserte Auflage 1937, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, S. J 51—1/7.
- (12) R. Scherer, Cr-Ni-Stähle in *Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen*, S. H 11—1/6.
- (13) K. Roesch, H. Kiesler, Mo- und Cr-Mo-Stähle in *Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen*, S. H 13—1/5.
- (14) K. Rudnik und H. Juretzek, Dünnwandiger Stahlguß im Maschinenbau, *Maschinenbau/Der Betrieb* 1941, S. 217/221.
- (15) Fr. Harms, Der kernlose Induktionsofen in der Stahlgießerei, *Stahl und Eisen* 64 (1944), S. 175/178.
- (16) Fr. Pölguter, Persönliche Mitteilungen an den Verfasser.
- (17) W. Däbritz, Bochumer Verein, 9 Jahrzehnte seiner Geschichte im Rahmen der Wirtschaft des Ruhrgebietes, 1934, S. 72/73.

(Eingelangt am 1. April 1949)

FÜR DEN PRAKTIKER

Die Magnesit-Analyse

(Die Schwierigkeiten der an sich gut bekannten Magnesitanalyse; Beschreibung der bewährten in Radenthein angewandten Methode.)

(The difficulties of the well known magnesite analysis. Description of the method used with success in Radenthein.)

(Difficultés présentées par les méthodes usuelles d'analyse de la magnésite; description de la méthode utilisée à Radenthein.)

Die Analyse des Magnesits (Roh-, kaustisch gebrannten oder Sinter-) nach dem klassischen Verfahren ist eine an sich allgemein bekannte Sache und bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Wenn trotzdem an dieser Stelle eine Wiedergabe der von uns angewandten Methode erfolgt, so hat dies folgenden Grund. Infolge des so starken Überwiegens eines Bestandteiles (MgO) gegenüber den anderen ist bei der Analyse ein besonders vorsichtiges und sorgfältiges Arbeiten erforderlich. Wird darauf nicht entsprechend Rücksicht genommen, so entstehen zu leicht Fehlresultate und daraus Meinungsverschiedenheiten über Qualitätsangaben. Schließlich soll die Analyse auch rasch durchführbar sein. Die nachstehend beschriebene Methode wird den gestellten Anforderungen gerecht und hat sich in jahrelanger Praxis bestens bewährt.

Vorbereitung und Einwaage der Proben

Die Durchschnittsmuster werden in einem kleinen Backenbrecher und anschließend in einer Kugelmühle auf Analysenfeinheit verarbeitet, mit Hilfe eines starken Magneten von mechanisch hinzugekommenen Eisenteilen befreit und eine Stunde bei 105° C getrocknet.

Die Menge der Einwaage beträgt 1 g bei Sintermagnesit, 2 g bei Roh- und kaustisch gebranntem Magnesit. Für genaue Analysen nimmt man auch von Sintermagnesit 2 g und arbeitet dann nach Abscheidung der Kieselsäure, wie dort beschrieben, mit zweigeteilter Lösung weiter. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, genau 1 bzw. 2 g abzuwägen. Dies ist bei einiger Übung leicht und rasch durchführbar und hat den Vorteil, daß die gefundene Menge an Oxyd zugleich auch den Prozentgehalt (bei SiO₂ den einfachen oder doppelten, je nachdem, ob 1 oder 2 g eingewogen wurden) angibt. Dadurch werden Zeitaufwand und Irrtumsmöglichkeiten beim Umrechnen vermieden.

Analysengang

1. Glühverlust:

Die Probe wird 1½ bis 2 Stunden bei 950° C geglüht. Um bei Rohmagnesiten ein Verspritzen zu verhindern, wird der Tiegel (zuerst eventuell bedeckt) in einen kalten Muffelofen gebracht und die Temperatur langsam gesteigert.

Für die weitere Analyse kann entweder das so geglühte Produkt (genauer) oder eine neue Einwaage verwendet werden.

2. Kieselsäure:

a) In Sintermagnesit.

Man befeuchtet die Probe in einer Porzellanschale mit etwas Wasser, fügt 10 ccm konz. H₂SO₄ zu, raucht zur Trockne ab und läßt abkühlen. Nun nimmt man mit 10 ccm konz. HCl auf, läßt 5 bis 10 Min. stehen, setzt 30 ccm heißes Wasser zu, erhitzt zum Sieden und filtriert durch Weißbandfilter. Man wäscht fünfmal mit kaltem Wasser, verascht im Platintiegel, glüht 1½ Stunden bei 950° und wägt. Nun raucht man in bekannter Weise mit HF ab, glüht und wägt wieder und erhält so als Differenz der beiden Wägungen das SiO₂.

b) In Roh- oder kaustisch gebranntem Magnesit.

Die Substanz wird mit ca. 100 ccm H₂O und 20 ccm konz. HCl auf dem Luftbad vorsichtig zur Trockne verdampft und 1½ Stunden im Trockenschrank auf 130° C erhitzt. Der weitere Vorgang ist dann wie unter a) angegeben.

Bei größeren SiO₂-Gehalten im Rohmagnesit (etwa über 3%) können durch Überführung des silikatischen Ca und Mg in Sulfat Fehler entstehen, weshalb man besser wie folgt vorgeht. Die salzsaure Lösung des Magnesits wird nicht eingedampft, sondern sofort filtriert, das Filter chlorfrei gewaschen und im Platintiegel verascht. Der Rückstand wird mit Natrium-Kaliumkarbonat aufgeschlossen und der Aufschluß im Filtrat gelöst, wobei man selbstverständlich darauf zu achten hat, daß die Lösung salzsauer bleibt. Nun wird die Lösung eingedampft, der Eindampfdruckstand 1½ Stunden auf 130° C erhitzt und im übrigen, wie unter a) beschrieben, Verfahren.

Der Rückstand von der HF-Abrauchung nach a) oder b) wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und zum Filtrat hinzugefügt. Hat man 2 g eingewogen, so teilt man die Lösung jetzt in zwei gleiche Teile und verwendet die eine Hälfte zur Bestimmung des CaO und der Summe der Sesquioxyde, die andere zur Fe₂O₃-Bestimmung.

3. Summe der Sesquioxyde ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$):

Die Lösung, deren Volumen etwa 350 ccm betrage, wird mit 1 g festem NH_4Cl und einigen Tropfen verdünnter HNO_3 versetzt und zwecks Oxydation des Fe (II) und Mn (II) einige Minuten zum Sieden erhitzt*). Nun fällt man die Sesquioxyde durch tropfenweise Zugabe von verdünntem Ammoniak, läßt zwecks quantitativer Ausfällung des Mn etwas stehen, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, filtriert durch ein Weißbandfilter und wäscht fünfmal mit heißem Ammonnitratwasser (5 g NH_4NO_3 /l und etwas Ammoniak, so daß es ganz schwach danach riecht). Man löst den Niederschlag mit heißer HCl 1:3 vom Filter, wobei die Lösung im selben Becherglas aufgefangen wird, und wäscht noch ausgiebig mit heißem Wasser nach (zirka achtmal). Nach Zugabe des NH_4Cl verfährt man erneut in der beschriebenen Weise, verascht, glüht mindestens 2 Stunden und wägt.

Zieht man von der so gefundenen Summe den nach 5) erhaltenen Fe_2O_3 -Wert ab, so erhält man $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$, zieht man davon noch das nach 7) gefundene Mn_2O_3 ab, so ergibt sich der Wert für Al_2O_3 .

4. Kalziumoxyd:

Die vereinigten Filtrate von der Fällung der Sesquioxyde (ca. 800 ccm) werden mit 2 bis 3 g festem Ammonoxalat versetzt und mit HCl schwach angesäuert, bis eine auftretende Trübung wieder verschwindet. Unter Verwendung von Methylrot als Indikator wird nun bei Siedehitze verd. Ammoniak bis zur Gelbfärbung des Indikators zugegeben und der Niederschlag mindestens 4 Stunden, am besten jedoch über Nacht, stehengelassen. Dann filtriert man durch Weißbandfilter und wäscht vier- bis fünfmal mit heißem Ammonoxalatwasser (5 g Ammonoxalat/l). Nun löst man mit heißer verd. HCl 1:3 vom Filter in dasselbe Becherglas und wäscht zirka zehnmal mit heißem Wasser nach. Man bringt die Lösung auf ein Volumen von ca. 400 ccm, fügt 1 g festes NH_4Cl und 1 g Ammonoxalat sowie Methylrot zu und fällt das Kalziumoxalat bei Siedehitze nochmals aus. Nach 2½stündigem Stehen filtriert man durch Weißbandfilter, wäscht fünfmal mit Ammonoxalatwasser und anschließend fünfmal mit Ammoniakwasser (ca. 40 ccm

konz. Ammoniak/l) und gibt dann das Filter samt Niederschlag in das Becherglas, in dem die Fällung ausgeführt wurde. Man übergießt mit einem Gemisch aus 300 ccm H_2O und 10 ccm konz. H_2SO_4 , erhitzt auf ca. 70°C und titriert sofort mit $n/10$ KMnO_4 -Lösung. Ist der CaO-Gehalt größer als 10% (z. B. bei Dolomit), so ist es zweckmäßiger, den Oxalatniederschlag nach Veraschung zu glühen und das CaO auszuwägen.

5. Eisen-(III)-Oxyd (Fe_2O_3):

Für die Bestimmung wird entweder der zweite Teil des Filtrates (genauer) oder eine eigene Einwaage von 1 g verwendet, die mit Wasser aufgeschlämmt, mit 50 ccm konz. HCl versetzt und gelöst wird. Man gibt zunächst einige Tropfen H_2O_2 (30%ig) zu und kocht, bis alles H_2O_2 zersetzt ist (ca. 1½ Stunden). Dann verdünnt man mit etwas Wasser, fügt 60 ccm HCl konz. und etwas Ammonrhodanid als Indikator zu, erwärmt auf 50°C bis 55°C und titriert mit Titantrichloridlösung, die anschließend mit Fe_2O_3 nach Brandt gestellt wird, auf Entfärbung. Die Titration erfolgt in bekannter Weise im CO_2 -Strom (Kipp sowie Zugabe von NaHCO_3 in die Probe) und erfordert rasches Arbeiten. Die Titrationsflüssigkeit ist wie folgt zusammengesetzt: 30 ccm konz. Titantrichloridlösung (n. Merck), 30 ccm konz. HCl , 300 ccm H_2O . Als Abschlußmittel dient Toluol oder Xylol.

6. Eisen-(II)-Oxyd (FeO):

Die Bestimmung erfolgt in einer gesonderten Einwaage von 1 g nach Zimmermann-Reinhardt mit Göckel-Aufsatz und Titration mit $n/10$ KMnO_4 -Lösung.

7. Manganoxyd:

Je nach dem Gehalt werden ganzzahlige Einwaagen von 2 bis 5 g verwendet. Die Bestimmung erfolgt in bekannter Weise nach Volhard-Wolff. Man rechnet bei Rohmagnesit auf MnO , bei gebrannten Produkten auf Mn_2O_3 .

8. Magnesiumoxyd:

Der MgO -Gehalt ergibt sich aus der Differenz von Oxyden und Glühverlust gegen 100.

*) Ist mehr als etwa 0,5% Mn_2O_3 anwesend, so muß mit Brom oxydiert werden.

AUS DER LITERATUR

Die Strahlungseigenschaften von feuerfesten Steinen und Schlacken und deren Einfluß auf den Wärmeübergang

(G. Naeser and W. Pepperhoff (1) have published a very interesting work. This deals with the reflecting capacity of the furnace slag and the various refractory building materials in SM-furnaces, using a visible and invisible flame, and at various temperatures. A short description of same follows.)

(G. Naeser et W. Pepperhoff (1) ont publié un travail très intéressant qui traite du pouvoir de réflexion des scories et de celui des différents matériaux réfractaires dans les fours Siemens-Martin, dans les cas de flammes éclairantes et non éclairantes et à différentes températures. Nous en publions ci-après un bref compte-rendu.)

Wärmestrahlen werden beim Auftreffen auf einen undurchlässigen Körper im allgemeinen teils absorbiert, teils reflektiert. Ein und derselbe Körper verhält sich beim Einstrahlen als Empfänger ebenso wie bei der Ausstrahlung als Sender, das heißt, bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Wellenlänge ist das Absorptionsvermögen eines Körpers proportional dem Strahlungsvermögen des betreffenden Körpers bei gleicher Temperatur und Wellenlänge (Kirchhoffsches Gesetz). Ein Körper strahlt bei gegebener Temperatur um so mehr Wärme aus, je schwärzer er ist; der vollkommen schwarze Körper strahlt die größtmögliche Wärmemenge aus und absorbiert alle auffallende Strahlung.

Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz, das als Grundlage für die Berechnung der Wärmeübertragung durch Strahlung angewendet wird, gilt streng genommen nur für schwarze Körper, da nur für diese die Strahlungszahl $C_0 = 4,96$ konstant ist. Alle nicht schwarzen Körper absorbieren nur einen Teil der auftreffenden Strahlung, der andere Teil wird reflektiert. Die grauen Körper absorbieren wohl auch alle Wellenlängen, jedoch ist ihr Absorptionsvermögen geringer und ein jeweils konstanter Teil der eingestrahnten Energie aller Wellenlängen wird reflektiert. Die Strahlungskurve ist geometrisch ähnlich der Planckschen Strahlungskurve für den schwarzen Körper. Für den grauen Körper ist die Strahlungszahl des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes nicht 4,96, sondern kleiner und kann sich mit der Temperatur ändern.

Die meisten Körper strahlen und absorbieren jedoch nicht grau, sondern selektiv, das heißt, sie strahlen und absorbieren gewisse Wellenlängen stärker, andere hingegen schwächer oder überhaupt nicht, wobei sich das Absorptionsvermögen noch mit der Temperatur ändern kann. Die Strahlungskurve eines nicht grauen Körpers verläuft daher nicht so gleichmäßig wie die des schwarzen Körpers. Um trotzdem das Stefan-Boltzmannsche Gesetz anwenden zu können, muß man die Strahlungszahl als temperaturabhängig einsetzen. Es ist daher bei den meisten Körpern notwendig, die Strahlungszahl bei den verschiedenen Temperaturen zu messen. Derartige Be-

stimmungen sind bisher nur in sehr kleinem Ausmaß gemacht worden, weshalb eine neue Arbeit auf diesem Gebiet weitgehende Beachtung verdient.

G. Naeser und W. Pepperhoff (1) haben, angeregt durch Beobachtungen des Wärmeüberganges bei leuchtender und nicht leuchtender Flamme im Siemens-Martin-Ofen, Untersuchungen über das Absorptionsvermögen von feuerfesten Steinen und flüssiger Schlacke bei Strahlung von leuchtender und nichtleuchtender Flamme angestellt. Die nichtleuchtende Flamme, deren Strahlung sich vornehmlich auf die Wellenbereiche des Kohlensäure- und Wasserdampfspektrums beschränkt, ist als selektiv strahlender Körper anzusehen, während die leuchtende Flamme bei entsprechender Schichtdicke weitgehend dem schwarzen Körper ähnelt. Da auch die Schlacke und die feuerfesten Steine selektiv strahlen, bzw. absorbieren, ist es leicht verständlich, daß im Absorptionsvermögen der verschiedenen feuerfesten Steine und der Schlacken bei verschiedenen Wellenbereichen ein beträchtlicher Unterschied bestehen kann.

Das Spiegelungsvermögen der SM-Ofenschlacke ist nach den Versuchen nur wenig temperaturabhängig und beträgt bei nichtleuchtender Flamme 28%, bei leuchtender Flamme hingegen nur 20%, das ist um 29% weniger. Die Schlacke und damit das Bad kann bei leuchtender Flamme viel mehr Wärme aus der Flamme durch Strahlung aufnehmen als von einer nichtleuchtenden Flamme derselben Temperatur.

Noch interessanter sind die gefundenen Unterschiede im Spiegelungsvermögen der feuerfesten Steine. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Bildern 1 a) bis 1 c) (Bild 2 der Originalarbeit) zusammengestellt.

Beim Vergleich der Bilder 1 a) und 1 b) fällt der große Unterschied im Absorptions- bzw. Spiegelungsvermögen der verschiedenen feuerfesten Steine bei leuchtender und nichtleuchtender Flamme auf. Bei leuchtender Flamme ist das Absorptionsvermögen der Magnesit- und Chrommagnesitsteine etwas geringer als das der Silika- und Schamottesteine, das heißt, bei leuchtender Flamme reflektiert ein basisches Gewölbe im SM-Ofen kaum stärker

als ein Silikagewölbe, um so mehr, als sich die Kurven mit steigender Temperatur stark nähern.

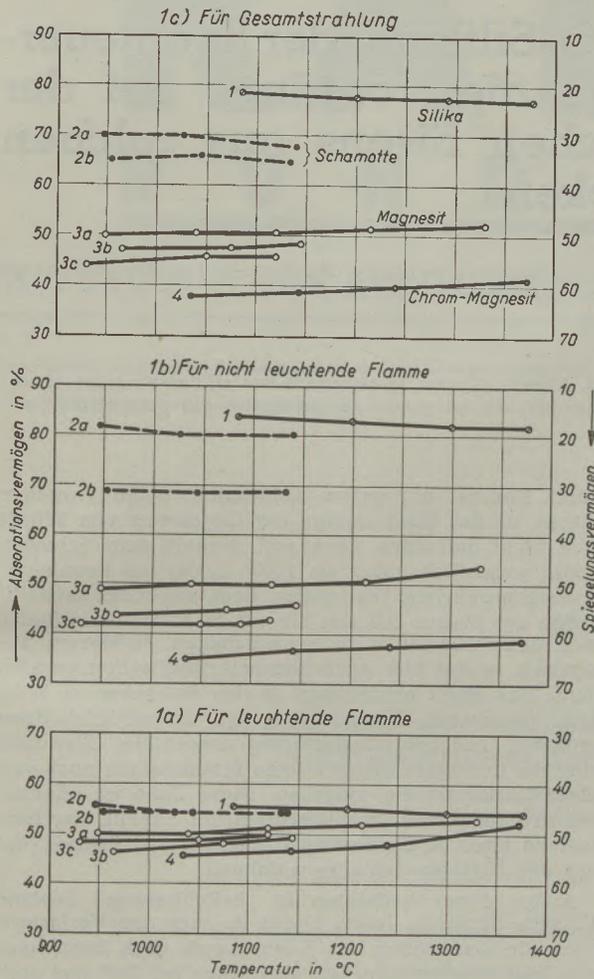


Abb. 1

Ein wesentlicher Unterschied besteht aber bei nicht leuchtender Flamme. Hier ist das Absorptionsvermögen der Silika- und Schamottesteine wesentlich größer als das der Magnesitsteine, die aber immer noch stärker absorbieren als die Chrommagnesitsteine. Anders ausgedrückt: Die Chrommagnesitsteine reflektieren die durch eine nichtleuchtende Flamme eingestrahle Wärme weit aus stärker als die Silikasteine, die Silikasteine spiegeln nur 18%, die Chrommagnesitsteine jedoch 61% wider. Das Spiegelungsvermögen der Chrommagnesitsteine ist bei nichtleuchtender Flamme sogar größer als bei leuchtender.

Aus den Ergebnissen ziehen die Verfasser die Folgerung, daß bei nichtleuchtender Flamme das Chrommagnesitsteingewölbe eine viel stärkere Wärmeeinstrahlung in die Schlacke gewährleistet als das Silikagewölbe und daß deshalb vor allem bei Silikazustellung die Karburierung zur Verbesserung der Wärmestrahlung notwendig ist.

Der Unterschied in der Gesamtstrahlung der verschiedenen feuerfesten Stoffe ist aus Bild 1 c) zu ersehen. Auch für die Gesamtstrahlung zeigen die Magnesit-, besonders aber die Chrommagnesitsteine ein viel höheres Spiegelungsvermögen als Silika und Schamotte, das heißt, bei abgestelltem Gas oder in elektrisch oder indirekt beheizten Öfen wird von den basischen Steinen mehr Wärme abgestrahlt. Aus der Untersuchung ergibt sich auch der günstige Einfluß der Schwermetalloxyde auf die optischen Eigenschaften der Steine, so daß anzunehmen ist, daß mit der FeO-Anreicherung der Chrommagnesitsteine an ihrer Feuerseite im Laufe des Betriebes das Reflexionsvermögen dieser Steine noch weiter erhöht wird. Übrigens schlagen die Forscher vor, durch Zusatz geringer Mengen sehr wirksamer Schwermetalloxyde die Wärmespiegelung der feuerfesten Steine zu verbessern.

Literaturnachweis

- (1) Stahl und Eisen 69 (1949), Heft 10, S. 325/328, oder Mitt. Wärmestelle VDEh Nr. 349.

F. Bartu, Maerz-Ofenbau, Millstatt.

Der Gefügebau der Eisenoxyd-Silikate, der Rennfeuer- und Stückofenschlacken und die Vorgänge bei der Ausscheidung des metallischen Eisens aus solchen Schlacken

(A succinct report on the work by B. Neumann and H. Klemm concerning the structure of the iron oxide silicates and the slags obtained when applying the old method to produce iron, as well as the process which causes the formation of metallic iron from such slags.)

(Exposé succinct d'une étude de B. Neumann et H. Klemm (1) sur la structure des silicates de fer et des scories qui résultent dans les anciens procédés d'élaboration du fer et sur les méthodes qui permettent l'extraction du fer métallique de ces scories.)

B. Neumann und H. Klemm berichten im Anschluß an eine Untersuchung über „Die ältesten Verfahren der Erzeugung technischen Eisens durch direkte Reduktion von Erzen mit Holzkohle in Rennfeuern und Stücköfen“ von mikroskopischen Studien an diesen alten Rennfeuerschlacken.

Die Hauptkomponente dieser Schlacken stellt die Kristallart Fayalit = $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Im Zusammenhang damit besprechen sie das System $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ von Bowen und Schairer und weisen besonders auf die Dissoziation des FeO auch in Fayalit hin, die zu geringen Gehalten an Fe_2O_3 und metallischem Fe führt. Es gelang den Verfassern im Gegensatz zu Bowen und Schairer in Naturfayaliten geringe Mengen metallisches Eisen festzustellen. Diese treten nun ebenso in Rennschlacken auf und stellen darin katalytisch wirkende Eisenkeime dar. Entsprechend der Eigenart des Systems $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ können in den einschlägigen Schlacken außer Fayalit noch Wüstit oder freie Kieselsäure als Tridymit auftreten.

Aus den gebrachten Abbildungen geht bezüglich Fayalit hervor, daß dieser gegenüber den Naturfayaliten in wesentlich kleineren Kristallen auftritt, meist dünn- tafelig ausgebildet ist und zu der Widmannstätten'schen Struktur analoge Gefüge liefert. Die Rennfeuer- und Stückofen-Schlacken zeigen im allgemeinen noch sehr viel Wüstit meist in primären idiomorphen rundlichen oder skelettförmigen Einzelkristallen, wovon die Verfasser sehr schöne Aufnahmen bringen. Es war ihnen auch möglich, die Reduktion des Wüstits zu metallischem Fe bildlich festzuhalten. Sie erfolgt im besonderen durch zwei Vorgänge, die Reduktion durch CO und die

durch Kontakt mit festem Kohlenstoff. Beide Vorgänge führen, da das Eisen infolge der Gegenwart von Wüstit sich nicht aufkohlen kann und deshalb sein Schmelzpunkt wesentlich höher als 1200°C , der bei Rennfeuerprozessen üblichen Temperatur, liegt, sofort zur Kristallisation des Eisens. Die erst kleinen Fe -Kriställchen finden sich dann allmählich zu schwammigen Fe -Massen zusammen, wobei hier auch Sammelkristallisation parallel läuft. Das Eisen kristallisiert in den Schlacken in Würfeln, globularen Formen oder ist in polykristallinen größeren Teilchen pflasterförmig ausgebildet. Bisweilen sind die in Fayalit eingebetteten Eisenkristalle noch von einer Reaktionszone umgeben. Diese Zone ist offenbar ein in dauerndem Umbau befindlicher Fayalit, der fortlaufend Eisen an die Fe -Kristalle abgibt und Eisenoxydul aus der flüssigen Schlacke aufnimmt.

Außer dieser Reduktion in „halbflüssigem“ Zustand (flüssige Schlacke, festes Eisen) ist nach den Verfassern auch die Dissoziation des Kohlenoxyds nach Boudouard von großer Bedeutung. Der sich schon bei 265° und optimal bei 450°C bildende Kohlenstoff sprengt bei Beginn des Prozesses die noch festen Erzteile auf und schafft so für die spätere Reduktion eine sehr große Oberfläche. Praktisch spielen bei derartigen Prozessen die Art der Beschaffung des Erzes, der Reduktions-Kohlenstoff und die Temperatur eine viel größere Rolle als die Gleichgewichtsverhältnisse.

Literaturnachweis

- (1) Archiv für Metallkunde 1949, Heft 1, 7—11, 13. Abb.

F. Trojer, Radenthein

RADDEX

RUNDSCHAU

424,40

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 7

RADENTHEIN, IM NOVEMBER 1949



INHALT

	Seite
Refrattari magnesiaci e cromo-magnesiaci americani, II <i>B. Tavasci, Università di Cagliari e Politecnico di Milano</i>	245
Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnesitsteine, II. Teil und Schluß <i>Von B. Tavasci, Milano und Cagliari</i>	245
Kinetik des thermischen Abbaues von Magnesit <i>Von E. Cremer und F. Gatt, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck</i>	257
Entwurf von Fliehkraftreinigern <i>Von F. Magyar und F. Schulz, Technische Hochschule Wien</i>	262
Conduite des gazogènes en vue de la production d'un gaz riche <i>Henry Barret, Usine de Firminy</i>	270
Betrieb von Generatoren zur Erzeugung eines hochwertigen Gases <i>Von Henry Barret, Werk Firminy, Frankreich</i>	270
Aus der Literatur: 30 Jahre Entwicklung des SM-Ofenbaues in den Vereinigten Staaten im Vergleich zu den Verhältnissen in Europa	278

Refrattari magnesiaci e cromo-magnesiaci americani

B. Tavaschi, Università di Cagliari e Politecnico di Milano

II

Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnetitsteine

Von B. Tavaschi, Milano und Cagliari

II. Teil und Schluß.

(Ergebnis der Untersuchung zweier amerikanischer Chrommagnetitsteine: Makroskopisches Aussehen, mikroskopisches Aussehen, Beschreibung der Gefügebestandteile und einiger Einschlüsse.)

(Results of the investigation of two American chrome-magnetite rocks: macroscopic appearance, microscopic appearance, description of the structural parts and of some inclusions.)

(Résultat de l'examen de deux briques de chromo-magnésite de fabrication américaine; aspects macroscopique et microscopique; description des divers constituants et de quelques inclusions.)

Nella prima parte della ricerca (1) è stata studiata la struttura di un refrattario di produzione americana del tipo semplicemente magnesitico o, per essere più precisi, con un contenuto trascurabile in cromite. In questa seconda parte vengono descritti due altri prodotti nei quali la cromite risulta prevalente. La loro composizione chimica è la seguente:

	A	B
SiO ₂	4,5 %	4,36%
Al ₂ O ₃	23,12%	28,79%
Cr ₂ O ₃	29,89%	33,80%
Fe ₂ O ₃	13,87%	14,56%
	(FeO + Fe ₂ O ₃ espresso in Fe ₂ O ₃)	
CaO	1,20%	0,71%
MgO	27,42%	20,78%
p. f.	0,0 %	0,0 %

Prodotto A

Tenuto presente che la cromite industriale solitamente si scosta in modo notevole dalla composizione teorica in quanto contiene forti percentuali di ossido di alluminio, magnesio, ecc. l'analisi chimica ora riportata lascia prevedere come modesta la percentuale di magnesite aggiunta nella cottura accanto alla cromite. Le osservazioni microscopiche confermano in pieno tale considerazione anzi mostrano che la magnesite assume quasi solo la funzione di legante della massa cromitica. Ricerche su refrattari cromitici sono state svolte dal Konopicky (2).

Aspetto macroscopico = Questo è notevolmente diverso da quello relativo al campione studiato nella nota precedente (1). I granuli di cromite che raggiungono talvolta le dimensioni di

Im ersten Teil der Arbeit (1) hat der Verfasser die Struktur eines feuerfesten amerikanischen Produktes einfach magnetischer Natur oder, um genauer zu sein, mit einem gänzlich nebensächlichen Gehalt an Chromit, untersucht. Im vorliegenden zweiten Teil werden zwei Produkte, A und B, beschrieben, in welchen Chromit überwiegend vertreten ist. Die chemische Zusammensetzung der Produkte ist folgende:

	A	B
SiO ₂	4,5 %	4,36%
Al ₂ O ₃	23,12%	28,79%
Cr ₂ O ₃	29,89%	33,80%
Fe ₂ O ₃	13,87%	14,56%
	(FeO + Fe ₂ O ₃ ausgedrückt in Fe ₂ O ₃)	
CaO	1,20%	0,71%
MgO	27,42%	20,78%
Glühverlust	0,0 %	0,0 %

Produkt A

Berücksichtigt man, daß der Chromit sich gewöhnlich bedeutend von der theoretischen Zusammensetzung unterscheidet, indem er nicht geringe Mengen an Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd usw. enthält, so läßt die oben angeführte Analyse erkennen, daß dem Chromit vor dem Brennen ein geringer Protentsatz an Magnesit zugefügt wurde. Die mikroskopischen Beobachtungen bestätigen dies vollkommen und zeigen, daß der Magnesit fast ganz allein die Rolle des Bindemittels in der chromitischen Masse spielt. Untersuchungen über chromhaltige feuerfeste Steine wurden von K. Konopicky ausgeführt (2).

Makroskopisches Aussehen: Das untersuchte Material unterscheidet sich in bemerkens-

alcuni mm. spiccano in forte rilievo sulla massa di fondo. Comunque la compattezza in questo caso è minore che nel precedente.

Nella fig. 1 (confrontare con la corrispondente fig. I della I nota) è riprodotto un aspetto di questo refrattario. Le zone chiare sono costituite tutte da granuli più o meno grossi di cromite. La magnesite è in piccole masse grigie. Le venature scure o le zone nere corrispondono a cavità più o meno riempite di resina stirolica. La durezza della cromite



fig. 1 — Abb. 1

rende la preparazione del campione metallografico molto penosa. Nelle fasi intermedie della preparazione è possibile osservare come diversi granuli di cromite risultano costituiti da geminati. La smerigliatura con la carta piuttosto fine ha lo stesso effetto che ha un attacco micrografico con un reattivo di contrasto (Kornflächenätzung) in quanto le cavità provocate nei diversi individui cristallini sono orientate regolarmente in dipendenza dalla orientazione di detti cristalli.

Aspetto microscopico = Questo viene descritto prendendo in considerazione la struttura della massa magnesiaca di fondo. I granuli di cromite verranno considerati in seguito come aspetti particolari di un costituente unico.

Seguendo lo stesso metodo usato nella nota precedente i granuli magnesiaci della massa di fondo vengono qui distinti in base alla massa che a sua volta funziona da matrice dei cristalli di periclasio.

Si notano in questo refrattario solo due, anziché tre tipi principali di granuli magnesiaci:

- 1) tipo in cui il cemento è costituito da foersterite,
- 2) tipo in cui il cemento è costituito da foersterite e monticellite.

Mancano in questo caso granuli contenenti come legante solo monticellite o monticellite e merwinite o sola merwinite. Anche la considerazione del rapporto fra silice e calce dato dall'analisi chimica, pur

werter Weise von dem im Teil I beschriebenen. Die Chromitkörnchen, die manchmal eine Größe von einigen Millimetern erreichen, erscheinen in der Grundmasse mit starkem Relief. Die Dichtigkeit ist in diesem Fall geringer als im vorhergehenden. In Bild 1 (vergleiche die entsprechende Figur in Teil I) ist die Struktur des ff.-Produkts ersichtlich. Das Chromitkorn erscheint darin in mehr oder minder großen, lichten Zonen, das Magnesitkorn hingegen in kleinen grauen Massen. Die dunklen Adern bzw. dunklen Zonen entsprechen Vertiefungen bzw. Poren, die mehr oder weniger mit styrolitischem Harz ausgefüllt sind. Die Härte des Chromits erschwert die Herstellung des Anschliffes sehr. Während der Schleifarbeiten kann man sehen, daß dasselbe Chromitkorn oft aus verschiedenen Kristallen mit Zwillingsbildung besteht. Dabei hat die Abschmirlung mit feinem Papier dieselbe Wirkung wie eine Kornflächenätzung, indem die Kristallausbrüche stets nach einer bestimmten Kristallrichtung orientiert sind.

Mikroskopisches Aussehen: Dieses wird unter Berücksichtigung der Struktur der magnetischen Grundmasse beschrieben. Die Chromitkörner werden in der Folge als einheitlich zusammengesetzt, aber von verschiedenem Aussehen, betrachtet.

Unter Beibehaltung der in der ersten Abhandlung angeführten Methode werden die magnesitischen Körner der Grundmasse wieder nach ihrem mineralischen Bindemittel unterschieden. In diesem feuerfesten Material werden aber statt drei nur zwei Typen magnesitischer Körner festgestellt:

1. Eine Type, in welcher Forsterit als bindende Grundmasse auftritt.
2. Eine zweite Type, in welcher das Bindemittel aus Forsterit und Monticellit besteht.

Es fehlen Körner, die als Bindemittel nur Monticellit oder Monticellit und Merwinite oder nur Merwinite enthalten. Auch die Betrachtung des Kalk-Kieselsäure-Verhältnisses würde zum selben Schluß führen, nur wird es hier mit der nötigen Vorsicht betrachtet, da alles in allem hier kein chemisches Gleichgewicht herrscht.

Schließlich können hier und da noch besondere Körner beobachtet werden, welche aus runden Kristallen (ähnlich in der Form wie die von Periklas, aber ohne Einschlüsse) bestehen und die von einem Bindemittel umgeben sind, das nicht identifiziert wurde und ein höheres Reflexionsvermögen besitzt.

Abb. 2 zeigt ein Korn der Type 1. (In dieser Abbildung wie auch in den folgenden haben die Pfeile die bereits im Teil I angegebene Bedeutung, und zwar deutet ein einfacher Pfeil Forsterit, der Pfeil mit Ring Monticellit, der Pfeil mit einfachem Kreuz Einhüllungen und der Pfeil mit doppeltem Kreuz Spinelle an.) Auch in diesem Fall umgibt der Forsterit die runden Periklasen mehr oder weniger vollkommen, wobei er manchmal größere und manchmal geringere Härte zeigt.

considerata con la prudenza necessaria dato che complessivamente non si è in condizioni di equilibrio chimico, porterebbe a conclusione analoga.

Si possono infine notare qua e là dei granuli magnesiaci speciali caratterizzati da cristalli di periclasio d'aspetto nettamente diverso da quelli dei granuli precedenti e da un legante di natura non identificata e avente un potere riflettente più elevato di quello del periclasio.

Un aspetto dei granuli del I tipo è riprodotto nella fig. 2 (In questa come nelle seguenti le frecce hanno il significato già attribuito loro nella I nota e cioè: la freccia semplice indica la foersterite; la freccia con anello indica la monticellite; la freccia con croce semplice indica le cavità; la freccia con croce doppia indica gli spinelli). Anche in questo caso la foersterite circonda più o meno completamente i cristalli tondeggianti di periclasio rispetto ai quali presenta una durezza talvolta superiore e talvolta inferiore. Il periclasio si presenta ricchissimo di inclusioni del solito ferrito di magnesio, inclusioni abbastanza ben sviluppate e che ai bordi dei cristalli spesso si collegano a guisa di cordone.



fig. 3 — Abb. 3

L'aspetto di un granulo del II tipo è visibile nella fig. 3. La monticellite rappresenta qui solo parzialmente la matrice del granulo. Il periclasio presenta lo stesso aspetto della figura precedente. Appare evidente la sua maggiore durezza rispetto alla monticellite.

Nella figura 4 è infine visibile la struttura di uno dei granuli speciali dei quali si è accennato poco sopra. A che cosa corrispondono? Non a periclasio sia pure in una forma particolare priva di inclusioni, perchè l'umidità dell'aria non li attacca neanche lentamente. La questione è stata risolta abbastanza facilmente in quanto essi sono stati osservati anche a contatto con granuli magnesiaci del I tipo e senza presentare nessuna soluzione di continuità con la massa cementante di questi ultimi. Essi rappresen-

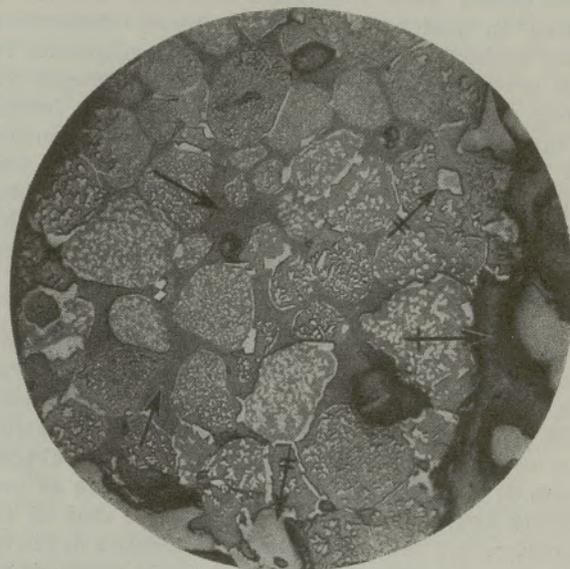


fig. 2 — Abb. 2

Der Periklas ist reich an Einschlüssen von Magnesiumferrit, die recht gut entwickelt sind und die sich an den Kristallrändern oft zu Bandformen vereinigen. Abb. 3 zeigt ein Korn der Type 2. Teilweise bildet hier der Monticellit das Bindemittel. Der Periklas hat dasselbe Aussehen wie in der vorhergehenden Abbildung und ist sichtlich härter als der Monticellit.

In Bild 4 ist schließlich die Struktur eines der erwähnten Spezialkörner wiedergegeben. Welcher Verbindung entsprechen sie? Nicht dem Periklas, auch wenn derselbe ohne Einschlüsse gedacht würde, da die Luftfeuchtigkeit sie auch nicht langsam ätzt. Die Frage konnte ziemlich leicht beantwortet werden, weil die obigen Körner auch in Berührung mit Magnesitkörnern der 1. Type zu sehen waren, ohne daß sie jedoch eine Trennung und



fig. 4 — Abb. 4

tano quindi della forsterite. La massa legante è scarsa: in qualche punto ha il potere riflettente e forse anche la durezza del ferrito di magnesio; in altri invece ha un potere riflettente intermedio fra quello della forsterite e quello del citato ferrito ed una durezza all'incirca uguale a quella del primo dei costituenti ora indicati. La sua scarsità non giustifica ricerche, prevedibilmente lunghe, sulla sua costituzione. Comunque, è da ritenere che anche la parte a durezza minore contenga dei composti di ferro.

I costituenti = Non c'è nulla di particolare da aggiungere a quanto è stato detto per la forsterite e per la monticellite. In un certo senso questo vale anche per il periclasio. Le inclusioni di ferrito che esso generalmente presenta, oltretutto abbondanti, di dimensioni notevoli, fanno pensare ad una elevata temperatura di cottura, capace cioè di far sciogliere nel periclasio una forte quantità di ferrito e di permetterne poi la separazione in forma di inclusioni relativamente grosse.

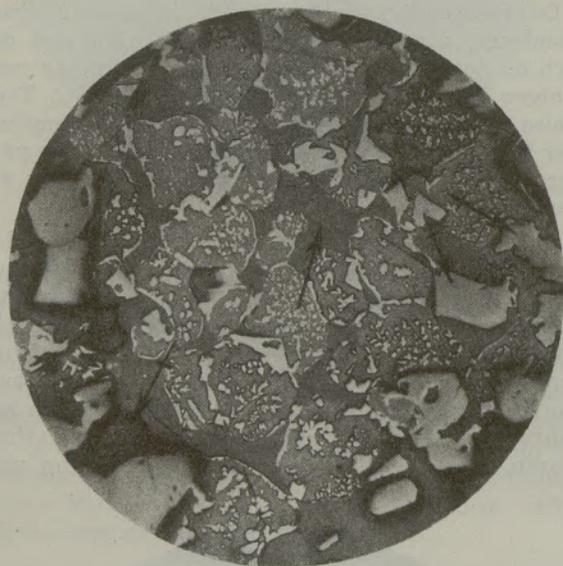


fig. 5 — Abb. 5

Nella fig. 5 è visibile un granulo magnesiaco entro il quale dette inclusioni si sono qua e là ulteriormente agglomerate in granuli abbastanza grossi di ferrite che spesso collegano più cristalli di periclasio.

Passiamo ora agli spinelli o meglio a quella loro forma che può essere considerata separatamente dal ferrite sopraindicato e dalla cromite.

In tale forma essi presentano facilmente la struttura zonare con la parte meno riflettente (più ricca dello spinello tipico $MgO \cdot Al_2O_3$) interna.

Nella fig. 2, indicato dalla freccia a doppia croce, è chiaramente visibile uno di questi granuli. Indicati da frecce analoghe, anche nella fig. 5 sono visibili due o più granuli dello stesso tipo. La struttura zonare è però qui meno evidente.

einen Unterschied gegenüber der Bindemasse der letzteren zeigen. Diese Körner bestehen daher aus Forsterit. Bindemasse ist wenig vorhanden. In manchen Fällen besitzt sie das Reflexionsvermögen und vielleicht auch die Härte des Magnesiumferrits, in anderen Fällen hingegen hat sie ein zwischen Periklas und Ferrit liegendes Reflexionsvermögen und etwa gleiche Härte wie Forsterit. Ihr Anteil ist zu gering, um Untersuchungen über ihre Natur (die wahrscheinlich sehr lang wären) durchzuführen. Jedenfalls ist anzunehmen, daß auch der ein wenig härtere Teil Eisenverbindungen enthält.

Die Bestandteile: Bezüglich des Forsterits und Monticellits braucht weiter nichts bemerkt zu werden. In gewissem Sinne gilt dies auch für Periklas. Die zahlreichen Ferriteinschlüsse haben bedeutende Dimensionen und lassen eine hohe Brenntemperatur vermuten, so daß sich in den Periklasen eine größere Ferritmenge lösen konnte und die Ausscheidung in verhältnismäßig großen Einschlüssen möglich wurde. Bild 5 zeigt ein magnetisches Körnchen, in welchem sich die Ferriteinschlüsse da und dort zusammengeballt haben und oft mehrere Periklaskristalle verbinden.

Gehen wir nun zu den Spinellen, oder besser gesagt, zu jenen Typen über, die vom obgenannten Ferrit oder Chromit getrennt betrachtet werden können.

In der beobachteten Form haben sie oft eine zonare Struktur mit einem weniger hellen $MgO \cdot Al_2O_3$ -reicheren Kern.

Abbildung 2 enthält ein solches mit Doppelkreuz-Pfeil bezeichnetes Körnchen. Auch in Bild 5 sind zwei oder mehr dieser Körnchen mit gleichen Pfeilen bezeichnet. Die zonare Struktur ist hier jedoch weniger deutlich.

Schließlich sind noch die verschiedenen Erscheinungsformen der Chromitkörnchen zu beschreiben. Eines davon ist in Abb. 6 zu sehen. Es handelt sich

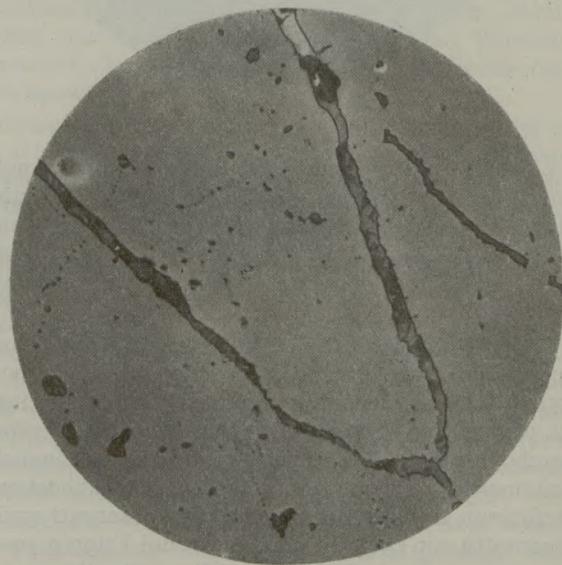


fig. 6 — Abb. 6

Per ultimo rimangono da considerare i vari aspetti strutturali dei granuli di cromite aggiunti. Uno ad esempio è riprodotto nella fig. 6. Si tratta di un unico grosso cristallo presentante i fenomeni di geminazione di cui si è detto in precedenza. Nella figura indicata si è voluto mettere in evidenza l'aspetto di alcune fessure riempite dalla ganga cromitica. In questa ganga si possono notare fenomeni di cristallizzazione evidenti. Non si osservano però nella zona fotografata delle inclusioni cristalline più riflettenti, che sono visibili in altre parti dello stesso granulo. Quasi tutti i granuli cromitici contengono inclusioni di questo genere, però d'aspetto variabile da uno all'altro. Nella fig. 7 ne

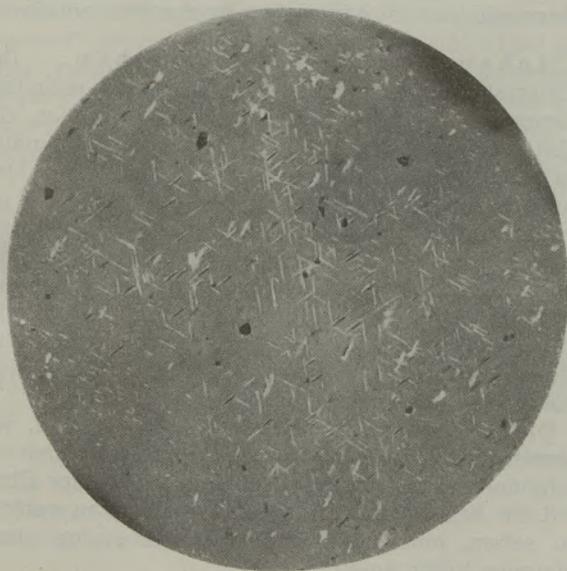


fig. 7 — Abb. 7

è riprodotto uno che mette in piena evidenza i piani reticolari del granulo, evidentemente costituito da un cristallo unico. Sono state osservate ai bordi di alcuni granuli anche inclusioni formate da strie parallele, oltrechè più dure e più riflettenti anche nettamente birfrangenti (ematite?).

Il potere riflettente dei vari granuli, astrazione fatta dalle inclusioni, è piuttosto variabile: questo indica una variazione anche della composizione chimica relativa.

Frequentemente i granuli cromitici sono formati da cristalli unici, talvolta però da un aggregato di cristallini cementati dalla ganga. E' questo il caso della fig. 8. La relativa abbondanza locale di ganga fa sì che i contorni dei singoli cristallini siano in questo caso regolari e ben delineati.

Prodotto B

Viene preso ora in esame un altro refrattario cromo-magnesiaco la cui composizione chimica è la seguente:

perdita al fuoco	—
SiO ₂	4.36%
Al ₂ O ₃	28.79%

hier um ein einziges großes Korn, das Zwillingsbildung zeigt. In der Abbildung wird auch das Aussehen einiger Chromitklüfte wiedergegeben. In der Masse, die diese Klüfte erfüllt, kann man neue Kristallisationen erkennen. In dem gezeigten Korn teil findet man jedoch keine hellen Einschlüsse, wie sie in anderen Teilen desselben Kornes zu bemerken sind. Fast alle chromitischen Körner enthalten aber Einschlüsse dieser Art, jedoch von einem wechselnden Aussehen von Korn zu Korn. Ein solches ist in Abb. 7 sichtbar. Es zeigt deutlich die Netzebene des Kornes, das offenbar von einem einzigen Kristall gebildet wird.

An den Rändern einiger Körnchen sind auch parallelstreifige Einschlüsse bemerkbar, die nicht nur härter und glänzender, sondern auch ausgesprochen doppelbrechend sind (Hämatit?).

Die verschiedenen Körnchen haben mit Ausnahme der Einschlüsse verschiedenes Reflexionsvermögen, was Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung anzeigt. Häufig bestehen die chromitischen Körnchen aus Einkristallen bisweilen aus Kristallaggregaten, die mit Gangart verbunden sind. Dies trifft für Bild 8 zu. Der lokale Reichtum an Gangart hat zur Folge, daß die einzelnen Kristalle kristallographisch begrenzt sind.

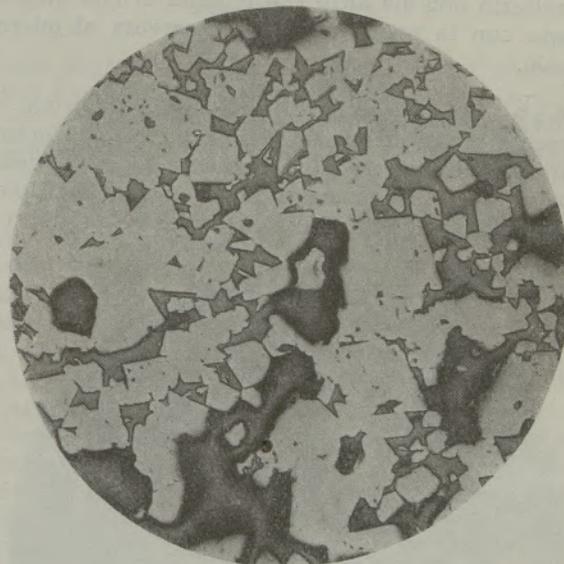


fig. 8 — Abb. 8

Produkt B

Die einleitende mikroskopische Untersuchung zeigt, daß der Gehalt an gebranntem Magnesit sehr gering ist, trotzdem die Analysendaten einen alles andere als zu vernachlässigenden perzentuellen Gehalt an MgO angeben. Es ist daher anzunehmen, daß in diesem Falle das Magnesiumoxyd zum überwiegenden Teil im Chromit enthalten ist anstatt frei in Form von Periklas.

Effektiv sind unter Berücksichtigung der von Konopicky (2) gesammelten Daten über die mittlere Zusammensetzung von Chromiten aus ver-

Fe ₂ O ₃	14.56%
(FeO + Fe ₂ O ₃ espresse in Fe ₂ O ₃)	
Cr ₂ O ₃	33.80%
CaO	0.71%
MgO	20.78%

L'esame microscopico preliminare mostra che il contenuto in magnesite cotta è molto piccolo nonostante che i dati analitici diano alla percentuale di MgO un valore tutt'altro che trascurabile. E' quindi da presumere che in questo caso l'ossido di magnesio sia contenuto prevalentemente nelle cromite anzichè essere libero in forma di periclasi.

Effettivamente, osservando dei dati raccolti dal Konopicky (2) sulla composizione media di cromiti di paesi diversi si notano per quelle di Cuba (durante l'anno 1934) i valori seguenti:

SiO ₂	5.6%
Al ₂ O ₃	28.9%
FeO	14.3%
Cr ₂ O ₃	31.3%
CaO	0.8%
MgO	17.2%

L'analogia di questa composizione, tenuto conto del significato di valore medio dei suoi dati, con quella del nostro refrattario evidentemente è casuale; tuttavia lascia adito all'ipotesi che detto refrattario non sia altro che cromite di tale origine legata con la poca magnesite osservata al microscopio.

Aspetto macroscopico = Il materiale si presenta molto compatto ed in ogni caso in grano nettamente maggiore del precedente. La grana della cromite varia abbastanza uniformemente dagli elementi grossi a quelli fini. Nella fig. 9 è riprodotto a

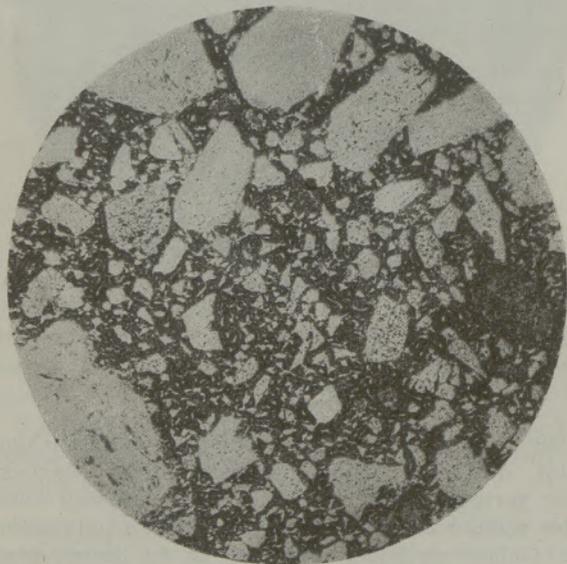


fig. 9 — Abb. 9

limitato ingrandimento tale aspetto. La punteggiatura nera che si osserva entro i granuli chiari di cromite è dovuta o alla presenza di ganga

schiedenen Ländern, die Werte des kubanischen Chromits (während des Jahres 1944) wie folgt:

SiO ₂	5,60%
Al ₂ O ₃	28,90%
FeO	14,30%
Cr ₂ O ₃	31,30%
CaO	0,80%
MgO	17,20%

Die Analogie dieser Zusammensetzung mit der des hier behandelten Produktes ist, auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich um mittlere Werte handelt, augenscheinlich zufällig; sie läßt jedoch die Hypothese zu, daß der besagte feuerfeste Stein nichts anderes ist als ein derartiger Chromit, gebunden mit dem wenigen Magnesit, der im Mikroskop beobachtet wurde.

Makroskopisches Aussehen: Das Material zeigt sich sehr kompakt und jedenfalls kompakter als das frühere. Die Korngrößen des Chromits verteilen sich genügend gleichmäßig zwischen großen und feinen Anteilen. In Abbildung 9 ist dieses Aussehen des Materials mit geringer Vergrößerung wiedergegeben. Die schwarze Punktierung, die man zwischen den hellen Körnern des Chromits beobachten kann, ist entweder auf die Gegenwart von Gangart im Chromit selbst oder viel häufiger auf Höhlen infolge der unvollständigen Politur des Präparates zurückzuführen (die Politur ist besonders mühsam!).

Die Körner des gebrannten Magnesits sind, wie bereits im vorstehenden gesagt, sehr rar und erscheinen makroskopisch viel dunkler als der Chromit. In Bild 9 sind sie rechts, dunkelgrau gefärbt, zu sehen, eines ziemlich groß und einige etwas kleinere tiefer unten.

Allgemeines mikroskopisches Aussehen: Wie bereits früher ausgeführt, ist es nicht möglich, in einer Mikrophotographie normaler Größe das durchschnittliche Aussehen der Struktur unseres feuerfesten Steines wiederzugeben. Wenn die Vergrößerung gering ist, so sind zwar die verschiedenen Bestandteile effektiv alle vorhanden, aber die einzelnen Kristalle sind zumeist nicht sichtbar; wenn aber die Vergrößerung für den letzteren Zweck genügend ist, so können wir nur einige Bestandteile beobachten. Jedoch sind die beobachteten und in ihrem Anteil beträchtlichen oder wenigstens nicht ganz zu vernachlässigenden Bestandteile folgende: Periklas, Forsterit, dunkle Einschlüsse von unbestimmter Natur, welche das Gäder des Chromits ausfüllen und dessen kleinere Körner verkitten, künstliche Spinelle (Magnesiumferrit und andere). Diese letzteren Spinelle (der Chromit kann als eine natürliche Spinellart betrachtet werden), treten zumeist als Einschlüsse in Körnern des Periklases auf oder an ihren Rändern, in einer bereits in einem früheren Bild gezeigten Weise.

Andere Einschlüsse verschiedener Art können hier im Chromit beobachtet werden. Ziemlich häufig ist darin ein doppelbrechender Einschuß zu sehen, welcher wahrscheinlich aus Hämatit besteht.

entro alla cromite stessa o, molto più frequentemente a cavità dovute a lucidatura incompleta del preparato (estremamente penosa tale lucidatura!)

I granuli di magnesite cotta come si è già detto in precedenza, sono molto rari e macroscopicamente appaiono molto più scuri della cromite. Nella fig. 9 se ne osserva, con aspetto grigio scuro, uno abbastanza grosso a destra e qualcuno più piccolo verso il basso sempre a destra.

Aspetto microscopico generale =
Come per i campioni precedenti non è possibile riprodurre in una microfotografia di dimensioni normali un aspetto „medio“ della struttura del nostro refrattario. Avviene cioè che se l'ingrandimento è basso i vari costituenti sono effettivamente tutti presenti ma non sono per lo più visibili i loro singoli cristalli; se l'ingrandimento è invece sufficiente a quest'ultimo scopo, solo qualche costituente può essere osservato. Comunque quelli osservati in quantità notevoli o almeno non del tutto trascurabili, sono i seguenti: cromite, periclasi, foersterite, inclusioni scure di natura imprecisata che riempiono le venature della cromite e ne cementano i granuli piccoli, spinelli artificiali (ferrite di magnesio e altri). Questi ultimi spinelli (la cromite è da considerarsi una varietà di spinello naturale) si presentano per lo più come inclusioni nei granuli di periclasi o ai loro bordi con un aspetto già mostrato nel campione precedente.

Altre inclusioni di tipo vario si possono osservare, questa volta nella cromite. In questa ne è abbastanza frequente una birifrangente che con probabilità è costituita da ematite.

Aspetti particolari dei costituenti

Periclasi = Si presenta per lo più in granuli di magnesite cotta del tutto simili ad altri osservati nel campione precedente (fig. 10). La massa

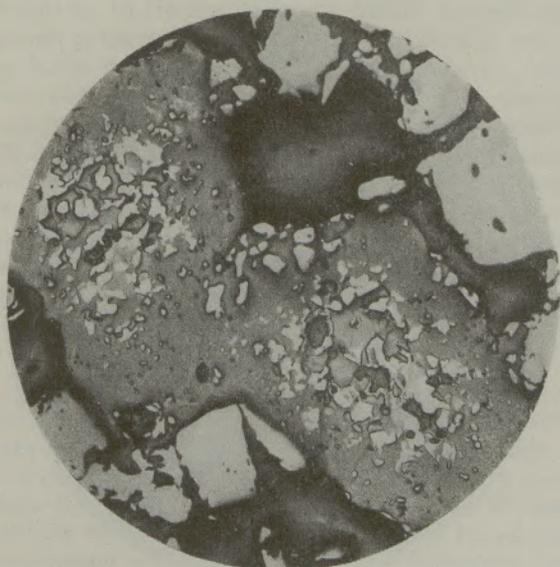


fig. 11 — Abb. 11

Die Bestandteile

Periklas. Dieser zeigt sich meistens (Abb. 10) in den Körnern des gebrannten Magnesits, die ganz ähnlich sind wie es schon in früheren Mustern beobachtet werden konnte. Die Bindemasse ist forsteritisch. Die Einschlüsse an Magnesiumferrit

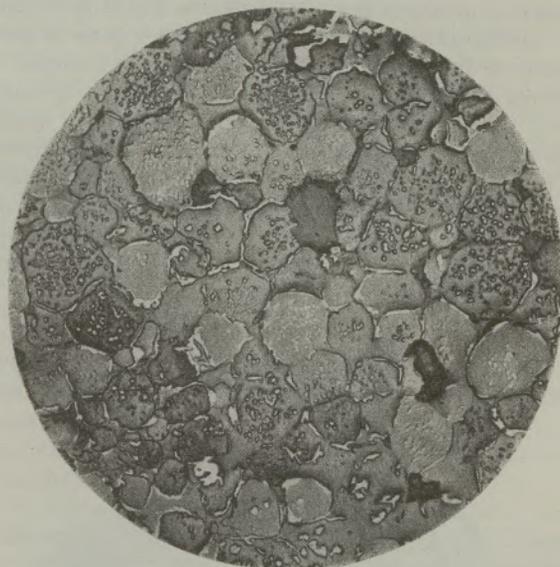


fig. 10 — Abb. 10

sind ziemlich grobkörnig. Dieser Ferrit tritt auch am Rande der einzelnen Periklaskörner reichlich auf und ist hier von anderen, weniger reflektierenden Spinellen unter Ausbildung der bereits bekannten zonaren Struktur begleitet.

Manchmal ist der Periklas statt in überwiegender nur in kleineren Mengen (Abb. 11) neben den oben angeführten Bestandteilen vorhanden. In dieser Abbildung sind die dunklen Teile in starkem Basrelief mit Harz ausgefüllte Höhlen; die großen, hellen peripherischen Körner sind Chromit. Eine charakteristische Einzelheit zeigt dieser Periklas gegenüber jenen der beiden vorhergehenden Muster: Er ist viel empfindlicher gegen Feuchtigkeit. Schon nach sehr kurzer Zeit beschlägt sich der Kristall. In dieser Hinsicht kann gesagt werden, daß der Periklas des untersuchten Musters Nr. 1 (rein magnetisch) der weniger empfindliche ist.

Forsterit. Er ist in Abb. 10 als Bindemasse sichtbar, sowie vorherrschend in Abb. 11 als gleichmäßig graue Masse, in welcher hie und da die Konturen der einzelnen Kristalle festgestellt Abb. 12 ist ganz ähnlich jenem des gleichen Bild leicht in Abb. 12 erkennen, in welcher, wie bisher, die dunklen Zonen im Basrelief Höhlen entsprechen. Das Aussehen des Forsterits in der Abb. 12 ist ganz ähnlich jenem des gleichen Bestandteiles vom Muster A in Abb. 4.

In einigen wenigen ungewöhnlich großen Höhlen im Chromit sieht man neben der dunklen Schmelzmasse etwas hellere Kristalle, die an Forsterit er-

legante è forsteritica. Le inclusioni di ferrito di magnesio sono a grana abbastanza grossa. Tale ferrito si presenta abbondantemente anche ai bordi dei singoli cristalli di periclasio, accompagnati talvolta da altri spinelli meno riflettenti con formazione di una struttura zonare già nota.

Talvolta il periclasio, invece di essere predominante, si presenta (fig. 11) in piccole quantità accanto ai costituenti sopraindicati. In detta figura le parti scure in forte bassorilievo sono cavità riempite di resina; i grossi granuli chiari periferici, cromite. Una caratteristica particolare manifesta questo periclasio in confronto a quello dei due campioni precedenti: è molto più sensibile all'umidità. Basta un tempo molto breve perchè i suoi cristalli si appannino. Da questo lato conviene dire che il periclasio del I campione studiato (semplicemente magnesiacco) è il meno sensibile.

Forsterite = E' visibile come massa legante nella fig. 10 e rappresenta la massa grigia uniforme

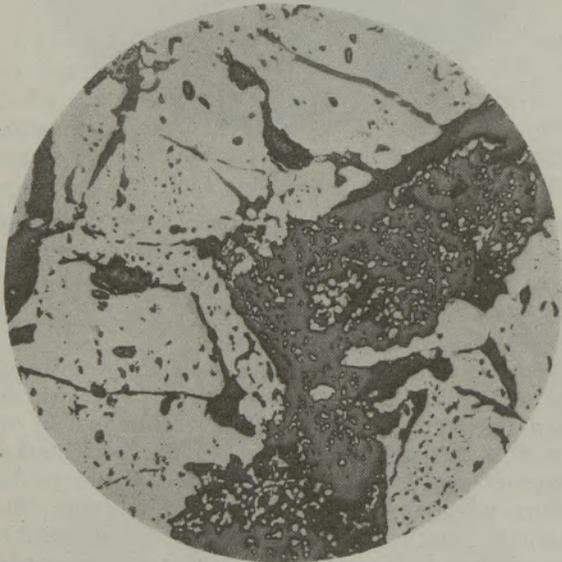


fig. 13 — Abb. 13

prevalente della fig. 11 nella quale qua e là si notano i contorni dei singoli cristalli. Infine la si osserva comodamente con lo stesso aspetto nella fig. 12 nella quale, come al solito, le zone scure in bassorilievo corrispondono a cavità. L'aspetto della forsterite nella fig. 12 è del tutto simile a quello presentato dallo stesso costituente nella fig. 4 relativa al campione A.

In alcune rare cavità insolitamente grandi entro la cromite accanto alla massa fondente scura si notano dei cristalli più chiari che ricordano la forsterite senza tuttavia permettere di identificarne con sicurezza la natura. Questo caso si verifica con un grosso granulo chiaro di cromite visibile solo parzialmente nella fig. 13. Entro una larga spaccatura che va dal basso all'alto verso destra si osservano tre costituenti:

I — detti cristalli chiari;

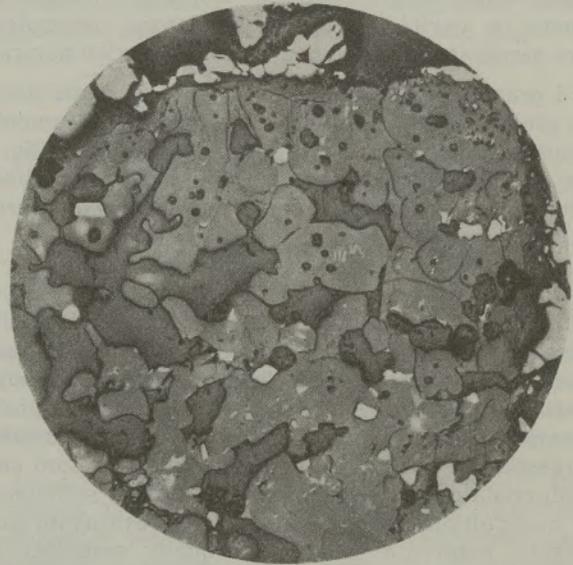


fig. 12 — Abb. 12

interni, jedoch eine Identifizierung ihrer Natur mit Sicherheit nicht zulassen. Dieser Fall ist besonders deutlich bei einem großen, hellen Korn von Chromit, das in Abb. 13 nur teilweise sichtbar ist. Innerhalb des breiten Spaltes, der von unten nach rechts oben geht, beobachtet man drei Bestandteile:

1. Die besagten hellen Kristalle.
2. Eine etwas dunklere Masse von einer Härte etwa gleich jener der Kristalle.
3. Mehr oder weniger gleichmäßig diffuse, feine Körner von Chromit oder wahrscheinlicher von Magnesiumferrit.

Dunkle Einschlüsse im Chromit: Ein Bild von ihnen wurde bereits in Abb. 13 gezeigt. Noch klarer kann man sie in Abb. 14 als Verkit-

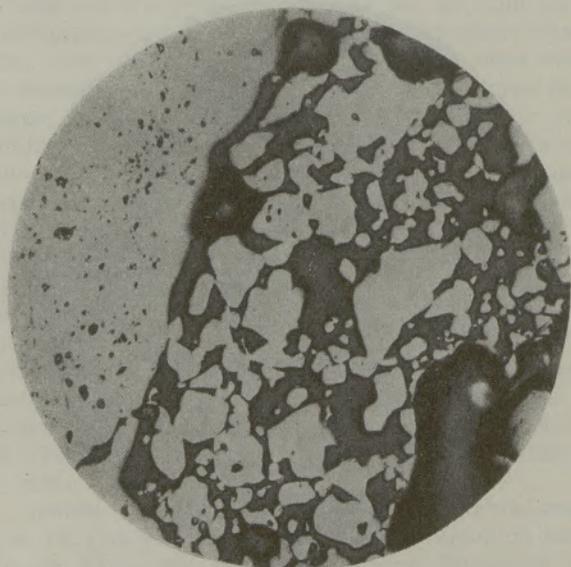


fig. 14 — Abb. 14

- II — una massa più scura avente una durezza all'incirca uguale a quella dei cristalli;
- III — più o meno uniformemente diffusi, fini granuli di cromite o più probabilmente di magnesioferrito.

Inclusioni scure (entro la cromite) = Un loro aspetto è già stato osservato nella fig. 13. Più chiaramente lo si può osservare nella fig. 14 come cemento di piccoli granuli cromitici addossati ad uno molto grosso (a sinistra). Ha un potere riflettente minore della forsterite per cui potrebbe essere ritenuto (rimanendo nel campo dei composti

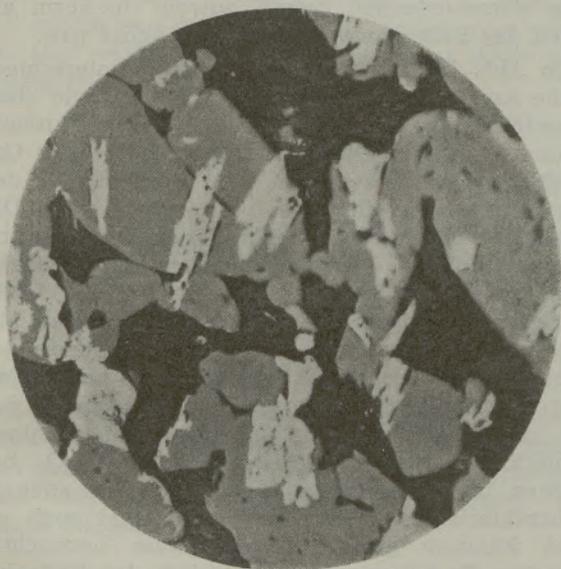


fig. 15 — Abb. 15

semplicemente magnesiaci) costituito da monticellite. In realtà non è così perchè il reattivo atto a rivelare questo composto da in questo caso esito negativo. La ricerca della sua natura richiederebbe quindi di uscire dal campo sopraindicato e di entrare in quelli dei composti derivati dai minerali accessori che accompagnano la cromite: cosa che qui non può essere fatta. Secondo Caesar e Konopicky (3) dette inclusioni sarebbero di natura pirossenica derivata dalla trasformazione di minerali cloritici. Le inclusioni cementanti scure viste finora si presentano nel loro interno omogenee. Non è più così nel caso della fig. 15 (l'ingrandimento è qui molto più forte) dove si presentano formate da due sostanze diverse anche in questo caso poco riflettenti e con aspetto quasi di eutectico.

Nella fig. 16 infine si nota a contatto sempre della cromite e anche della forsterite una massa a struttura finissima con punti ben riflettenti. Sembra infine che tra l'aspetto osservato nella fig. 15 e quello della fig. 16 ci sia un passaggio graduale. E' molto difficile da questa varietà di strutture trarre delle conclusioni sulla natura di queste inclusioni. Supposto, come è probabile, che i cristalli dei quali si è parlato a proposito della fig. 13, siano di forsterite,

tung der kleinen chromitischen Körner sehen, die sich an ein sehr großes (links) anschließen. Sie haben ein geringeres Reflexvermögen als Forsterit, weshalb man annehmen könnte, daß sie aus Monticellit bestehen (wenn man auf dem rein magnesitischen Verbindungsgebiet bleibt). In Wirklichkeit ist dem aber nicht so, da das Ätzverfahren zur Erforschung dieser Komponenten in diesem Fall keinen Erfolg bringt. Die Untersuchung der Natur derselben würde ein Abgehen von der hier angewandten Methodik und ein Eindringen in diejenige zur Erforschung der Zusammensetzungen von Nebenmineralien, die den Chromit begleiten, bedeuten. Dies kann im vorliegenden Rahmen nicht durchgeführt werden. Laut Caesar und Konopicky (3) wären diese Einschlüsse pyrossenischer Natur, herrührend aus der Umbildung der chloritischen Minerale. Die bindenden, dunklen Einschlüsse, die wir bisher gesehen haben, zeigen sich in ihrem Inneren homogen. Bei Abb. 15 ist dies nicht mehr so (die Vergrößerung ist hier bedeutend stärker). Hier stellen sie sich als aus zwei verschiedenen Substanzen gebildet dar, reflektieren auch in diesem Falle wenig und haben ein fast eutectisches Aussehen.

In Abb. 16 schließlich kann man neben dem Chromit, wie auch neben dem Forsterit, eine Masse von feinsten Struktur mit gut reflektierenden Punkten sehen. Es scheint, daß zwischen der Struktur der Abb. 15 und jener der Abb. 16 ein stufenförmiger Übergang besteht. Es ist bei der Verschiedenheit der Strukturen sehr schwer, Folgerungen über die Natur der Einschlüsse abzuleiten. Angenommen, daß, so wie es wahrscheinlich ist, die Kristalle, von denen anlässlich der Abb. 13 gesprochen wurde, aus Forsterit beständen, so läßt das niedrige



fig. 16 — Abb. 16

Reflexionsvermögen und das Fehlen eines Reliefs der dunklen Einschlüsse gegenüber den genannten Kristallen an Cordierit als wahrscheinlichen Baustoff dieser Einschlüsse denken. Obwohl diese

il basso potere riflettente e la mancanza di rilievo rispetto a detti cristalli delle inclusioni scure fanno pensare alla cordierite come probabile costituente di dette inclusioni. Per quanto questa extrapolazione sia molto arbitraria, tuttavia si può notare come nel diagramma ternario $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ a temperatura non troppo elevata risultino in equilibrio appunto lo spinello, la forsterite e la cordierite. Per quanto riguarda le figg. 15 e 16 non si può escludere poi che altri composti siano presenti.

Inclusioni chiare (entro la cromite)
= Senza poter dire se erano presenti nella cromite naturale o se si sono formate durante la cottura a cui essa è stata sottoposta durante la fabbricazione del refrattario, sono state osservate nei granuli cro-

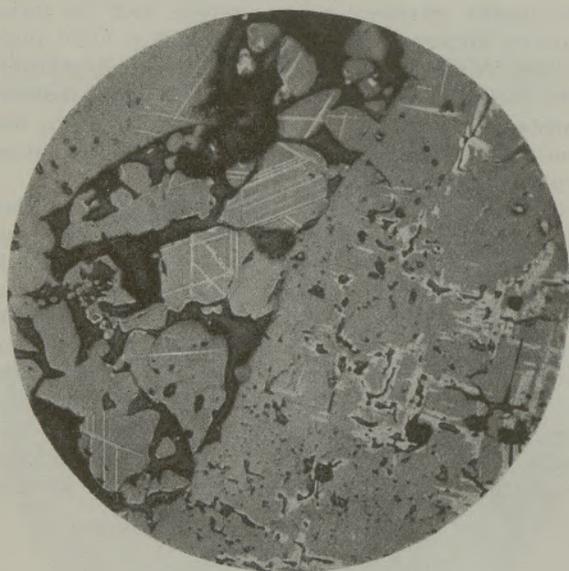


fig. 17 — Abb. 17

mitici inclusioni chiare di tipo vario. La variabilità si riferisce sia alla forma, sia al potere riflettente, al rilievo, ecc.

Nella fig. 17 ne sono riprodotti due aspetti relativamente diversi. Uno è visibile nei granuli di cromite piccoli cementati come detto poco sopra. Le inclusioni sono rappresentate nella figura da aghi disposti evidentemente secondo i piani reticolari della cromite. Questi aghi sono in rilievo e risultano nettamente birifrangenti. Tenendo presente questi fatti e ricordando che in una ricerca precedente (4) sul sistema $CaO-Fe_2O_3$ chi scrive aveva osservato un aspetto del tutto simile nella struttura dell'ossido ferrico decomposto in buona parte per effetto della fusione, è presumibile che tali inclusioni aghiformi siano anche in questo caso costituite da Fe_2O_3 .

Inclusioni aghiformi aventi caratteristiche analoghe sono state osservate talvolta anche ai bordi di grossi granuli di cromite. Viene spontaneo il pensiero che l'alta temperatura faciliti l'ossidazione parziale e superficiale della cromite con produzione di

Extrapolation sehr willkürlich ist, so kann man doch sehen, daß im Dreistoffdiagramm $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ bei nicht zu hoher Temperatur im Gleichgewicht dieser Spinelle der Forsterit und der Cordierit aufscheinen. Was die Abb. 15 und 16 betrifft, so ist es nicht ausgeschlossen, daß auch noch andere Komponenten anwesend sind.

Helle Einschlüsse im Chromit: In den Chromitkörnern wurden verschiedenartige helle Einschlüsse festgestellt, wobei man aber nicht sagen kann, ob sie schon im natürlichen Chromit vorhanden waren oder ob sie sich erst während des Brennens, dem der feuerfeste Stein während der Fabrikation unterworfen wurde, gebildet haben. Die Verschiedenheit betrifft sowohl die Form als auch das Reflexionsvermögen, das Relief usw.

In Abb. 17 sind davon zwei relativ unterschiedliche Ansichten wiedergegeben. Eine ist, wie oben angeführt, in den verkitteten kleinen Chromitkörnern sichtbar. Die Einschlüsse sind in der Gestalt von Nadeln vertreten, welche offenbar in der Netzebene des Chromits angeordnet sind. Die Nadeln sind im Relief und erscheinen deutlich doppelbrechend. Wenn man sich diese Tatsache vor Augen hält und sich an eine frühere Untersuchung über das System $CaO-Fe_2O_3$ erinnert (4), wo der Verfasser ein Bild beobachtete, das in der Struktur des Eisenoxyds, welches zum großen Teil durch die Schmelzung zersetzt ist, ganz ähnlich ist, so ist es wahrscheinlich, daß diese nadelförmigen Einschlüsse auch in diesem Falle aus Fe_2O_3 bestehen. Die nadelförmigen Einschlüsse, die analoge Charakteristiken haben, sind manchmal auch an den Rändern großer Chromitkörner beobachtet worden. Es kommt einem natürlich der Gedanke, daß eine hohe Temperatur die teilweise und oberflächliche Oxydation des Chromits unter Entstehung von Eisenoxyd begünstigt.

Die zweite Ansicht ist im großen rechten chromitischen Korn zu sehen. Auch in diesem Falle

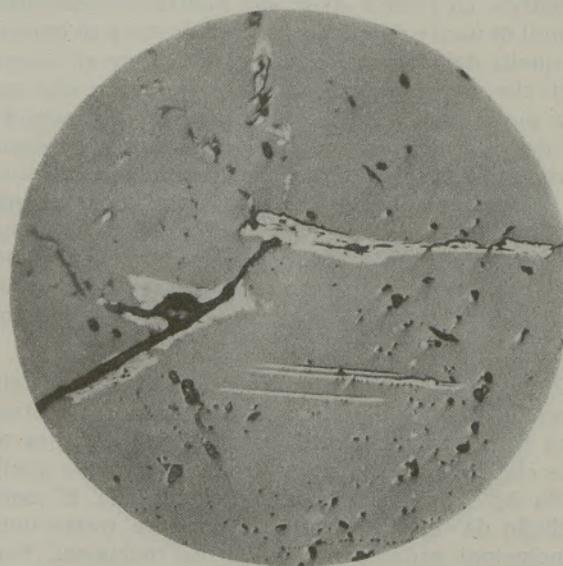


fig. 18 — Abb. 18

ossido ferrico. L'altro aspetto è visibile nel grosso granulo cromitico di destra. Anche in questo caso le inclusioni appaiono orientate secondo piani reticolari, però risultano più tozze e per lo più meno dure nonchè meno riflettenti. Anche la birifrangenza o non appare o risulta meno evidente. Non è tuttavia sempre così. Nella fig. 18 si osservano ancora entro la cromite in corrispondenza di incrinature più o meno grosse delle inclusioni chiare per lo più a forma tozza. Il rilievo è qui più accentuato ed elevato anche il potere riflettente. Infine anche la birifrangenza si presenta netta. Questo fa pensare ancora alla presenza di ematite la cui formazione attraverso l'ossidazione a caldo della cromite potrebbe essere favorita dalle incrinature. Reciprocamente il formarsi delle incrinature è favorito dall'ossidazione della cromite. E' infatti cosa nota che tale ossidazione tende a disgregare detto materiale (5).

schein die Einschlüsse nach einer Netzebene orientiert zu sein, aber sie sind etwas stückiger und zumeist weniger hart, ferner etwas weniger reflektierend. Auch die Doppelbrechung tritt nicht in Erscheinung oder scheint weniger deutlich. Dies ist nicht immer so. In Abb. 18 beobachtet man noch im Chromit in Zusammenhang mit Rissen mehr oder weniger große helle Einschlüsse, meistens in stückiger Form. Das Relief ist hier mehr hervorstechend und auch das Reflexionsvermögen ist erhöht. Schließlich tritt auch die Doppelbrechung klar hervor. Dies läßt wieder an die Gegenwart von Hämatit denken, dessen Bildung durch Oxydation des Chromits in der Hitze durch die Risse begünstigt werden könnte. Rückwirkend wird die Bildung von Rissen durch Oxydation des Chromits begünstigt. Es ist ja bekannt, daß eine solche Oxydation zur Auflockerung des Materialgefüges führt. (5).

Riassunto

In continuazione di ricerche precedenti (1) viene qui studiata la struttura di due refrattari cromo-magnesiaca di produzione americana. Vengono descritti l'aspetto macro- e microscopico generale nonchè quello particolare di alcuni costituenti.

Il campione A si presenta costituito da una massa preponderante di granuli cromitici cementata da una massa magnesiaca. La matrice legante il periclasio nei granuli magnesiaci è per lo più forsteritica, talvolta forsteritico-monticellitica.

Il campione B è costituito in grande prevalenza da cromite e in parte molto piccolo da magnesite cotta. In quest'ultima come costituenti sono stati osservati: periclasio, forsterite, magnesioferrito con altri spinelli a struttura zonata. Nella parte rimanente accanto alla cromite predominante si osservano delle inclusioni varie chiare e scure. Di queste sono riprodotti gli aspetti e considerata la natura mineralogica.

Zusammenfassung

In Fortsetzung der begonnenen Untersuchungen (1) wird hier die Struktur zweier feuerfester amerikanischer Chrommagnesit-Produkte, A und B, studiert. Dabei wird sowohl auf das makroskopische als auch auf das mikroskopische Aussehen im allgemeinen und gewisser Bestandteile im besonderen eingegangen.

Das Produkt A erweist sich als ein hauptsächlich aus chromitischen Körnchen bestehendes Material, gebunden durch eine magnesitische Masse. Das Bindemittel des Periklases in den magnesitischen Körnchen ist meistens forsteritisch, bisweilen auch forsteritisch-monticellitisch und manchmal von anderer Art. Das Produkt B besteht zum überwiegenden Teil aus Chromit und nur zu einem ganz geringen Teil aus gebranntem Magnesit. Im magnesitischen Anteil wurden folgende Bestandteile beobachtet: Periklas, Forsterit und andere Spinelle in zonarer Struktur. Im übrigen Teil wurden neben dem Hauptbestandteil Chromit noch verschiedene helle und dunkle Einschlüsse beobachtet. Ihre mineralogische Natur wird betrachtet und verschiedene Ansichten darüber geäußert.

Summary

Continuation of the discussion (1) of two American fire-resisting chrome-magnesite products A and B. Both the macroscopic and microscopic appearances are dealt with in general and certain components in particular.

Product A is found to consist mainly of a chromite grain material, bonded by a magnesite mass. The bonding medium of the periclase of the magnesite grains is usually forsteritic and sometimes forsteritic-monticellitic. Product B consists mainly of chromite and only to a very small extent of baked magnesite. In the magnesitic part the following components were observed: periclase, forsterite and other spinells of zonic structure. In the other part various light and dark inclusions were observed in addition to the main chromite component. Their mineralogical nature is discussed and various opinions offered.

Résumé

Continuant la série d'examens commencée (1), l'auteur étudie la structure de deux produits réfractaires de chromo-magnésie A et B de fabrication américaine. Il analyse à cet effet leurs aspects macroscopique et microscopique en général, et en particulier celui de certains constituants.

Le produit A s'avère être un matériel composé principalement de grains de nature chromitique liés entre eux par une masse magnésitique. Le liant du périclase dans les grains magnésitiques est surtout de la forstérite, parfois de la forstérite-monticellite et en quelques endroits de nature différente. Le produit B est composé pour la plus grande part de chromite et pour une proportion très réduite de magnésie calcinée. Dans cette dernière partie on a constaté la présence des constituants suivants: périclase, forstérite et autres spinelles. Dans l'autre partie, en plus du constituant principal, le chromite, on a observé également l'existence de différentes inclusions, les unes de nuance claire, les autres de nuance foncée. L'auteur étudie leur nature minéralogique et exprime à ce sujet plusieurs opinions.

Bibliografia — Literaturnachweis

- (1) B. Tavasci: Refrattari magnesiaci e cromo-magnesiaci americani I, Radex-Rundschau 1949, 177; 182.
- (2) K. Konopicky: Stahl und Eisen, 53 (1941).
- (3) F. Caesar, K. Konopicky: Chemie der Erde, 13, 192 (1940).
- (4) B. Tavasci: Ann. Chim. Appl., 26, 291 (1936).
- (5) K. Konopicky, F. Caesar: Ber. dtsh. keram. Ges., 20, 367 (1939).

(Eingelangt am 22. November 1948)

Kinetik des thermischen Abbaues von Magnesit

Von E. Cremer und F. Gatt, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

(Beschreibung der Apparatur; Experimentelle Ergebnisse: Auswertung der Versuche nach Abhängigkeit von Oberfläche, Konzentration und Zeit.)

(Description of apparatus; experimental results: exploitation of experiments in accordance with relation to surface, concentration and time.)

(Description de l'appareillage; résultats expérimentaux: interprétation des essais en fonction de la surface, de la concentration et du temps.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die beim thermischen Abbau von Magnesiumkarbonat erreichten Enddrücke im allgemeinen weit unter den berechneten Gleichgewichtsdrücken liegen. Das Aufhören, bzw. das Einschlafen der CO₂-Abgabe bei längerem Erhitzen des Karbonats muß also kinetisch bedingt sein. Um einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu erhalten, haben wir die Kinetik des Abbaues bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

1. Experimentelle Bedingungen

Zur Untersuchung wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur verwendet. Sie erlaubte die Erhitzung des Präparats in einem Röhrenofen, wobei die Temperatur durch einen Thermoregulator auf mindestens $\pm 1^\circ$ konstant gehalten wurde. Die Drücke wurden mit einem Fueßschen Präzisionsmanometer gemessen. Diesem war ein Kompensationsmanometer mit dampfdruckfreiem Apiezonöl vorgeschaltet, das eine bequeme Druckablesung bis zu einer Genauigkeit von

0,01 mm Hg gestattete. Um Wasserspuren auszuschalten, war ein kleines Gefäß mit Phosphor-pentoxyd eingebaut. Auf Grund des ausgemessenen Volumens der Apparatur konnte aus den abgelesenen Drücken für jeden Zeitpunkt (t) die bis dahin abgegebene Menge Kohlendioxyd und aus dieser bei bekannter Einwaage weiterhin der Bruchteil (x) des Magnesiumkarbonats berechnet werden, der zur Zeit t noch unzersetzt war. Als Ausgangsprodukt wurde natürliches Magnesiumkarbonat aus dem Vorkommen im Zillertal benützt.

Zusammensetzung:

MgCO ₃	95,6 ^{0/0}
CaO	0,8 ^{0/0}
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,8 ^{0/0}
Silikatrückstand	2,8 ^{0/0}
	100,0 ^{0/0}

Das Material wurde fein gepulvert und verschiedene Korngrößen ausgesiebt. Die Ausmessung

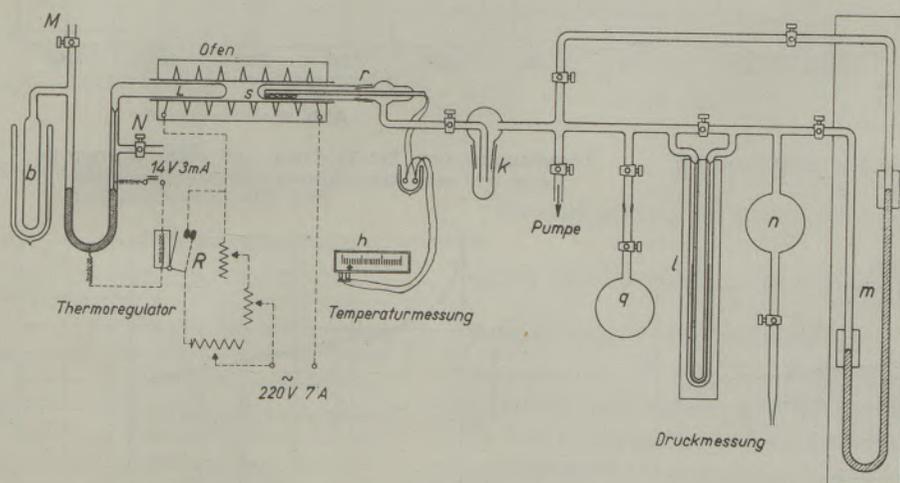


Abb. 1
Apparatur.

Erläuterungen:

- s = Substanz
- h = Millivoltmeter zum Thermoelement
- k = Falle mit Phosphor-pentoxyd
- q = Hilfsvolumen zur Volumeneichung der Apparatur
- l = Kompensationsmanometer mit Apiezonöl
- n = Luftdämpfung für die Manometerschaltung
- m = Präzisionsmanometer
- L = Luftthermometer
- N = Hahn zur Einregulierung des Luftthermometers
- M = Hahn gegen Atmosphäre zur Ausschaltung der Barometerschwankungen
- b = Hilfsvolumen zur Ausschaltung des Einflusses der Zimmertemperatur
- R = Relaischaltung zur Thermoregulierung

¹⁾ E. Cremer und F. Gatt, Radex-Rundschau 1949, 144.

unter dem Mikroskop ergab folgende Durchschnittswerte der Teilchendurchmesser:

- Korngröße 1: 0,75 mm
- Korngröße 2: 0,30 mm
- Korngröße 3: 0,01 mm

Größe 1 und 2 waren nach oben und unten hin ausgesiebt, während Größe 3 noch feinen Staub mit wesentlich kleineren Korngrößen enthielt.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 2 bis 10 zeigen die Meßergebnisse. Variiert wurden die Korngrößen und die Temperatur. Es ist auf der Ordinate der Gehalt an unzersetztem Magnesiumkarbonat (in Bruchteilen des Anfangswertes) und auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen.

Die Abbaukurven bei 900° (Abbildungen 8 bis 10) haben nach etwa 7 Min. einen deutlich sichtbaren Wendepunkt. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, daß in den ersten Minuten nach Einschleiben des Reaktionsraumes in den Ofen die Substanz von Zimmertemperatur auf 900° aufgeheizt werden muß. Die hierzu notwendige Zeit ist etwa 7 bis 8 Min. Der auftretende Wendepunkt in den Abbaukurven ist durch Anbringung einer entsprechenden zeitlichen Korrektur ($t_{\text{Korr}} = t - \Delta t$) zum Verschwinden zu bringen (vgl. Abb. 8).

Als Δt wurde der kleinste Wert gewählt, der für alle Zeiten, die größer als die Anheizzeit waren, korrigierte Kurven ergab, die ohne Knickpunkt (bzw. Wendepunkt) zum Nullpunkt extrapoliert werden konnten. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 9 drei korrigierte Kurven eingezeichnet. Die um 3 bzw. 5 Min. verschobenen Punkte ergeben noch Kurven mit deutlichem Wende- bzw. Knickpunkt, während die mit $\Delta t = 6$ Min. korrigierte Kurve sich knickpunktfrei zum Nullpunkt verlängern läßt. Für diejenigen Punkte, deren Zeitkoordinate unter der Anheizzeit lag, mußten die Korrekturen interpoliert werden. Geht man in der beschriebenen Weise vor, so erhält man (nach Anbringung der Korrekturen $\Delta t = 6, 7$ und 8 Min. für die Kurven der Abb. 8, 9 und 10) Werte, die sich befriedigend durch eine allen drei Versuchen gemeinsame Kurve darstellen lassen.

Bei den Messungen bei 715 und 800° K macht die Anheizperiode relativ sehr wenig aus. Trotzdem wurde für die in Abschnitt 3 (Abb. 11) beschriebene genaue Auswertung auch hier eine Korrektur angebracht, und zwar bei 715° K $\Delta t = 4$ Min. und bei 800° K $\Delta t = 5$ Min.

3. Auswertung der Versuche

a) Abhängigkeit von der Oberfläche

Als zunächst auffallendstes Ergebnis der Versuche läßt sich feststellen, daß bei Verwendung verschiedener Korngrößen nur geringfügige Verschiedenheiten in der Abbaugeschwindigkeit auftreten, obwohl die Oberfläche fast um zwei Größenordnungen variiert

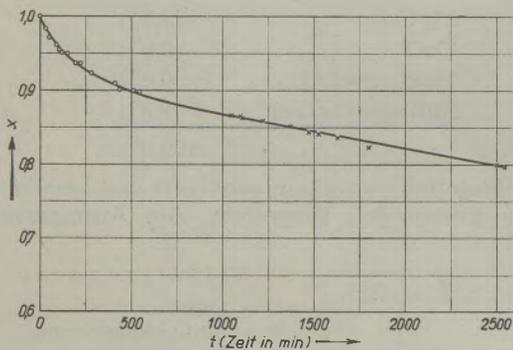


Abb. 2

Zersetzungskurve bei 715° abs. und einer Korngröße von 0,75 mm



Abb. 3

Zersetzungskurve bei 715° abs. und einer Korngröße von 0,01 mm. Beimengung von Metallspänen

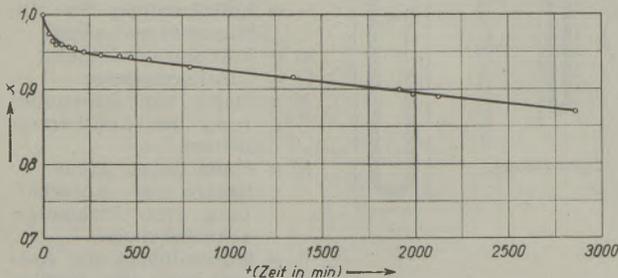


Abb. 4

Zersetzungskurve bei 715° abs. und einer Korngröße von 0,01 mm

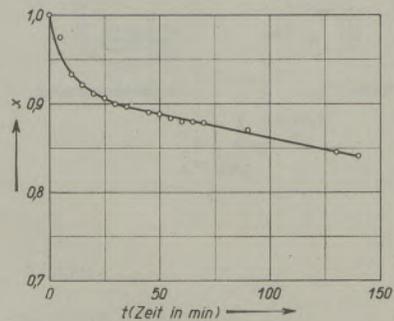


Abb. 5

Zersetzungskurve bei 800° abs. und einer Korngröße von 0,01 mm

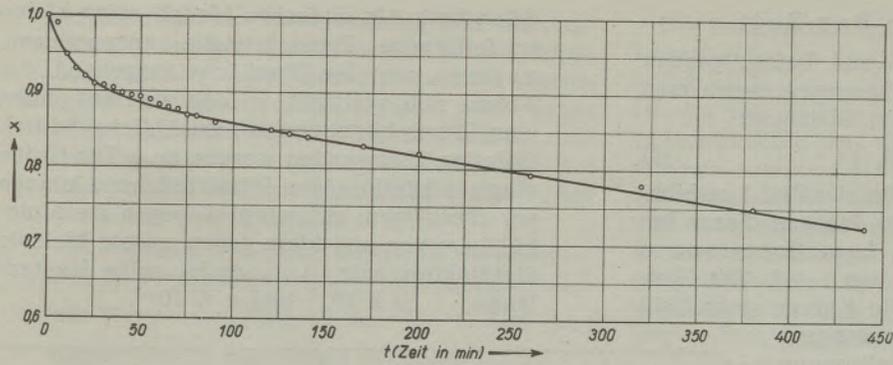


Abb. 6
Zersetzungskurve bei 800° abs. und einer Korngröße von 0,3 mm

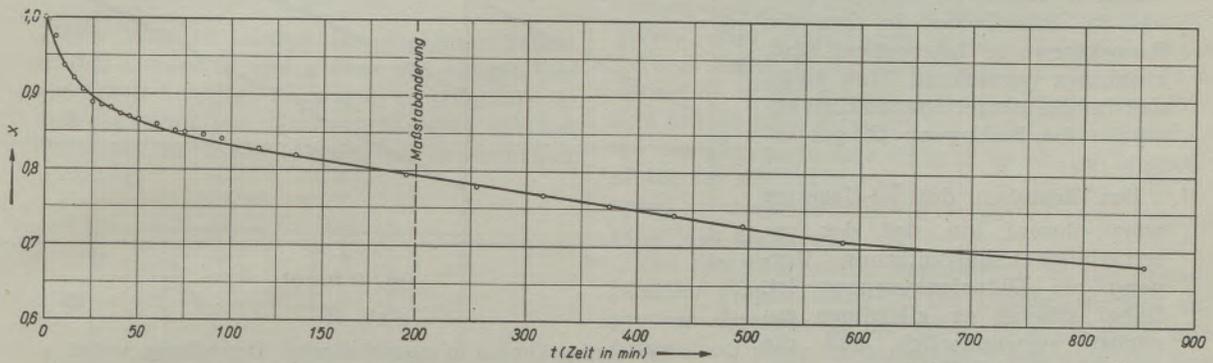


Abb. 7
Zersetzungskurve bei 800° abs. und einer Korngröße von 0,75 mm

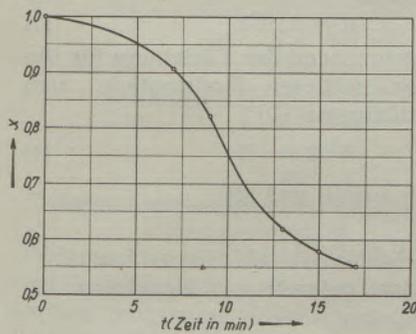


Abb. 8
Zersetzungskurve bei 900° abs. und einer Korngröße von 0,01 mm

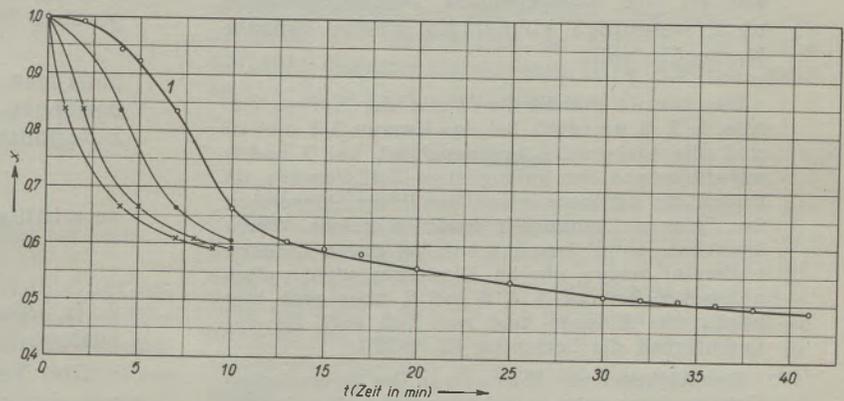


Abb. 9
Zersetzungskurve bei 900° abs. und einer Korngröße von 0,3 mm

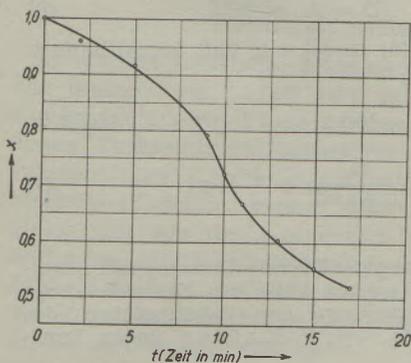


Abb. 10
Zersetzungskurve bei 900° abs. und einer Korngröße von 0,75 mm

wurde. Die mikroskopisch vermessene Oberfläche ist also in dem untersuchten Bereich ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

b) Abhängigkeit von der Konzentration

Versucht man die Umsatzgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration (ausgedrückt z. B.

$$\text{durch den Molenbruch } x = \frac{\text{MgCO}_3}{\text{MgO} + \text{MgCO}_3}$$

entsprechend einer Gleichung $dx/dt = kx^n$ (1)

darzustellen, so zeigt sich, daß der Abbau sich nicht über den gesamten gemessenen Bereich durch einheitliche k - und n -Werte ($n > 0$) wiedergeben läßt³⁾. Auch die Annahme verschieden rasch reagierender „aktiver Zentren“, die nacheinander abgebaut werden, führt nicht zum Ziel. Man müßte dann bei großen Umsätzen höhere Aktivierungswärmen finden als zu Beginn des Abbaues, was nicht zutrifft. Diese Befunde lassen vermuten, daß in diesem Falle die gemessene Geschwindigkeit nicht die der unmittelbaren Zerfallsreaktion ist.

³⁾ Vgl. F. Gatt, Dissertation, Innsbruck 1947.

c) Abhängigkeit von der Zeit

Zu einer einheitlichen und befriedigenden Darstellung kommt man hingegen, wenn man die Abbaukurven nach der Gleichung

$$u = \text{const.} \sqrt{t} \quad (2)$$

auswertet, wobei u den bei der Zeit t erreichten Umsatz bedeutet. Zur Prüfung dieser Beziehung trägt man den Logarithmus von u gegen den Logarithmus von t auf. Gilt Gleichung (2), so müssen die Kurven geradlinig sein mit einem Neigungstangens von 0,5. Eine solche Auftragung ist in Abb. 11 dargestellt. Dabei sind die oben erwähnten Zeitkorrekturen eingesetzt und die Kurven in dem Gebiet, in dem die Korrekturwerte interpoliert sind, strichliert gezeichnet. Man sieht, daß für die eingetragenen Kurvenstücke die Bedingung (2) gut erfüllt ist.

Das Bestehen des \sqrt{t} -Gesetzes weist darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ein Diffusionsvorgang ist. Dabei scheint es allerdings zunächst verwunderlich, daß die weitgehende Zerkleinerung der Ausgangssubstanz ohne Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit bleibt. Doch können die maßgebenden Diffusionsbezirke noch wesentlich kleiner als unsere kleinste Korngröße sein.

Die Abb. 11 enthält die Werte der Kurven der Abb. 2, 7, 8, 9 und 10. Bei den Kurven 2, 8 und 10 sind alle Meßpunkte berücksichtigt, bei 7 und 9 nur diejenigen des anfänglichen Zeitintervalls, da später die Meßpunkte ein deutliches Abweichen im Sinne zu langsamer Reaktion zeigen. Einen ähnlichen Abfall (sogar schon bei etwas früheren t -Werten) zeigen die im Diagramm nicht aufgenommenen Kurven 3, 4, 5 und 6, aber auch hier ist für das Anfangs- und zum Teil auch für das Endintervall die Beziehung (2) erfüllt.

Das Abbiegen der Kurven von der theoretischen Geraden kann sehr verschiedene Ursachen haben: bei hohen Umsätzen ist es theoretisch zu erwarten, wegen der Überschneidung der Diffusionsbezirke und der Verkleinerung des Konzentrationsgefälles. Bei kleinen Umsätzen und niedrigen Temperaturen dürfte das Abfallen meist durch experimentelle Störungen verursacht sein, da die dort benutzten langen Meßzeiten das konstante Einhalten aller Versuchsbedingungen erschweren. Ferner kann durch Kristallisationserscheinungen die Diffusionskonstante verkleinert werden, was ebenfalls Knick in den Kurven hervorrufen würde.

Für die weiteren Betrachtungen wollen wir uns einer einfachen Modellvorstellung bedienen, wobei wir uns freilich bewußt sind, daß die gefundene Gesetzmäßigkeit uns wohl gestattet, einen Diffusionsvorgang anzunehmen, ohne daß wir jedoch aus der Kinetik allein entnehmen könnten, „was“ „wohin“

diffundiert. Als einfaches Modell seien kleine würfelförmige Primärkristalle angenommen, an denen, von der Oberfläche ausgehend, der Abbau sich vollzieht, so daß sich auf ihnen eine Kruste bildet, deren Schichtdicke ϑ durch Diffusion überwunden werden muß. Die Größe dieses würfelförmigen Primärteilchens können wir abschätzen: es muß groß gegen die Moleküldimension und klein gegen unsere kleinste Siebfraktion sein, d. h. es ist seine Kantenlänge $a \gg 10^{-7}$ und $a \ll 10^{-3}$,

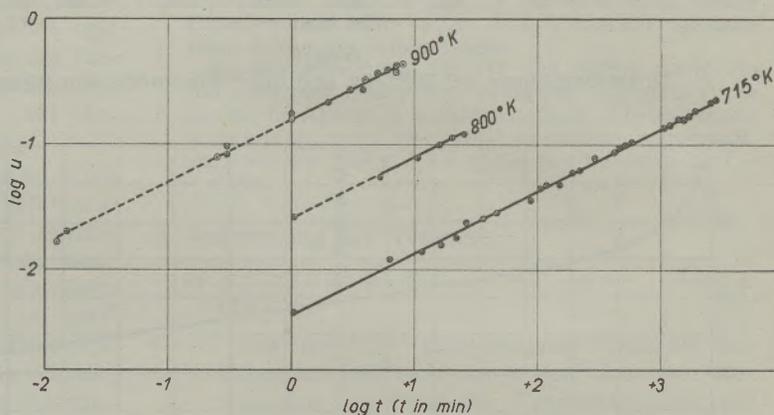


Abb. 11

Zersetzungskurven in logarithmischer Darstellung, wobei u den zur Zeit t erreichten Umsatz bedeutet

d. h. im Mittel von der Größenordnung $10^{-5,3}$. So lange nun ϑ/a klein gegen 1 ist, ist der umgesetzte Bruchteil

$$u = 6 \cdot \vartheta/a. \quad (3)$$

Setzt man entsprechend der Gleichung für die Beziehung der mittleren Eindringtiefe zum Diffusionskoeffizienten (D)⁴⁾

$$\vartheta^2/2t = D \quad (4)$$

so erhält man aus (3) und (4)

$$u = \frac{6}{a} \sqrt{2Dt}, \quad (5)$$

d. h. die der gefundenen Beziehung (2) analoge Gleichung.

Die Temperaturabhängigkeit von D ist nun durch die bekannte Formel⁴⁾ gegeben:

$$D = A \cdot e^{-Q/RT} \quad (6)$$

Setzt man (6) in (5) ein und logarithmiert, so erhält man

$$\log u = \log 6 - \log a + \frac{1}{2} \log 2 + \frac{1}{2} \log A - \frac{Q}{2 \cdot 2,3 RT} + \frac{1}{2} \log t \quad (7)$$

³⁾ Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit neuerdings von F. Kahler mit Hilfe des Ultramikroskops festgestellten Durchmessern der Primärteilchen des natürlichen Magnesits. Vgl. F. Kahler, Radex Rundschau 1947, 50.

⁴⁾ Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Verlag Steinkopff, Dresden 1937, S. 15, bzw. 135.

Man sieht aus Gleichung (7), daß die Auftragung des bei verschiedenen Temperaturen und gleichen Zeiten bestimmten $\log u$ -Wertes gegen $1/T$ eine Gerade ergeben muß, deren Neigungstangens $Q/4,6R$ ist. Eine solche Auftragung ist (für $t = 1$) in Abb. 12 durchgeführt und ergibt für die „Diffusionswärme“ den Wert von $Q = 50 \text{ kcal}^5$.

Gleichung (7) erlaubt auch eine Berechnung von A . Man erhält den $\log A$ aus der Ordinate der Kurve der Abb. 12 bei $\frac{1}{T} = 0$ und dem abgeschätzten $\log a$ -Wert. Es ergibt sich:

$$A = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min},$$

bzw.

$$A = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Dieser Wert ist infolge der möglichen Fehler in den Größen Q und a zwar mit einiger Unsicherheit behaftet, doch liegt er jedenfalls in dem Intervall von Größenordnungen der bei Diffusion in fester Phase zu erwartenden A -Werte.

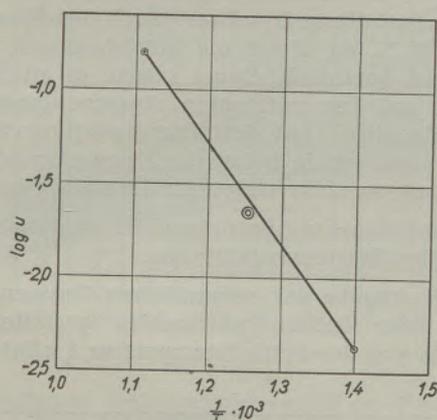


Abb. 12

Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei $t = 1$ min.

Wir möchten auch hier wieder Herrn Dr. Dr. Otto Gerhard für seine als öffentlicher Verwalter der Alpenländischen Bergbaugesellschaft „Zillertaler Magnesitwerke“ gegebene Anregung zu dieser Arbeit und dem Zillertaler Magnesitwerk für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe unseren besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Es werden kinetische Messungen mitgeteilt über den thermischen Zerfall von natürlichem Magnesiumkarbonat. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt unter Benützung verschiedener Siebfraktionen von feingepulvertem Material (Korndurchmesser 0,75 bis 0,01 mm). Obgleich die aus der Korngröße berechnete Oberfläche bei den verschiedenen Proben um fast zwei Zehnerpotenzen variierte, zeigte sich keine über die Versuchsfehler hinausgehende Verschiedenheit in der Abbaugeschwindigkeit.

⁵⁾ Q kann eine Schwellenenergie sein, aber auch Wärmetönungen enthalten. Vgl. G. Tamann u. W. Köster, Z. anorg. Chem. 123 (1922), 196.

Die reaktionskinetische Auswertung der Abbaukurven führt zu dem Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ein Diffusionsvorgang ist, der sich in Primärteilchen abspielt, die größenordnungsmäßig zu 10^{-5} cm angenommen werden müssen. Aus dem für ein mehr oder minder großes Anfangsintervall sehr gut bestätigten Zeitgesetz der Reaktion läßt sich die Größe der Diffusionskonstante ermitteln. Ihre Temperaturabhängigkeit entspricht einer Diffusionswärme von $Q = 50 \text{ kcal}$, während sich der Proportionalitätsfaktor A zu $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ abschätzen läßt.

Summary

Kinetic measurements concerning the thermal decomposition of natural magnesium carbonate are given. The experiments were conducted under various temperatures and using various factors of sifting of finely ground material (grain size from 0,75 to 0,01 mm). Although the surface calculated on the basis of grain size differed by almost 2 powers of ten for the various samples, no difference in the speed of decomposition in excess of experimental error was apparent.

The reactive kinetic exploitation of the decomposition graphs leads to the conclusion that the process determining the speed is a diffusion process taking place in the primary particles, the size of which must be assumed to be of the order of 10^{-5} cm. The value of the diffusion constant can be easily found from the — for longer or shorter initial intervals — well-proven time law of the reaction. The dependence on temperature of the diffusion constant corresponds to a diffusion heat of $Q = 50 \text{ kcal}$, $A = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Résumé

L'auteur communique les mesures cinétiques effectuées sur la décomposition thermique du carbonate de magnésie naturel. Les essais ont été effectués à des températures différentes et en utilisant diverses fractions de tamisage du matériau finement pulvérisé (grains de 0,75 à 0,01 mm de diamètre). Bien que la variation des surfaces, calculées d'après les dimensions des grains, fût presque de l'ordre de 10^2 , lors des divers essais, les différences constatées entre les vitesses de décomposition n'ont pas dépassé la limite des erreurs expérimentales.

L'interprétation cinétique des courbes de décomposition conduit à la conclusion que le processus qui détermine la vitesse de décomposition est un processus de diffusion qui a lieu dans les particules les plus réduites, dont la dimension doit être supposée comme étant de l'ordre de 10^{-5} cm. La loi de la vitesse de réaction, qui se trouve parfaitement confirmée pour un intervalle plus ou moins long, permet de calculer la valeur de la constante de diffusion. Sa fonction de la température correspond à une chaleur de diffusion $Q = 50 \text{ Cal}$ et on peut évaluer le facteur de proportionnalité à $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

(Eingelangt am 25. Oktober 1948)

Entwurf von Fliehkraftreinigern

Von F. Magyar und F. Schulz, Technische Hochschule Wien

Mit 16 Textabbildungen

(Angaben zu Berechnungen von Fliehkraftreinigern; Ermittlung der Filter- und Zyklonkennzahl; Zusammenhang zwischen Zyklonkennzahl, Zyklonanzahl, Zyklonabmessungen und Ausscheidungsgrad; Durchrechnung eines Rauchgasfilters an Hand des nomogrammierten Rechnungsganges; Besprechung eines gebauten Zyklonfilters.)

(Data for calculations concerning centrifugal separators, the establishment of characteristic figures for filter and cyclone; interrelation between characteristic figures for cyclone, number of cyclones, cyclone dimensions and degree of separation; thorough evaluation of a smoke gas filter by means of nomogram calculations; discussion of an existing cyclone filter.)

(Données relatives au calcul des dépoussiéreurs à force centrifuge; calcul de la caractéristique des filtres et des cyclones; relation entre le nombre de cyclones, leur caractéristique, leurs dimensions et leur degré de dépoussiérage; calcul d'un filtre pour gaz de combustion à l'aide du nomogramme de la méthode de calcul; discussion d'un filtre de cyclone en fonction.)

Die exakte Vorausberechnung der Staubausscheidungsgrade von Gasreinigern ist weder auf Grund rein deterministischer noch physikalisch-statistischer Methoden (1) möglich, da gewisse physikalische und chemische Eigenschaften der Trägergase und der Staube dabei nicht berücksichtigt werden können. Es ist vielmehr die Durchführung umfangreicher Versuche notwendig, durch die gewisse Hinweise über die Wahl des Entstaubungsverfahrens gewonnen werden. Liegen dann für bestimmte Gase und Staube die entsprechenden Erfahrungswerte vor und hat sich dabei die Anwendung eines gewissen Entstaubungsverfahrens als geeignet und nützlich erwiesen, dann ist es allerdings möglich, das Filter für einen gewünschten Entstaubungsgrad richtig zu dimensionieren oder für ein gegebenes Filter den zu erwartenden Ausscheidungsgrad vorzubestimmen. Dieser Vorgang soll am Beispiel des Fliehkraftreinigers ausführlich besprochen werden.

Die Voraussetzung für die Berechnung von Gasfiltern sind folgende Angaben:

1. Die zu reinigende Gasmenge.
2. Die Gastemperatur am Eintritt des Staubabscheiders.
3. Die Gaszusammensetzung zur Ermittlung des spezifischen Gasgewichtes, insbesondere aber der Gehalt an Wasser, schwefeliger und über-schwefeliger Säure.
4. Der Staubgehalt.
5. Die Art des Staubes und seine chemische Zusammensetzung.
6. Die physikalischen Eigenschaften des Staubes.
7. Das Körnungsbild des Staubes und sein spezifisches Gewicht.
8. Der verlangte Gesamtausscheidungsgrad.

9. Der zugebilligte Druckverbrauch des Filters in mm W. S., da dieser die Betriebskosten weitgehend beeinflusst. Dabei kommt es allerdings auch auf den verlangten Ausscheidungsgrad an, da dieser mit dem Energieverbrauch eng verknüpft ist: Je höher der Reinheitsgrad sein soll, um so mehr steigt der Energieverbrauch.
10. Betriebsdauer und Betriebsschwankungen sowie sonstige Betriebsverhältnisse.

Je nach Angabe der sekundlichen Gasmenge in Normal- oder Betriebskubikmetern gestattet die Abb. 1 das von der Betriebstemperatur t abhängige

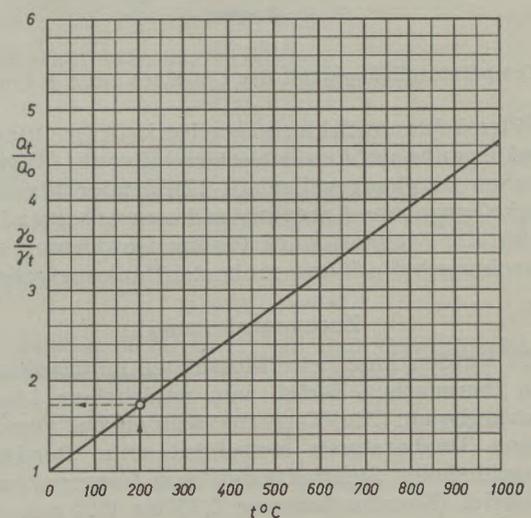


Abb. 1

Umrechnung der Gasmenge und der Gaswichte von Normal- auf Betriebszustände

Verhältnis der Betriebsgas- zur Normalgasmenge Q_t/Q_n , bzw. das Verhältnis der entsprechenden Wichten γ_t/γ_n nach dem einfachen Gesetz

$$\frac{Q_t}{Q_o} = 1 + \frac{t}{273} \quad (1)$$

$$\frac{\gamma_t}{\gamma_o} = \frac{1}{1 + \frac{t}{273}}$$

abzulesen.

Für die Abscheidewirkung ist der Betriebszustand maßgebend, weshalb es zweckmäßig ist, den üblich in mm WS (kg/m^3) angegebenen Durchflußwiderstand Δp in Meter Trägergassäule (m GS) auszudrücken:

$$\frac{H}{\Delta p} = \frac{1}{\gamma_o} \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad (2)$$

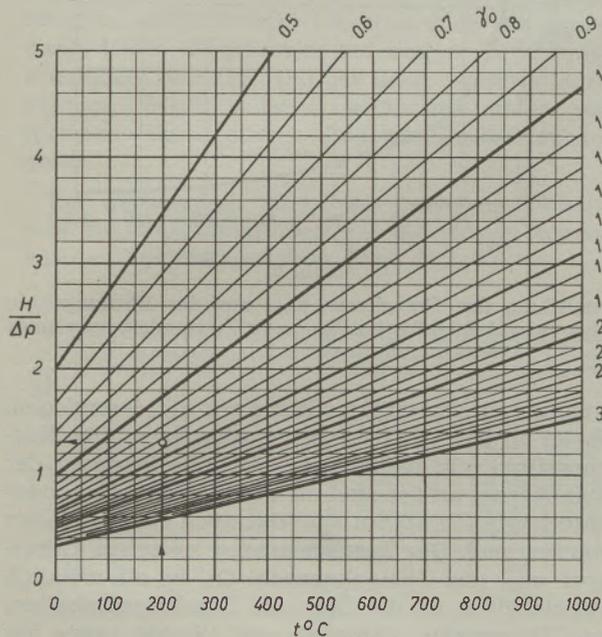


Abb. 2

Umrechnung des Druckverbrauches des Filters von mm WS auf m GS

Abb. 2 erlaubt in einfacher Weise den Druckverbrauch in m GS für Gaswichten zwischen 0,5 und 3 kg/m^3 bei beliebigen Temperaturen abzulesen.

Zur Erzielung einer günstigen Vergleichsbasis verschiedener Filterarten hinsichtlich Größe und Abscheidewirkung ist es vorteilhaft, die auf den Druckverbrauch von 1 m GS bezogene Schluckfähigkeit des Filters zu ermitteln. Die bei einem Druckverbrauch von 1 m GS verarbeitete Gasmenge in m^3/s oder l/s wird mit dem Index „I“ versehen und als Filterkennzahl bezeichnet.

$$Q_I = \frac{Q_t}{\sqrt{H}} \quad (3)$$

Das Verhältnis der Filterkennzahl zur Betriebsgasmenge Q_I/Q_t in Abhängigkeit vom in m GS ausgedrückten Druckverbrauch geht aus Abb. 3 hervor. Ist die Normalgasmenge gegeben, ist es einfacher, das Verhältnis Filterkennzahl zur Normalgasmenge Q_I/Q_o für beliebige Temperaturen in Abhängigkeit vom Druckverbrauch der Abb. 4 zu entnehmen:

$$\frac{Q_I}{Q_o} = \frac{1 + \frac{t}{273}}{\sqrt{H}} \quad (4)$$

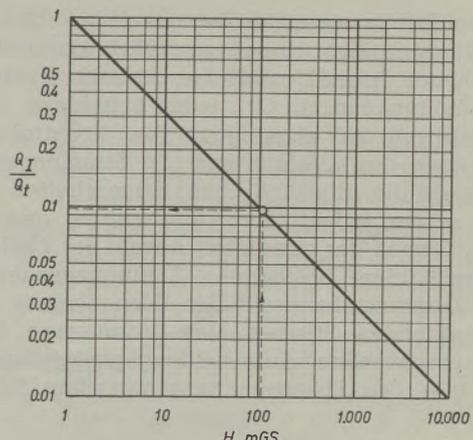


Abb. 3

Berechnung der Zyklonkennzahl Q_I mit Hilfe des Druckverbrauches und der Betriebsgasmenge

Q_I gibt natürlich nur Aufschluß über die Gesamtgröße des Filters; über den zu erwartenden Ausscheidungsgrad ist jedoch noch keine Aussage gemacht. Es ist nämlich möglich, eine beliebige Anzahl von Zyklonen oder Zellen parallel zu schalten,

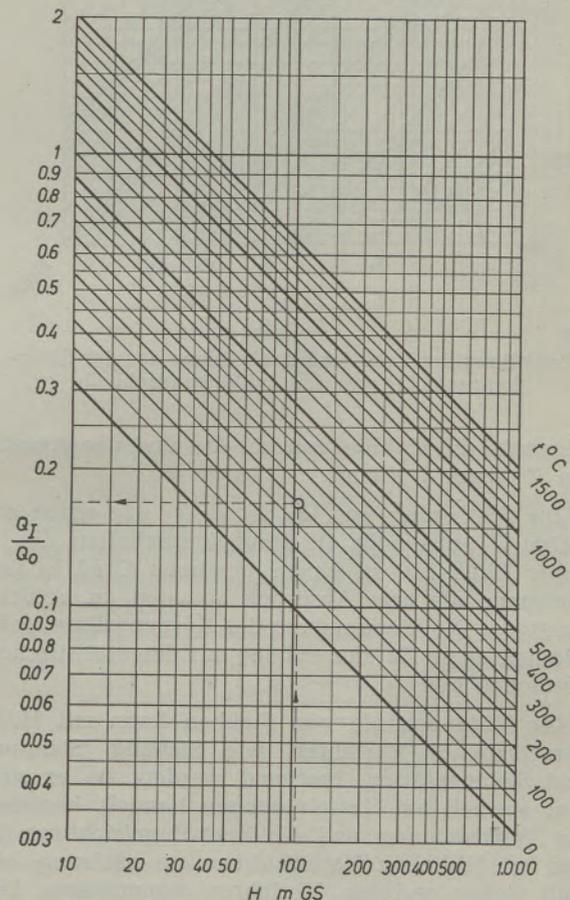


Abb. 4

Ermittlung der Zyklonkennzahl Q_I mit Hilfe des Druckverbrauches, der Temperatur und der Normalgasmenge

durch deren Größe der Ausscheidungsgrad maßgebend beeinflusst wird, da dieser außer von gewissen konstruktiven Einzelheiten in der Haupt-

sache vom Durchmesser des Reingasrohres abhängt. An und für sich wäre es daher möglich, durch eine entsprechende Anzahl parallelgeschalteter Zykclone mit der Zyklonkennzahl Q_{Iz} , jeden beliebigen Ausscheidungsgrad zu erzwingen. Die konstruktive Durchbildung des Zykklons und die Strömungsvorgänge sowie die physikalischen Eigenschaften des Staubes setzen jedoch der Ausscheidung gewisse Grenzen. Gemäß der gewählten Anzahl der Zykclone oder gemäß einer bestimmten Zyklonkennzahl ist erst im Zusammenhang mit der Körnungslinie des auszuscheidenden Staubes eine Voraussage über den zu erwartenden Ausscheidungsgrad möglich. Abb. 5 gibt den Zusammenhang zwischen Filter-

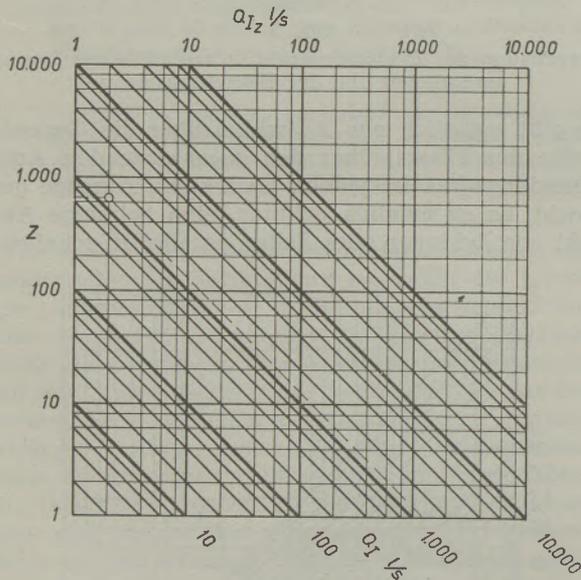


Abb. 5

Ermittlung der Zahl der Einzelzyklone aus der Filterkennzahl Q_I und der Zyklonkennzahl Q_{Iz}

kennzahl Q_I , Zyklonkennzahl Q_{Iz} und der Anzahl der Zykclone z wieder.

Zur Festlegung von Q_{Iz} ist es — wie schon erwähnt — notwendig, die Staubeigenschaften, die in erster Linie bis zu einem gewissen Grad in der Körnungslinie zum Ausdruck kommen, zu berücksichtigen. Die Verwendung der Körnungslinie stellt nämlich einen Zusammenhang mit den statistischen Methoden her (1).

Die Körnungslinie von Stauben kann mit Hilfe verschiedener Verfahren, wie Siebung, Sichtung und Sedimentation, bestimmt werden. Da es sich hier speziell um Gasreinigungen handelt, kommen die Windsichtung und die Zentrifugalsichtung (2) den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten; sie sind daher anderen Verfahren vorzuziehen. Die Siebung selbst hat zur Bestimmung der Körnungslinie in dem für sie in Betracht kommenden Gebiet für die Ausscheidung keine besondere Bedeutung, da auch die feinsten Siebe nicht in der Lage sind, Korngrößen zu erfassen, deren Abscheidung interessant ist. Zur Bestimmung der Körnungslinie ist noch zu bemerken, daß sie auf jeden Fall eine

Wahrscheinlichkeitskurve ist und es sich daher empfiehlt, wenige Punkte genau zu messen, weil sich die übrigen Punkte von selbst aus dem Charakter der Kurve ergeben (3).

Entsprechend einem verlangten Ausscheidungsgrad η_a ist es dann mit Hilfe der Körnungslinie (Abb. 6) möglich, das zur Erreichung dieses Ent-

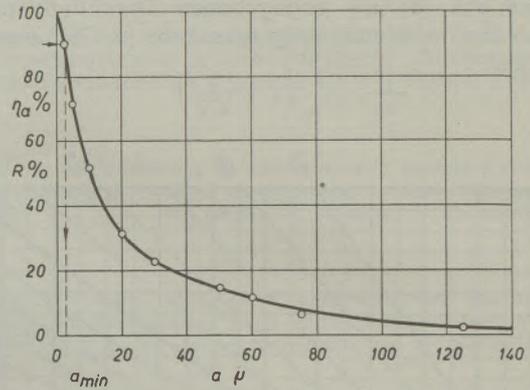


Abb. 6

Ermittlung des Grenzkorns a_{min} aus der Körnungslinie eines Braunkohlenflugstaubes unter Zugrundelegung eines bestimmten Ausscheidungsgrades η

staubungsgrades nötige Grenzkorn a_{min} festzulegen. Es ist an der Abszissenachse abzulesen. Die Körnungslinie gibt nämlich an, wieviele Prozente der Staubkörner größer sind als das angenommene oder berechnete Grenzkorn a_{min} , das noch ausgeschieden werden muß. Der Zusammenhang zwischen Grenzkorn a_{min} und Zyklonkennzahl Q_{Iz} ist ein ziemlich verwickelter, da die Gas- und Staubeigenschaften, wie Temperatur, Zähigkeit und Wichte sowie der Druckverbrauch eine Rolle spielen. In Abb. 7 ist die

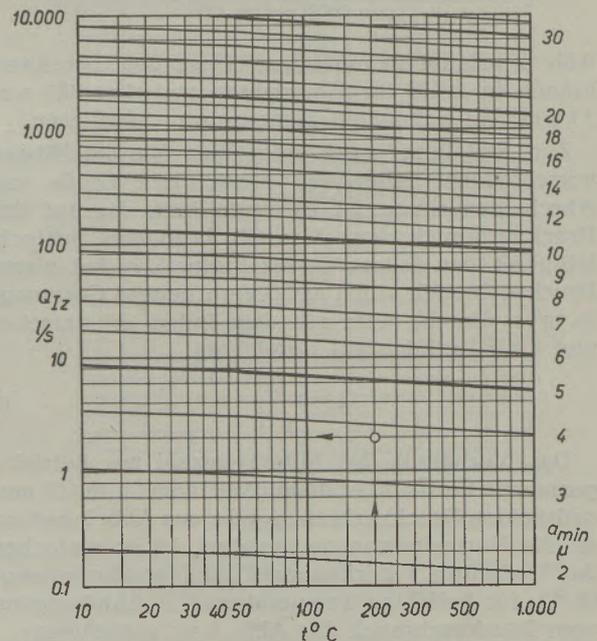


Abb. 7

Bestimmung der Zyklonkennzahl Q_{Iz} mit Hilfe des Grenzkorns a_{min} bei beliebigen Gastemperaturen

Zyklonkennzahl Q_{Iz} in Abhängigkeit von der Grenzkorngröße nur unter Berücksichtigung der Gastemperatur bei Konstanthaltung aller übrigen Einflußgrößen bildlich dargestellt. Dieses Bild gilt daher streng genommen nur für einen bestimmten Druckverbrauch, eine gewisse Gas- und Staubart.

Ist nun das Grenzkorn aus der Körnungslinie auf Grund des gewünschten Entstaubungsgrades ermittelt, so kann sofort die notwendige Zyklongröße, die durch die Zyklonkennzahl charakterisiert ist, ermittelt werden. Da aber, wie schon gesagt, der vorliegende Zusammenhang zwischen Q_{Iz} und a_{nin} durch Festlegung gewisser Gas- und Staubeigenschaften eingeschränkt ist, muß auch die Anwendung dieses Diagrammes auf andere Bedingungen ermöglicht werden. Das ist ohne weiteres durchführbar, wenn bedacht wird, daß unter sonst gleichen Verhältnissen folgende Zusammenhänge gelten:

Bei geometrisch ähnlichen Zyklonen verhalten sich die Grenzkorngrößen wie die vierten Wurzeln aus den Zyklonkennzahlen (Abb. 8).

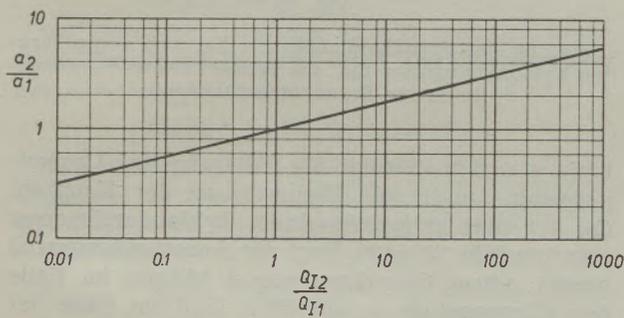


Abb. 8

Änderung des Grenzkorns bei Änderung der Zyklongröße

Bei Teil- oder Überlasten verhalten sich die Grenzkorngrößen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Durchsatzmengen oder umgekehrt wie die vierten Wurzeln aus den Durchflußwiderständen (Abb. 9).

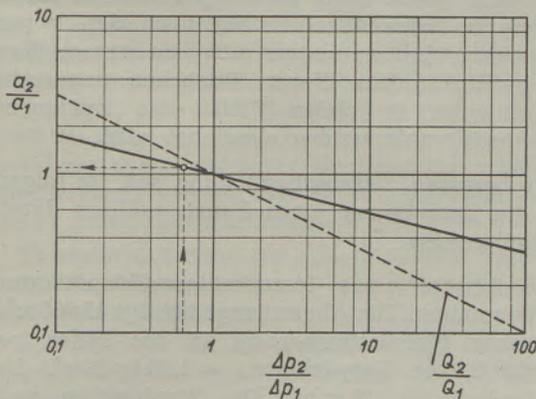


Abb. 9

Änderung des Grenzkorns bei Änderung der Durchflußmenge bzw. des Durchflußwiderstandes

Bei verschiedenen Trägergasgewichten verhalten sich die Grenzkorngrößen wie die vierten Wurzeln aus den Gasgewichten (Abb. 10).

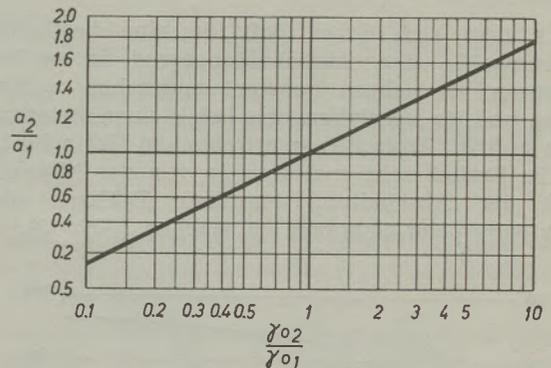


Abb. 10

Änderung des Grenzkorns bei Änderung der Gaswichte

Bei verschiedenen Staubgewichten verhalten sich die Grenzkorngrößen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Staubgewichten (Abb. 11).

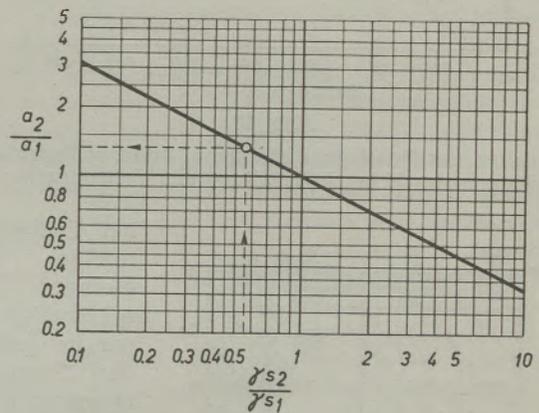


Abb. 11

Änderung des Grenzkorns bei Änderung der Staubwichte

Auf Grund dieser Zusammenhänge ist es also möglich, für eine Gasreinigungsanlage die Abhängigkeit des Ausscheidungsgrades von der Belastung oder sonstigen interessierenden Faktoren festzu-

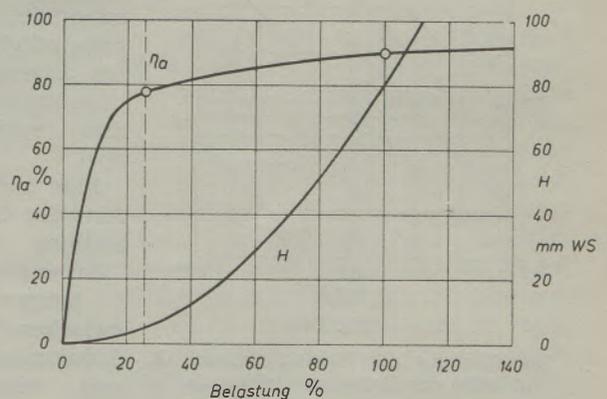


Abb. 12

Abhängigkeit des Entstaubungsgrades η_a und des Druckverbrauches H von der Filterbelastung

legen, wie es beispielsweise im Falle der Beaufschlagung für den Staub, welcher der Körnungslinie nach Abb. 6 entspricht, durchgeführt wurde (Abb. 12).

Es zeigt sich dabei, daß für eine bestimmte Zyklongröße der Ausscheidungsgrad in weiten Grenzen als nahezu konstant angesehen werden kann und ein Absinken erst bei kleinen Belastungen auftritt. Trotz dieser erfreulichen Tatsache ist es im Betrieb sehr zweckmäßig, von der Möglichkeit der Abschaltung einzelner Zykclone oder Zyklongruppen Gebrauch zu machen (Abb. 13), da

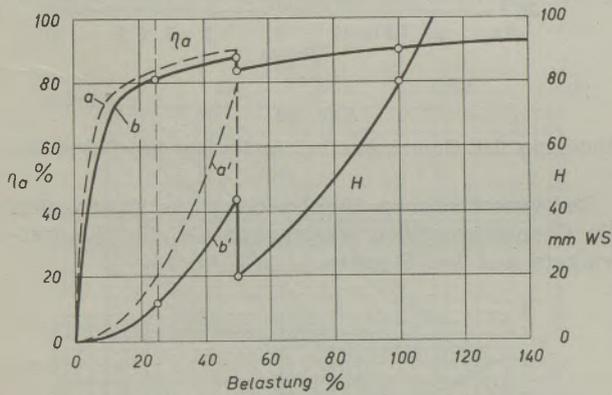


Abb. 13

Verhalten des Entstaubungsgrades η_a und des Durchflußwiderstandes H bei Abschaltung von Zellengruppen

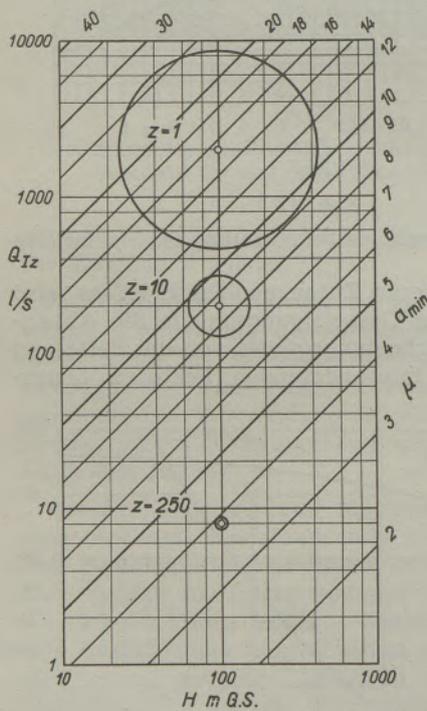


Abb. 14

Bestimmung der Zyklonkennzahl Q_{IZ} mit Hilfe der Grenzkorngröße a_{min} bei beliebigen Durchflußwiderständen H . Änderung der Zyklongröße (des Zyklondurchmessers) in Abhängigkeit von der Zyklonanzahl z

bei Teillasten infolge der kleinen Geschwindigkeiten die Gefahr der Staubablagerungen in den Zyklonen besteht, die bei höheren Belastungen nicht auftreten können, weil die Scheuerwirkung der mit großen Geschwindigkeiten bewegten Staubmassen dies verhindert.

Eine andere Art der Darstellung des Zusammenhanges zwischen Zyklonkennzahl und Grenzkorn vermittelt die Abb. 14.

An Stelle der Temperatur ist hier der Druckverbrauch als Abszisse gewählt. Diese Abbildung gibt auch noch ein anschauliches Bild des Zusammenhanges zwischen Zyklonkennzahl, bzw. Zyklonanzahl und Zyklondurchmesser. An Hand zweier verschiedener Kornkennlinien von Flugstäuben aus Rohbraunkohlenmühlenfeuerungen wird der Einfluß der Zyklongröße auf den Ausscheidungsgrad sehr deutlich gemacht (Abb. 15,

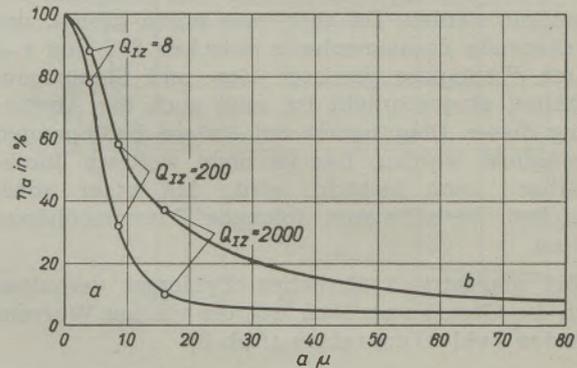


Abb. 15

Änderung der Ausscheidungsgrade bei sich vergrößern den Zyklonkennzahlen Q_{IZ} am Beispiel zweier Körnungslinien für Braunkohlenflugstaube

Linie a und b). Erfolgt die Filterung der Gesamtgasmenge durch 250 Kleinzyklone der Kennzahl $Q_{IZ} = 8$ (das entspricht einem Zyklondurchmesser von ungefähr 200 mm), liegt der Ausscheidungsgrad gemäß einem Grenzkorn von 4 Mikron im Falle der Körnungslinie a mit 78% (und im Falle der Körnungslinie b mit 88%) sehr hoch, wenn die außerordentliche Feinheit der Staube berücksichtigt wird. Finden jedoch nur 10 Zykclone der Kennzahl 200 Verwendung, erreicht das Grenzkorn die Größe von nahezu 10 Mikron und der Entstaubungsgrad sinkt bereits auf 32% (57%). Soll aber schließlich die Abscheidung durch eine einzige Zelle der Kennzahl 2000 erfolgen, beträgt die Grenzkorngröße gegen 16 Mikron und der Ausscheidungsgrad fällt auf 10% (37%) ab, woraus klar der Nutzen hervorgeht, eine große Zahl parallelgeschalteter Kleinzyklone zu verwenden. Es ist nach den vorangegangenen Erläuterungen nicht zu verwundern, daß in Unkenntnis dieser Tatsachen ungerechtfertigterweise in vielen Fällen die Zykclonentstaubung als unbrauchbar abgelehnt wird.

Zur besseren Veranschaulichung soll im folgenden die Berechnung eines Rauchgasfilters durchgeführt werden.

Die Abgase einer Braunkohlenmühlenfeuerung sind zu reinigen. Die Abgasmenge beträgt $45.000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer Eintrittstemperatur in das Filter von $t = 200^\circ \text{C}$. Die Gaswichte $\gamma_o = 1,33 \text{ kg/Nm}^3$. Der Staubgehalt ist 10 g/m^3 . Die Staubwichte $\gamma_s = 2650 \text{ kg/m}^3$. Aus der Windsicht- und Siebanalyse des Staubes ergibt sich hinsichtlich der Korngrößen folgende Zusammensetzung:

Korngröße		
0 bis 5	μ	28,6 ⁰ / ₀
5 "	10 μ	19,7 ⁰ / ₀
10 "	20 μ	20,4 ⁰ / ₀
20 "	30 μ	8,6 ⁰ / ₀
30 "	50 μ	8,0 ⁰ / ₀
50 "	60 μ	3,4 ⁰ / ₀
60 "	75 μ	4,8 ⁰ / ₀
75 "	125 μ	4,3 ⁰ / ₀
über 125	μ	2,2 ⁰ / ₀
		100,0 ⁰ / ₀

Bei Vollast ist ein Entstaubungsgrad von 90⁰/₀ bei Viertellast ein solcher von 80% zu garantieren. (Die Teillast bezieht sich hier der Einfachheit halber bereits auf die Gasmenge.)

Der Durchflußwiderstand soll 80 mm WS nicht überschreiten.

Die sekundliche Gasmenge in Nm³/s folgt aus Abb. 1*). $Q_t/Q_o = 1,735$; $Q_o = 7,2$ Nm³/s.

Abb. 2 liefert den Druckverbrauch in m GS für die Gaswichte $\gamma_o = 1,33$ bei der Temperatur $t = 200^0$ C.

$$H/\Delta p = 1,305; H = 104,3 \text{ m GS.}$$

Mit Hilfe der Gasmenge in m³/s und dem ermittelten Druckverbrauch H wird die Filterkennzahl aus Abb. 3 abgelesen.

$$Q_t/Q_i = 0,098; Q_i = 1250 \text{ l/s.}$$

Zum selben Ergebnis gelangt man, wenn von der Gasmenge in Nm³/s ausgegangen wird. Dann ist allerdings noch die Temperatur $t = 200^0$ C zu berücksichtigen (Abb. 4).

$$Q_t/Q_o = 0,17; Q_i = 1250 \text{ l/s.}$$

Aus der auf Grund der Siebung und Sichtung gewonnenen Körnungslinie, die in Abb. 6 dargestellt ist, verlangt der zu garantierende Entstaubungsgrad von 90⁰/₀ ein Grenzkorn $a_{\min} = 2,5 \mu$. Die besondere Kleinheit des Grenzkorns ist auf die außerordentliche Feinheit des anfallenden Staubes zurückzuführen. Beträgt doch der Anteil an Staubteilchen unter 60 μ 88,7⁰/₀ und der Anteil an Teilchen unter 10 μ 48,3⁰/₀.

Würde man mit dem erhaltenen Grenzkorn die Zyklonkennzahl aus Abb. 7 ermitteln, würde diese $Q_{Iz} = 0,51$ /s betragen. Da aber noch zu berücksichtigen ist, daß die Abb. 7 auf Grund fester Annahmen hinsichtlich des Durchflußwiderstandes sowie der Gas- und Staubwichte entstanden ist, muß das oben erhaltene Grenzkorn auf die dem angeführten Diagramm zugrunde gelegten Verhältnisse umgerechnet werden. Das ist mit Hilfe der Abb. 8 bis 11 leicht durchzuführen.

Es ergibt sich dann aus Abb. 9 für das Verhältnis der Durchflußwiderstände $\Delta p_2/\Delta p_1 = 0,625$ ein 1,125faches Grenzkorn,

aus Abb. 10 für das Verhältnis der Gaswichten $\gamma_{o2}/\gamma_{o1} = 0,978$ ein 0,994faches Grenzkorn und schließlich

*) Das Beispiel ist laufend in den Abbildungen 1 bis 13 eingezeichnet.

aus Abb. 11 für das Verhältnis der Staubwichten $\gamma_{s2}/\gamma_{s1} = 1,78$ ein 1,33faches Grenzkorn.

Umgerechnet auf den Druckverbrauch, die Gas- und Staubwichte, folgt somit als Grenzkorndurchmesser

$$a_{\min} = 1,25 \times 0,994 \times 1,33 \times 2,5 = 3,72 \mu.$$

Jetzt kann unschwer in Abb. 7 bei der Gas-temperatur $t = 200^0$ C mit dem gewonnenen Grenzkorn $a_{\min} = 3,72 \mu$ die Zyklonkennzahl aufgesucht werden:

$$Q_{Iz} = 21/\text{s.}$$

Mit der Filterkennzahl $Q_i = 1250$ ist dann auch die Anzahl der parallel zu schaltenden Zyklone $z = 625$ aus Abb. 5 zu bestimmen.

Liegt die Zellengröße „2“ gerade im Produktionsprogramm des Filtererzeugers, wird sie gewählt, ansonsten die Zelle mit der nächst kleineren Kennzahl. Es muß aber dann die Zellenanzahl entsprechend der kleineren Kennzahl erhöht werden, damit sich der Durchflußwiderstand nicht verändert.

Die Abnahme des Ausscheidungsgrades und des Druckverbrauches bei schwächeren Belastungen geht für den vorliegenden Bedarfsfall aus Abb. 12 hervor. Demnach ist die Forderung eines Ausscheidungsgrades von 80% bei Viertellast nicht erfüllt. Es ist daher notwendig, das Filter konstruktiv so zu teilen, daß in jedem Betriebspunkt innerhalb des Bereiches zwischen Viertel- und Vollast der Ausscheidungsgrad über 80% beträgt.

Ist genau die halbe Anzahl der Zellen abschaltbar und wird die Abschaltung bei Halblast vorgenommen, erhöhen sich sowohl der Ausscheidungsgrad als auch der Druckverbrauch auf ihre ursprünglichen Werte bei Vollast, da die Zyklone wieder voll belastet sind (Abb. 13, Linien a und a'). Es ist aber z. B. auch möglich, die Garantien einzuhalten, wenn bei Erreichen der Halblast bloß ein Drittel der Zellenanzahl abgeschaltet wird. Der Ausscheidungsgrad steigt dann zwar nicht auf die ursprüngliche Höhe an, aber der Druckverbrauch ist wesentlich geringer (Abb. 13, Linien b und b'). Aus diesen beiden Beispielen ist zu ersehen, daß die Frage der Abschaltung auf eine sehr mannigfaltige Weise zu lösen ist. Wie sie wirklich gelöst wird, hängt aber hauptsächlich von den Betriebsanforderungen ab.

Infolge der hohen Staubdichte ist der stündliche Staubanfall 450 kg und es sind daher bei intermittierender Staubabfuhr entsprechend geräumige Staubunker vorzusehen. Vorteilhafter ist es, das Filter mit geeigneten Staubtransporteinrichtungen auszustatten, die den Staub kontinuierlich abführen.

Die konstruktive Durchbildung eines ausgeführten zwölfzelligen Rauchgasfilters für ungefähr 40.000 m³/h Abgase mit einer Temperatur von 180⁰ C aus einem Babcock-Wilcox-Kessel mit Wanderrostfeuerung zeigt Abb. 16. Das Filter wurde in einer Kunstseidefabrik aufgestellt und die Anforderungen an den Ausscheidungsgrad waren nicht übermäßig hoch, weshalb aus Gründen der einfachen Herstellung und Billigkeit nur 12 parallelgeschaltete Zyklone vorgesehen wurden. Außerdem wurde be-

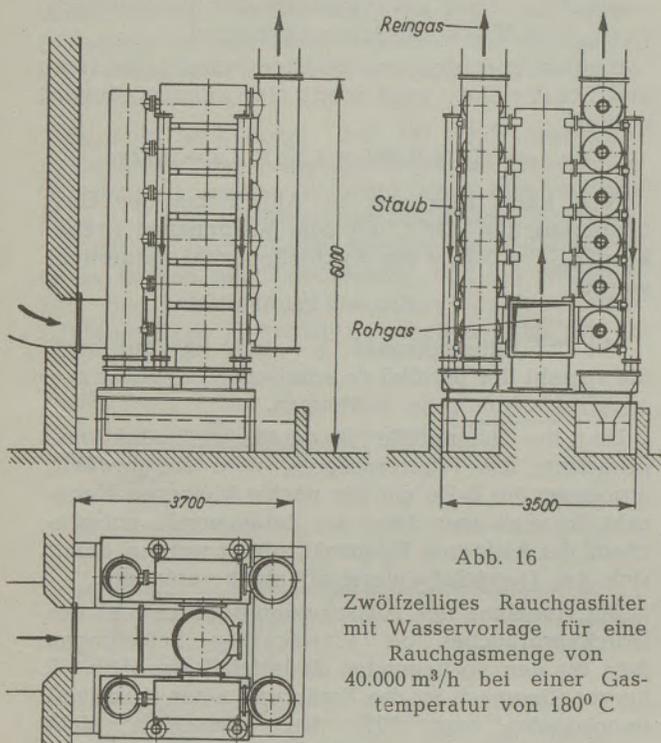


Abb. 16
Zwölfzelliges Rauchgasfilter
mit Wasservorlage für eine
Rauchgasmenge von
40.000 m³/h bei einer Gas-
temperatur von 180° C

rücksichtigt, daß die Flugasche einer Rostfeuerung wesentlich gröber ist als jene der Staubfeuerungen und der Flugascheanfall nicht im entferntesten an staubgefeuerten Kessel heranreicht. Verfeuert wird Mischkohle, bestehend aus Steinkohlengrieß und Steinkohlenstaub sowie Braunkohlenstaub. Es handelt sich bei dieser Entstaubungsanlage hauptsächlich darum, daß die Belästigung durch verhältnismäßig schwere Staubteilchen im Werk und im Werkgelände selbst verhindert wird und nicht Staubteilchen auf die nasse aufzuspulende Kunstseide fallen, an ihr hängen bleiben und dadurch bei der Weiterverarbeitung dauernd Störungen an den Maschinen verursachen, wie es bis vor Aufstellung des Filters der Fall war.

Das horizontal aus dem Kessel kommende Abgas wird durch ein vertikales Verteilerrohr den zu beiden Seiten waagrecht angeordneten Zyklonen von 650 mm Durchmesser zugeführt. Das Reingas gelangt durch zwei vertikale Steigleitungen über einen zweiflutigen Ventilator in den anschließenden Blechschornstein. Der boden- und deckelseitig aus den Zyklonen ausgeworfene Staub wird durch Fallrohre in einen Staubbehälter geleitet, der in eine Wasservorlage mündet, von wo der Schlamm intermittierend weggespült wird. Weiters sind alle Zykclone durch eine Rückgasleitung bodenseitig mit dem Sammelbehälter verbunden, wodurch ein kräftiges Austraggefälle erzielt wird. Zur Vermeidung des Verschleißes an den Staubaustragöffnungen, die in dieser Hinsicht am meisten gefährdet sind, wurden verschleißfeste auswechselbare Blenden eingesetzt, deren Ersatz nach zweijähriger Betriebsdauer noch nicht notwendig wurde. Dieses Filter hat sich während eines Dauerbetriebes von

mehr als 18.000 Betriebsstunden nach Angaben der Betriebsleitung bewährt.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß es auf Grund bestimmter technischer Angaben möglich ist, Fliehkraftreiniger sowohl in ihren Abmessungen als auch hinsichtlich des zu erwartenden Entstaubungsgrades zu berechnen, wenn die Voraussetzungen zur Anwendung des Zyclonprinzips in bezug auf Gas-, Staub- und Betriebsart erfüllt sind. An Hand des nomogrammierten Rechnungsganges wird ein Rauchgasfilter berechnet und sein zu erwartendes Betriebsverhalten vorausbestimmt. Die Zusammenhänge zwischen Filter-, Zyclonkennzahl, Anzahl der Zyclone, Zyclonabmessungen, Grenzkorn und Ausscheidungsgrad werden an einem weiteren Beispiel erläutert. Die konstruktive Durchbildung eines ausgeführten zwölfzelligigen Rauchgasfilters für eine Gasmenge von 40.000 m³/h und seine Wirkungsweise werden besprochen.

Summary

Proof is given that it is possible, given certain technical data, to calculate the dimensions as well as the degree of dust extraction by centrifugal separators, provided that the conditions for the application of the cyclone principle are fulfilled with regard to type of gas, dust and construction. A smoke gas filter is dealt with by means of nomogram calculations and its expected operation under working conditions is predicted. A further example is used to illustrate the difference between the characteristic figure of the filter, cyclone, the number of cyclones, the dimensions of the cyclone, critical grain size and the degree of extraction. The constructional details and methods of operation of a 12-cell smoke gas filter for a gas volume of 40.000 m³/h are discussed.

Résumé

L'auteur montre qu'il est possible, en se basant sur certaines données techniques, de calculer les dimensions et le degré de dépolluissage probable d'un dépolluiseur à force centrifuge, lorsque les conditions préalables nécessaires à l'application du principe du cyclone sont remplies en ce qui concerne le type du dépolluiseur, la nature du gaz et celle de la poussière. A l'aide d'un nomogramme de la méthode de calcul, l'auteur détermine les dimensions et le degré de dépolluissage probable d'un filtre pour gaz de combustion. Passant à un autre exemple, il expose les relations qui existent entre le nombre de cyclones, leurs dimensions, leur caractéristique et celle du filtre, le grain de poussière limite et le degré de dépolluissage. Il discute ensuite de la construction et du fonctionnement d'un filtre à 12 cellules pour gaz de combustion d'une capacité de 40.000 m³/h.

Schrifttumsnachweis

- (1) F. Magy ar, Physikalisch-statistische Grundlagen der Gasreinigung, Radex Rundschau 1948, Heft 1/2, S. 3.
F. S ch ul z, Beiträge zur Zyklonentstaubung, Maschinenbau und Wärmewirtschaft, 1. Jahrgg. (1946), Heft 5/6, S. 89.
In beiden Aufsätzen befinden sich ausführliche Literaturangaben.
- (2) K. A. G u s t a v s s o n, Stoffcentrifug för kornstorleksanalys, Teknisk Tidskrift, 78. Jahrgg. (1948), Heft 38, S. 667.
- (3) E. F e i f e l, Ein staubeigenes Fallgesetz, Osterr. Ing.-Archiv, Bd. 1 (1946), Heft 1/2, S. 92.
Das staubeigene Fallgesetz im Wechsel der Betriebsbedingungen, Osterr. Ing.-Archiv, Bd. 1 (1946), Heft 3, S. 149.

(Eingelangt am 1. März 1949)

Conduite des gazogènes en vue de la production d'un gaz riche

Henry Barret, Usine de Firminy

Betrieb von Generatoren zur Erzeugung eines hochwertigen Gases

Von Henry Barret, Werk Firminy, Frankreich

(Beschreibung der im Werk Firminy angewandten Methoden zur Erzeugung eines hochwertigen Gases für SM-Öfen.)

(Description of methods used in the Firminy Works for the production of a high quality gas for open-hearth furnaces.)

(Description de la méthode employée aux Usines de Firminy pour la production d'un gaz riche pour les fours Siemens-Martin.)

Au cours d'une visite effectuée en 1937 à la Compagnie Austro-Américaine de Magnésie, à Radenthein, nous avons été frappé des résultats extrêmement brillants obtenus dans la conduite des gazogènes alimentant les fours de cuisson de cette usine. Ils présentaient la particularité d'être soufflés en air chaud, à 200°, humidifié de façon constante au moyen d'un dispositif original mis au point par l'usine. On obtenait très régulièrement dans ces conditions un gaz à la température de 400° à l'émission, riche en H (18% environ), et atteignant un pouvoir calorifique inférieur de l'ordre de 1700.

Cette visite a été le point de départ d'une série d'essais entrepris quelques années plus tard aux Acéries et Forges de Firminy pour améliorer la marche des gazogènes, et c'est pourquoi, lorsque les ingénieurs de Radenthein, au début de 1949, ont à leur tour marqué leur intérêt pour la qualité de notre gaz et demandé une note à ce sujet pour la revue Radex, nous avons été très heureux d'accéder à leur désir.

Conditions de Marche en 1939

Après différentes améliorations déjà réalisées au cours de dernières années, nous nous trouvions alors dans la situation suivante:

Un four Martin de 44 t était alimenté par 2 gazogènes Hilger de 2 m. 55, munis du dispositif alimenteur et du bras Chapman.

Les conditions locales, qui n'ont pas varié depuis, sont telles que les gazogènes se trouvent à 75 m environ des fours et leur plateforme de travail à 4 m, 80 au dessus de celle des fours, soit à 11 m 80 au dessus du radier des chambres de récupération. Il est donc nécessaire de produire le gaz avec une pression assez élevée pour vaincre cette différence

Anlässlich eines im Jahre 1937 bei der Österr.-Amerik. Magnesit A. G. in Radenthein durchgeführten Besuches ist die hervorragende Arbeitsweise der Generatoren, welche die Brennöfen mit Gas versorgen, aufgefallen. Der Betrieb dieser Generatoren hat das besondere Merkmal, daß die zugeführte heiße Luft von 200° C mit Hilfe einer von der Firma selbst gebauten Spezialvorrichtung befeuchtet wird. Hierbei wurde ein Gas von sehr gleichmäßiger Zusammensetzung mit einer Austrittstemperatur von 400° C erhalten, welches reich an Wasserstoff (ungefähr 18%) ist und dessen unterer Heizwert ungefähr 1700 kcal/Nm³ beträgt.

Diese hervorragenden Radentheiner Ergebnisse veranlaßten uns auch in Firminy Versuche in ähnlicher Richtung zur Verbesserung des Generatorenanges zu unternehmen, worüber wir nun in der Radex-Rundschau berichten.

Betriebsbedingungen im Jahre 1939

Nach verschiedenen im Laufe der letzten Jahre bereits durchgeführten Verbesserungen herrschten bei uns folgende Betriebsbedingungen: Der 44-t-SM-Ofen wurde von zwei Generatoren von 2,55 m lichtigem Durchmesser, Bauart Hilger, die mit einer automatischen Beschickungsvorrichtung, System Chapman, versehen sind, mit Gas versorgt.

Nach der seither nicht geänderten Anordnung sind die Generatoren ungefähr 75 m von den Öfen entfernt aufgestellt. Die Generatorenbühne liegt 4,80 m höher als die Arbeitsbühne der Öfen und daher 11,80 m über der Kammersole. Zur Überwindung dieses Höhenunterschiedes muß das Gas einen entsprechend hohen Druck haben. Bei normalen Durchgangsverhältnissen in der Gassammelleitung genügten im allgemeinen 20 bis 30 mm WS.

Als Brennstoff gelangte eine Mischung von

de niveau, généralement 20 à 30 mm pour un état normal d'encrassement du collecteur.

Le combustible utilisé était un mélange de:

50% de Blanzky, calibre 15/35; 9 à 15% cendres; 28 à 37% M. V.

25% de Lorraine, calibre 15/35; 3 à 10% cendres; 38 à 43% M. V.

25% de Lorraine, calibre 8/15; 3 à 10% cendres; 38 à 43% M. V.

Le four produisant alors en marche continue 125 t par 24 heures, avec une consommation de 225 kg de charbon, le taux de gazéification moyen était de 117 kg par m² et par heure.

Le soufflage de l'air était assuré par un ventilateur volumogène Root no. 10 avec réglage général du débit par la vitesse, et réglage particulier sur chaque grille par une vanne; la vapeur fournie par une chaudière, à la pression de 8 kg, avec arrivée indépendante sous chaque grille et réglage par vanne. On ne mesurait pas régulièrement la température au cendrier qui devait être de l'ordre de 52°; la consommation d'eau de la chaudière atteignait 0 k, 520 à 0 k, 620 par kg de charbon passé au gazogène; sa consommation de charbon était de 30 kg par tonne environ, soit 13,5% du combustible gazéifié. La hauteur de crasses variait entre 1 m et 1 m 20, le décrassage se faisant de façon discontinue à raison de 2 fois par jour; celle du charbon frais ne dépassait pas 35 cm par suite des difficultés de piquage.

Dans ces conditions, on obtenait un gaz atteignant 700 à 750° à l'émission et répondant aux caractéristiques suivants (I):

Analyse:	CO ₂	6,0%
	O	0,0%
	CO	25,5%
	H ₂	14,5%
	CH ₄	2,5%
	N	51,5%

p. c. i.: 1375

Température théorique de combustion: 1585°

Etudes effectuées

Pendant les années de guerre, et particulièrement à partir de 1941, nous avons procédé à une série d'essais portant sur différents facteurs de marche des gazogènes, mais il ne faut pas s'attendre à trouver ici un exposé d'essais systématiques effectués par variations successives d'un seul paramètre, les conditions étant telles à cette époque que bien des facteurs variaient fréquemment et simultanément sans liaison avec le programme mis sur pied. Nous nous bornerons donc à résumer les conclusions qu'ont

(I) Les analyses sont effectuées par absorption de CO₂ par la potasse; d'O par le pyrogalate de potasse; de CO par le chlorure cuivreux puis par passage à l'eudiomètre.

Le pouvoir calorifique est déterminé par la formule de Le Châtelier:

$$p. c. i. = CO \times 30,55 + H_2 \times 26,06 + CH_4 \times 87,5.$$

50% Blanzky-Kohle (Stückgröße 15/35 mm, mit 9 bis 15% Asche, 28 bis 37% flüchtigen Bestandteilen),

25% Lothringer Kohle (Stückgröße 15/35 mm, 3 bis 10% Asche, 38 bis 43% flüchtige Bestandteile),

25% Lothringer Kohle (Stückgröße 8/15 mm, 3 bis 10% Asche, 38 bis 43% flüchtige Bestandteile)

zur Verwendung.

Der Ofen erzeugte bei kontinuierlichem Betrieb 125 t Stahl/24 h und hatte einen Kohlenverbrauch von 225 kg/t Stahl. Die durchschnittliche Vergasungsleistung betrug daher 117 kg/m² Rostfläche und Stunde.

Die Zuführung der Vergasungsluft besorgte ein Kapselgebläse mit Hauptmengenregelung mittels Geschwindigkeitsregler. Die Einzelverteilung zu jedem Rost erfolgte durch Drosselklappe. Der erforderliche Dampf wurde in einem Kessel mit einem Druck von 8 atü erzeugt und jedem Rost über ein Regulierventil zugeführt. Die Temperatur unter der Aschenschüssel, die etwa 52° betragen sollte, ist nicht regelmäßig gemessen worden.

Der Kohlenverbrauch des Kessels betrug ungefähr 30 kg/t vergaster Kohle, das sind zirka 13,5%; der Wasserverbrauch hingegen belief sich auf 0,52 bis 0,62 kg/kg vergaster Kohle. Der Aschenstand schwankte zwischen 1 und 1,2 m; der Schlackenaustrag erfolgte diskontinuierlich zweimal täglich. Infolge Stocherschwierigkeiten wurde die Höhe der frischen Kohle nicht über 35 cm gehalten.

Unter diesen Bedingungen hatte das Gas am Austrittsstutzen eine Temperatur von 700 bis 750° bei folgender Zusammensetzung*):

CO ₂	6,0%
O ₂	0,0%
CO	25,5%
H ₂	14,5%
CH ₄	2,5%
N ₂	51,5%

Der untere Heizwert betrug 1375 kcal/Nm³; die theoretische Verbrennungstemperatur 1585°.

Beschreibung der durchgeführten Versuche

Die Versuche wurden während der Kriegsjahre, besonders ab 1941, ausgeführt und es konnten daher wegen des häufigen Wechsels der Betriebsbedingungen keine systematischen Zusammenhänge der einzelnen bestimmenden Faktoren gefunden werden. Die erzielten Ergebnisse sind daher lediglich ihren Auswirkungen nach kurz zusammengefaßt.

1. Die Qualität der Steinkohle

Wir haben die verschiedenen Generator-Steinkohlen auf ihre Eignung überprüft, wobei wir

*) Die Analysen erfolgten durch Absorbierung des CO₂ in Kalilauge; des O₂ in alkalischer Pyrogallolösung; des CO in Kupferchlorür und nachfolgendem Durchgang durch ein Eudiometer. Die Heizwertbestimmung geschieht nach der Formel von Le Châtelier:

$$H_u = CO \times 30,55 + H_2 \times 26,06 + CH_4 \times 87,5.$$

cru pouvoir tirer les ingénieurs qui ont participé à ces essais, même si elles ne présentent aucun caractère d'originalité, car le résultat final est fonction de toutes ces observations.

1° — Qualité de la houille

Les facteurs de qualité des houilles pour gazogènes sont assez bien connus et nous les avons vérifiés en remplaçant, au fur et à mesure des possibilités, des charbons flambants des bassins de la Loire ou Blanzky par des charbons lorrains compris dans notre zone d'approvisionnement. Ces derniers ont une teneur faible en cendres et ils sont peu fusibles. En outre, ils sont moins collants et subissent moins le phénomène de gonflement qui se produit vers 450° et qui est dû au dégagement des gaz de distillation à basse température après le tassement de fusion de la houille vers 400°. Enfin les houilles d'âge géologique le plus faible sont les plus intéressantes pour la gazéification parce qu'elles sont plus riches en oxygène et nécessitent moins d'air de soufflage, ce qui entraîne une diminution du ballast d'azote dans le gaz (II).

Par conséquent, un bon charbon pour gazogènes, du type lorrain par exemple, permet d'augmenter la hauteur de combustible frais dans la cuve sans augmenter sensiblement les difficultés de piquage ni le risque de formation de cheminées, ce qui entraîne une augmentation de CO et une diminution de CO₂ et conduit en outre à une augmentation du pouvoir calorifique par la diminution de l'Az dans le gaz.

2° — Calibrage du combustible

Étant donnée une cuve de volume déterminé, alimentée en combustibles de différents calibrages, la surface totale réactive est inversement proportionnelle au diamètre des morceaux, supposés sphériques et homogènes. Il en résulte, pour un calibrage élevé, une plus grande vivacité des réactions, une température plus haute et plus localisée à la base de la cuve, c'est-à-dire une allure chaude à la gazéification (qu'il faut bien se garder de confondre avec une température élevée du gaz à l'émission). On favorise ainsi la réduction de CO₂ en CO. De plus, le gaz produit au gazogène peut être considéré comme un mélange de gaz de distillation et de gaz mixte de gazéification proprement dit du semicoke résiduel; CH₄ se dégage principalement au début de la distillation, dans les conditions qui se trouvent être celles du gazogène, et l'on peut dire que, pour une même durée de séjour du combustible dans la cuve, le dégagement de CH₄ sera d'autant plus complet que l'allure de l'appareil sera plus chaude à la base.

D'autre part, un empilage homogène du combustible donne le maximum de régularité de marche avec l'injection d'air minimum, évite les chemine-

trachteten, die Flammkohlen aus dem Loire- oder Blanzky-Becken durch die leichter beschaffbare Lothringer Kohle zu ersetzen. Diese zeichnet sich durch einen niedrigen Aschengehalt und geringe Schmelzbarkeit aus. Außerdem ist sie weniger backend und treibt nicht so stark. Das Treiben tritt bei ungefähr 450° auf und ist dem Umstand der Entwicklung von Destillationsgasen bei niedriger Temperatur sowie der Erweichung der Steinkohle bei 400° zuzuschreiben. Für die Vergasung sind jüngere Steinkohlen die geeignetsten, weil sie reicher an Sauerstoff sind und daher weniger Vergasungsluft benötigen, wodurch eine Verringerung des N₂-Ballastes im Gas eintritt*).

Bei Verwendung guter Generatorkohle — zum Beispiel aus dem Loiregebiet — kann die Schütthöhe vergrößert werden. Dies führt zu einer Erhöhung des CO- und einer Verringerung des CO₂-Gehaltes und außerdem wird der Heizwert infolge Verringerung des Stickstoffes im Gas erhöht, ohne daß dabei besondere Schwierigkeiten beim Stochern oder Durchbläser auftreten.

2. Die Stückgröße des Brennstoffes

Wird ein Schacht von bestimmtem Rauminhalt mit Brennstoffen verschiedener Stückgröße gefüllt, so steht die gesamte an der Vergasung beteiligte Oberfläche, unter der Annahme der Homogenität und Kugelform, im umgekehrten Verhältnis zum Durchmesser des Gutes. Daraus ergibt sich, daß bei kleiner Stückgröße die Reaktionen lebhafter und die Temperaturen besonders im unteren Teil des Schachtes höher werden. Der Generatorgang wird also heißer, was jedoch keinesfalls mit hoher Gasaustrittstemperatur zusammenhängt. Auf diese Weise wird die Reduktion von CO₂ zu CO begünstigt. Das erzeugte Gas besteht somit aus Destillations- und Klargas. Letzteres stammt aus der eigentlichen Vergasung von Halbkoks in der Feuerzone. Das Methan entsteht hauptsächlich zu Beginn der Destillation, wobei unter der Annahme gleicher Aufenthaltsdauer des Brennstoffes im Schacht das Freiwerden um so vollständiger erfolgt, je heißer der Gang über dem Rost ist.

Ein gleichmäßiger Aufbau des Brennstoffbettes erlaubt die Zuführung geringster Windmengen und vermeidet die Bildung von Kanälen, in welchen eine teilweise Verbrennung des Gases unter Anreicherung an CO₂ stattfindet (z. B. Randfeuer). Die Schütthöhe läßt sich somit vergrößern, ohne daß Schwierigkeiten am Rost entstehen. Alle diese Faktoren gewährleisten einen regelmäßigen, betriebssicheren Generatorgang.

Eine Mischung verschiedener Korngrößen ist daher unbedingt zu vermeiden, insbesondere das Vorhandensein eines Feinanteils. Diese Überlegungen wurden überprüft, wobei ausschließlich Kohle aus Lothringen in einer Korngröße von 35/50 mm zur Verwendung kam. Die Betriebs-

(II) Teneur en O des divers combustibles: anthracite 1,5%; charbon flambant de la Loire 5%; de la Sarre 11; lignite 20; tourbe 32; bois 44.

* O₂-Gehalt verschiedener Brennstoffe: Anthrazit 1,5%, Loire-Gasflammkohle 5%, Saar-Gasflammkohle 11%, Braunkohle 20%, Torf 32%, Holz 44%.

ments privilégiés de l'air à travers la masse avec formation de cheminées, source de combustion partielle du gaz et d'enrichissement en CO_2 et permet d'augmenter la hauteur de combustible frais, sans difficultés de conduite de la grille.

Par conséquent, le mélange de plusieurs calibres est à proscrire, surtout la présence de menu, et nous avons vérifié ces considérations par l'emploi exclusif de charbon de Lorraine de calibre 35/50, dans les mêmes conditions de marche qu'avant 1939, après avoir mis à la fois en évidence l'influence du combustible et celle du calibre.

3° — Asséchement de la vapeur d'injection

La dissociation intégrale de la vapeur sèche paraît être également un facteur très important de la qualité du gaz. Sans précautions spéciales, la vapeur entraîne une émulsion de gouttelettes d'eau dont la vaporisation provoque un abaissement très sensible de la température de la zone chaude du gazogène. On observe alors les caractéristiques du gaz froid, c'est-à-dire enrichissement en H et CO_2 , abaissement de CO et CH_4 et du pouvoir calorifique. L'allure froide du gazogène peut-être d'ailleurs masquée par la présence de cheminées, avec combustion partielle du gaz qui élève la température à l'émission. C'était exactement notre situation au début de ces essais.

Nous avons poursuivi l'asséchement de la vapeur injectée en prenant successivement les précautions suivantes:

alimentations fréquentes en eau de la chaudière, avec limitation stricte du plan d'eau pour éviter les entraînements par ébullition tumultueuse;

installation d'une vanne d'étranglement à la sortie de la chaudière alimentant la nourrice en vapeur à 4 k asséchée par détente;

disposition systématique de toutes les prises de vapeur à la partie supérieure des canalisations;

mise en place d'un séparateur et d'un purgeur automatique, et inclinaison de la conduite principale vers le purgeur;

calorifugeage soigné des conduites;

enfin, surchauffe de la vapeur à 200° .

A titre d'exemple, avant calorifugeage, on a trouvé jusqu'à 1400 kg d'eau condensée en 24 heures sous le purgeur et nous avons vérifié l'impossibilité de dépasser alors une température de 55° au cendrier, l'excès de vapeur injectée se bornant à s'y condenser.

Les modifications ci-dessus, et particulièrement le calorifugeage avant même la mise en service du surchauffeur, ont changé totalement l'allure des grilles: pour une même température d'injection, la température à l'émission a été fortement réduite, avec condensation de goudron; la teneur en H s'est abaissée en même temps que celle en CO_2 tandis qu'on observait un enrichissement très net en CO et CH_4 .

bedingungen blieben die gleichen wie vor 1939, wodurch der Einfluß des Brennstoffes und der Körnung gezeigt werden konnte.

3. Das Trocknen des zugesetzten Dampfes

Eine vollständige Umsetzung des trockenen Dampfes scheint ebenfalls ein sehr wichtiger Faktor für die Gasqualität zu sein. Ohne besondere Vorkehrungen führt der Dampf eine Emulsion von kleinen Wassertropfen mit sich, deren Verdampfung dann ein starkes Absinken der Temperatur der Feuerzone bedingt. Es werden bei dieser Betriebsweise die Eigenschaften eines zu kalt erblasenen Gases beobachtet, d. h. es ergibt sich eine Anreicherung an H_2 und CO_2 sowie ein Fallen des CO- und CH_4 -Gehaltes und somit auch des Heizwertes. Der kalte Gang des Generators kann übrigens durch das Auftreten von Kanälen, in welchen teilweise Verbrennung des Gases unter Erhöhung der Austrittstemperatur stattfindet, verschleiert werden. Dieser Zustand war zu Beginn der Versuche vorhanden.

Das Trocknen des eingeblasenen Dampfes wurde unter folgenden Vorkehrungen durchgeführt:

- Dem Kessel wurde häufig Wasser zugeführt, wobei aber der Wasserstand genauestens eingehalten worden ist, um ein Mitreißen von Tröpfchen durch zu heftiges Kochen zu vermeiden.
- Anbringen eines Reduzierventils beim Austritt aus dem Kessel, durch welches die Menge so geregelt wird, daß unter Entspannung trockener Dampf von 4 atü entsteht.
- Verlegung sämtlicher Dampfnahmestellen an den oberen Teil der Leitungen.
- Aufstellung eines Kondensstopfes mit automatischer Entleerung und Gefälle der Hauptleitung gegen den Wasserabscheider.
- Sorgfältige Isolierung der Leitungen.
- Überhitzung des Dampfes auf 200° .

Vor Anbringung der Isolierung hatten sich unter dem Kondensstopf in 24 Stunden bis zu 1400 kg Kondenswasser abgeschieden. Weiters ergab sich die Unmöglichkeit, unter der Aschenschüssel eine Temperatur von 55° zu überschreiten, weil der Überschuß des zugesetzten Dampfes kondensierte.

Die obgenannten Änderungen, besonders die Isolierung der Leitungen, die noch vor der Inbetriebnahme eines Überhitzers angebracht wurde, haben den Gang der Generatoren vollkommen geändert: Bei unveränderter Luft-Dampfgemischtemperatur ist die Gasaustrittstemperatur stark herabgesetzt worden, wobei es zur Kondensation von Teer kam. Gleichzeitig ist der Wasserstoff — wie auch der Kohlensäuregehalt zurückgegangen, während der Kohlenoxyd- und Methan-Gehalt deutlich angestiegen war.

Nun erst konnte die erforderliche Luft-Dampf-Mischtemperatur unter der Aschenschüssel eingestellt werden. Diese wurde in einem Temperatur-

A partir de ce moment, on a pu réaliser au cendrier la température du mélange air-vapeur désirée et nous l'avons fait varier entre 30 et 65° pour une température de 15° environ de l'air ambiant. (Il ne faut pas oublier en effet que cette dernière influe sensiblement sur la température du mélange et le calcul montre qu'une élévation de température de 1° de l'air ambiant augmente d'environ $\frac{3}{4}$ de degré celle du mélange.) Nous avons constaté, de façon quelque peu paradoxale, que la température d'injection avait alors assez peu d'influence sur la marche du gazogène et sur la qualité du gaz obtenu. On a pensé que le mélange injecté au cendrier n'était pas saturé à la pression atmosphérique correspondante et qu'il se saturait grâce à l'humidité présente à la base de la colonne de crasses.

Pour cette même raison, l'influence de la température ambiante, dans une marche à température d'injection constante, n'avait pas l'influence qu'on était en droit d'attendre en théorie. Nous avons obtenu en pratique des variations maxima de $\pm 1,5\%$ sur les teneurs en CO et H tant en faisant varier la température d'injection pour une même température de l'air qu'en conservant la température d'injection constante pour des variations de l'ordre de 15° de l'air ambiant. Pratiquement, la limite inférieure de la température d'injection, au dessous de laquelle la conduite des grilles devenait difficile et risquait d'entraîner la formation de cheminées, s'est établie vers 35° dans notre cas particulier pour une température extérieure de 15° environ. Nous avons adopté en définitive une température du mélange air-vapeur de 40° pour la période froide et de 45° pour la période chaude, l'air étant aspiré à une température moyenne de l'ordre de 20° dans le local fermé des ventilateurs Root.

Il convient de préciser que la surchauffe, de laquelle on attendait primitivement beaucoup, mais qui n'a été réalisée qu'en dernier lieu dans la série des mesures d'assèchement de la vapeur, a été pratiquement sans autre effet que de diminuer encore un peu la consommation de charbon de la chaudière.

4° — Influences diverses

Nous n'avons pas étudié l'influence du taux de gazéification, car nous avons estimé qu'il était inutile de chercher à alimenter dans de bonnes conditions un four avec un seul gazogène de 2 m, 55 au lieu de 2. Notre taux moyen s'est quelque peu relevé avec l'augmentation de production des fours, pour atteindre 132 kg par m²/heure, ainsi qu'il sera précisé ultérieurement, et nous estimons ce chiffre raisonnable et sans doute susceptible d'être encore légèrement augmenté; mais il est absolument certain qu'un accroissement excessif de l'allure du gazogène tend à accroître l'épaisseur de la zone chaude en diminuant le gradient de température entre celle-ci et la couche de charbon frais, au dé-

bereich zwischen 30 und 68° bei einer Temperatur der Außenluft von ungefähr 15° variiert. Die Außenlufttemperatur beeinflusst nämlich wesentlich die Gemischtemperatur, denn eine Berechnung zeigt, daß eine Erhöhung der Temperatur der Umgebungsluft um 1° auch die der Mischung ungefähr um $\frac{3}{4}$ ° erhöht. Man gelangte zu der etwas paradoxen Feststellung, daß die Gemischtemperatur damals ziemlich wenig Einfluß auf den Generatorgang sowie auf die Qualität des erzeugten Gases hatte. Es wurde deshalb angenommen, daß die eingeblasene Mischung noch nicht entsprechend dem atmosphärischen Druck mit Wasserdampf gesättigt wäre und daß eine Sättigung erst durch die Feuchtigkeit im unteren Bereich der Schlackensäule erfolge.

Aus dem gleichen Grunde hatte auch die Außentemperatur beim Betrieb mit konstanter Gemischtemperatur nicht den Einfluß, den man theoretisch hätte erwarten können. Die Praxis ergab nämlich, daß Maximalschwankungen von $\pm 1,5\%$ in den CO- und H₂-Gehalten auftraten, wenn entweder die Gemischtemperatur bei konstanter Außentemperatur, oder die Außentemperatur bei konstanter Gemischtemperatur um 15° verändert wurden. In Firminy hat sich die untere Grenze der Gemischtemperatur, unter der die Führung der Generatoren schwierig wurde und die Bildung von Durchbläsern drohte, zu etwa 35° C bei einer Außentemperatur von ungefähr 15° ergeben. Schließlich ist eine Luft-Dampf-Mischtemperatur von 40° für die kalte Jahreszeit und von 45° für den Sommer ermittelt worden, wobei die Luft mit einer Durchschnittstemperatur von 20° aus dem geschlossenen Raum der Ventilatoren angesaugt wurde.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Überhitzung des Wasserdampfes, von der man sich ursprünglich viel erwartete, die aber erst an letzter Stelle in der Reihe der Maßnahmen zur Dampftrocknung durchgeführt wurde, praktisch nur die eine Wirkung hatte, daß der Kohlenverbrauch des Kessels sich etwas vermindern ließ.

4. Verschiedene andere Einflüsse

Der Einfluß der Generatorrostbelastung ist nicht untersucht worden, da es von vornherein aussichtslos war, auch unter besten Bedingungen einen derartig großen Ofen mit Gas aus nur einem einzigen Generator von 2,55 m Durchmesser beheizen zu wollen. Mit der Erhöhung der Ofenproduktion hat sich auch der mittlere Durchsatz etwas erhöht und erreichte 132 kg/m² und Stunde. Diese Belastung kann als normal angesehen und zweifellos noch ein wenig erhöht werden. Es ist jedoch als sicher anzunehmen, daß eine übermäßige Forcierung der Generatoren zu einer Erhöhung der Feuerzone führt, wobei gleichzeitig — abgesehen vom Auftreten der Neigung zur Bildung von Kanälen — die Entgasungszone zum Nachteil der CO₂-Reduktion und der CH₄-Destillation verringert wird.

Der kontinuierliche Schlackenaustrag mittels eines Pilgerschrittantriebes hat sich bei Verwendung von Kohle mit einem hohen Aschengehalt als

triment de la réduction de CO_2 et de la distillation de CH_4 , sans parler de la tendance à la formation de cheminées.

Le décrassage continu, réglé par un dispositif à pas de pélerin, s'est révélé très intéressant dans les périodes d'emploi de charbon à teneur élevée en cendres pendant lesquelles le niveau des crasses pouvait varier sensiblement d'un décrassage à l'autre si l'on se contentait d'en faire 2 ou 3 par jour. En pareil cas, on ne marche pas en effet la plupart du temps dans les conditions les meilleures qu'on ait pu définir. Mais avec des charbons à faible teneur en cendres le décrassage continu n'est absolument pas indispensable et on peut se contenter de 2 ou 3 décrassages journaliers. Le cendrier est cependant animé d'un mouvement de rotation en sens inverse entre les décrassages.

Conditions de marche actuelles

Le charbon employé provient uniquement du bassin lorrain, au calibrage 35/50 et accuse en moyenne 5% de cendres et 42% de matières volatiles.

Le four vient de produire, au cours des derniers mois, 150 t par 24 h, avec une consommation de charbon de 210 kg, en déduisant le combustible de réchauffage du dimanche, ce qui donne un taux moyen de gazéification de 132 kg par m^2 , et par heure. La vapeur à 7 k est surchauffée à 200° ; la température au cendrier varie entre 40 et 45° selon le saison ainsi qu'il a été précisé précédemment; la consommation d'eau de la chaudière atteint environ 0 k, 400 par kg de charbon passé au gazogène, et la consommation de charbon de la chaudière 15 kg par tonne, soit 7,15% du combustible gazéifié. La hauteur de crasses varie entre 1 m et 1,10 m avec 2 décrassages par jour; celle de charbon frais atteint environ 60 à 70 cm.

La température du gaz à l'émission est assez régulièrement de 550° et les caractéristiques moyennes du gaz sont les suivantes:

Analyse:	CO_2	2,0%
	CO	32,5%
	CH_4	3,4%
	H_2	13,5%
	N_2	48,6%

p. c. i.: 1640

température théorique de combustion:
1700° environ

Enfin, la régulation automatique est assurée, pour la pression du gaz au collecteur et pour la température du mélange air-vapeur, par des régulateurs Arca, le gazier n'ayant plus en principe qu'à régler l'alimentation en charbon de son appareil, en fonction de la demande du four.

Conclusions

En dehors de quelques autres facteurs secondaires, l'amélioration de la qualité du gaz a permis

zweckmäßig erwiesen. Da jedoch der Schlackenstand in der Aschenzone auch wesentlich schwanken konnte, genügte es, den Austrag nur 2- bis 3mal pro Tag vorzunehmen. Hierbei fand der Betrieb während eines Großteils der Zeit tatsächlich nicht unter den als am besten erkannten Bedingungen statt. Bei Kohlen mit nur geringem Aschengehalt ist ein kontinuierliches Abschlacken nicht unbedingt erforderlich, weshalb ebenfalls ein 2- bis 3maliger täglicher Austrag genügt.

Zwischen den einzelnen Abschlackungen wird die Aschenschüssel hin- und hergehend bewegt.

Die gegenwärtigen Betriebsbedingungen

Es wird nur Kohle aus dem Lothringer Becken in einer Korngröße von 35/50 mm verwendet. Sie enthält durchschnittlich 5% Asche und 42% flüchtige Bestandteile. Im Laufe der letzten Monate hat der Ofen 150 t Stahl/24 h erzeugt. Der Kohlenverbrauch betrug 210 kg/t Stahl, wovon die Kohle für das Warmhalten an Sonntagen abgezogen ist. Es ergibt sich somit eine durchschnittliche Generatorbelastung von rund 132 kg Kohle/ m^2 . h. Der Dampf von 7 atü wird auf 200° überhitzt; die Temperatur im Windkasten schwankt, je nach der Jahreszeit zwischen 40 und 45° ; der Wasserverbrauch des Kessels erreicht ungefähr 0,4 kg/kg dem Generator zugeführter Kohle. Der Kohlenverbrauch des Kessels beträgt 15 kg/t, d. i. 7,15% des vergasteten Brennstoffes. Der Schlackenstand schwankt zwischen 1,00 und 1,10 m bei zwei Entschlackungen pro Tag. Die Höhe der frischen Kohlschichte beträgt zirka 60 bis 70 cm.

Die Gastemperatur am Abzugsstutzen liegt um 550° ; die Durchschnittsanalyse ist folgende:

CO_2	2,0%
CO	32,5%
CH_4	3,4%
H_2	13,5%
N_2	48,6%

Der untere Heizwert errechnet sich somit zu 1640 kcal/ Nm^3 , die theoretische Verbrennungstemperatur liegt bei 1700° C.

Schließlich wird jetzt noch die automatische Gasdruckregelung in der Hauptgasleitung und die Einstellung der Luft-Dampf-Mischtemperatur durch Arca-Regler bewirkt, so daß der Generatorenwärter nur die Kohlenaufgabe nach Maßgabe des Bedarfs einzustellen hat.

Schlußfolgerungen

Abgesehen von einigen nebensächlichen Faktoren konnte durch wesentliche Verbesserung der Gasqualität eine Erhöhung der Produktion von 125 auf 150 Tonnen Stahl/24 h unter schwierigen Verhältnissen, wie niedriger Prozentsatz an festem Roh-eisen, mittelmäßige Schrottqualität, die eine Einsetzdauer von bis zu $5\frac{1}{4}$ Stunden erfordert, erreicht werden.

l'augmentation de la production déjà citée de 125 à 150 t par 24 h. dans des conditions locales peu favorables: faible pourcentage de fonte solide, qualité médiocre des ferrailles nécessitant 5 h, $\frac{1}{4}$ de chargement. Cette amélioration se mesure par l'accroissement du pouvoir calorifique et surtout de la température de combustion théorique, plus sensible encore qu'il n'apparaît par son calcul, car le gaz actuel est certainement plus sec qu'avant guerre et la flamme plus lumineuse.

Ces conditions de marche ne peuvent sans doute pas être exactement copiées pour une installation différente de la nôtre, car la bonne marche d'un gazogène est un équilibre difficile à réaliser entre une série de suggestions contradictoires, mais on peut retenir, semble-t-il, les principes suivants comme étant valables dans tous les cas: l'obtention d'un gaz de pouvoir calorifique élevé donnant une haute température de combustion exige principalement une teneur faible en CO_2 et N, aussi basse que possible en vapeur d'eau non dissociée, forte en CO et CH_4 , celle en H étant moins importante.

Il est donc souhaitable d'employer un combustible d'âge géologique récent, plus riche en O et réduisant la quantité d'air de gazéification et par suite le ballast d'AZ.

En second lieu, la présence de cheminées, par lesquelles passe de l'air qui brûle le gaz en formation, est évidemment à proscrire dans la conduite du gazogène; on y est aidé par un combustible non collant, à cendres peu fusibles et de calibrage assez gros et régulier.

La production d'un gaz sans humidité exige l'utilisation de vapeur sèche.

Enfin, le gaz produit étant un mélange de gaz de distillation et de gaz de gazéification, une teneur élevée en CH_4 sera favorisée par une distillation active, d'une part, et une teneur élevée en CO par une réduction poussée de CO_2 d'autre part. Ces deux conditions sont réalisées grâce à une température aussi élevée que possible de la zone la plus chaude du gazogène et grâce à son épaisseur la plus réduite, en même temps que par la plus grande hauteur de combustible frais, ce qu'on obtient grâce à une allure non poussée, à un charbon de calibrage assez gros, régulier, sans poussière, et à l'emploi limité de vapeur sèche.

Enfin, le soufflage par ventilateur volumogène et le contrôle automatique des meilleures conditions de marche, préalablement déterminées par essais, constituent certainement des facteurs favorables.

Nous tenons à remercier la Direction des Aciéries et Forges de Firminy d'avoir bien voulu nous autoriser à publier ces notes, et à rendre hommage au regretté ingénieur-conseil Albert Mayencon qui a inspiré et guidé la plupart de ces essais, et aux résumés duquel nous avons fait plusieurs emprunts, ainsi qu'à Monsieur Soubes, actuellement Chef d'Aciérie de cette Société, qui a largement contribué à les mener à bien.

Augenfälliger als jede Durchrechnung zeigen die erzielten Ergebnisse als Folge der Erhöhung des Heizwertes und der theoretischen Verbrennungstemperatur, daß das gegenwärtig erzeugte Gas bestimmt trockener und die Flamme leuchtender ist als vor dem Kriege.

Bekanntlich können Betriebsbedingungen von einer auf die andere Anlage nicht ohne weiteres übertragen werden, weil das empfindliche Gleichgewicht eines guten Generatorenbetriebes von einer Reihe sich scheinbar widersprechenden Faktoren beeinflusst wird. Für alle Fälle können jedoch folgende allgemeingültige Grundsätze aufgestellt werden: Die Erzeugung eines Generatorgases von hohem Heizwert und hoher Verbrennungstemperatur hängt hauptsächlich von niedrigen CO_2 - und N_2 -Gehalten, einem möglichst geringen Gehalt an unzersetztem Wasserdampf und schließlich von einem hohen Anteil an CO und CH_4 ab. Der Gehalt an H_2 spielt dabei eine geringere Rolle.

Es ist daher zu empfehlen, einen Brennstoff zu verwenden, der aus einem jüngeren geologischen Zeitalter stammt, reich an O_2 ist, und deshalb eine geringere Menge an Vergasungsluft erfordert, wodurch der Stickstoffballast vermindert wird.

Weiters ist die Entstehung von Kanälen im Brennstoffbett, in welchen die Luft das Gas verbrennt, unbedingt zu vermeiden. Die Verwendung nicht backender Brennstoffe mit wenig schmelzbarer Asche und geeigneter gleichmäßiger Körnung ist hierfür die Voraussetzung. Die Erzeugung eines Gases ohne Feuchtigkeit erfordert die Anwendung von trockenem Dampf.

Da schließlich das erzeugte Gas eine Mischung von Destillations- und Klargas ist, wird ein hoher CH_4 -Gehalt durch eine wirksame Destillation und ein hoher CO-Gehalt durch eine starke Reduktion des CO_2 begünstigt. Zur Erfüllung dieser beiden Bedingungen ist einerseits die Einhaltung einer möglichst hohen Temperatur der Feuerzone des Generators bei geringstmöglicher Höhe derselben, andererseits aber große Schütthöhe erforderlich. Dies kann bei einem nicht forcierten Betrieb durch Verwendung einer staubfreien Kohle von geeigneter Stückigkeit und begrenzter Verwendung von trockenem Dampf erreicht werden.

Wichtige Faktoren sind schließlich noch die Windzuführung mittels Kapselgebläse und die automatische Kontrolle der besten Betriebsbedingungen, die vorher durch Versuche ermittelt wurden.

An dieser Stelle sei der Direktion der „Aciérie et Forges de Firminy“ für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Abhandlung gedankt. Gleichzeitig soll dem leider zu früh verstorbenen beratenden Ingenieur Albert Mayencon, der die meisten dieser Versuche vorgeschlagen und geleitet hat und von dessen Aufzeichnungen einiges entlehnt wurde, unsere Ehrerbietung ausgedrückt werden. Schließlich wird auch Mr. Soubes, dem gegenwärtigen Stahlwerkschef von Firminy, der wesentlich zum Gelingen dieser Arbeiten beigetragen hat, gedankt.

Zusammenfassung

Es werden Versuche beschrieben, die im Werke Firminy zur Verbesserung der Qualität des Generatorgases durchgeführt wurden. Die Qualität des in einem Stahlwerk verwendeten Heizgases gehört zu den wichtigsten Faktoren für den guten Gang der Ofen, denn jeder beim Betrieb der Generatoren erzielte Fortschritt ist von bedeutenden Auswirkungen.

Ein hoher Heizwert und damit eine hohe Verbrennungstemperatur des Generatorgases ist hauptsächlich eine Folge von niedrigen Gehalten an CO_2 , N_2 und nicht zersetztem Wasserdampf sowie hohen Gehalten an CO und CH_4 , während der H_2 -Gehalt eine geringere Rolle spielt. Zur Erreichung dieses Zieles haben sich folgende Maßnahmen als besonders wichtig erwiesen: Verwendung O_2 -reicher Kohlen, wodurch die erforderliche Menge an Vergasungsluft und damit der Stickstoffballast herabgesetzt wird.

Vermeidung der Entstehung von Kanälen im Brennstoffbett durch Verwendung nicht backender Kohlen mit wenig schmelzbarer Asche und von geeigneter gleichmäßiger Körnung.

Einhaltung einer möglichst hohen Temperatur der Feuerzone des Generators bei geringstmöglicher Höhe derselben sowie andererseits größter Schütthöhe. Windzuführung mittels Kapselgebläse und automatische Kontrolle der vorher durch Versuche ermittelten besten Betriebsbedingungen.

Summary

The experiments conducted at the Firminy Works in connection with attempts to improve the quality of generator gas are described. Since the quality of the heating gas used in a steel works is one of the most important factors in the efficient working of the furnaces, any step forward in the operation of generators is of the greatest importance.

The high calorific value, and therefore the heat of combustion of a generator gas depends on the one hand mostly on a low content of CO_2 , N_2 and non-decomposed steam, and on the other hand on a high content of CO and CH_4 , while the H_2 content is of small importance. To achieve this goal the following measures have been shown to be essential:

The use of coal rich in O_2 , as a result of which the volume of air required for combustion, and therefore also the nitrogen ballast, are reduced.

The avoidance of the creation of channels in the firebed through the use of non-caking fuel with a low melting ash content and of suitable, even grain.

Maintenance of the highest possible temperature in the combustion zone of the generator and at the same time keeping this zone as low as possible, while on the other hand keeping the freeing hopper as high as possible. Air feed by means of rotary blower and automatic control of the most favourable working conditions, established as a result of experiments.

Résumé

L'auteur décrit les essais effectués aux usines Firminy en vue d'améliorer la qualité des gaz de gazogène, étant donné que la qualité du gaz de chauffage employé dans une aciérie constitue un des facteurs principaux pour la bonne marche des fours et que, pour cette raison, chaque progrès réalisé dans le fonctionnement des gazogènes revêt une importance particulière.

Un haut pouvoir calorifique et, partant, une température de combustion élevée du gaz de gazogène dépendent surtout de la faible teneur en CO_2 , en N_2 et en vapeur d'eau non dissociée, ainsi que de la haute teneur en CO et en CH_4 , tandis que la teneur en H_2 joue un rôle de moindre importance. Il a été démontré que, pour atteindre ce but, les mesures suivantes sont nécessaires:

utiliser des charbons riches en O_2 , ce qui réduit la quantité d'air nécessaire à la gazéification et par conséquent le ballast d'azote;

éviter la formation de cheminées dans la masse du combustible, par l'emploi de charbons non-collants à cendres peu fusibles et d'un calibre approprié et uniforme;

maintenir une température aussi élevée que possible dans la zone chaude du gazogène, tout en maintenant aussi basse que possible la hauteur de cette zone et aussi haute que possible celle de la colonne de charbon. Soufflage par ventilateur volumogène et contrôle automatique des meilleures conditions de fonctionnement établies au préalable par une série d'essais.

(Eingelangt am 8. Juli 1949)

AUS DER LITERATUR

30 Jahre Entwicklung des SM-Ofenbaues in den Vereinigten Staaten im Vergleich zu den Verhältnissen in Europa

(A report on the development of the construction of open-hearth furnaces in the U. S. A. during the last 30 years, in comparison with European conditions, on the basis of a comprehensive American survey by R. Noor*.)

(Se basant sur un important travail américain de R. Noor*), l'article rend compte du développement aux Etats-Unis de la construction des fours Siemens-Martin au cours des trente dernières années, par rapport aux conditions existant en Europe.)

Die Gesamtstahlerzeugung in den USA betrug im Jahre 1948 73 Mill. t und in Kanada rund 3 Mill. t. Durch den zur Zeit im Gange befindlichen Ausbau der Leistungsfähigkeit bis zum Ende des laufenden Jahres auf 85,5 Mill. t dürfte bei einem Gesamtausnutzungsgrad der Kapazität von 96% eine Stahlerzeugung für das Jahr 1949 von 82 Mill. metr. t Rohstahl zu erwarten sein. Hievon sind 90% SM-Stahl und je 5% Elektro- und Bessemerstahl.

Im Hinblick auf diese gewaltigen Leistungen ist es aufschlußreich, einmal einen Rückblick auf die Entwicklung des SM-Ofens in Amerika bis zum heutigen Stand zu halten und Vergleiche mit den Verhältnissen in Europa zu ziehen.

Im amerikanischen Schrifttum findet sich eine umfangreiche Arbeit*), in welcher an Hand von Auszügen aus über 300 Veröffentlichungen der Weltfachliteratur die Entwicklung des SM-Ofens in den Vereinigten Staaten gezeigt wird.

Genau wie in Europa, so ist auch hier seit den Erfindungen von Siemens und Martin lange Jahrzehnte hindurch die Entwicklung des SM-Ofens nur langsam und ausschließlich auf empirischem Wege erfolgt. Noch bis in die ersten zwanziger Jahre war die wissenschaftliche Basis für den Ofenbau, -betrieb- und -überwachung noch verhältnismäßig schmal. Es war zu dieser Zeit zufolge mangelnder Meßüberwachungen noch unmöglich, eine brauchbare Wärmebilanz für den SM-Ofen aufzustellen. In Deutschland versuchte jedoch Bansen bereits 1923 durch rechnerische Analyse zu einer Wärmebilanz zu gelangen. Einige Jahre später wurden erstmalig für den Herdschmelzofen die Wärmeübertragungsgesetze bezüglich Strahlung und Konvektion klar definiert und daraus Richtlinien für den richtigen Bau von SM-Ofen abgeleitet. Im weiteren Verfolg erkannte man dann auch die Bedeutung der Luft- und Gaseintrittsgeschwindigkeiten und ihr Verhältnis zueinander. Damit ergaben sich auch die Grundlagen für die Erzielung günstigster Ofenabmessungen: wie Herdfläche, Belastung, Wärmebedarf usw. Zwischen 1925 und 1930 wurden klare Erkenntnisse sowohl über die Gasstrahlung und die Bedeutung der Leuchtkraft der Flamme als auch über den Wärmeübergang im Gitterwerk der Kammern geschaffen. Zu diesem Zeitpunkt befaßte man sich auch bereits mit den Versuchen zum Leuchtendmachen nicht- oder schwachleuchtender Flammen, wie z. B. von Koksofengas; nicht

nur durch künstliche Karburierung, sondern auch durch Abspaltung von Ruß aus den Gasen, was unter Einhaltung ganz bestimmter Vorwärme- und Geschwindigkeitsbedingungen von Gas und Luft möglich ist.

Nach vielen Rückschlägen und mehr oder weniger erfolgreichen Karburierungsversuchen wird schließlich das zu Beginn der dreißiger Jahre verfolgte Ziel, um jeden Preis eine gutleuchtende, möglichst lange, das Bad bedeckende Flamme zu erzeugen, erreicht. In Amerika hatte bis zu diesem Zeitpunkt der im SM-Ofen verwandte Brennstoff mehrmals gewechselt. Während die althergebrachte Beheizungsart mit Generatorgas, und dort, wo es verfügbar war, mit Erdgas, bis etwa 1920 fast ausschließlich in USA Anwendung fand und vorübergehend in den Hüttenbetrieben Kohlenstaub als Heizmittel eine ziemliche Rolle spielte, der jedoch wegen der Ascheschwierigkeiten bald wieder aufgegeben wurde, wurde seit 1927 in steigendem Maße Koksofengas an Stelle von Generatorgas verwendet. Wenn auch 1930 noch überwiegend Generatorgasöfen in Betrieb waren, so änderte sich jedoch das Bild in USA bis etwa 1937 grundlegend, indem die Ofen in steigendem Maße auf Betrieb mit Koksgas unter Karburierung durch Öl oder Kohlenstaub und auch Mischgasbetrieb mit Generatorgas und Hochofengas umgestellt wurden. Die gleiche Entwicklung erfolgte auch in Europa, besonders im Ruhrgebiet, wo durch die Verbundwirtschaft alle Möglichkeiten gegeben waren.

Gleichzeitig mit dieser Umstellung kam in Amerika aber auch zufolge des niedrigen Preises die reine Ölbeheizung auf. Nachdem das Problem der Ölzerstäubung und der Verlängerung der Flamme einigermaßen gelöst war, erfolgte eine dermaßen rasche Entwicklung dieser Beheizungsweise, daß schon bis zu Beginn des zweiten Weltkrieges Öl der vorherrschende Brennstoff in den amerikanischen Stahlwerken wurde, während das Erdgas bis heute an zweiter Stelle steht. Auch in Europa fand man — selbst bei dem erforderlichen Import — auf Grund des niedrigen Preises einen großen Anreiz zur Verwendung von Öl als Brennstoff für den Martin-Ofen. So wird heute in zunehmendem Maße in England und Schweden sowie in Oberschlesien, Ungarn und in anderen Ländern Öl verwendet. Schließlich gipfelt der neueste Stand der Verbrennungstechnik in der Verwendung von Sauerstoff, wodurch eine erhebliche Erhöhung der Schmelzleistung erwartet und auch bereits erzielt wird.

*) R. Noor, Proc. Nat. Open Hearth Comm. 28 (1944), Iron & Steel Div. Americ. Inst. min metallurg. Engrs, S. 76—87.

Alle bisher erwähnten Änderungen und Umstellungen bedingten naturgemäß auch entsprechende Maßnahmen und Neukonstruktionen im SM-Ofenbau.

Bis 1920 war an der normalen Bauweise nichts Wesentliches geändert worden. Man „kopierte“ vorhandene Ofen, Veränderungen bestanden hauptsächlich in der Vergrößerung der Ofen, speziell der Oberöfen. Da in USA das SM-Verfahren in der Eisen- und Stahlindustrie bei weitem vorherrschend ist und auch heute noch fast 90% ausmacht, entstanden dort reine SM-Großbetriebe, wie beispielsweise die Gari-Works, welche 1909 gebaut wurden und heute fast 60 Martin-Ofen umfassen. Um das Jahr 1918 betrug das Fassungsvermögen der meisten amerikanischen Ofen 70 bis maximal 140 t, während 1947 die Durchschnittsgröße sämtlicher 950 Ofen in USA 138 t betrug, wobei eine erhebliche Anzahl von Martin-Ofen mit 180 bis 250 t vorhanden sind.

In großen Zügen gesehen, war die Entwicklung der Ofen wie folgt:

Bis 1920: Ofen üblicher Bauart; die Ausmauerung war: Oberofen bis oberhalb der Schlackenlinie; Magnesitsteine, Gitterkammern mit Schamotte- und alles übrige mit Silikasteinen. Um diese Zeit entstand auch der erste Venturi-Ofen. Die Umsteuerventile waren stromlinienförmig ausgebildet und wassergekühlt. Die Rückwände waren bis zum Jahre 1924 noch lotrecht vermauert, erst nach dieser Zeit führte man allgemein die schräge Rückwand ein, während die Gewölbe als Rippengewölbe ausgebildet waren und mit steigender Dicke — bis zu 22½" — verlegt wurden.

Der Venturi-Ofen fand eine schnelle Verbreitung, nicht nur in Amerika, sondern auch in England und auf dem Kontinent. Er brachte einen schärferen Ofengang, vermöge einer besseren Flammenführung, wengleich zu dieser Zeit noch weder eine kontrollierte Zugregelung noch eine Temperaturüberwachung des Ofensystems vorhanden war.

Gegen Ende der Zwanzigerjahre setzte dann in steigendem Maße ein Ausbau des Meßwesens ein, besonders die Messung der hohen Temperaturen und der Zug- und Druckverhältnisse, abgesehen von der Mengemessung vor der Verbrennung. In den nächstfolgenden Jahren wurden diese Messungen laufend verfeinert und auch auf die Wärmeströmungen ausgedehnt.

Auch in Europa hatten zu dieser Zeit die durch Messungen gewonnenen Erkenntnisse dazu geführt, die Ofenköpfe zu besonderen Vorverbrennungsräumen auszugestalten, was im besonderen an die Namen Moll und Maerz geknüpft ist. Hiedurch wurden höhere Flammentemperaturen erzielt, welche man heute sowohl in Europa als auch in den Vereinigten Staaten durch die verschiedenartigsten Farbpyrometer, bzw. Strahlungsmesser genauestens zu messen in der Lage ist.

Mit dem Verlassen des Generatorgasbetriebes und dem Übergang auf Beheizung mit Kaltgas und flüssigen Brennstoffen erfuhren die SM-Ofen eine grundlegende Umgestaltung und Vereinfachung. Während vor dieser Zeit aus Furcht vor Erzeugungsverlusten oder finanziellem Risiko nie radikale Änderungen im Ofenbau durchgeführt wurden und Neuerungen sich nur dann durchsetzten, wenn kein Risiko mit ihnen verbunden war, wie z. B. bei Isolierung, Abdichtung und Panzerung der Ofen, sowie Abhitzeverwertung, konnte jetzt auf Grund der besseren Beherrschung des Meßwesens ein großer Schritt vorwärts getan werden: der Übergang auf den Koksgasofen mit Einkammerbetrieb. Der nächste Schritt in den USA war dann ferner die Einführung der reinen Ölbeheizung, welche an diesem Ofentyp mühelos vorgenommen werden konnte. Aus Vorsichtsgründen hat man in Amerika vielfach die beiden Kammern auf jeder Ofenseite bestehen lassen und verwendet sie gleicher-

maßen zur Luftvorwärmung, um gegebenenfalls ohne große Kosten den Ofen wieder in einen Generatorgasofen rückverwandeln zu können.

Die heutige Form der Ölbeheizten Ofen ist denkbar einfach. Bis in die jüngste Zeit wurde die Ölzufuhrleitung im Innern einer gemauerten „Hundehütte“, welche bis zu 1,8 m in den Ofenkopf hineinragt, geschützt verlegt. Hierbei führten seitlich zwei Feuerbrücken bis zu dem zweigeteilten, senkrechten Luftzug. Neuerdings läßt man die gut wassergekühlten Öl- und Dampfzufuhrrohre ohne gemauerten Schutz quer über den nun nicht mehr durch den Tragbogen der Hundehütte geteilten Luftzug — wegen seiner hohen Beanspruchung stets ein wunder Punkt — genau so wie bisher weit in den Kopf hinein, bis nahe an den Badrand ragen. Auf diese Weise erreichte man, daß die an sich kurze und sehr heiße, stechende Ölflamme genügend lang wurde und das Bad einigermaßen befriedigend bedeckte.

Neben diesen Ofen bestehen natürlich auch noch eine Anzahl von Venturi-Ofen sowie SM-Ofen normaler Bauart. Sonderformen wurden vielfach versucht, konnten sich aber im allgemeinen nicht durchsetzen.

Nachdem es der Technik gelungen ist, eine Massenherstellung von Sauerstoff für Stahlwerkszwecke zu beträchtlich gesenkten Preisen gegenüber dem bisher üblichen Flaschensauerstoff zu bewerkstelligen — es sind bereits mehrere Großanlagen im Bau —, ist der Anreiz natürlich außerordentlich groß, den Stickstoffballast aus dem SM-Prozeß, zumindest während des Schrotteinschmelzens, durch Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft, bzw. Einleitung mittels Düsen oder Rohren auf den Schrott soweit als möglich zu verdrängen. Solange ein genügend hohes Temperaturgefälle bei dem mit kaltem Schrott gefüllten Ofen vorhanden ist, kann dies auch in großem Umfang geschehen. Nach bereits zwei- bis dreijährigen Betriebserfahrungen hat sich herausgestellt, daß zum wenigsten eine Steigerung der stündlichen Schmelzleistung von 30% bei einer durchaus gegebenen Wirtschaftlichkeit zu erreichen ist. Eine zweite Art der Sauerstoffanwendung sieht außerdem die Beschleunigung der Entkohlung nach dem Einschmelzen vor, indem unter Drosselung der sonstigen Wärmezufuhr der Sauerstoff unter der Schlackendecke in das Stahlbad eingeblasen wird. Diese Arbeitsweise wird zur Zeit auch in allen europäischen Ländern mit größtem Interesse verfolgt und bereits in einer Anzahl von Werken angewandt.

Es liegt auf der Hand, daß bei dieser neuen Praxis in der Beanspruchung des ff. Ofenbaumaterials eine ganz erhebliche Steigerung eintritt. Da gleichzeitig die wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Entstehung, Form und Beeinflussung der Flamme durch bauliche Maßnahmen weit vorgeschritten sind, ist noch nicht abzusehen, zu welchen entscheidenden Umgestaltungen der Ofenbauformen die Anwendung von Sauerstoff führen wird.

Die Voraussetzung für die Erreichung aller gesteckten Ziele im Rahmen der erwünschten Leistungssteigerung war und ist stets die Qualität und Haltbarkeit der ff. Ofenbaustoffe, welche der Erhöhung der Ofentemperatur und der stärkeren Beaufschlagung mit Flammgasen in der Zeiteinheit angepaßt sein müssen. Hier erwachsen der ff. Industrie für die Folgezeit große Aufgaben, um deren Lösung sie mit allen Mitteln bemüht sein muß.

Im folgenden soll einiges über die Entwicklung der eigentlichen Ofenausmauerung und der Gewölbegestaltung gesagt werden, wobei der Stand der Technik und die erzielten Haltbarkeiten in Amerika und Europa einem Vergleich unterzogen werden sollen.

Vor 20 bis 25 Jahren wurden in den USA die Martin-

Ofen mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gefahren und man erreichte bei Generatorgasbetrieb mit Silikaausmauerung eine Haltbarkeit von nur 150 Chargen. Schon damals herrschte die dringende Forderung nach besseren Silikasteinen wenigstens für die Gewölbe, welche aber nie — auch heute nicht — in befriedigender Weise erfüllt wurde, da es an den geeigneten Quarziten fehlt. Auch in der neuesten Literatur werden als höchste Gewölbetemperaturen für Silika 1650° C angegeben. Die alte Unsitte, die Gewölbe ganz star zwischen die Widerleger einzuspannen und lediglich das „Hochgehen“ der Gewölbesteine in gelenkten Bahnen zu halten, hat man allerdings verlassen und ist zu abgedeckten Gewölben übergegangen. Die Aufbereitung des Silikamaterials wurde im Laufe der Jahre soweit verbessert und verfeinert, daß die Herstellung eines „Superduty“-Silikasteins möglich wurde, welcher 70 bis 80° höhere Temperaturen als die bisher üblichen Steine aushält.

Einen weiteren Erfolg erzielte man durch Aufhängung der Silikagewölbe mittels Klammern, die einerseits an den „Nasen“ der Silikasteine und andererseits an gebogenen „U“-Trägern, welche sich dem Radius des Ofengewölbes anpassen, angreifen, wobei das Ganze an einer zusätzlichen Verankerung des Oberofens durch Längs- oder Querversteifungen angehängt ist.

Weiterhin wurden durch Isolierungsversuche neue Erkenntnisse über die Umwandlungen der Steine gewonnen, wobei allerdings über den Wert der Gewölbeisolierung lange Zeit eine geteilte Meinung unter den Fachleuten auftrat. Entsprechende Kontrollversuche dieser Art in Deutschland fielen eindeutig negativ aus, nachdem nämlich die ohnehin bis an die Grenze des Zulässigen thermisch beanspruchten Silikasteine durch die Isolierung überhitzt wurden, bzw. es nicht möglich war, durch laufendes Drosseln der Wärmezufuhr diesem Übel wirkungsvoll zu begegnen.

Es ergab sich dann zwangsläufig die Notwendigkeit, besonders als die Ölbeheizung aufkam, einen anderen ff. Stein für die Gewölbe zu verwenden. Nachdem auch die Silikasteine noch nicht genügend befriedigten, wurde — etwa um das Jahr 1940 — in den amerikanischen Stahlwerken in sehr rasch ansteigendem Maße der Magnesit- und Chrommagnesitstein eingeführt. In Europa war der letztere nach jahrelangen Versuchen bei den österreichischen Magnesitwerken in Radenthein entwickelt worden und hatte eine sehr rasche Aufnahme in der Industrie gefunden. Durch planmäßige Versuche in Zusammenarbeit mit den Stahlwerken wurde auch bald das Problem der richtigen Steinvermauerung und im weiteren Verlauf — bei der Verwendung in Ofengewölben — der geeigneten Aufhängung der Steine gelöst. Dies führte dazu, daß bereits zu Beginn des zweiten Weltkrieges ein gewisser abschließender Stand der Technik bezüglich der Gewölbeausbildung erreicht wird. Gerade die wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Dehnungsverhältnisse und die dadurch verursachten Bewegungen der Gewölbe in den verschiedenen Richtungen und Achsen führten in letzterer Konsequenz zum „Hänge-Stützgewölbe“; d. h. während auf der einen Seite durch die Aufhängung des gleichzeitig auch drehbaren Widerlegers über der Vorder- und Rückwand im Verlauf des Verschleißes sich die resultierende Drucklinie selbsttätig in die richtige Lage rückt, kann auf der anderen Seite der Gewölbstein weder nach oben ausknicken, noch nach unten sinken, vermöge der Pressung von oben durch die Druckbolzen, bzw. der Aufhängung an der gebogenen Konstruktion.

Ursprünglich waren der Verwendung von handelsüblichen Magnesitsteinen wegen ihrer geringen Temperaturwechselbeständigkeit weitgehend Grenzen gesetzt,

so daß sie nur an entsprechend geschützten Stellen im Oberofen Verwendung fanden. Dies änderte sich mit einem Schlag, als es gelang, eine befriedigende Temperaturwechselbeständigkeit zu erreichen.

Diese Entwicklung wurde auch in Amerika, jedoch etwa acht bis neun Jahre später, eingeleitet. Man entwickelte auch hier eine Vermauerungstechnik, die weitgehend auf die Verwendung von Blechen als Mörtelersatz zurückgreift. Dabei beschränkt man sich nicht nur auf die einfache Verlegung der Steine im Verband unter Zwischenlage dünner Bleche, sondern fügt, besonders bei hohen lotrechten Wänden sowie auch bei Vorder- und Rückwand, in bestimmten Abständen stärkere durchlaufende Bleche ein, welche dann an der Ofenarmierung angeschweißt werden. Darüber hinaus werden die Steine, abgesehen vom Gewölbe, an vielen Punkten des Ober- und Unterofens aufgehängt, besonders an Stellen, welche für die Reparatur schlecht zugänglich sind. Seit 1940 ist diese Entwicklung in raschem Fortschreiten begriffen. Ein wesentlicher Unterschied bei der Gewölbeaufhängung besteht jedoch darin, daß diese verhältnismäßig schwach ist und die Steine nicht am Ausknicken nach oben gehindert werden, was auch tatsächlich hier und dort eintritt. Jedoch kann an Hand der vorhandenen ausländischen Literaturunterlagen festgestellt werden, daß die Technik der Aufhängung und vor allen Dingen die mit den in Europa typisierten Hängegewölben erzielten Haltbarkeiten in Amerika zur Zeit noch nicht ganz erreicht sind. Man hat zunächst nur Ofenköpfe in ihren Seitenwänden und -spiegeln sowie in den Gewölbeschrägen mit Chrommagnesitsteinen, ungebrannten, ganz in Blech gekapselten und gebrannten verschiedener Zusammensetzung, zugestellt und seit drei bis vier Jahren verwenden eine Anzahl von Werken auch basische Hauptgewölbe. Nach anfänglichen Schwierigkeiten, welche in der richtigen Bemessung der Dehnfugen begründet waren, hat man jetzt die ersten Erfolge zu verzeichnen. Die meisten Erfahrungen mit basischen Gewölben hat das größte kanadische Stahlwerk in Hamilton. Aus den meisten kanadischen und amerikanischen Berichten geht hervor, daß die Haltbarkeiten je Ofenreise erheblich verlängert worden sind und daß auch die Wirtschaftlichkeit der basischen Oberofenzustellung unter Beweis gestellt wurde. Allerdings wird bei weitem nicht die dreifache Haltbarkeit der Silikasteine erzielt, wie dies teilweise auf dem Kontinent der Fall ist, aber man erstrebt in den amerikanischen ff. Industrierwerken eine dauernde Verbesserung der Chrommagnesit- und temperaturwechselbeständigen Magnesitsteine an.

Die neueste Entwicklung geht dahin, einen möglichst reinen Magnesit zu erreichen, was auf synthetischem Wege versucht wird, indem man aus magnesiumhaltigen Naturlaugen reine Magnesia durch Ausfällung herstellt und diese wiederum mit Eisenoxyden und Flußmitteln mischt. Desgleichen werden ähnliche Steine aus Seewassermagnesit hergestellt, ein Verfahren, das übrigens auch in England Eingang gefunden hat.

Auf die geschilderte Art und Weise ist man in den USA in der allerjüngsten Zeit auf Gewölbereisen von zirka 5000 bis 6000 Betriebsstunden gekommen, gegenüber 8000 bis 9000 Betriebsstunden bei den europäischen ganzbasischen Siemens-Martin-Ofen.

Bei der Wahl des Ofenkopffprofils wurde hüben wie drüben eine große Anzahl von Versuchen angestellt, welche alle dem Zweck einer besseren Flammenführung dienen. In USA ist neben dem üblichen Siemens-Kopf und dem Venturi-Kopf der bereits beschriebene einfache Kopf des ölbeheizten Ofens mit oder ohne eine in Richtung auf den Herd zufallende Gewölbeschräge versehen; dabei sind die Kopfseitenwände an den Eck-

pfeilern des eigentlichen Herdgefäßes mehr oder weniger stark oder auch gar nicht venturiartig eingeschnürt. In Deutschland und einer Anzahl anderer europäischer Länder hat der Maerz-Kopf eine stärkere Verbreitung gefunden und wird auch neuerdings in England angewandt, wo man in mehrjähriger Versuchstätigkeit die Wirkungsweise dieser völlig neuartigen Bauart — verglichen mit der althergebrachten — eingehend untersucht hat. Auf Grund der neuesten Erfahrungen wird diese jetzt auch bei Kippöfen angewandt. Neben einer heißeren und strafferen Flamme hat dieser Ofenkopf auch noch den Vorteil einer sehr einfachen und Steine sparenden Form.

Nachdem man in Amerika die dort üblichen, gleichfalls sehr einfach konstruierten Köpfe an öl- und koksgasbeheizten Öfen ganzbasisch zustellt und darüber hinaus die aufsteigenden senkrechten Luftschächte sowie einen Teil der Schlackenammerwände ebenfalls vollbasisch ausmauert und dabei diese Steine weitgehend an der Armierung „aufhängt“, hat man dort ganz beträchtliche Haltbarkeitssteigerungen zu verzeichnen. Man spricht von mehreren tausend Schmelzen für diese Teile des Ofens ohne Reparatur.

Die Isolierung weiter Teile des Martin-Ofens ist in Amerika wesentlich stärker ausgebaut und angewandt als im Allgemeinen in den europäischen Stahlwerken. Man hat dort durch Isolierung die tatsächliche Wärmersparnis von 7% im Jahre 1928 auf 15% und darüber im Jahre 1941 bei durchgehendem und sogar auf 30% bei unterbrochenem Ofenbetrieb gesteigert. Diese vollständige Isolierung des gesamten Unterofens, und zwar durch Aufbringung von außen mittels Spritzpistole, ist zum Beispiel in Deutschland noch unbekannt und es besteht keine eigentliche Ursache für die Nichtanwendung dieses einfachen Verfahrens.

Zuletzt sei noch auf die Unterschiede in der Anordnung der Gitterung, bzw. der Kammern selbst eingegangen sowie auf das Meßwesen. Die amerikanischen Unteröfen zeichnen sich aus, einmal durch verhältnismäßig kleine Schlackenammern, welche fast überall der engste Querschnitt des Ofenbetriebes sind und zweitens durch Gitterkammern von geringer Bauhöhe, aber großer Baulänge, bei denen die Abgase und der Flugstaub einen diagonalen Weg mit nicht sehr hohem vertikalem Gefälle durch das Gitterwerk nehmen müssen. Da hierbei eine viel stärkere Ablagerung des mitgerissenen Staubes eintritt, macht man die Schachtweiten des Gitterwerkes sehr groß.

Demgegenüber steht der in vielen deutschen Stahlwerken übliche hohe Schlankheitsgrad der Kammern, welche sich in ihrer Packhöhe wesentlich mehr der Cowpergitterung nähern. So ist es erklärlich, daß die Luftvorwärmungstemperaturen am amerikanischen SM-Ofen beispielsweise nicht an die eines Ferngasofens im Ruhrgebiet heranreichen, bei denen man durch Verwendung von hochtonerdehaltigen Spezialgittersteinen Kammertemperaturen von 1350° bis 1400° ohne Gefahr einhalten kann.

Was den Gesamtsteinverbrauch je Tonne Stahl betrifft, so liegt er in USA trotz dort noch nicht befriedigender Haltbarkeiten bei 8,0 bis maximal 13,0 kg/t, eine Zahl, die von europäischen und besonders von deutschen Stahlwerken als Durchschnitt unerreicht bleibt, wobei jedoch noch zu bemerken ist, daß die amerikanische Arbeitsweise mit 50 bis 60% flüssigem Roheiseneinsatz eine — im ganzen gesehen — wesentlich höhere Stundenleistung zur Folge hat, wodurch die Steinverbrauchszahlen je Tonne Stahl niedriger erscheinen. Auf der anderen Seite ist jedoch die Schmelzleistung je Quadratmeter Herdfläche und Stunde allgemein niedriger

als zum Beispiel im deutschen Stahlwerk. Sie liegt etwa bei 200 bis 225 kg/m² h für einen 150-t-Ofen, während sie bei ähnlichen Verhältnissen im Ruhrgebiet etwa 240 bis 270 kg/m² h für einen koksgasbeheizten Ofen mittlerer Größe beträgt.

Was das Meßwesen und die Anwendung automatischer Steuerungsanlagen bei Martinöfen betrifft, so muß ohne weiteres anerkannt werden, daß die Amerikaner auf diesem Gebiet einen beträchtlichen Vorsprung errungen haben. Besonders seit der Einführung der Ölbeheizung mit Dampfzerstäubung war ein starker Anreiz gegeben, die leicht zu handhabende Brennstoffregelrichtung allgemein einzuführen. Sie wird gesteuert durch eine — wie angegeben wird — einwandfrei arbeitende Gewölbetemperaturmeßanlage, welche die Wärmezufuhr in Abhängigkeit von der Höhe der Oberofentemperatur reguliert, ebenso wie der Kaminzug durch eine selbsttätige Ofendruckmeßanlage gesteuert wird. Außerdem werden sämtliche Verbrauchsmengen, sowie Zug und Druck gemessen und schließlich wurde als neueste Errungenschaft auch eine selbsttätige Überwachung des Gas-Luftverhältnisses bzw. Öl-Luft-Dampfverhältnisses eingeführt, welche sich gut bewähren soll.

Die selbsttätige Ofen umsteuerung, betätigt durch Zeitrelais in Abhängigkeit von der Gittertemperatur der Kammern, ist in den USA ebenfalls in sehr vielen Werken eingeführt, ist jedoch — im Hinblick auf die Kosten einer solchen Einrichtung — in ihrer Zweckmäßigkeit und ihrem Wert unter den Fachleuten noch ziemlich umstritten.

Im ganzen gesagt hat man in Europa die Notwendigkeit zu derart kostspieligen und empfindlichen Steuergeräten noch nicht recht einsehen wollen, wenn auch hier und dort einige Werke, besonders in England, teilweise die amerikanischen Meßeinrichtungen übernommen haben. In Deutschland erachtet man es als wichtig, daß die wesentlichen Ofendaten zuverlässig gemessen werden, ohne dabei eine zu große Kompliziertheit der Anlagen herbeizuführen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die amerikanischen Massenstahlwerke schon aus organisatorischen Gründen dazu gezwungen wurden, in der ganzen Planung der Ofenreparaturen eine gewisse Standardisierung einzuführen, woraus sich bestimmte Forderungen bezüglich der Haltbarkeit der ff. Stoffe ergaben. Auf diese Weise kam man dort — allein schon um Reparaturzeiten einzusparen — zur Verwendung basischer Steine im Ober- und Unterofen. Selbst auf die Gefahr hin, daß keine Senkung von Steinkosten und Verbrauch eintrat, buchte man es als Erfolg, wenn durch längere Ofenreisen und geringere Reparaturzeitausfälle die Gesamtproduktion stieg, was bisher auch durchaus eingetreten ist.

Die Entwicklung ist hier noch im vollen Gange und es kann gesagt werden, daß der Stand der Technik auf dem Gebiet des basischen S.-M.-Ofenbaues zur Zeit etwa auf der Höhe ist, wie er zu Anfang des zweiten Weltkrieges in den verschiedenen europäischen Ländern, besonders in Mitteleuropa vorlag.

Die stürmische Entwicklung der Sauerstoffanwendungsverfahren wird hier wie dort zwingende Notwendigkeiten erbringen, und es ist anzunehmen, daß Amerika auf Grund der gegebenen Möglichkeiten die Ausmauerung der S.-M.-Öfen mit basischen Steinen ganz erheblich vorantreiben wird.

Entscheidend wird aber für den Erfolg letzten Endes die Qualität der vorhandenen und angewendeten Rohstoffe sein und die Betriebserfahrungen selbst. Hier dürfte der Vorteil auf europäischer Seite liegen.

A. Mund, Düsseldorf

(Eingelangt am 19. April 1949)

Eigentümer und Herausgeber: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, Kärnten
Verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. Kamillo Konopicky, Radenthein, Kärnten
Druck: Waldheim-Eberle, Wien VII.

23. JAN. 1950