

424,40

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM JÄNNER 1959

### INHALT

	Seite
Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnesit-Lagerstätten <i>Von O. M. Friedrich, Leoben</i> . . . . .	393
Künstliche Schleifwerkstoffe Siliziumkarbid und Elektrokorund <i>Von A. Schneider, Winterthur</i> . . . . .	421
Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen <i>Von Géza Balázsovics, Budapest</i> . . . . .	434
Der Zementdrehofen mit Rohrkühler und 700 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep</i> . . . . .	455
Schnellbestimmung von Kieselsäure und Eisen in Chromerzen <i>Von H. Grubitsch, Graz</i> . . . . .	460



# RADEX RUNDSCHAU

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.



## Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnetit-Lagerstätten

Von O. M. Friedrich, Leoben

*(Ostalpine Spatlagerstätten; sedimentäre Bildungsmöglichkeiten; Theorien über die Bildung der ostalpinen Spatmagnetit und die Einwände von H. Leitmeier und W. Siegl gegen die Metasomatose und ihre Widerlegung; der Magnetit des Kaswassergrabens, jener vom Stangensattel; Redolomitierungen.)*

*(Deposits of spar in the Eastern Alps; possibility of their sedimentary formation; theories regarding the formation of magnetite spar in the Eastern Alps and the objections made by H. Leitmeier and W. Siegl against the metasomatism and their refutation; magnetite of the Kaswassergraben and of the Stangensattel; re-dolomitization.)*

*(Les gisements de carbonate de magnésie dans les Alpes orientales; possibilités des formations sédimentaires; les théories sur la formation de carbonate de magnésie des Alpes de l'Est et les objections faites par H. Leitmeier et W. Siegl contre la métasomatose et leurs réfutation; la magnésie du Kaswassergrabens et celle du Stangensattel; les redolomitisations.)*

Obwohl F. Angel und F. Trojer (3) (4) auf Grund ihrer mikroskopischen Untersuchungen die metasomatische Bildung unserer Spatmagnetitlagerstätten darlegten und E. Clar (5) (6) (7) (8) (9) sich mehrfach und äußerst eingehend mit den Bändermagnetiten und -sideriten befaßte, werden neuerdings von H. Leitmeier (20) (21), W. Siegl (31) (32) und beiden zusammen (22) unsere ostalpinen Spatlagerstätten wiederum als sedimentär-syndiagenetisch gedeutet. Zuvor hatte De Llarena (23) eine dahingehende Ansicht geäußert, ohne die ostalpinen Magnetitlagerstätten zu kennen. Da sich überdies Außenstehende aus angeblichen physikalisch-chemischen Gründen der sedimentären Entstehung anschlossen (28), veranstaltete W. E. Petrascheck eine gemeinsame Befahrung wichtiger Spatlagerstätten mit einer Diskussionstagung am 5. Juni 1958 in Leoben. Für diese hatte der Verfasser das Referat vom Standpunkte der hydrothermalen (metasomatischen) Bildung, W. Siegl jenes für die sedimentäre Entstehung gehalten. An dieser Veranstaltung, die vom 31. Mai bis 6. Juni 1958 dauerte, nahmen neben den heimischen Fachkreisen auch verschiedene franz. Fachkollegen teil, welche Lagerstätten der Pyrenäen untersucht haben, vor allem E. Raguin (29). Das Referat des Verfassers bildete die Grundlage der nachfolgenden Ausführungen, ergänzt und erweitert durch die Ergebnisse der Aussprachen sowohl an den Lagerstätten selbst wie auch an den vorgelegten Belegstücken und Lichtbildern.

### Der Begriff: „Ostalpine Spatlagerstätten“

Heikömmlicherweise versteht man unter „ostalpinen Spatlagerstätten“ jene grobkörnigen (spätigen) Massen von Magnetit und Eisenspat, die teilweise große Lagerstätten in diesem Raume bilden und die Grundlage für wichtige Industrien dieser Länder darstellen. An sich wären auch Vorkommen von Manganspat einzubeziehen, doch tritt dieses Mineral weitaus seltener auf (beispielsweise Friedlkogel in der Veitsch), so daß diese Lagerstättengruppe meist nicht in den Kreis der alpinen Spatlagerstätten einbezogen wird. Ebenso gelten auch die gangartig im Serpentin aufsetzenden dichten Magnesite sowie die sedimentären Eisenspatlagerstätten nicht als „Spatlagerstätten“, obwohl es solche mehrfach gibt und diese auch abgebaut wurden. Wenn man die Verhältnisse beim

Magnetit kennt, kann man sich nur wundern, daß bisher auf die tatsächlich vorhandenen sedimentären Eisenspatlagerstätten noch nie hingewiesen wurde, offenbar weil diese kaum bekannt sind. Die metasomatische Entstehung des Großteiles unserer Sideritlagerstätten ist also noch unbestritten; daher haben wir uns vor allem mit dem Magnetit zu befassen. Bei diesem vertreten Z. Rohn, H. Leitmeier, W. Siegl und De Llarena die sedimentäre, M. Vacek, K. A. Redlich, H. P. Cornelius, F. Angel, E. Clar, H. Meixner, W. Petrascheck die hydro-thermale Entstehung unter wesentlicher Mitwirkung der Metasomatose.

### Sedimentäre Magnetitlagerstätten

Neuestens hat M. Donath (11) (12) sedimentäre Magnetitlagerstätten aus dem Balkan beschrieben, und zwar von Bela Stena im Ibartal, Serbien, und von Ajani in Griechenland. Zuvor hatten russische Forscher wie D. Vitalj (36) auf rezente Ablagerungen hingewiesen, die Magnetit enthalten, beispielsweise von der Kara-Bogasbucht des Kaspischen Meeres.

Diese sedimentären Magnesite des Balkans bestehen aus dichtem Magnetit, sind gebankt, geschichtet, durch Ton- und Bitumlagen auch feinst geschichtet und leiten randlich zu kalkig-mergeligen Sedimenten über. Sie liegen mit diesen tertiären Sedimenten noch im Primärverband, enthalten in kennzeichnender Weise etwas Bor und werden an zahlreichen kleinen Klüften und Sprüngen von Kalkspat und Dolomit durchsetzt. Diese Lagerstätten stellen somit sowohl nach Lagerstättenform, wie auch nach ihrem Mineralbestand ganz etwas anderes dar, als unsere Spatmagnetitlagerstätten. Auch fehlen diesen Lagerstätten jene Erze, die für unsere Magnesite so überaus kennzeichnend sind und die vom Scheelit über Kupferkies und Fahlerz bis zum Zinnober reichen. H. Meixner (26) hat sie übersichtlich zusammengestellt. Nach ihm kennt man auf den Spatmagnetiten allein 17 sulfidische Erzminerale, dazu Scheelit (+ Tungstenit), Apatit und 8 Silikate!

Chemisch sind in ungewöhnlichen marinen Ablagerungen Magnesite sogar zu erwarten, und zwar immer dann, wenn einerseits viel Mg-Ion und wenig Ca-Ion bei viel Kohlensäure vorhanden ist. Dann wird sich das Mg-Ion mit dem  $\text{CO}_3$ -Ion zu Magnetit



koppeln, nachdem zuvor das Ca entweder für sich als  $\text{CaCO}_3$  oder mit Mg als Dolomit ausgefällt ist. Ist dann noch Kohlensäure vorhanden, so muß sich Magnesit als Karbonat ausscheiden. In der Regel reicht aber die vorhandene Kohlensäure dazu nicht aus, so daß sich meist schon das Ca als Sulfat ausscheidet. Dies erklärt, warum sich Magnesit eigentlich recht selten im salinaren Verband bildet.

Es wird daher von keinem Forscher bezweifelt, daß es sedimentäre Magnesitlagerstätten gibt und daß jene, die M. Donath beschreibt, nicht solche seien.

Aber selbst von diesen sedimentären Lagerstätten führt M. Donath an, daß er keinen Hinweis dafür ge-



Abb. 1

Gang aus „antipolar“ entlang einer Kluft im Dolomit gewachsenem Magnesit. Aufsammlung Anegg und Ebenbichler, Hall in Tirol. Zwischen dem 2. und 3. cm und ober dem 10. cm des Maßstabes sind im dunkelgrauen Gesteinsdolomit (Dolomitit) helle Spatdolomitäderchen sichtbar, die das Gestein fast senkrecht zur Schichtung durchsetzen. Sie werden gleich wie der Dolomit vom Magnesit verdrängt, nur ist in ihrem Bereich der Magnesit weiß, so daß man sie auch im Bilde gut verfolgen kann. Man erkennt daraus, daß in diesen Klüftchen sich Dolomitspat absetzte und daß die Magnesitzufuhr ein davon getrennter und jüngerer Vorgang ist, daß also die Kristallisation des Magnesites kein Akt der Diagenese sein kann. Weiters ist zu ersehen, daß die Farbe des Magnesites eindeutig vom Altgestein (Paläosom) abhängt, daß er dunkel im dunkelgrauen Dolomit, aber weiß im weißen Dolomitspat ist

funden habe, daß das  $\text{MgCO}_3$  zuvor als Hydrat (Nesquehonit) ausgefallen sei und daß das Diagramm von H. Schloemer (30) nicht ganz entspreche.

Von allen Magnesiten der Ostalpen könnte man eine sedimentäre Entstehung nach der derzeitigen Kenntnis des Verfassers noch am ehesten von Magnesit in der Salzlagerstätte Hall in Tirol gelten lassen, obwohl diese Entstehung auch von dort noch nicht bewiesen ist. In Hall hat der Verfasser nach einem eigenen Besuch durch die Herren F. Anegg und H. Ebenbichler in einer Lagerstätten-Meldarbeit (2) genaue Ortsbilder vom Auftreten des Magnesites aufnehmen lassen. Dabei zeigte sich, daß an einigen Punkten der Grube der Magnesit in groben Bänken und Lagern auftritt, ja, daß örtlich sogar Magnesit

in mm-dünnen Schichten vorhanden ist und daß in diesen Lagen die Magnesitkörner lagig zwischen Ton- und Anhydritschichten eingebettet sind, so daß vielleicht noch Reste eines Primärverbandes erhalten sein könnten. Es ist aber bisher noch nicht untersucht, ob diese lagigen Magnesite nicht doch durch Verdrängung besonders begünstigter Karbonatlagen entstanden sein können. Doch sei einstweilen von dieser Frage abgesehen und sie als ursprünglich lagenweise abgesetzt angenommen.

Der größte Teil des Magnesites ist jedoch auch hier rekristallisiert und umlagert, wie Handstücke zeigen (Abb. 1), die antipolare Magnesitadern in Dolomit enthalten.

H. Leitmeier und W. Siegl (22) bilden auf S. 206, Abb. 5 und 6 Magnesit ab, der durch kohliges Pigment ein oolithisches Gefüge erkennen läßt, das in große Überkörner aus Magnesit eingebettet ist. Sie deuten dieses vom Magnesitgroßkorn übernommene Oolithgefüge als Nachweis einer syndiagenetischen Metasomatose des Magnesites aus einem „hydratisierten Magnesiumkarbonat“.

Da A. Himmelbauer (17) dieses gleiche Oolithgefüge als Hinweis dafür anführt, daß der Magnesit metasomatisch aus einem Kalkoolith entstanden sei, müßte angeführt werden, aus welchen Gründen entgegen der älteren Anschauung A. Himmelbauers die Oolithe als Magnesit abgesetzt sein sollten und warum das Oolithgefüge aus Nesquehonit bestanden haben soll. Der Satz: „Es besteht kein Grund, an der Ooidbeziehungsweise Krümelbildung aus einem noch hydratisierten Magnesiumkarbonat . . . zu zweifeln“ ist noch nicht als genügender Nachweis dafür zu werten, daß die Ansicht A. Himmelbauers falsch sei. Wenn H. Leitmeier und W. Siegl sagen (22, S. 206, rechts unten): „Die Ooide sind jedenfalls nicht für die Metasomatose beweisend“, so beweisen sie aber auch nicht, daß der grobspätige Magnesit aus Nesquehonit-Ooiden synsedimentär entstanden sei. Sie belegen nur, daß an Stelle der heutigen Magnesitgroßkörner einstens ein oolithisches Sediment vorlag, das von diesen Großkörnern verdrängt wurde.

Die in (22) abgebildeten pigmentierten Magnesite mit dunklem Kern und hellen Randzonen finden sich nicht nur in fast allen anderen grauen Magnesiten, sondern überhaupt in allen grobspätigen Mineralgehäufen, die Karbonate verdrängt haben, beispielsweise auch in den groben Schwespatkörnern der Silberlagerstätte Oberzeiring, in vielen Eisenspäten usw. Sie sind nichts anderes, als eine Sanduhr-förmige Wachstumserscheinung (s. Abb. 2) und an Chistolith, Staurolith usw. bekannt. Daraus eine Zweiphasigkeit der Magnesiabildung ableiten zu wollen, ist eine rein willkürlich gemachte Annahme. In gleicher Weise könnte man aus dem mittigen Magnesitkorn der Abb. 2 auf 5 Phasen der Magnesitbildung schließen, und zwar erstens auf eine mit Pigmentfülle im Kern, gefolgt zweitens von einer Phase ohne Pigment, auf die drittens eine weitere mit dichter Pigmentfülle folgt, an die sich viertens eine nächste mit schwacher Anfärbung anschließt, die fünftens unscharf in den klaren Außenrand übergeht. Wie aber die übrigen

Großkörner dieser Abbildung zeigen, wäre eine solche an einem einzelnen Korn ablesbare Phasenfolge nur auf dieses Korn beschränkt, während die anderen Kristalle fast nur die unscharfe Pigmentierung erkennen lassen, die allmählich in den klaren Rand übergeht. Deshalb dürfte es wohl richtiger sein, nicht von einer Phasenfolge, sondern nur von einer Wachstumsrhythmik zu sprechen.

Daß der Haller Magnetit nicht metasomatisch, sondern salinar-sedimentär sei, hat schon 1909 K. A. Redlich in seiner Typengliederung angenommen.

In der Übersicht (16) über den damaligen Stand der Meinungen über die Genesis der Magnetit- und Talklagerstätten ist das ältere Schrifttum ausführlich

zu untersuchen, welche die Sedimentaristen gegen die hydrothermale Bildung des Magnetites anführen.

1. Chemie. H. Leitmeier (20) stützt sich 1951 vor allem auf die Löslichkeitszahlen von Halla und führt an:

Magnetit hat eine Löslichkeit von  $16 \cdot 10^{-9}$ ,

Kalkspat hat eine solche von  $3,83 \cdot 10^{-9}$ , und

Dolomit hat eine solche von  $1,8 \cdot 10^{-17}$ .

Darnach wäre also Dolomit rund zehnmillionenmal so schwer löslich als Kalkspat. Diese an sich vielleicht richtigen Zahlen gelten aber nur für die Lösungen

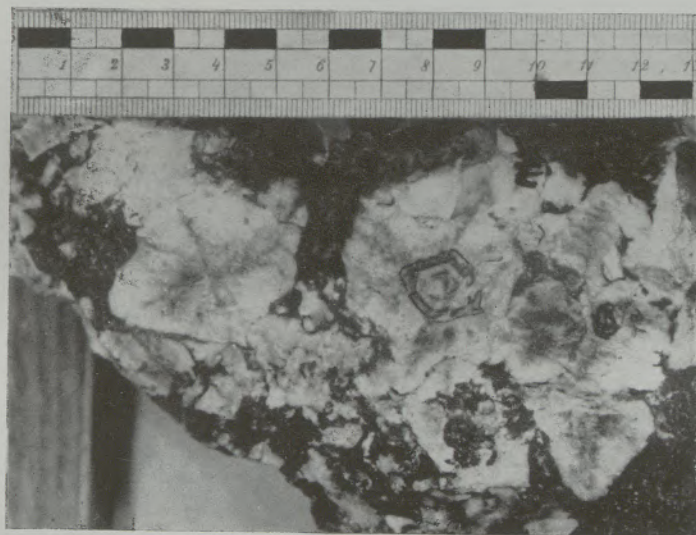


Abb. 2

Großkörner von Magnetit mit eingelagertem kohligem Pigment.  
Lanersbach. Näheres im Text

behandelt, so daß wir uns hier vor allem nur mit den seither erschienenen Arbeiten zu befassen haben. Es ist darin auch dargelegt, daß sich hier zwei Anschauungen gegenüber stehen, die ältere der sedimentären Bildung und neuere, die kurz unter „Metasomatose“ bezeichnet wird. H. Leitmeier ist es vor allem, der noch auf der Anschauung einer sedimentären Bildung verharret und die Theorie der hydrothermal-metasomatischen Entstehung heftig bekämpft.

Im Herbst 1955 fand in Klagenfurt eine von der Bleiberger Bergwerks-Union veranstaltete Diskusstagung über metasomatische oder sedimentäre Entstehung ostalpiner Lagerstätten statt, über die F. Kahler in der Folge 31/32 vom 15. April 1956 des „Karinthin“ (18) zusammenfassend berichtete. Auch darin wird auf unsere Spatlagerstätten und ihre Fragen ausführlich eingegangen.

#### Die Einwände gegen die hydrothermal-metasomatische Bildung

Um die Grundlagen für die genetischen Überlegungen zu schaffen, erscheint es nötig, die Gründe

und für jene P- und T-Bedingungen, für die sie ermittelt worden sind. Daß für verdünnte (1:4 bis 1:3) HCl obige Werte schon nicht mehr gelten und darin Magnetit wesentlich schwerer löslich ist als Dolomit, ist allgemein bekannt, auch hat schon E. Clar (9) darauf hingewiesen und W. Siegl (32) verwendet diese Reaktion selbst, um damit Dolomit und Magnetit zu unterscheiden.

Nach ihm zeigt „Pulver von Magnetit nach 10 Min. noch keinerlei Blasenbildung, solches von Dolomit aber sofortige und anhaltende reichliche Blasenbildung“. Da diese Blasenbildung auf die freiwerdende Kohlensäure zurückgeht, wenn sich der Dolomit in der HCl auflöst, zeigt diese Reaktion, daß der Dolomit in verdünnter HCl leichter löslich ist als der Magnetit.

Man braucht aber gar nicht zu so starken Säuren greifen, auch in vielen Salzlösungen ist Dolomit leichter löslich als Magnetit. Dies ersieht man sehr schön aus der Tabelle von F. Trojer (33) über die Ätzbarkeit der drei Karbonate in  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  usw. Namentlich das Trojer'sche Ätzmittel für die

Unterscheidung der Karbonate (10 % und 30 %  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung) hat sich bei der Anschliffuntersuchung bestens bewährt, so gut, daß man fast jeden Anschliff darnach prüft. Verzichtet man darauf, entgegen einem viele Tatsachen, zum Beispiel die oft weitgehende Redolomitisierung, worauf noch später eingegangen wird.

Eng damit verbunden ist ein weiterer Irrtum H. Leitmeier's: „Eine Metasomatose aus mariner Lösung besitzt den gleichen Wahrscheinlichkeitsgrad wie eine solche aus hydrothermalen Lösung. Der Unterschied besteht wohl nur in dem für das Meerwasser sicherstehenden Gehalt an  $\text{NaCl}$ “ (21, S. 324). Berücksichtigt man die beträchtliche chemische Wirkung austretender vulkanischer Dämpfe und Lösungen, dann ist auch der Unterschied zwischen dem Wasser einer eindunstenden Meeresbucht oder eines Salzsees und hydrothermalen Lösungen nicht mehr zu übersehen.

Welche Schwierigkeiten die starken Korrosionen verursachen, die auch an widerstandsfähigen Metallen beim Kraftwerk Larderello auftreten, ist ebenfalls bekannt.

Nur aus diesen beiden Irrtümern heraus, nämlich daß die Löslichkeit der drei Karbonate unter hydrothermalen Bedingungen jener in destilliertem Wasser  $\pm \text{CO}_2$  gleichzusetzen wäre, und daß hydrothermale Lösungen sich von eindunstendem Meerwasser nur durch den  $\text{NaCl}$ -Gehalt des letzteren unterscheiden, kann man die Behauptung von H. Leitmeier und W. Siegl (22, S. 203) erklären, die sagen: „... denn nach dieser Theorie würde das am schwersten lösliche, also am leichtesten auszufällende der drei Karbonate, der Dolomit, oder das im Löslichkeitsverhältnis in der Mitte stehende, der Kalzit, weg gelöst, das am leichtesten lösliche, also das am schwersten auszufällende, der Magnesit, an seine Stelle gesetzt worden sein“.

Es ist völlig unbegründet, daß  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Nesquehonit) nach (20) (21) (22) als ursprüngliche Ausfällungsform des Magnesites anzusehen sein soll. In keiner Spatmagnetitlagerstätte ist bisher eine Spur von Nesquehonit als primäres Mineral gefunden worden oder dessen Existenz oder früheres Vorhandensein mit einer noch so geringen Wahrscheinlichkeit angedeutet.

2. Lagerstättenform als geologischer Körper. Die Form der Magnesitlagerstätten ist durch zahlreiche Karten und Schnitte in vielen Arbeiten von F. Angel, E. Clar und K. A. Redlich so ausführlich dargestellt, daß sie als bekannt vorausgesetzt werden muß. Der Magnesit bildet häufig Stöcke, Schollen, Linsen oder ein Netzwerk in Dolomit. In keiner Spatmagnetitlagerstätte, außer jener von Hall, kennt man dünn-schichtige Wechsellagerung mit Mergeln, Kalken oder Tonen, wie dies für sedimentäre Bildung gefordert werden müßte, und wie sie auch von Donath für die Vorkommen des Balkans vorzüglich beschrieben ist. Wo keilt eine Magnesitlagerstätte im Primärverband randlich aus? Wenn man sich dabei vielleicht auf das Vorkommen in der Entacheralm berufen wollte, ist dem entgegenzuhalten, daß sich dort zahlreiche Verdrängungsbilder

finden lassen, wie wir uns bei der Besichtigung dieses Vorkommens überzeugen konnten. Dieses Vorkommen hat der Verfasser 1937 kurz beschrieben und auch Graptolithen aufgefunden, die I. Peltzmann in einer gemeinsamen Notiz (13) bestimmt und ausgewertet hat. Anschliffe von Stücken hellbraunen Magnesites zeigen einwandfrei, daß dieser hellbraunen Dolomit verdrängt und daß der rote Magnesit von dort und vom Filzensattel aus dem roten Sauberg Kalk durch Metasomatose entstanden ist.

Schon 1886 schrieb M. Vacek (34): „... hängen aber die Magnesite nicht etwa so wie die Graphitlager stratigraphisch mit der Carbonserie zusammen, einen integrierenden Bestandteil derselben ausmachend, sondern erscheinen nach allen Merkmalen ihrer Lagerung als eine evident viel jüngere Bildung als die Ablagerung des Carbons“.

Ähnlich äußert sich auch H. P. Cornelius (10): „Der Magnesit bildet unregelmäßige Körper innerhalb des Veitscher Dolomits, aus dem er durch metasomatische Verdrängung hervorgeht. Man kann Handstücke schlagen, welche die Verdrängung unmittelbar zeigen. Auch die Crinoidenglieder des Veitscher Dolomits kommen in Magnesit umgewandelt vor“.

3. G e f ü g e. Das Gefüge der Magnesite deutet W. Siegl (32) nur durch Kristallisieren eines Primärsedimentes im Zuge der Diagenese. Die Bändermagnesite



Abb. 3

Bändermagnetit, Breitenau. Erläuterung im Text

(s. E. Clar) seien nicht tektonisch bedingt, sondern durch diagenetische Kristallisation eines schichtigen Sediments und ein durchaus typisches Sedimentgesteinsgefüge. „Niemals bekommt man den Eindruck, der so geformte Kristall sei einmal Dolomit oder Calcit gewesen, niemals schmiegt sich der neugebildete Körper (Magnetit) zwischen das Gerüst, zwischen die Fugen des älteren Körpers oder folgt von der Intergranulare ausgehend, Spaltrissen im älteren Körper, also im Dolomit. Viel häufiger ist das Gegenteil zu

Magnetitkristalle, von den pigmentierten Scherflächen ausgehend. Die Abb. 4 zeigt als Nahaufnahme im Bruch von Breitenau einen Block mit all den Einzelheiten, die E. Clar so ausgezeichnet beschreibt, insbesondere das radiale Wachsen der groben Spatkristalle um einen Kern aus feinkörnigem Magnetit. Wie soll dieses Wachstum bei diagenetischer Kristallisation entstanden sein?

Eine andere Art von Bänderung, die nicht tektonisch, sondern sedimentär angelegt ist und vom

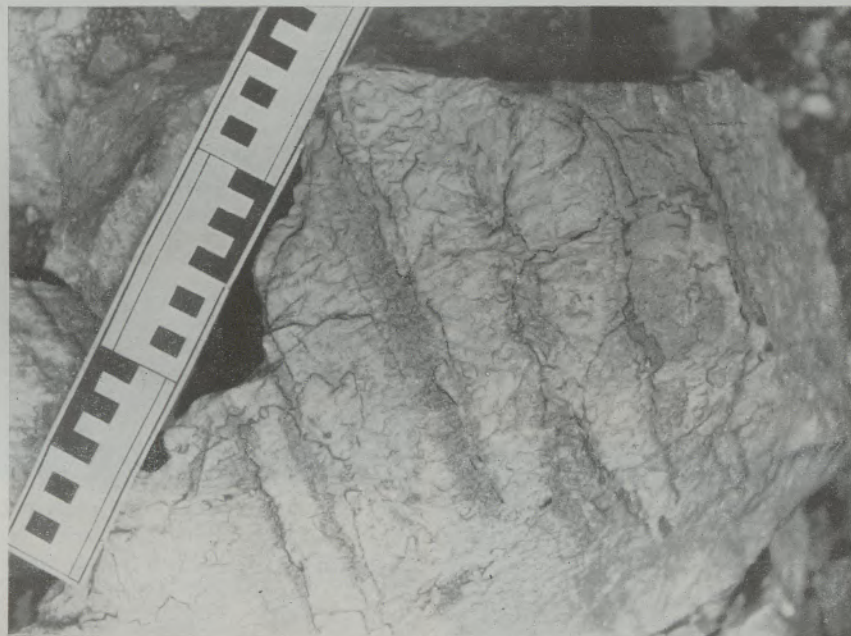


Abb. 4

Bändermagnetit, Breitenau. Erläuterung im Text

sehen, Calcit oder Dolomit liegt feinkörnig zwischen den angeblich um geologische Perioden jüngeren Magnetitkristallen“ (H. Leitmeier 20). Siehe dazu aber die Abb. 6, 7, 11, 12, 14—18, 20, 21, 29, 30, 31 und 37.

Über die Entstehung der Bänderung in Spatlagerstätten hat sich E. Clar (5) (6) (8) (9) mehrfach und sehr eingehend geäußert und brachte auch Abbildungen dieses Gefüges. Ebenso hat W. Zschucke (37) Bändermagnetite der Breitenau abgebildet, und zwar sowohl im Wandbereich der Grubenaufschlüsse wie auch im Handstück.

Obwohl schon reichlich gute Abbildungen über Bändermagnetite veröffentlicht sind, seien noch einige gebracht, weil sie namentlich die W. Siegl'schen Anschauungen zu widerlegen geeignet sind. Die Abb. 3 zeigt einen Bändermagnetit aus der Breitenau, dem schon fast klassischen Vorkommen dieses Gefüges. Man sieht deutlich, wie der Magnetit die Bänderung durch graphitisches oder bitumiges Pigment schräg abschneidet, wie örtlich dieses Pigment wolkig gehäuft erscheint und andere Stellen frei vom Farbstoff sind. Man erkennt auch das antipolare Wachstum der

Magnetit teilweise übernommen wird, ist aus den Abb. 5, 6 und 7 zu ersehen. Die Abb. 5 zeigt in fast natürlicher Größe einen Großanschliff eines Bänderdolomites mit einer Bänderung durch Bitumenlagen, die im Bilde etwa von links nach rechts verläuft und in der Größenordnung von Millimetern dick ist. Von oben nach unten, beziehungsweise von links oben nach rechts unten, durchziehen zahlreiche „Mikroverwerfer“ dieses Lagengefüge und bringen enger gebänderte Bereiche an gröber gebaute unmittelbar heran. Diese Art der Feinbänderung hält der Verfasser für sedimentär angelegt und es können die „Mikroverwerfer“ bei der Diagenese oder bei der Dolomitierung entstanden sein. Unten im Bilde zieht aber eine deutlich jüngere Magnetitpartie über den Anschliff. Wie man namentlich links unten gut sehen kann, spießen deren Magnetitkristalle quer in das Lagengefüge ein. Ein großer Magnetitkristall ist aber auch mittig im rechten unteren Bildviertel quer über die Bänderung aufgesproßt und hängt mit dem darunter befindlichen Magnetitnest lose zusammen. Bei geeignetem, schrägem Lichteinfall ist der große Magne-

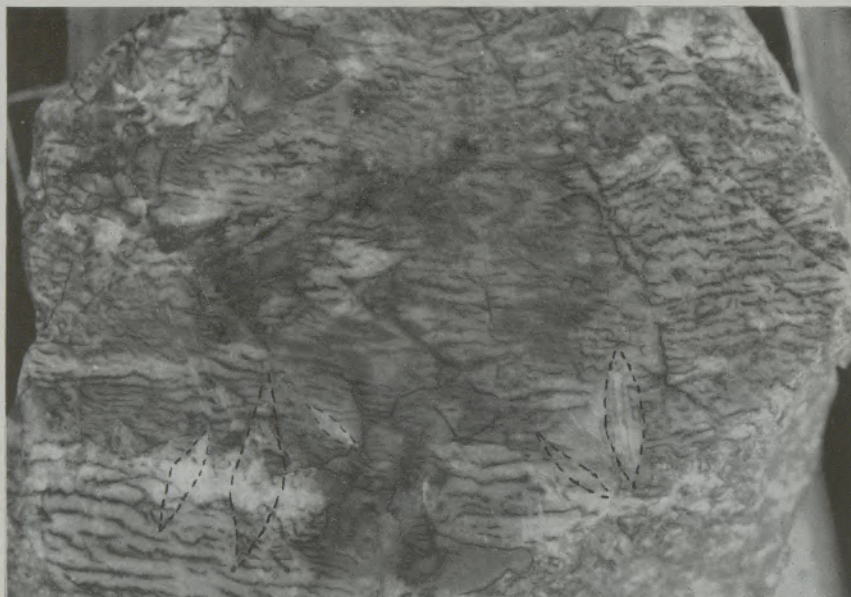


Abb. 5

Bänderdolomit, Breitenau. Magnesitkristalle sprossen senkrecht zum Lagenbau auf und übernehmen die Bitumenlagen. Großkristalle, welche Bitumen eingelagert haben und sich deshalb im Bilde kaum abheben, sind schwarz nachgezeichnet. Das Stück ist 12 cm breit, der dargestellte Teil 9 cm hoch, das ganze Stück aber 17 cm. Auch auf der unpolierten Rückseite des Schliffes spiegeln die Großkörner mit den Bitumenlagen auf und heben sich gut vom dolomitischen Untergrund ab

sitkristall (2,3 x 5 mm) weit besser zu sehen als im Lichtbild. Die Abb. 6 und 7 zeigen ähnliche Magnesitkristalle, die schräg über die sedimentär angelegten Pigmentlagen hinwegsetzen und teilweise das Pigment in sich aufnehmen. Sie kommen schon im ungeätzten Anschliff bei Aufnahme mit dem Balgenreät gut heraus, sind im Erzmikroskop durch ihr Relief aber noch viel deutlicher. Ganz besonders klar werden sie durch Ätzen sichtbar. Um aber die Stellung dieser Kristalle im umgebenden gebänderten Dolomit zeigen zu können, wurden diese Aufnahmen ohne Mikroskop bei „Lupenvergrößerung“ gemacht.

Man erkennt aus diesen drei Abbildungen, daß es möglich ist, ein sedimentär angelegtes Lagengefüge leicht und eindeutig von tektonisch bedingter Bänderung zu unterscheiden. Ebenso lassen sich Lageveränderungen, Mikroverwerfer usw., die sich bei der Diagenese oder bei der Dolomitisierung bildeten, unschwer erkennen. Nicht entscheiden läßt sich allerdings, ob die Dolomitisierung der Abb. 5 bei der Diagenese erfolgte oder getrennt davon als eine Vorstufe der Magnesitbildung ablief. Der Umstand aber,

daß auf vielen Magnesitlagerstätten nur Dolomit als Nebengestein vorliegt, der entfernter davon aber in Kalk übergeht, läßt die zweite Möglichkeit wahrscheinlich werden.



Abb. 6

Anschliff 1799, Breitenau. Er ist 40 mm hoch und 28 mm breit. Im dolomitischen, durch Bitumenlagen gebänderten Untergrund sprossen große Magnesitkristalle auf: Ein großer hebt sich am rechten Rand gut ab, ein zweiter wächst von der Unterkante links fast bis zur halben Schliffhöhe hinauf. Im Mikroskop zeigt er prächtigen Atollsaum im Sinne von Angel-Trojer. Vier weitere Magnesitkörner sind in der oberen Hälfte vorhanden. Von diesen überwächst ein schmales das schräg von rechts oben zur Mitte hin verlaufende Pigmentband, das einen „Mikroverwerfer“ aus der Zeit der Diagenese oder der Dolomitisierung abbildet



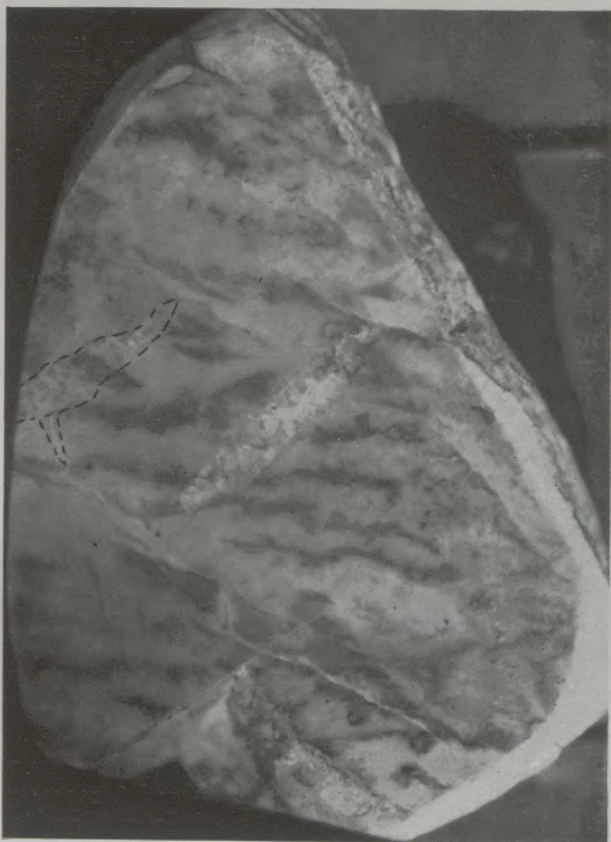


Abb. 7

Anschliff 1797, Breitenau. 37 mm hoch und 26 mm breit. Ein großer Magnetitkristall wächst mittig quer über die Bitumenbänder, ein anderer links ist nachgezogen, zwei sind in der Schliffspitze kenntlich

Einen besonders schönen Fall einer Überschneidung von sedimentär angelegtem Lagenbau mit tektonisch bedingter Bänderung zeigt die Abb. 8 von Arzbach (15) in natürlicher Größe. Das schon 1933 aufgesammelte Stück wurde jetzt angeschliffen. Der mittlere Teil besteht aus feinkörnigem Dolomit, der durch graphitisch-bitumige Lagen streifig angefärbt ist. Das Korn dieser Teile ist verzerrt, amöbenartig bis lagunenartig im Sinne von Angel-Trojer (3); der Bitumengehalt nimmt von den dunklen Teilen unscharf gegen die hellen Lagen ab, oft sogar innerhalb eines Kornes. Der Lagenbau dieser Teile (Abb. 9) wird auch durch abwechselnd gröberes und feineres Korn sichtbar; es liegt hier ruhige Verdrängung eines Kalkes durch Dolomit vor, die vermutlich in die dolomitische Vorphase der Magnetitbildung zu stellen ist oder an den Beginn dieser, weil sich in den Kornzwischenräumen viele kleine Magnetitkörnchen vorfinden. Diese sind vermutlich gegen Ende der Dolomitbildung gewachsen, als in den Lösungen mehr Mg-Ion vorhanden war, als in den Dolomit eingebaut werden konnte. Sie stellen keine Verdrängungsreste der Redolomitierung dar, die wieder an anderen Stellen dieses Schliffes vorhanden sind. Im linken Teil dieser dunklen Partie der Abb. 8 wird der rechts im Bilde von links nach rechts angeordnete Lagenbau von

einer Zerschneidung überwältigt, die von links oben, wenig geneigt, nach rechts unten zieht. Diese Zerschneidung schneidet durch den Lagenbau und vergittert mit ihm. Ihr etwa gleichlaufend folgen im unteren Bildteil der Abb. 8, im Abstände von 1 bis 2 cm, weitere solche Scherflächen (Abb. 10) und es begrenzt auch eine solche das Stück nach unten. Einige dieser Scherflächen setzen im oberen Bildteil auf und schneiden hier eine Scholle von Bändermagnetit ab. Dieser letzten gehören die von links unten nach rechts oben gerichteten Bänder an, die den oberen kleinen Teil des Schliffes aufbauen.

Parallele Scherflächenscharen bilden in der unteren Hälfte des Schliffes die auffälligen graphitischen Streifen von links unten nach rechts oben. Eine von diesen Scherflächen versetzt im unteren Schliffteil deutlich die flachere Zerschneidung, ist also jünger als diese. Sie setzt sich in der zuerst besprochenen grauen Scholle als im Bilde eben noch kenntlicher, heller Streifen fort. Durch Ätzung mit dem Trojer'schen Ätzmittel zeigte sich, daß hier eine jüngere Magnetitgeneration als quer durchsetzendes Äderchen auftritt. Ein weiteres solches jüngstes Magnetitäderchen setzt im weißen, weitgehend redolomitisierten Magnesitbrocken rechts oben in der Abb. 8 auf und verläuft etwa 3 bis 5 mm unter dem darin von rechts

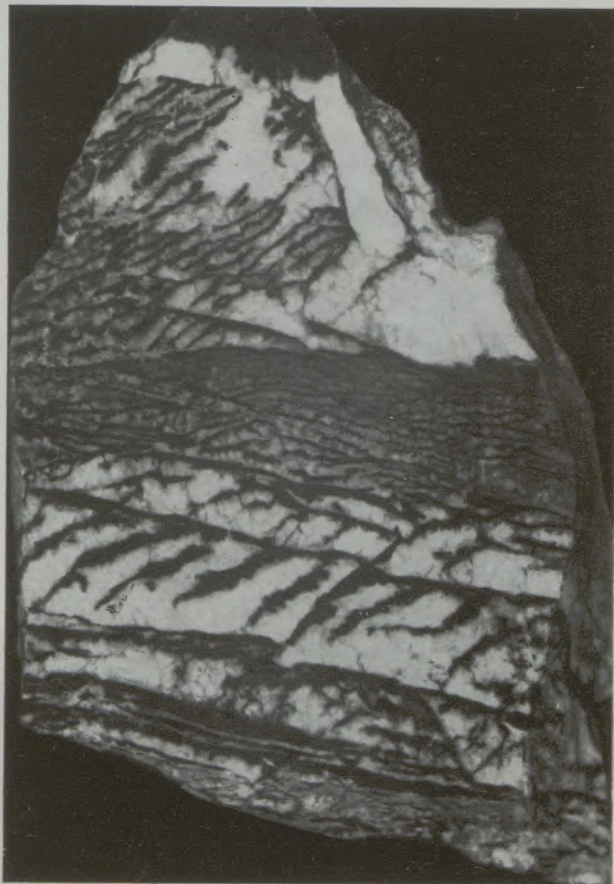
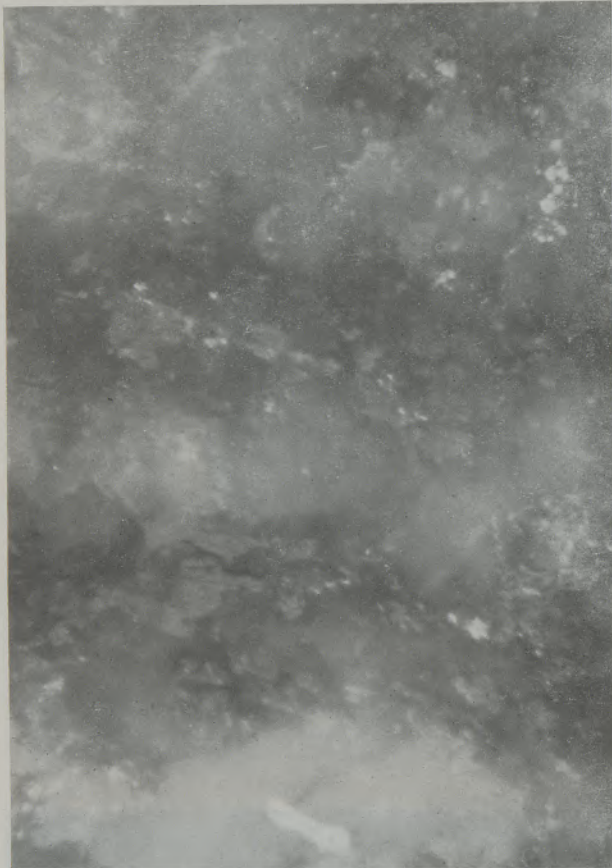


Abb. 8

Anschliff 1826, Arzbach. Er ist 83 mm hoch und 60 mm breit. Erläuterung im Text



←

Abb. 9

Anschliff 1826, 75 : 1, x-Nicol. Unscharf begrenzte, im Bilde wie verwaschen aussehende Dunkelfärbung in zwei Lagen. Sie zeigt das sedimentäre Lagengefüge an, bei ruhigem Wachsen in die Dolomit- und Magnesitkörner eingebaut. Näheres im Text

oben nach links unten ziehenden Pigmentstreifen, fast parallel zu diesem.

Dieser Schliff läßt also folgenden Ablauf ablesen: Eine im Sinne von E. Raguin (29) „Gefüge erhaltende Metasomatose“ bildet den Dolomit (Dol. I) der mittleren Scholle. Auf sie folgt die eigentliche Magnesitbildung, welche durch die Magnesite in den Kornzwickeln eingeleitet wird (Magnesit I). Nach oder bei Durchbewegungen in mehreren Teilvorgängen, welche die verschiedenen Scherflächenscharen erzeugen, wird der Magnesit weitgehend redolomitisiert (Dol. II). Als in diesem Schliff jüngsten Vorgang haben wir eine spärliche Magnesitbildung in den Äderchen (Magnesit II), während sonst meist Roßzahndolomit oder gar Kalkspat den Vorgang abschließen. Im Abschnitt über Redolomitisierung kommen wir noch darauf zurück. Es handelt sich hierbei um eine ausgesprochene Ungleichgewichtsmetasomatose im Sinne von E. Raguin.

Von den drei Linienrichtungen (Streifenscharen) dieses Anschliffes bildet eine, und zwar die am wenigsten auffallende, ein sedimentäres Anlagerungsgefüge ab, während die beiden anderen Richtungen auf Scherflächenscharen zurückgehen, wie dies E. Clar mehrfach zeigte und auch in der Grube von Hüttenberg überzeugend den Teilnehmern der Befahrung darlegte. Daß sich diese Streifen, welche die typische „Bänderung“ der Bändermagnesite erzeugt, von den Anlagerungsstreifen leicht unterscheiden lassen, belegen die Abb. 9 und 10 vom selben Anschliff.

Alle diese Erscheinungen ließen sich sowohl durch Bilder von Aufschlüssen im Gelände, von Handstücken und durch solche von Anschliffen unter dem Mikroskop beliebig vermehren. Sie bestätigen immer wieder die Erkenntnisse von E. Clar über die Entstehung dieser Bändermagnesite und der gleichartigen Bändersiderite. Es ist nicht verständlich, wie W. Siegl (32, S. 83) dazukommt, zu schreiben: „E. Clar kommt zu dieser falschen Deutung, weil er, wie alle Metasomatiker, zu wenig Bedeutung den Vorgängen bei der Diagenese beimißt“. W. Siegl hat nie den Beweis erbringen können, daß seine (W. Siegl's) Anschauung richtig sei.

Weil aber die „Bänder“ der Bändermagnesite tektonisch bedingt sind, ist der Vorschlag W. Siegl's (32) abzulehnen, von schichtigen Magnesiten statt von Bändermagnesiten zu sprechen.



←

Abb. 10

Anschliff 1826, 133 : 1, x-Nicol. Eine dunkle Scherzone zieht mittig von links nach rechts; sie zerscherte Magnesit, dessen Zerreibsel zu Dolomit 2 rekristallisierte. Dessen Körner lassen den Bewegungssinn noch erkennen. Einzelne Dol-2-Körner dringen in den Magnesit hinein vor, besonders am unteren Rand der Scherzone sichtbar. Geätzt mit dem Trojer'schen Ätzmittel

H. Leitmeier und W. Siegl (22, S. 233) schreiben: „Das scheinbare Eindringen von größeren Magnetitkristallen in feinkörnigen Dolomit läßt sich als Folge der Diagenese . . . erklären“. Wohl gibt es in den vielen Aufschlüssen, Handstücken und Anschliffen ab und zu auch Strukturen, die sich auch sedimentär deuten lassen. Weitaus häufiger sind aber Gefüge, die eindeutig gegen diagenetische und für metasomatisch-hydrothermale Bildung sprechen. In den Abb. 11 und 12 sind einige solcher Stellen wiedergegeben. Die Abb. 11 stammt von einem großen Block (42—28x20 cm) des Magnetitvorkommens Stangensattel (Nockgebiet). Dieser Block kann im Institut des Verfassers jederzeit besichtigt werden.

Und dieses immer wieder sichtbare Gefüge meinte der Verfasser als er 1951 schreibt: „Gleichzeitig kann man an diesem kleinen, unbauwürdigen Vorkommen ersehen, wie von diesen Rissen ausgehend, der Magnetit kristalloblastisch seine großen Rhomboeder in den Kalk hinein vorschiebt. Auch hier kann man von mehr als bloß von einem Hinweis auf die Metasomatose sprechen, denn beweisender als hier, können die Verwachsungsverhältnisse nicht erwartet werden, und ich wüßte nicht, wie man diese auf sedimentäre Entstehung umdeuten könnte“. 1953 legt aber H. Leitmeier diese meine Worte folgend aus: „Denn nach O. M. Friedrichs Ansicht schiebt der Magnetit seine eigenen Rhomboeder vor, das heißt



Abb. 11

Großer Block (28 cm hoch und 42 cm lang!), Stangensattel, Turrach. Lagig gebauter „Eisendolomit“ wird von rechts und von oben her durch eisenreichen Magnetit (dunkel) verdrängt. Der Magnetit dringt auch entlang feiner Risse in den Dolomit hinein vor und bildet hier mehrere cm große Rhomboeder, die rechts Dolomitrelikte abschnüren. Die Verdrängung folgt teilweise der sedimentär angelegten und vom Dolomit übernommenen Schichtung, teilweise dringt sie schräg bis fast senkrecht dazu vor

Wir sehen das alte Schichtgefüge als Feinbänderung im Eisendolomit durch die gefügearhaltende Dolomitmetasomatose bis ins feinste abgebildet (Lagen mit Ton und Sand in Anschliffen!). Teilweise folgt der Magnetit solchen wegsameren Lagen, wie das lange Band längs des Stückes zeigt, teilweise schneiden Magnetitzüge spitzwinkelig oder gar quer durch das Gestein und an der einen Seite ist die Grenze überhaupt unregelmäßig. Dabei sieht man, wie von den einzelnen wegsamen Bahnen Magnetitkristalle gegen den Dolomit vordringen. Die Verwitterung hat die Magnetitrhoeder mehrere Millimeter bis Zentimeter hoch herausgearbeitet. Dieses Gefüge kann man doch nicht sedimentär-diagenetisch deuten!

doch nichts anderes, als daß der Magnetit sich selbst, eben seine Kristalle vorschiebt. Aber woher kommen diese Kristalle vom Magnetit, die auf einmal da sind? Man muß doch zugeben, daß nur die schon fertigen Rhomboeder geschoben werden“. Und weiter: „Niemand hat das Eindringen von Magnetit auf der Intergranulare von Calcit oder Dolomit gesehen, mag man auch noch so viele Dünnschliffe darauf untersucht haben . . . es ist aber viel naheliegender, daß nicht der fertige Magnetit seine Rhomboeder schiebt, sondern daß diese im fertigen oder halbfertigen Zustand geschoben werden, zusammengesoben mitsamt Calcit und dem Dolomit“. Da es ausdrücklich hieß: „kristalloblastisch . . . vor-

schiebt", ist die Auslegung unverständlich und weise ich sie in aller Form zurück. Von diesem Zeitpunkt an (1951) sammelte der Verfasser ständig Material und wartete mit einer Richtigstellung bis das entsprechende Belegmaterial zusammengetragen war. Vielleicht haben H. Leitmeier und W. Siegl dieses Schweigen als Zeichen aufgefaßt, daß ihren Behauptungen nichts zu entgegenen wäre.

Viele dieser Stücke wurden bei der Magnesittagung vom 31. Mai bis 5. Juni 1958 in Leoben vorgeführt.

schwimmen". Also schon vor 65 Jahren(!) hatte M. Vacek Kalkschollen beobachtet, die als Relikte im Magnesit schwimmen.

Nicht nur auf den großen Magnesitlagerstätten, wie am Sattlerkogel in der Veitsch, im Sunk bei Trieben, in der Breitenau, am Eichberg, auf der Inschlagalm bei Leogang, in Lanersbach usw., kann man massenhaft, teilweise sogar im Innern, sonst an den Rändern, solche Relikte sehen und abbilden. Auf der mit dieser Tagung veranstalteten Befahrung sahen wir beispiels-

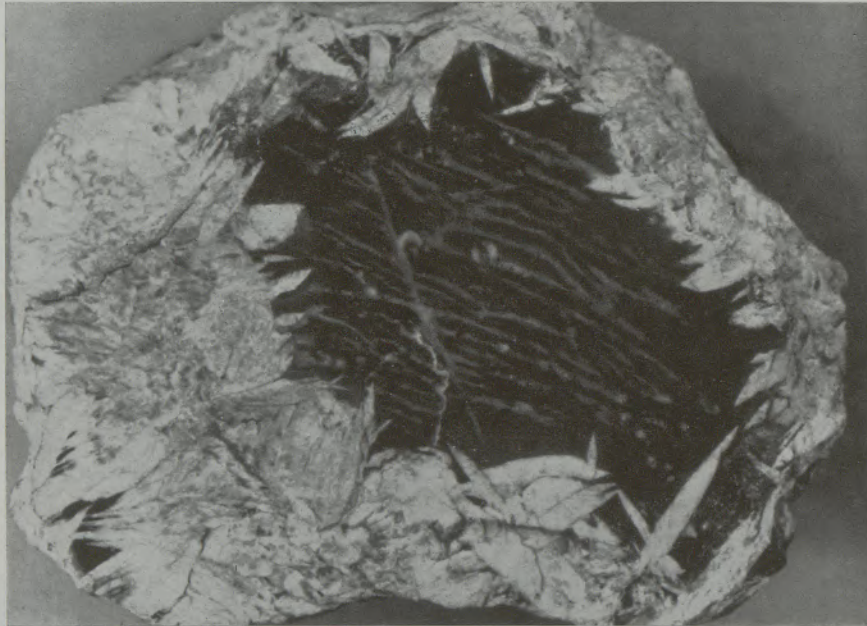


Abb. 12

Dolomitrelik mit noch erkennbarer Schichtung und Fossilresten wird allseits von Spatmagnetit verdrängt. Großer Bruch, Sattlerkogel, Veitsch. Näheres im Text

4. Relikte des Paläosoms. H. Leitmeier und W. Siegl (22) schreiben S. 202, 1954: „Es müßten doch unveränderte Partien des Paläosoms, zumindestens an den Rändern des neugebildeten Magnesites oder irgendwo im Innern erhalten sein, wie dies bei anderen Metasomatosen der Fall ist, was aber an Magnesitlagerstätten niemals zu beobachten ist“. Und ebenda, S. 229 oben, steht: „Bei der Magnesitmetasomatose fehlen Relikte des Kalksteinpaläosoms“.

Sehen wir zunächst nach, was andere darüber berichten. M. Vacek schreibt 1893 (35, S. 405): „Diese Klüftungserscheinung beobachtet man nun an den Contactgrenzen von Magnesit und Kalk sehr gut konserviert und sieht nicht nur den Magnesit in alle Klüfte und Ritzen der Kalkoberflächen eindringen, sondern auch vielfach scharfkantige, lose Kalkbrocken, die, wie es scheint, durch den Kristallisationsprocess des Magnesites von der Unterlage etwas abgedrängt wurden und dem Contact entlang in der Magnesitmasse sozusagen

weise solche Relikte im Tagebau in der Sunk, in der Grube Sunk, im Tagebau am Sattlerkogel, aber auch beim Vorkommen Entacher.

Im Tagebau auf der linken Bachseite im Sunk lag beispielsweise ein mehr als mannshoher Block, in dem Dolomit mit Korallen als Relikt zu sehen war. In der Grube Sunk zeigte man uns eine Stelle, wo eine Dolomitbank mit reichlich Korallen schräg von der Magnesitmasse abgeschnitten wurde.

Im Aufschluß, also im Meterbereich, sind solche Relikte im Magnesit des Stangensattels zu sehen. Eine Folge von Farbbildern davon wurde vor Jahren an einer Tagung der Fachgruppe für Mineralogie und Geologie in Klagenfurt vorgeführt. Die hier gebrachten Abb. 28 bis 31 zeigen solche Relikte ebenfalls und geben einen ersten Eindruck, wie zahlreich solche Relikte in diesem Vorkommen aufgeschlossen sind.

Ein Handstück mit prächtigem Dolomitrelik ist in Abb. 12 wiedergegeben. Das in der Veitsch (Sattler-

kogel) aufgesammelte Stück zeigt dunklen Dolomit mit reichlich Fossilienresten, unter denen man Crinoiden erkennt. Dieser Dolomit läßt eine im Bilde von links oben nach rechts unten verlaufende Streifung erkennen, die ein sedimentär erworbenes Schichtgefüge (bitumenreiche und -arme Lagen) abbildet. Von allen Seiten sprießen Magnetitkristalle vor und verdrängen den Dolomit. Links im Bilde ist zu sehen, daß hier diese Verdrängung von einer Naht ausging, die „antipolares Wachstum“ im Sinne von E. Clar (9) zeigt. Dolomitrelikte gibt es also massenhaft!

Im mikroskopischen Ausmaß sind Relikte von Dolomit und Magnetit ebenfalls allüberall verbreitet. Man braucht nur Magnetite in Anschliffen mit dem

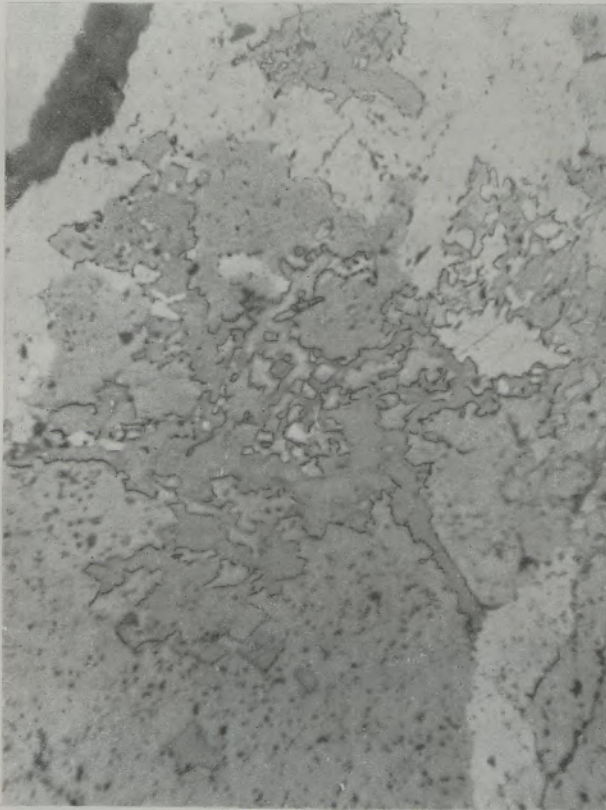


Abb. 13

Anschliff 1652, Stangensattel, Turrach. Relikte von Dolomit (dunkel, Relief) in Magnetit. 110 : 1, 1 Nicol

Trojer'schen Ätzmittel zu ätzen, um sie sichtbar zu machen. Die Abb. 13 zeigt solche Dolomitrelikte in einem Magnetit von der Stangalm. Weil aber H. Leitmeier und W. Siegl dieses Verfahren nicht anwenden, entgehen ihnen diese Beobachtungen, und weil sie sie daher nicht sehen, leugnen sie sie, was entschieden einfacher ist, als sie im Gelände oder unter dem Mikroskop zu suchen.

5. Es sei fraglich, ob bei der Metasomatose das sedimentäre Gefüge erhalten bleibe: „Nach der metasomatischen Entstehung wären solche

Magnetite nur durch restlose Verdrängung eines vermutlich kalkigen Paläosoms unter vollständiger Erhaltung ihres sedimentären Gefüges entstanden zu denken. Dies aber nur unter der fraglichen Annahme, daß ein solches Gefüge erhalten geblieben sein kann (22).

Allen, die sich bei uns mit metasomatischen Spatlagerstätten befaßten oder noch befaßen wie F. Angel, E. Clar, F. Meixner, F. Trojer, um nur einige zu nennen, ist es geläufig, daß bei der Metasomatose bestimmte Gefüge erhalten bleiben, andere wieder ausgelöscht werden. Einen solchen Fall bilden H. Leitmeier und W. Siegl 1954 in den Abb. 4 und 5 selbst ab, nachdem schon zuvor A. Himmelbauer auf dieses oolithische Gefüge aufmerksam gemacht hat. E. Clar sagte auf einer Vortragstagung 1954 in Klagenfurt: „Metasomatose kann extrem selektiv wirken, feiner als petrographische Unterscheidungen möglich sind; schichtige Anordnungen vom Metasom verblüfft mich nicht“. Daß Metasomatose sehr wohl in der Lage ist, sedimentäres Gefüge abzubilden, ist ja der Grund, daß E. Raguin (29) eine zerstörende und eine erhaltende Metasomatose unterscheidet. Von letzterer sagt er (nach einer vervielfältigten Übersetzung durch W. E. Petrascheck): „Die erhaltende Metasomatose bewahrt die früheren Strukturen teils durch pseudomorphe, teils durch kontrollierte Verdrängung, welche noch die Phantome der alten Formen innerhalb des Bereiches des neugebildeten Gesteins erkennen läßt“. Er weist darauf hin, daß selbst in Feldspäten der kristallinen Schiefer die alte Feinschichtung quer durch die neugebildeten Kristalle verfolgbar ist. Auch führt er weitere Beispiele für die erhaltende Metasomatose an.

Eingangs wurde schon darauf hingewiesen und dies durch die Abb. 5 bis 9 belegt, daß bei der metasomatischen Dolomitisation die alte, sedimentäre angelegte Schichtung durch die Bitumenlagen auch in Dolomit noch erhalten und gut kenntlich ist. F. Trojer (33) betont, daß „die lagige Verteilung der Quarzeinschlüsse aus ehemaligem Kalksandstein erhalten bleibt“ und bildet solche Quarzkornlagen in Abb. 17 ab. Den schlagendsten Beweis dafür, daß gewisse Gefüge erhalten bleiben, geben wohl die in Magnetit umgewandelten Fossilreste.

6. H. Leitmeier behauptet (19), daß keine „metamorphosierten Crinoiden als Magnetit vorhanden“ seien. „Damit ist K. A. Redlich's Magnesithypothese ihrer hauptsächlich und realsten Stütze beraubt. Die Annahme einer Bildung von Magnetit in großem Stile durch Umwandlung von Calcit ist in keiner Weise bewiesen; die hauptsächlich Stütze dieser Hypothese, das häufige Vorkommen von Crinoidenresten, die in Magnetit umgewandelt wurden, hat sich als äußerst unsicher herausgestellt; die Existenz derartiger Bildungen ist fraglich“. Ferner: „Magnetite selbst sind frei von Fossilien. Wieso hätte eine Metasomatose gerade bei den Fossilien Halt gemacht?“ (22) . . . „Pseudomorphosen von Magnetit nach dem Tierkörper in Form einer Hohlräumausfüllung handeln, der . . . unmittelbar vor der Bildung der  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  entstanden sein kann. Die erkennbare Erhaltung der früheren Umrißform muß noch kein Beweis für metasomatische Umbildung sein“ (H. Leitmeier 21,

S. 316). „Vor der Diagenese hatten die kalzitischen Stielglieder (der Crinoiden) den typischen lockeren Aufbau der Echinodermenskelette . . . Während der Diagenese kam es zur Umwandlung des kalkigen Gerüsts der Fossilien . . . Es erscheint uns hier eine

frühdiagenetische Spatmagnetitbildung, eingeleitet durch die vorliegende, wenn auch sehr lockere Kristallanordnung, eher den tatsächlichen Verhältnissen nahe zu kommen, als eine spätere pseudomorphosenartige Verdrängung gerade der grobspätigen Dolomite der Crinoiden“.

Seit 1908 liegen im Institut für Mineralogie und Gesteinskunde der Montan. Hochschule in Leoben, Stücke auf, die Cornu damals in der Veitsch gesammelt hatte; sie zeigen Crinoiden in dolomitischer Grundmasse, wobei ein Teil der Crinoiden in Magnetit umgewandelt ist. Sie gleichen durchaus den heute aufgesammelten Stücken. K. A. Redlich hatte solche ja seinerzeit abgebildet. Geradezu unverständlich erscheint es, wenn H. Leitmeier (19) so tut, als ob Crinoiden, die in Magnetit umgewandelt sind, irgendwie selten seien, und er nicht die paar Gramm auftreiben konnte, die für eine chemische Analyse gebraucht werden. Der Verfasser kennt die betreffenden Stellen seit 1927; bis in die jüngste Zeit hinein blieben sie unverändert erhalten, erst im Vorjahr hat man sie zum Teil weggesprengt, um das Geleise der betreffenden Abbaustufe zum Förderbremsberg begraden zu können. Wie sich die Teilnehmer der Befahrung selbst überzeugen konnten, kann man dort auch heute noch spielend leicht einen ganzen Waggon voll (!) Handstücke mit Crinoiden aufsammeln, die teilweise oder ganz in Magnetit umgewandelt sind.

Die Abb. 14 bis 18 zeigen solche Crinoiden. Die Abb. 14 (Handstück, 9 x 11 cm) läßt im dunklen (bitumigen) Untergrund helle Crinoiden in Längs- und Querschnitten erkennen. Sie, sowie der Untergrund bestehen aus Dolomit. Sie werden vom grobspätigen Magnetit verdrängt, der entlang von Haarrissen und Drucksuturen einwandert. Ein solcher als



Abb. 14

Crinoiden, teilweise in Magnetit umgewandelt, Tagebau Sattlerkogel, Veitsch. Erläuterungen siehe im Text

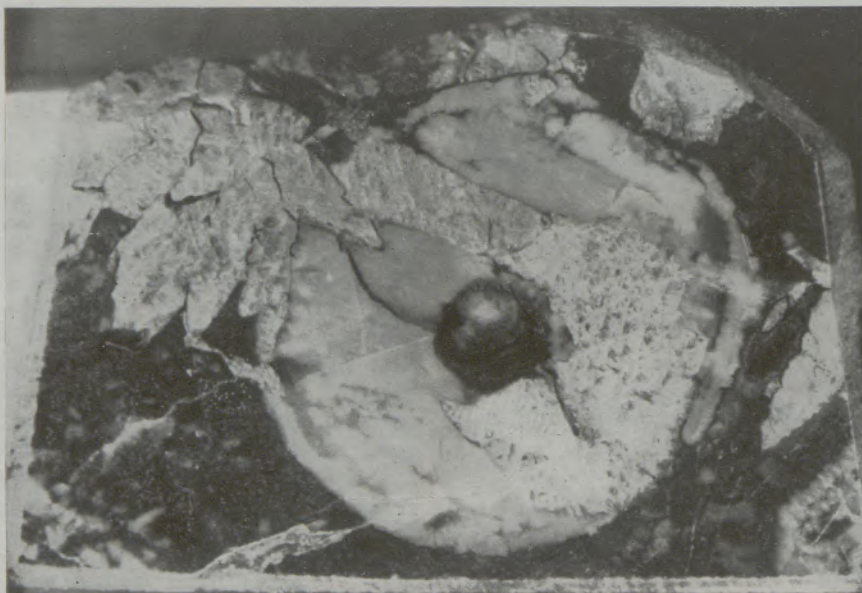


Abb. 15

Crinoid wird von Magnetit verdrängt. Näheres im Text

Zufuhrweg dienender Riß ist mittig am oberen Bildrand zu sehen, von wo er sich bis gegen den unteren Rand hinzieht. Wo er den großen Crinoiden-Längsschnitt trifft, wird dieser zu Magnetit umgewandelt (Bildmitte). Ebenso ergeht es einem schrägen Schnitt daneben. Eine andere im Bilde ebenfalls gut kenntliche Sutura beginnt rechts oben, wo ein Crinoidenquerschnitt fast ganz, der rechts benachbarte aber nur um dieses Klüftchen herum zu Magnetit umgewandelt ist. Dieses Klüftchen (Sutura) zieht ebenfalls bis an den rechten Rand des Stückes durch.

Die Abb. 15 zeigt in einem Anschliff (Nr. 1786) den Querschnitt eines Crinoidengliedes. Von außen, im Bilde von links oben dringt Magnetit gegen den Crinoiden vor und verdrängt ihn. Ein großer Magnetitkristall dringt mittig ein und ein anderer breitet sich nach rechts und unten aus. Man sieht, daß der Magnetit dabei annähernd den Grenzen der Crinoiden folgt und diesen, wenn auch wesentlich gröber als der Dolomit abbildet. Noch schöner ist diese Abbildung in der Abb. 16 zu sehen, wo der große mittige Crinoidenquerschnitt in seiner oberen Hälfte weitgehend durch Magnetit verdrängt wird, der dabei die Grenzen des Fossils oben und links genau einhält. Ähnlich folgt die Verdrängung durch Magnetit entlang dem von links her gut sichtbaren Riß in der Abb. 17 den Umrißformen des Crinoiden-Längsschnittes, während der Magnetit sie im oberen Teil überschreitet und löscht.

Die Abb. 18 zeigt einen weiteren sehr interessanten Anschliff (Nr. 1791). In dunklem Dolomit sind zahlreiche Crinoidenquerschnitte enthalten. Von links oben zieht ein Riß zur Mitte, gabelt sich am großen Fossilschnitt in der Mitte. Ein Ast setzt durch den Tierrest nach unten, der andere zieht nach rechts oben. Dort, wo sich der Riß gabelt und sein Ast den Crinoiden durchdringt, ist dieser zu Magnetit umgewandelt. Crinoidenquerschnitte sind annähernd rund; betrachten wir die in diesem Schliff enthalte-



Abb. 16

Crinoid wird von Magnetit verdrängt. Näheres im Text



Abb. 17

Crinoid wird von Magnetit verdrängt. Näheres im Text. Der Längsschnitt ist 40 mm lang und 11 mm breit. Anschliff Nr. 1784 R

nen, so sehen wir, daß der große Querschnitt links unten nicht einmal zur Hälfte vorhanden ist; der kleine in der Bildmitte ist in der linken Hälfte stark ausgezackt, ebenso jener mittig links und der am unteren Rand. Alle diese sind sehr stark korrodiert und man sieht auch im Bilde, daß an diesen angegriffenen Stellen stets ein Haarriß, eine Druck-sutura oder eine feine Kluft vorhanden ist, die den Fossilrest begrenzt. Das sind jene Verdrängungen, die bei der Diagenese oder bei der Dolomitisierung des ursprünglichen Kalkabsatzes eingetreten sind. Im Schliff läßt sich nicht erkennen, ob diese Dolomitbildung im Zuge der Diagenese ablief, also einer Frühmetasomatose im Sinne von E. Raguin entspricht, oder ob sie als Vorphase zur Magnetitmetasomatose gehört. Diese Frage kann nur großräumig beantwortet werden, in der Art, daß man untersucht, ob der betreffende Karbonatit (Karbonatgestein) auch entfernt von der Magnetitlagerstätte als Dolomit ausgebildet ist, oder ob er sonst als Kalk vorliegt, der nur um den Magnetit herum in Dolomit übergegangen ist. Dies ist beispielsweise beim Magnetit vom Stangensattel der Fall, im Sunk (Triebensteinkalk), Wald usw., so daß es auch in Veitsch durchaus möglich wäre.

Wie man sowohl im Sunk, wie auch in der Veitsch in den Tagebaustufen und den Grubenbauen sehen kann, hat die Magnetitbildung gar nicht an den Fossilien Halt gemacht, sondern schneidet die fossilführenden Bänke ab, beziehungsweise übergreift sie. Innerhalb der großen Magnetitmassen fehlen die Fossilien nur deshalb, weil sie beim grobspätigen Wachsen der Magnetitkristalle nur unvollkommen erkennbar sind beziehungsweise ganz unkenntlich werden. Übergänge zwischen vollkommener Erhaltung und völligem Verschwinden des Fossilinhaltes sind sowohl im Sunk wie in der Veitsch reichlich zu sehen, es muß nur das Auge geübt sein, solche Dinge zu erkennen. Auch den Abb. 14 bis 17 ist dies zu entnehmen.

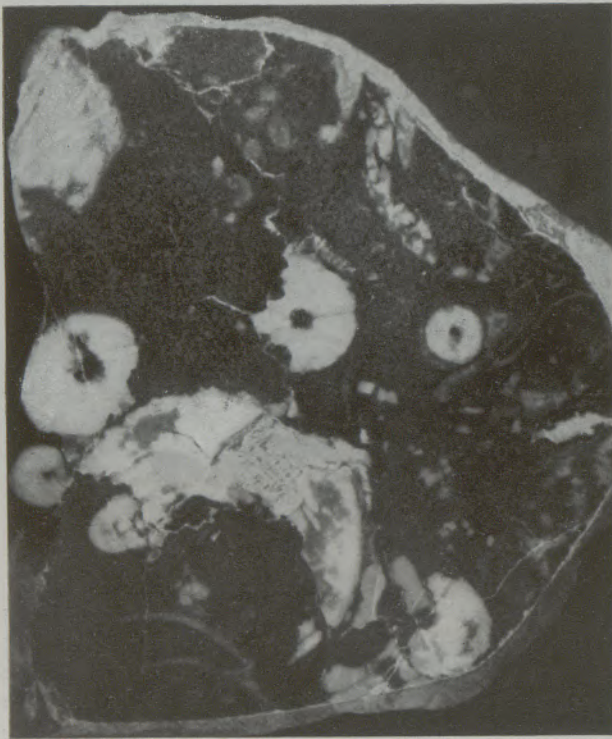


Abb. 18

Crinoiden. Anschliff 1791. Näheres im Text

7. Übergänge von Magnetit- zu Sideritlagerstätten fehlen? Mit dieser Frage hat sich schon H. Meixner (26) eingehend befaßt und gezeigt, daß in den Eisenspatlagerstätten stets reichlich Magnesia und in den meisten Magnetiten Eisen enthalten ist, und zwar mehr, als im Muttergestein enthalten war. So ist der „Eisenspat“ der Lagerstätte Thurnberg (Pongau) richtig ein Mesitin, teilweise auch Brunnerit, der in Klüften auch Magnetitkristalle führt. H. Meixner betont auch, daß sowohl im Raume von Dienten bis Wagrain einerseits, im Nockgebiet andererseits, vielfach sehr magnesiareiche Glieder als „Eisenspat“ abgebaut wurden, so unter anderen in Werfen, Dienten (Kohlmannsegg), auch Turrach.

In den Zwanziger- und Dreißigerjahren hat der Verfasser viele Eisen- und Magnetitvorkommen zwischen Dienten und Radstadt besichtigt und kann H. Meixner nur beipflichten. Im Zuge dieser jetzigen Bearbeitung wurden die damals aufgesammelten Stücke neuerdings durchgesehen, dabei fielen am 9. August 1935 gesammelte und als „auffallend heller und glänzender Ankerit“ bezeichnete Spatstücke auf, die neben etwas Eisen- und Kupferkies auch recht viel Eisenglanz in kleinen Täfelchen führen. Der Spat ist stark zonar und stellt nach Bestimmungen des Institutsassistenten F. Frisch sowohl nach Lichtbrechung, Wichte und seinem Ätzverhalten einen Magnetit mit etwa 8 bis 10%  $\text{FeCO}_3$ -Anteil dar. Dieses Karbonat steht vor Ort etwa 4 m mächtig an, wie eine damals aufgenommene und 1942 ergänzte Grubenkarte (O. M. Friedrich) zeigt. Dies stellt eine erfreuliche Bestätigung der Ergebnisse von H. Meixner dar. Solche Eisenerzbaue kommen zum Stillstand, wenn der eiserne Hut (Oxydationszone mit Brauneisenerz) abgebaut ist und man auf das ursprüngliche Karbonat stößt.

Der gleiche Fall liegt ober der Kotalm unfern des Magnetitvorkommens vom Stangensattel vor. Hier befinden sich mehrere verfallene Stollen und Tagebaue auf Eisenerz. Auch hier erwies sich das frische Karbonat als zu eisenarm (Brunnerit), so daß der Spat vor dem ersten Weltkrieg als Magnetitvorkommen nochmals beschürft wurde.

Dies sind also die von H. Leitmeier und Mitarbeitern immer gefragten Übergangsglieder zwischen Siderit- und Magnetitlagerstätten. Wenn man sie kennt, kann man H. Leitmeier (21, S. 318) nicht zustimmen, wenn er von einer „Regel steter räumlicher Trennung von Magnetit- und Sideritlagerstätten“ spricht, „die man beinahe als Gesetz ansehen kann“ oder: „daß auf keiner einzigen Magnetitlagerstätte irgend etwas zu finden ist, was als Übergang von Magnetit zu Siderit gedeutet werden könnte“. Mit der anschließenden Behauptung: „In keiner Sideritlagerstätte findet man so magnetitreiche Mischungen, daß sie als Magnetite zu deuten wären . . .“ berücksichtigt H. Leitmeier nicht mineralogisch-chemische Belange, weil er doch wissen muß, daß die Mischglieder zwischen Magnetit und Siderit als Brunnerit, Mesitin, Pistomesit und Sideroplessit bezeichnet werden, daß daher die Bezeichnung „Magnetit“ dafür gar nicht möglich ist. Diese Glieder der Mischkristallreihe sind sowohl in Eisenspat- wie in Magnetitlagerstätten sehr verbreitet. Und wenn H. Leitmeier (20, S. 318) schreibt: „Meine Ablehnung findet aber auch darin ihre Begründung, daß Magnetit und Siderit in keiner einzigen der großen Spatmagnetitlagerstätten ineinander übergehen, gemeinsam oder auch nur in allernächster Nähe vorkommen“, so setzt er sich abermals in Widerspruch mit geochemischen Tatsachen, weil sich bei dieser Reihe stets Mischkristalle bilden müssen, wenn sich die Zusammensetzung der vererzenden Therme ändert und beide Ionen in den Lösungen vorhanden sind.

8. Im Magnetit keine freien Kristalle? 1951 schrieb H. Leitmeier (21, S. 317):



„Meine Ablehnung eines engen Zusammenhanges von Spatmagnetit- und Sideritbildung begründe ich mit dem Unterschied in der Gefügeform beider Karbonatgesteine, der großen Seltenheit größerer, gut ausgebildeter Magnetitkristalle in den bedeutenden Spatmagnetitlagerstätten, die anscheinend nur in Oberdorf nördlich Bruck an der Mur bekannt sind, der Häufigkeit von gut ausgebildeten Sideritkristallen aller Größenordnungen in allen ostalpinen Sideritlagerstätten . . .“. Prächtige Magnetitkristalle kommen in der Magnetitlagerstätte des Kaswassergrabens vor, vom Fuchspalpen bei Dienten haben sie K. Matz und H. Meixner (25) beschrieben; Kristalle sind fast von jedem einigermaßen aufgeschlossenen Vorkommen bekannt, der Verfasser fand solche beispielsweise in Arzbach bei Neuberg, Eichberg, Digrub, Stangalm, um nur einige zu nennen. H. Leitmeier zeigt sich mit obiger Behauptung ungenügend informiert, auch wenn er 1953 zugibt, daß Kristalle vom Kaswassergraben bekannt seien.

9. Primärverband mit Sedimentgesteinen. H. Leitmeier und W. Siegl (22, S. 229) schreiben: „Wenn ein Sediment mit einem anderen . . . in einem nachweisbaren Primärverband steht, dann hat es auch als sedimentär zu gelten, bis jemand aus den Eigenschaften dieses Gesteins heraus eine Begründung dafür findet, daß dieses Gestein seine heutige Beschaffenheit einem anderen Vorgang verdankt“. Wo gibt es — außer vielleicht in Hall in Tirol — ein Magnetitvorkommen in unseren Ostalpen, das mit dem Nebengestein im sedimentären Primärverband steht und wo wäre dieser beweisend dafür, daß die Magnetitlagerstätte sedimentär sei? Die Tatsache, daß Magnetitlagerstätten in Kalken und Dolomiten auftreten, beweist nichts über die Entstehungsart, weil auch die metasomatische Bildung ein leicht angreifbares Karbonatgestein voraussetzt.

An der Lagerstätte Entacher hat E. Clar bei der Begehung am 1. Juni 1958 darauf hingewiesen, daß dieses Vorkommen vom Gotlandium bis ins Unterdevon hinauf eine geschlossene Profilserie umfaßt, die nach den derzeit geltenden Kenntnissen mehr als hundert Millionen Jahre währte. In diesem räumlich eng begrenzten Gebiet soll sich nach H. Leitmeier und W. Siegl Magnetit durchlaufend vom Gotlandium (Graptolithenschiefer, Lydite) bis zum Unterdevon (Sauburger Kalk) sedimentär abgeschieden haben, dabei sowohl in Schwarzschieferfazies, in eupelagischen (das heißt in der Tiefsee abgelagerten) Goniatitenkalken und in Riffkalkfazies, wobei hier statt Kalk stets Magnetit sedimentiert worden sei, und dieser dazu noch in grobkristalliner Spatform. Dies sei alles zusammen höchst unwahrscheinlich, zumal in der Umgebung normale Kalk- und Dolomitgesteine abgesetzt wurden.

H. Leitmeier schreibt 1951 (20, S. 151): „Da liegen die Radentheiner Magnesite ganz einsam als metasomatische Bildung ziemlich weit abgewandelter Lösungen, im Osten und Westen ohne andere auch noch so kleine Vorkommen“. Am Stangensattel und auf der Kotalm, ferner ober St. Oswald bei Kleinkirchheim in unmittelbarer Nähe Radentheins, sind Magnetitlagerstätten nicht nur vorhanden, sondern durch Stollen und Rösschen eingehend bergmännisch beschürft worden, in Tragail wurde ein Magnetit abgebaut, ein weiterer wird von Ch. Exner aus dem Liesertal genannt und einen anderen führt R. Schwinner vom Westgrat des Eisenhutes an. Sie alle scheinen H. Leitmeier unbekannt zu sein.

Es sollen nun einige Vorkommen besprochen und anschließend etliche wichtige Einzelheiten erörtert werden, wie die Redolomitierung u. dgl.

### Der Magnetit des Kaswassergrabens

In den Überlegungen von H. Leitmeier und W. Siegl (22) wird dieser Magnetit als Kronzeuge für die saline-sedimentäre Bildung von Spatmagnetitlagerstätten angeführt. So schreiben sie unter anderem (S. 203): „Wegen der offensichtlich salinaren Entstehung der beiden ersten Vorkommen (Hall in Tirol und Kaswassergraben) — man findet sie in engstem Zusammenhang mit Anhydrit — hat man sie schon immer als sedimentäre Bildungen aufgefaßt“.

Die einzige ausführliche Beschreibung des Vorkommens stammt von F. Machatschki (24), der Stücke

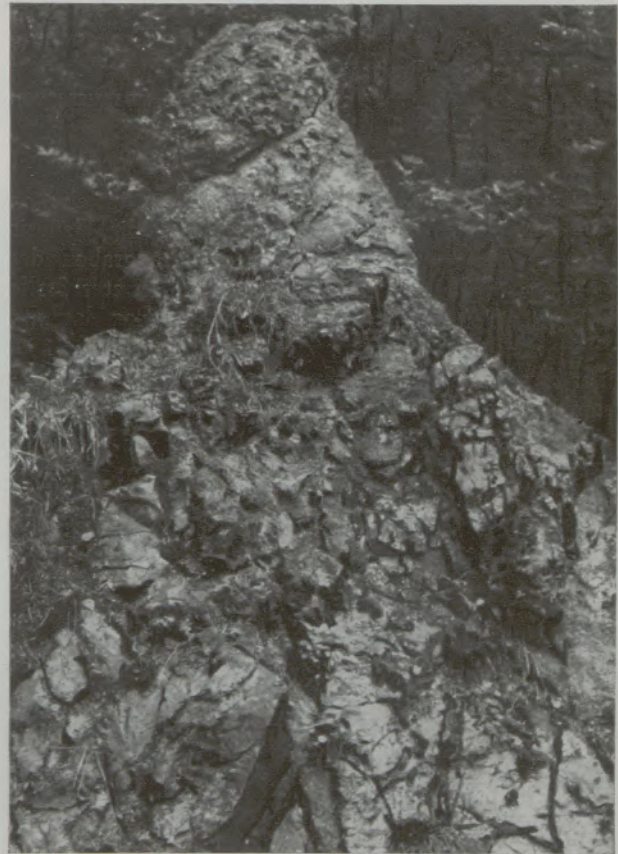


Abb. 19

Kaswassergraben, Felskegel, oben aus Spatmagnetit, unten aus Triasdolomit bestehend, dazwischen Übergangszone mit reichlich Magnetitadern in Dolomit und Dolomitrelikte in Magnetit

von Hofrat Rottleitner für die Untersuchung erhalten hat. Er schreibt: „Die Stücke, die den Magnetit gangartig im Dolomit entwickelt zeigen, sind deshalb bemerkenswert, weil sie Fingerzeige für die Genesis dieses Magnetitvorkommens geben, die in mancher Hinsicht der von K. A. Redlich 1909 aufgestellten Hypothese über die Bildung des Magnetites vom Typus Veitsch zu entsprechen scheint... Als Beleg hierfür dienen die zuletzt erwähnten Stücke. Sie zeigen deutlich, daß der Magnetit von Rissen im Dolomit aus in den letzteren hineingewachsen ist, so daß die besser entwickelten Kristallenden vom Risse weg nach außen gekehrt sind. Es liegen auch Stücke vor, an denen der restliche Dolomit völlig weggelöst ist. Hier stoßen zwei Schichten von Magnetitkristallaggregaten in einer oft scharfwinkelig gebogenen Naht — dem ursprünglichen Risse in der Dolomitmasse — zusammen und kehren ihre frei entwickelten Enden voneinander ab... Aus all dem folgt für die Genesis dieses Magnetitvorkommens, daß Lösungen von Magnesiumsalzen in die den Dolomit durchziehenden Klüfte eingedrungen sind und die Umbildung des Dolomites in Magnetit durch Auslaugung des leichter löslichen Calciumcarbonates von diesen Klüften aus eingeleitet haben, so daß die Kristallenden von diesen Klüften weg gegen den Dolomit gerichtet sein müssen“. H. Leitmeier und W. Siegl aber schreiben: „... hat man sie schon immer als sedimentäre Bildung aufgefaßt“.

Die geologische Stellung ist in der von O. Ampferer aufgenommenen Gesäusekarte des Alpenvereines dargestellt, so daß man sie als bekannt voraussetzen kann.

Das auf vielleicht eine Million Tonnen Magnetit geschätzte Vorkommen ist im Steilhang in einigen Felswänden gut aufgeschlossen, die klar die Genesis erkennen lassen. Den westlichen Seitengraben des Kaswassergrabens überquert man an geeigneter Stelle und steigt den waldigen Hang an, wobei man dauernd schöne Rollstücke des Magnetites findet. Etwa 50 m über der Wildfütterung (Seehöhe 680 m, alle Höhenangaben sind barometrisch ermittelt) im Tal erreicht man den ersten anstehenden Magnetit (Ausbiß) und gelangt 10 m darüber zu einem eigenartigen Felskegel (Abb. 19), der mitten im dichten Buschwald aufragt (Höhenlage 840 m). In seinem breiten Sockel besteht er aus braunem Dolomit, der von zahlreichen Klüften durchsetzt ist, an denen Magnetit mit prächtigen Verdrängungsbildern gegen den Dolomit vordringt. Der Dolomit streicht  $47^\circ$  und fällt  $56^\circ$  nach NW. Im mittleren Teil nimmt der Magnetitanteil immer mehr zu, indem eine parallel zum Schichtstreichen herrschende Hauptkluftrichtung mit antipolar wachsenden Magnetitrasen immer mächtiger wird, bis nur noch vereinzelte Dolomitrelikte als Reste erhalten sind. Im oberen, kegelförmigen Teil ist überhaupt nur mehr Magnetit vorhanden, der der Hauptkluftrichtung antipolar zugeordnet ist. Diese wurde hier oben zu  $43^\circ/\text{O } 55^\circ$  gemessen, im mittleren Teil wurde auch  $38^\circ/\text{O } 44^\circ$  gefunden. Im Sockel tritt auch eine zweite Kluftrichtung nach  $320^\circ/\text{W } 80\text{—}90^\circ$  auf, die ebenfalls Magnetit führt.

Von diesem Felskegel quert man vielleicht 50 bis 100 m im dichten Buschwerk nach Südwest und gelangt in eine Schuttrinne, die vom zweiten Magnetitaufschluß herabzieht und hunderte von Stücken führt, die die Verdrängung des braunen Dolomits durch den Magnetit in wundervoller Klarheit zeigen (Abb. 20 und 21). Dieser Rinne aufwärts folgend, erreicht man nach etwa 20 Höhenmetern (Seehöhe etwa 860 bis 870 m) einen Felsriegel mit schroffem Wandfuß, den interessanten „oberen Ausbiß“



Abb. 20

Kaswassergraben, oberer Ausbiß. Dolomitrelikte in Magnetit, der in dünnen Rhomboederchen den Dolomit verdrängt

Sein unterer Teil, der beiderseits der Rinne in kleinen Felswänden ansteht, besteht wieder aus dem braunen Triasdolomit, der auf bald dünnen Rissen, bald mächtigen Gangadern von Magnetit durchzogen und verdrängt wird. Der Dolomit streicht am Wandfuß nach  $55^\circ$  und fällt mit  $65^\circ$  nach SO ein. Ihm parallel verläuft die Hauptkluftrichtung des sich darüber immer mehr anreichernden Magnetites. Ein Querkluftrichtungssystem mit Magnetit wurde zu  $310^\circ/\text{N } 80^\circ$  und ein weiteres zu  $0^\circ = \text{NS/W } 40^\circ$  gemessen. Wenige Meter über dem Dolomitsockel herrscht Magnetit schon weitaus vor und umschließt reichlich Relikte des verdrängten Dolomits. Noch einige Meter höher werden auch diese immer seltener, so daß die Wandstufe dann nur mehr aus Magnetit besteht. In einem Wandteil linker Hand sind zahlreiche Risse aufge-

schlossen, die seitlich der deutlich kennbaren Kluftnaht aus mehrere Zentimeter großen Magnesitpatkristallen bestehen. Die meisten dieser Risse sind parallel den Schichtfiguren des Dolomites, doch treten auch sich gabelnde Nähte auf (Abb. 22), ebenso

solche, die sich rechtwinkelig kreuzen (Abb. 25), so daß dadurch bewiesen ist, daß es sich um Rißscharen handelt, die gangartig mit Magnesit gefüllt sind, nicht um sedimentäre (geschichtete) Ablagerungsgefüge. Wenige Meter höher oben ist der zwischen

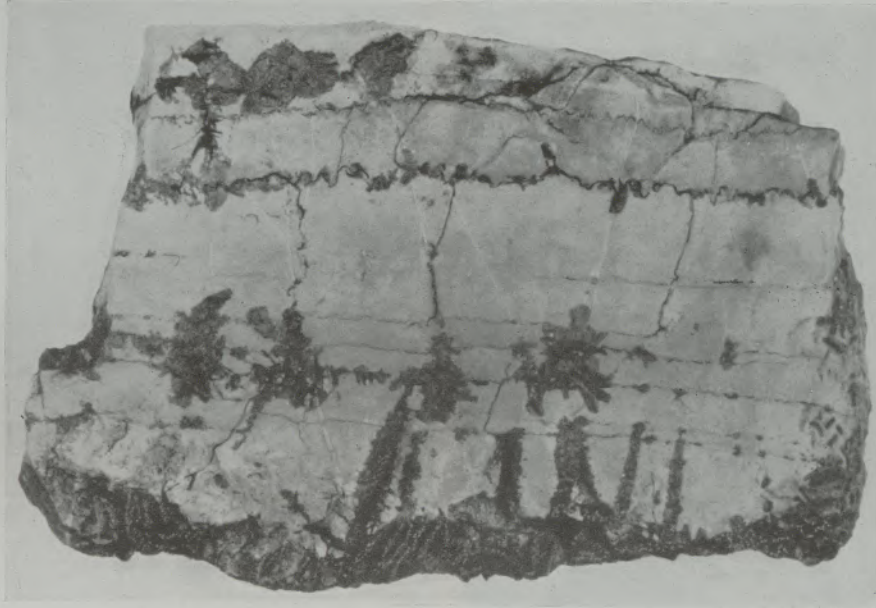


Abb. 21

Kaswassergraben, unterer Ausbiß. Block (22x15x6 cm) aus Triasdolomit, wird von Magnesit verdrängt. Näheres im Text

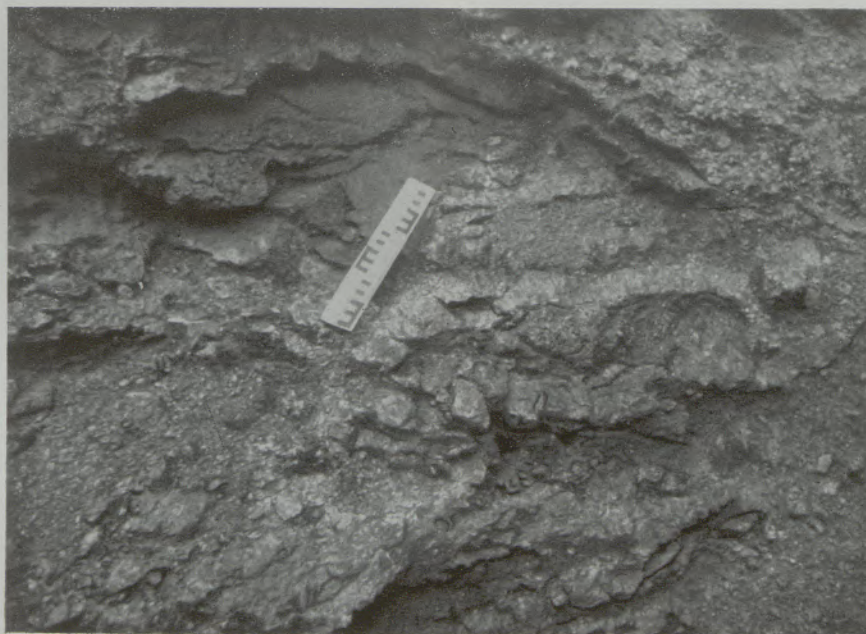


Abb. 22

Kaswassergraben. Oberer Teil des oberen Ausbisses. Gangnaht vom linken Bildrand mittig zum rechten schwach s-förmig gekrümmt. Beim unteren Ende des Maßstabes scharf eine zweite, etwas mächtigere zu, die nach rechts und schwach aufwärts führt. Beim oberen Maßstabende ist eine dritte Naht sichtbar, die mit einer fast rechtwinkelig überschneidenden zu den beiden anderen zuschart. Unten weitere Gängchen. Die mächtigeren von diesen sind antipolar gebaut und lassen die mittige Kluft erkennen



Abb. 23 (Text siehe Abb. 24)

den Gangklüften liegende Dolomit durch die hydrothermalen, vererzenden Lösungen vollständig weg gelöst, so daß diese Gangadern sich ihre offenen Drusenräume zuehren. Dadurch kommt hier ein Erscheinungsbild dieses Magnesites zustande, das völlig jenen von Asturreta gleicht (Abb. 23 und 24), der Abb. 2 von De Llarena (1953) entsprechend! Noch 3 Meter höher besteht der Aufschluß aus einem sich kreuzenden Gewebe von solchen Gangadern, so daß ein lockerer Kristallrasen entsteht, aus tausenden Kristallen, wie man sie in dieser Pracht (s. Abb. 27!) auf keinem anderen Magnetitvorkommen findet. (Nach H. Leitmeier (1951) fehlen Kristalle auf Spatmagnetitlagerstätten!). Noch höher, über dem Magnetitaufschluß oben, folgt dann Ton mit Gips, der hier in keinem Zusammenhang steht mit dem Magnetit, doch ist das Gelände im Gipsbereich, also über dem Magnetitfelskegel, schlecht aufgeschlossen.

Sowohl im „Felskegel“ wie auch im „oberen Ausbiß“ sehen wir innerhalb weniger Meter den Übergang von kompaktem Dolomit mit Magnetitadern über ein Netzwerk von Magnetit in Dolomit zu

lockeren Magnetitgefügen und offenen Drusenräumen, der sich bis zur Ausbildung eines lockeren Kristallhaufwerkes wenig unter der Hangdengrenze steigerte. Da wir zudem hier den Magnetit in typischem Triasdolomit aufsetzen haben, liegt das stratigraphisch höchst gelegene Magnetitvorkommen vor. Die hydrothermalen Lösungen konnten hier nach oben hin abströmen ohne wesentlichen Gegendruck zu finden; dies erklärt zwanglos die ungeheure Menge offener Drusenräume in diesen höchsten Teilen.

Streichend läßt sich der Magnetit vielleicht 100 oder 150 m weiter nach Südwesten in den Hochwald verfolgen, wo er einige Felswände bildet, die aus dem Hang herausragen. Er ist hier etwas feinkörniger, sehr stark verwittert und bildet in den Grenzlagen gegen den ihn bergenden Dolomit wieder das Verdrängungsnetzwerk.

Die ganze Dolomitscholle, die den Magnetit birgt, ist mindestens 60 m (barometrisch bestimmt) hoch aufgeschlossen und mehrere hundert Meter streichend verfolgbar. In dem von dichtem Buschwerk bedeckten und von Felswänden durchsetzten Steilhang lassen sich die Entfernungen aber nur sehr schwierig schätzen. Die Scholle schwimmt analog den weiteren, die in der Karte von O. Ampferer eingetragen sind, in der mächtigen Haselgebirgszone zwischen dem Hauptdolomit des Grastenecks (N) und dem unteren Dolomit (Ramsaudolomit) des Bärensteins im Süden. Welches geologische Alter dem braunen Dolomit zukommt, bleibt noch offen, fest steht aber, daß es sich



Abb. 24

Kaswassergraben, oberer Aufschluß. Durch Verdrängung des Triasdolomites entlang von Schichtfugen bei antipolarem Wachstum der Magnetitkristalle kommt es zu einem Lagenbau des Magnesites, der weitgehend an jenen von Asturreta erinnert

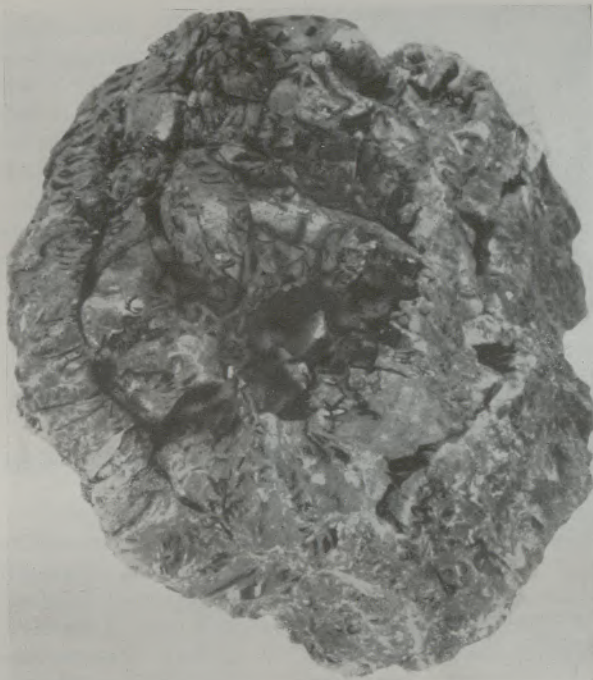


Abb. 25

Magnetit Kaswassergraben, oberer Aufschluß. Schräger Blick auf die Stirnseite einer 17x16x12 cm großen Stufe. Von der linken Bildmitte zieht eine Gangnaht nach oben. Sie mißt von der Ecke bis oben 17 cm, erscheint im Bilde durch die Draufsicht aber stark verkürzt. Sie zieht von der Ecke an der linken Bildmitte nach rechts unten durch und stellt eine Gangnaht mit antipolar gewachsenen Kristallen dar. Am rechten Rand wird sie von einer rechtwinkelig darauf stehenden Gangnaht gekreuzt, die ebenfalls mittig freie Magnetitkristalle führt. Der Mittelteil zwischen diesen aufeinander senkrecht stehenden Gängen besteht aus einem offenen Drusenraum mit bis 16 mm großen Kristallen. Diese sich senkrecht kreuzenden Gänge beweisen, daß Kluftsysteme maßgebend für ihre Bildung waren und nicht schichtige Ablagerung

um Trias handelt. Der lockere Kristallrasen wenige Meter unter dem Haselgebirge kann nicht älter sein, als die Einknetung der ihn bergenden Dolomitscholle ins Haselgebirge. Dadurch ergäbe sich ein sehr wichtiger Beleg für das Alter der Magnetit-„Vererzung“. Höchstwahrscheinlich hängt die Bildung des Magnetites mit der großen NW-SO-Störung zusammen, die im Buttensattel (1745 m) zwischen dem Tamischbachturm (2034 m) und der Almmauer (1738 m) durchreißt, im Tal bei der „Grünbauernmelkstatt“ von den unteren Moränen der Schlußvereisung bedeckt wird und die Haselgebirgszone vom Hauptdolomit des Kaswasserriegels abschneidet. An dieser Störungszone sind jene Massen von Gutensteiner Kalk, anderen Kalken und Triasdolomiten eingeknetet, die auch den Magnetit enthalten und nach O. Ampferer (O. Ampferer, Geol. Führer für die Gesäuseberge, Verlag Geol. BA. 1935, S. 49) auch Fahlerz und Porphyroid führen. Doch müssen hierüber noch genauere Untersuchungen durchgeführt werden.

Wie die Abb. 21 eines 20 x 15 x 6 cm großen Stückes zeigt, benützt die Verdrängung einerseits wegsamere Lagen (Schichten) innerhalb des Sediment-

gesteins und bildet hier eine dünne Haut, einen Belag auf den Schichtflächen aus. An besonders geeigneten Punkten sprossen hier Einzelkristalle auf, die den Dolomit verdrängen und im Bilde gut sichtbar sind. Quer zu den Schichtflächen ist der Dolomit durchzogen von a) dünnen, weißen Dolomitäderchen, und b) von Adern und Klüften mit dem braun anwitternden, im Bilde daher dunklen Magnetit. Auch diese Äderchen sind im vorliegenden Stück nur dünn, einen oder wenige Millimeter messend. Sie schwellen aber dort zu mächtigen Magnetitnesterchen an, wo sie die schichtigen Magnetitlagen treffen und günstige Bedingungen für die Metasomatose vorfinden. Genauer Zusehen läßt erkennen, daß die Dolomitäderchen (a) älter als jene mit Magnetit sind, weil sie ebenfalls von der Magnetitbildung erfaßt werden. In der Fortsetzung der a-Äderchen ist der sonst braune Magnetit teilweise ebenfalls weißlich, ein weiteres schönes Beispiel dafür, daß die Färbung des Magnetites fast ausschließlich von der Farbe des verdrängten Gesteins, dem Paläosom abhängt! Weiters zeigen diese Äderchen, daß der Dolomit schon vor der Magnetitbildung in festem Zustande



Abb. 26

Kaswassergraben. Feinkörniger, heller Magnetit (rechts, Mitte) wird von einer Kluft (links unten nach rechts oben) durchzogen, entlang der etwas dunklerer Magnetit antipolar wuchs. Weiter oben eine Parallelkluft mit einem Dolomitrelikt (dicht, im oberen Drittel des Bildes, mittig). Links offene Drusenräume mit hellen Magnetitkristallen ausgekleidet. Die Rückseite der Stufe zeigt gar 4 Kluftnähte, entlang derer die Verdrängung des Dolomites erfolgte



Abb. 27

Zeigt eine der unendlich vielen Drusenräume mit den für dieses Vorkommen kennzeichnenden hexagonalen Magnesitsäulchen

vorlag. Deshalb kann die Magnesitzufuhr kein Vorgang der Diagenese sein.

Wenn man den oberen Aufschluß kennt, der den Bildern von Asturreta so verblüffend ähnlich sieht, wundert man sich darüber, daß die Sedimentaristen diesen Aufschluß nicht schon längst als Beweis für die sedimentär-diagenetische Bildungsweise im Sinne von De Llarena herangezogen haben — wenn sie wie sonst — die wunderbaren Verdrängungsbilder geflissentlich übersehen.

Durch die Behauptung (20), es gäbe auf den Spatmagnetitlagerstätten keine Kristalle, muß man zum Schlusse kommen, daß weder H. Leitmeier noch W. Siegl das Vorkommen tatsächlich kennen und ihre Schlüsse nur aus (teilweise mißverstandenen oder nur flüchtig gelesenen) Literaturstellen und Stufen gezogen haben können, die sie in den Instituten vorliegen haben. Um so merkwürdiger mutet dann die Bemerkung von H. Leitmeier und W. Siegl (22, S. 203, r. u.) an: „Man hat fast den Eindruck, als wären die sedimentären Magnesite von Hall und Kaswassergraben eben wegen ihrer abweichenden Genese für die Magnetitforschung als belanglos übergegangen worden“ (gesperrt vom Verfasser!). Schon 1941 konnte ich von diesem Vorkommen schöne Verdrängungsstücke und große Kristallstufen aufsammeln. Seither wurde das Vorkommen mehrfach besucht und — wie die vorstehenden Darlegungen zeigen — recht eingehend und genau angesehen, wengleich es noch viele ungelöste Einzelfragen (Alter und Tektonik) gibt. E. Clar bemerkte bei der Magnesittagung (vom 31. Mai bis 5. Juni 1958

in Leoben), daß er nach einem Besuch der Lagerstätte mit ihren schönen Verdrängungsbildern einen kurzen Aufsatz plante, in dem er auf Grund der Ausführungen von F. Machatschki und der eigenen Beobachtungen zeigen wollte, daß man dieses Vorkommen nicht „schon immer“ als sedimentäre Bildungen auf-



Abb. 28

→  
Stangensattel. Felskuppe aus Magnetit (dunkel) mit zahlreichen Dolomitrelikten. Im Vordergrund Dolomit, der von Adern und Klüften aus in Magnetit umgewandelt wird

gefaßt habe. Er überließ dem Verfasser dann diese Richtigstellung im Zuge dieser Arbeit. F. Angel kennt das Vorkommen, womit wohl genügend bewiesen ist, daß die Magnetitforscher dieses Vorkommen nicht als belanglos übergehen, es wird vielmehr noch ein Schlüsselpunkt in der Magnetitforschung werden!

Von diesem Vorkommen ist noch anzuführen, daß auch hier eisenärmere Magnesite meist feinkörniger sind und auf Klüften von etwas eisenreicheren und grobkörnigeren durchsetzt werden, wie dies die Abb. 26 zeigt. Doch kann man auch hier kaum von eigenen Phasen sprechen, höchstens von einem geringen Schwanken des Eisengehaltes im Zuge der „Vererzung“.

#### Magnetit vom Stangensattel — Kotalm (Nockgebiet)

Wenige Kilometer östlich vom Magnetit der Millstätteralm (Radenthein) liegt ein kleines aber sehr interessantes Vorkommen am Stangensattel. Vom Karlnock (Königstuhl) zieht der Grenzkamm zwischen Steiermark und Kärnten nach Süden. Er birgt am Stangensattel südlich des durch seine altbekannten Karbonversteinerungen berühmten Stangenockes mehrere in die Phyllite eingeknetete Dolomitscherlinge. Am Osthang des Gregerlenockes, also in der südlichen streichenden Fortsetzung dieser Dolomitschollen ist ober der Preislalm noch der weiß-blaue Bänderkalk erhalten, aus dem der hellbraune anwitternde „Eisendolomit“ hervorgegangen ist, der die verschiedenen Magnetitbutzen und -nester dieses Vorkommens enthält.

Das Vorkommen zeigt wie kaum ein anderes die Verdrängung des Eisendolomites durch grobspätigen

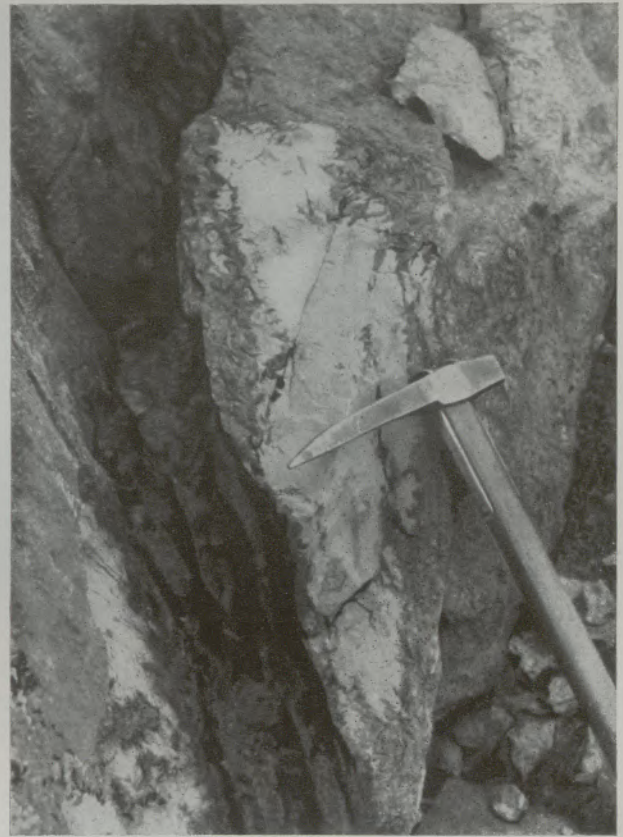


Abb. 29

Stangensattel. Dolomit als unverdauter Brocken (Relikt) in grobspätigem, eisenreichem Magnetit. Man erkennt deutlich die in den Dolomit hineinspießenden Magnetitrhoederchen



Abb. 30

Stangensattel. Magnetit (rechts und oben, dunkel) dringt entlang Rissen gegen den Dolomit vor



Abb. 31

Stangensattel. Eine unverdaute Dolomitscholle (Relikt) in Magnesit. Rechts sehr grobspätiger Magnesit

eisenreichen Magnesit. Da beabsichtigt ist, dieses Vorkommen eingehend zu bearbeiten und dafür auch schon die wichtigsten Geländearbeiten (Schichtlinienkarte usw.) durchgeführt sind, sollen nur an Hand



einiger Aufnahmen solche Verdrängungen gezeigt werden. Die Abb. 28 stellt eine Felskuppe dar, die aus dem Almboden aufragt und lichte Schollen von Dolomit im Magnesit schwimmend zeigt, während im Vordergrund Magnesitadern im Dolomit auftreten. Die Abb. 30 zeigt von einer anderen Stelle die Grenze zwischen Dolomit (hell) und Magnesit (dunkel). Man sieht, wie der Magnesit an Rissen in den Dolomit hineindringt und wie die sich nach rechts verbreitenden Magnesitadern Dolomitschollen allseits ablösen, so daß diese dann als Relikte im Magnesit schwimmen. Die Abb. 29 und 31 zeigen endlich einige solche „unverdaute Brocken“ von Dolomit in Magnesit eingeschlossen. Man erkennt in beiden Bildern, wie der Magnesit vom Rande aus gegen den Dolomit vordringt und wie einzelne Risse als Leitlinien der Verdrängung wirksam waren. Dies ist aber ganz besonders schön in der schon besprochenen Abb. 11 zu sehen.

#### Redolomitisierungen

F. Angel und F. Trojer (3) haben auf verbreitete Rückumwandlungen des Magnesites in Dolomit hingewiesen. Da H. Leitmeier und W. Siegl solche Umsetzungen bezweifeln, sollen darüber einige weitere Belege besprochen werden.

In der Halde des Magnesitvorkommens Arzbach bei Neuberg/Mürztal konnte die in Abb. 32 dargestellte Stufe aus Pinolitmagnetit gefunden werden.

Abb. 32

← Arzbach. Spatmagnetit zerschert. Weiteres siehe im Text



Sie wird von einer Zerschörung durchschnitten, die etwas spitzwinkelig ein schwach angedeutetes, aus dem Altgestein übernommenes Lagengefüge schneidet (im Bilde von rechts oben nach links unten verlaufend). Die im Bilde oben fehlende Spitze wurde abgeschnitten und daraus ein Anschliff (Nr. 1812) hergestellt. Er zeigt den grauen, grob-spätigen Magnetit, der vor allem entlang der Scherzonen weitgehend redolomitisiert ist. In der Scherzone selbst ist fast nur noch Dolomit 2 vorhanden, der stark verschiefert wurde und darnach rekristallisierte. In einem der vielen Scherrisse ist Markasit ausgeschieden und kohligler Stoff angereichert. Nach dem Ätzen des Schliffes mit 30 %  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  nach F. Trojer zeigt sich, daß schräg zur Scherzone neuerdings Klüftchen aufgerissen sind, in denen sich wieder Magnetit (Magnetit 2) absetzte. Die Abb. 33 zeigt aus diesem Anschliff Magnetitreste im stark geätzten Dolomit 2 („Roßzahn“).

Die Abb. 35 und 36 zeigen die Redolomitisierung im Schliff Nr. 1651 vom Stangensattel. Ein im Bilde sich von oben nach unten erstreckender Magnetitkristall hat Tonhäute und graphitisches Pigment seitlich abgeschoben. Diese bilden die dunklen Streifen, die den großen Kristall außen im oberen Bildteil

umgeben. Der Magnetit wurde bei der Redolomitisierung wieder weitgehend in Dolomit umgewandelt, der randlich mit dem Roßzahndolomit verzahnt ist. In Abb. 35 sind aber durch das Relief des härteren Magnetits noch zahllose Verdrängungsreste des Magnetits sichtbar, während die Verdrängung gegen den Hauptteil des Kristalls in der Abb. 36 bei etwas stärkerer Vergrößerung gezeigt wird. Auch hier ersieht man, wie der Dolomit auf Sprüngen und Spalt-rissen gegen den Magnetit vordringt.

Die Abb. 37 zeigt vom Anschliff Nr. 1652 (ebenfalls vom Stangensattel) mittig einen großen Magnetitkristall, der gegen den feinkörnigen Dolomit vordringt (vorwächst). Er wird in seiner Mitte vom wesentlich grobkörnigeren Dolomit 2 wieder verdrängt, ebenso ein zweiter Magnetitkristall links oben. Wie so häufig, erweist sich auch hier der Außensaum, namentlich der kleineren Kristalle, als widerstandsfähiger, so daß der Kristall durch diese Verdrängung wie ausgehöhlt erscheint.

Die Abb. 34 endlich zeigt aus dem Großschliff (Abb. 8) von Arzbach Reste von Magnetit (weiß, glatt) im stark angeätzten grob-spätigen Roßzahndolomit. Wenn man die Vorteile der Ätzung von

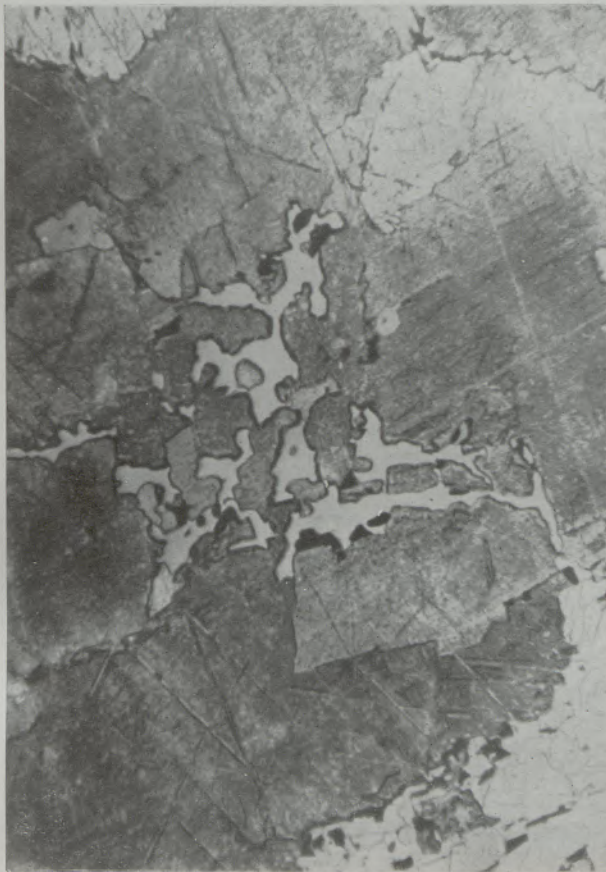


Abb. 33

Arzbach, Schliff 1812, aus dem Stück der Abb. 32. Geätzt mit 30 %  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, 5 Minuten. Magnetitrelikte im Roßzahn-Dolomit (Dol. 2) — Ohne Nicol, 120 : 1

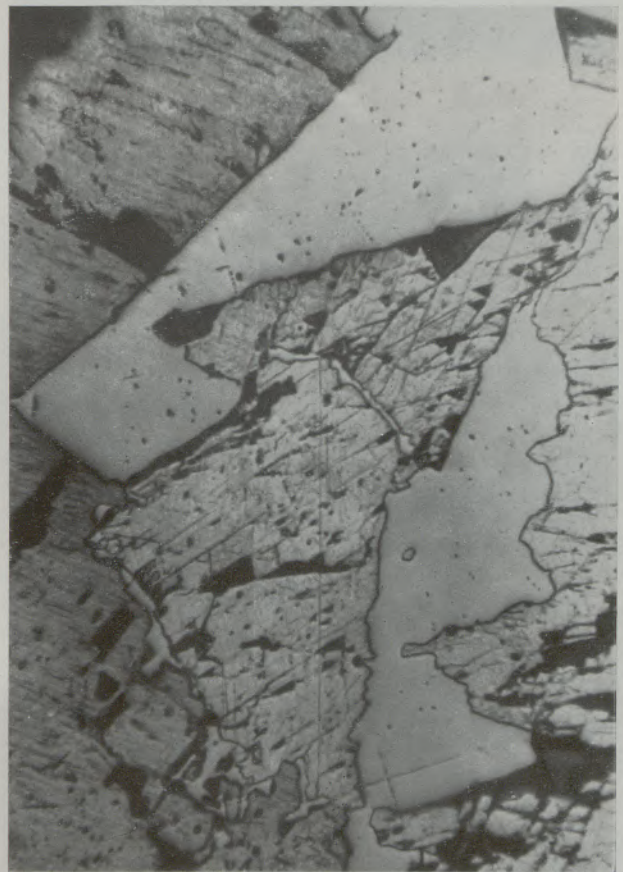


Abb. 34

Arzbach, Anschliff 1826. Roßzahn Dolomit (stark angeätzt, voll ausgelöster Ätzgrübchen) verdrängt Magnetit. Ohne Nicol, 120 : 1

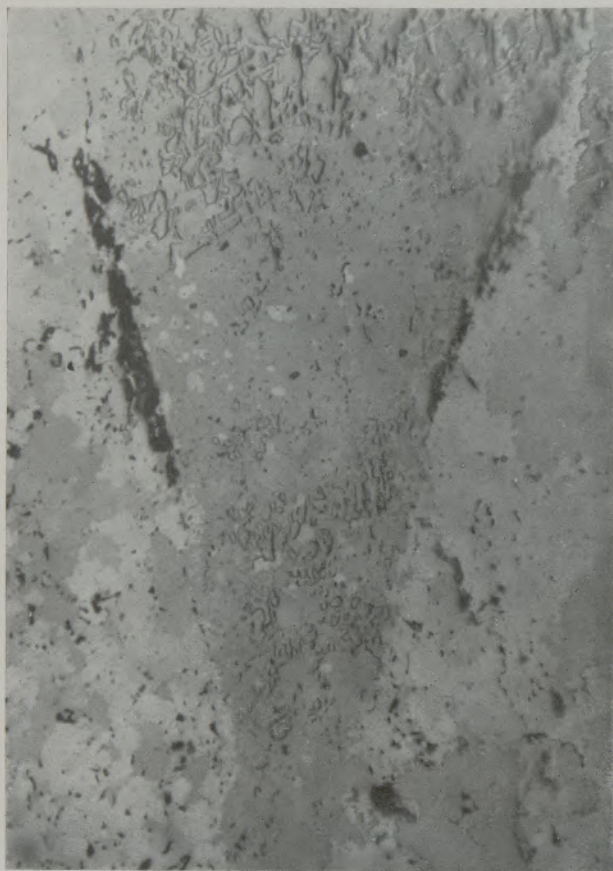
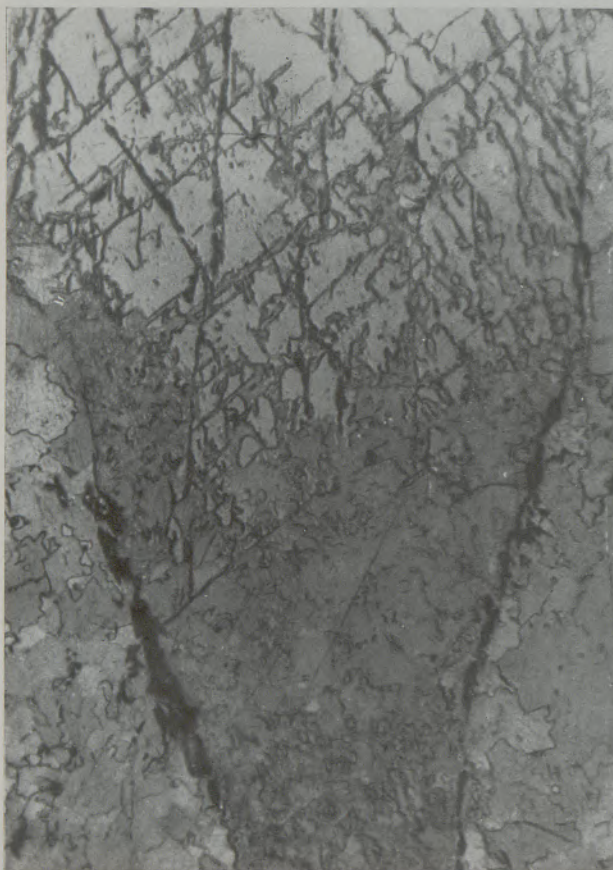


Abb. 35



Anschliffen erfaßt hat und dies durchführt, dann trifft man diese Redolomitisierung auf Schritt und Tritt und in fast allen Magnetitlagerstätten.

An zahlreichen Beispielen kann man auch sehen, daß bei diesen Karbonaten Ungleichgewichts-metasomatosen im Sinne von E. Raguin vorliegen, worüber er bei seinem Vortrag am 5. Juni 1958 in Leoben sprach.

#### Verdrängung und hydrothermales Aufsprossen

Die Abb. 38 zeigt einen Großschliff vom Lanersbacher Magnetit. Im unteren Bildteil sehen wir grobspätigen Magnetit mit grauem Farbpigment, umgeben von weißer Magnesithülle gegen feinkörnigen Dolomit vordringen. Im oberen Bildteil hingegen treten fast würfelige Magnetitkristalle auf, die pigmentfrei sind. Zwischen dem Dolomit und diesem Magnetit schiebt sich eine dünne Tonhaut. Im oberen Bildteil, in dem die Magnetitkristalle als Porphyroblasten in Tongrundmasse schwimmen, sind diese offenbar porphyroblastisch aufgesproßt, während der untere Magnetit das Altgestein metasomatisch verdrängt. Ähnliches sehen wir auf vielen Magnetitlagerstätten, daß nämlich neben der Magnetitbildung durch reine Metasomatose (Verdrängung) auch eine hydrothermale Kristallsprossung, also hydrothermales Wachsen von Magnetit in tonigen oder sandigen Gesteinen erfolgte. Deshalb verwendet der Verfasser den Ausdruck hydrothermal-metasomatisch. Es wird noch ziemlich viel Arbeit kosten, bis in jeder Einzellagerstätte ermittelt ist, welcher Anteil auf Metasomatose und welcher auf Kristalloblastese entfällt. Je früher man mit solchen Überlegungen beginnt, um so früher wird man auch diese Frage lösen können.

#### Magnetitprofil?

H. Leitmeier und W. Siegl sprechen davon, daß sich ein auf die Farbe gegründetes Magnetitprofil abzeichne. An der Lagerstätte Entacher wurde bei der Befahrung durch die Teilnehmer der Tagung besprochen, daß die Farbe des Magnetits von der Farbe des Ausgangsgesteins (Paläosoms) abhängt. Ist dieses schwarz, wie gewisse Glieder der Graptolithenschiefer oder der Dolomit von Hall, so ist auch der Magnetit schwarz, ist der Kalk rot, wie beim Sauberger Kalk im Entacher Vorkommen oder am Pfaffensattel, dann übernimmt der Magnetit auch das Farbpigment aus Hämatit und ist rot. Dabei kann es allerdings auch vorkommen, daß der Hämatit zu Magnetit reduziert wird und der Magnetit dann braun bis fast schwarz werden kann. Einen solchen Fall gibt es in Mitterberg. Hier ist im Anschliff (Nr. 1460) ein grobes Magnetitpflaster dicht bestäubt mit Magnetit, der an einigen Kornwickeln auch zu kleinen Körnchen sammelkristallisiert ist. Der Magnetit umschließt auch bizarre geformte Pyritkörnchen und enthält Äderchen mit Kupferkies und gewöhnlichen Pyritkriställchen.

Abb. 35 und 36

← Stangensattel. Anschliff 1651. Redolomitisierung. Näheres im Text

Da der feine Magnetitstaub im Magnesit teilweise feinelagig angeordnet ist und von einem Magnesitkorn zum benachbarten in gleicher Richtung übersetzen kann, deutet der Verfasser diesen eigenartigen Magnesit entstanden aus Sauburger Kalk, wie man ihn vom Filzensattel und der Entacheralm her kennt, dessen Hämatitpigment aber bei der nachfolgenden Kupfervererzung von Mitterberg zu Magnetit reduziert wurde. Daß Magnesit als Gangart sowohl in Mitterberg wie vor allem in Schwarzenbach vorkommt, hat der Verfasser schon 1951 (16) erwähnt.

Ist das Altgestein lichtbraun, wie manche Lagen vom Entacher Magnesit oder dunkelbraun wie der Triasdolomit vom Kaswassergraben, so ist der Magnesit eben auch hell- beziehungsweise dunkelbraun usw. Es liegt gar kein Grund vor, von der verschiedenen Farbe auf verschiedenen alte Magnesitbildungen zu schließen. H. Leitmeier und W. Siegl kommen zur Annahme eines stratigraphischen Magnesitprofils, das sich nach der Farbe gliedern lassen soll, weil sie nicht erkannten, daß verschiedenfarbige Kalke und andere Gesteine durch deren Verdrängung die Ursache für die verschiedenfarbigen Magnesite sind. Auf einige weitere Beispiele der Farbe von Magnesiten wurde



Abb. 37

Stangensattel. Anschliff 1652. Magnesit (mittig) spießt in den feinkörnigen Dolomit 1 (rechts) und wird von innen heraus von etwas gröberkörnigen Dolomit 2 verdrängt. Näheres im Text. Schräg gekreuzte Nicols, 120 : 1

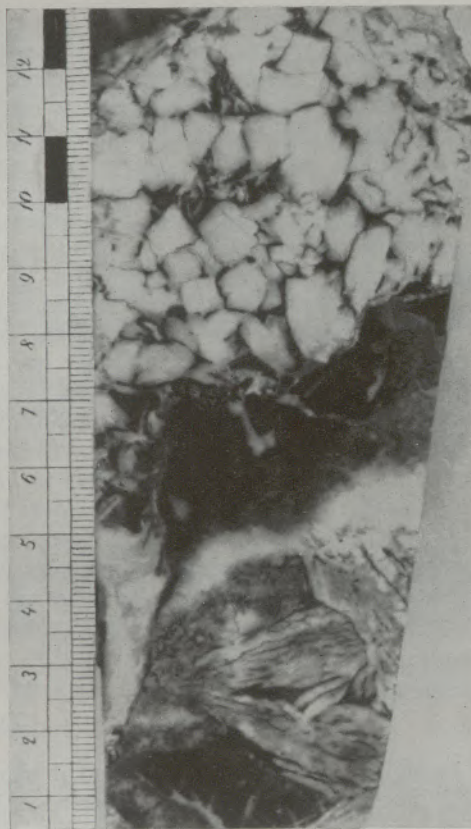


Abb. 38

Lanersbach. Verdrängung (Metasomatose) im Dolomit (unten) und Kristallsprossen (Kristalloblastese) im Tonschiefer (oben)

vorstehend mehrfach hingewiesen, so auf den Einfluß von Klüftchen.

Auf viele weitere Fragen, wie Metamorphose beziehungsweise Tiefenbereich der Verdrängung, Talkbildung, auf weitere Zusammenhänge mit der Sulfid- und Sideritvererzung wird gelegentlich zurückgekommen werden.

Schließlich soll noch auf eine Arbeit von C. Andreatta (1) hingewiesen sein, der zeigt, daß der Magnesit des Ortlers (Zumpanell) in einem Gestein auftritt, das petrographisch, freiäugig und mikroskopisch in allen Eigenschaften dem echten, grauen Triasdolomit entspricht. Dabei wird in den Spatdolomiten die Schichtung undeutlich und verwischt, bis sie in den Magnesiten völlig verschwunden ist. Über das Alter der Magnesitvererzung kommt C. Andreatta zum Schluß, daß sie nach der alpidischen Überschiebung, aber vor der Hydrothermalphase und vor der Mylonitbildung erfolgt sein müsse, kurz vor der alpidischen Faltung oder gleichzeitig mit den allerersten Phasen derselben. Da C. Andreatta sehr gewissenhaft arbeitet und ausgezeichnet beobachtet, ist damit das zweite Magnesitvorkommen der Ostalpen neu untersucht, das in Triasgesteinen aufsetzt, nämlich neben jenen vom Kaswassergraben, wenn man von dem in Hall in Tirol absieht.

Die vorliegende Arbeit mußte mit vielen Lichtbildern ausgestattet werden, um bei der unsachlichen Auslegung durch die Sedimentaristen das Wort durch Bilder zu unterstützen und die angeführten Tatsachen zu belegen, soweit dies durch Lichtbilder überhaupt möglich ist. Denn sonst würde einem H. Leitmeier wieder wie 1953, S. 314, vorwerfen: „Diese irrtümliche, nur aus Naturbeobachtungen im großen angenommenen Reaktionsfreudigkeit . . . wird nur deshalb angenommen, weil man sie braucht, sie wird angenommen statt bewiesen“. Vom Verfasser wurde so viel Belegmaterial in den letzten Jahren zusammengetragen, daß die vorliegenden Bilder nur einen ganz geringen Bruchteil davon darstellen. Fachkollegen können dieses Belegmaterial an Stufen, Schliften, Farbdias und Lichtbildern, an Karten, Aufnahmeberichten usw. im Mineralogischen Institut in Leoben einsehen. Ich stehe aber nach wie vor auf dem Standpunkt, daß Naturbeobachtungen über allen anderen Überlegungen stehen. Wenn ein Experiment im Gegensatz zu Naturbeobachtungen steht, dann ist am Versuch etwas nicht so, wie es in der Natur vorlag und

abließ und der Versuch wäre unter anderen, richtigeren Bedingungen zu wiederholen.

Es ist zu hoffen, daß damit die hydrothermale und metasomatische Entstehung unserer Spatmagnetitlagerstätten hinreichend nachgewiesen ist. Die negative Kritik H. Leitmeiers (20) (21) (22) hat wenigstens zu dem einen guten geführt, daß man gezwungen war, sich wieder eingehend mit den Magnetitfragen zu befassen, nachdem sie schon einmal im Zusammenhang mit den Talklagerstätten (26) behandelt wurden. Man kann überzeugt sein, daß sich auch bei den Blei-Zinklagerstätten vertiefte Einblicke würden finden lassen, wenn man sich entsprechend damit befassen könnte. Eine ausführliche Diplomarbeit eines ehemaligen Mitarbeiters W. Polesnig begründet diese Hoffnung. Sie zeigt, daß vieles, was von den Schülern Maucher's als Beweis für die sedimentäre Natur gedeutet wird, sich zwanglos als Folge der hydrothermalen Entstehung ergibt.

Mit dem Freundeskreis Angel-Clar-Meixner hatte der Verfasser des öfteren Gedankenaustausch und erhielt manche befruchtende Anregung.

### Zusammenfassung

Als „ostalpine Spatlagerstätten“ versteht man vor allem die Spatmagnetite und Eisenspatlagerstätten. Von diesen werden vor allem die Magnetite behandelt. Es ist zwar grundsätzlich möglich und unter bestimmten Bedingungen wahrscheinlich, daß Magnetit salinar entstehen kann, doch haben solche Lagerstätten ganz anderen Charakter als unsere, für die metasomatische Entstehung vertreten wird. Ausführlich wird auf die Gründe eingegangen, welche H. Leitmeier und W. Siegl gegen die Metasomose vorbringen und werden diese widerlegt. Insbesondere tritt Nesquehonit, den beide als ursprüngliche Abscheidungsform sedimentären Magnetits ansehen, in keiner einzigen unserer ostalpinen Lagerstätten als primäres Mineral auf. Auch das Gefüge spricht eindeutig für Metasomose und die Bändermagnetite belegen nach E. Clar diese Entstehung. Relikte des Altgesteins sind in Magnetiten massenhaft vorhanden, nur H. Leitmeier und W. Siegl sehen sie nicht. Ebenso gibt es reichlich Crinoiden, die eindeutig metasomatisch von Magnetit verdrängt werden. Darüber werden zahlreiche Bilder gebracht, weil H. Leitmeier

und W. Siegl keine solchen Crinoiden fanden und deshalb den Vorgang der Metasomose ablehnen. Ebenso gibt es alle Übergänge von Magnetit- zu Eisenspatlagerstätten. Hingegen fehlen Magnetite, die in sedimentären Primärverband mit dem Nebengestein stehen.

Der Magnetit des Kaswassergrabens wird ausführlich beschrieben, weil er von den Sedimentaristen als Beispiel für die sedimentäre Entstehung angeführt wird, die Aufschlüsse aber gerade das Gegenteil zeigen. Ebenso enthält der Magnetit des Stangensattels massenhaft Belege für die metasomatische Bildung. Ein von H. Leitmeier und W. Siegl vorgeschlagenes Magnetitprofil, das sich auf die Farbe stützt, wird abgelehnt und gezeigt, daß die Farbe des Magnetites weitgehend von der des verdrängten Karbonats abhängt und von ihm übernommen wird. Hinweise auf Verdrängungen und Redolomitisierungen usw.

Zuletzt wird auf eine Arbeit von C. Andreatta hingewiesen, der für die Magnetite des Ortlers zeigt, daß diese metasomatisch aus Triasdolomit entstanden seien. Zahlreiche Lichtbilder belegen die Angaben.

### Summary

The term of „Deposits of spar in the Eastern Alps“ in general comprises the deposits of spar magnetite and of iron spar; of these two the magnetites are discussed first. In principal it is possible, and under certain conditions probable, that magnetite has saline origin, however such deposits have altogether different characteristics from ours, for which metasomatic formation is claimed. The arguments, which H. Leitmeier and W. Siegl presented against the metasomatism are discussed at length — and finally

refuted. In particular, nesquehonite — which the two consider the primitive precipitation of sedimentary magnetite — is not found in any of the magnetite deposits of the Eastern Alps as basis material. The structure also leaves no doubt about the metasomatism, and the stratic magnetite, according to E. Clar, corroborates this theory of formation. Relics of the old rock can be found in magnetites, only Mrs. H. Leitmeier and W. Siegl do not see them. Furthermore there are quantities of crinoides which were

beyond doubt displaced by a metasomatism of magnesite. On this subject numerous photographs were presented, since H. Leitmeier and W. Siegl found no such crinoides, and therefore took exception to the occurrence of a metasomatism. In the same way all transitions from deposits of magnesite to iron spar exist. On the other hand no magnesites exist, which are in primary sedimentary bonding with the country rock.

The magnesite of the Kaswassergraben is described in detail because it is an example of the sedimentary mode of formation, which is mentioned as a proof of the sedimentary origin by the followers of the sedimentary theory, but the discoveries proved the

contrary. The magnesites of the Stangensattel likewise contain abundant proof of its metasomatic formation. A profile of magnesite, suggested by H. Leitmeier and W. Siegl, which is based upon the colour is refuted and it is demonstrated that the colouring of magnesite to a large extent is dependent upon the colour of the displaced carbonates. Reference is made to displacements and re-dolomitizations etc.

Finally it is referred to an elaboration by C. Andreatta, who points out that the magnesites of the Ortler originated from trias-dolomite by metasomatism.

The above data is corroborated by numerous photographs.

### Résumé

Par les „gisements spathiques des Alpes orientales“ on comprend avant tout les gisements des carbonates de magnésie et de fer. On en traite particulièrement ceux de la magnésie. Bien qu'il soit possible et même probable qu'une formation saline de la magnésie puisse avoir lieu dans des conditions déterminées, mais ces gisements présentent alors un caractère tout à fait différent des nôtres et pour lesquels nous admettons une origine métasomatique. Les objections de H. Leitmeier et W. Siegl contre la métasomatose et la réfutation de ces raisons sont indiquées en détail. Le Nesquehonit, considéré par les deux savants comme forme primitive de séparation de la magnésie sédimentaire ne se présente toutefois dans aucun de nos gisements des Alpes orientales comme minerai primaire. Aussi la structure indique-t-elle nettement une formation par métasomatose; suivant E. Clar cette formation est prouvée par les magnésies stratifiées. Il y a des restes nombreux de roches primitives dans les magnésies mais H. Leitmeier et W. Siegl ne les voient point. Il y a également de nombreux Crinoides qui se sont séparés et déplacés de la magnésie métasomatiquement d'une manière nette. L'auteur en présente un grand nombre de photos qui mettent en évidence que H. Leitmeier et W. Siegl ne trouvaient

point de Crinoides et qu'ils pour cette raison déclinent le processus de la métasomatose. Il y a également toutes les transitions menant des gisements de carbonate de magnésie aux gisements de carbonate de fer. Par contre les magnésies en liaison primaire et sédimentaire avec les roches de parois manquent.

La magnésie du Kaswassergraben est décrite en détail parce qu'elle est présentée comme exemple de la formation sédimentaire, bien que les recherches prouvent le contraire. La magnésie du Stangensattel comporte également de nombreuses preuves de l'origine métasomatique. Un profil de magnésie proposé par H. Leitmeier et W. Siegl et qui se base sur la couleur, n'est pas accepté; l'auteur montre que la couleur de la magnésie dépend largement du carbonate déplacé et qu'elle adopte sa couleur. On se réfère à des déplacements et des redolomitisations etc.

L'auteur attire finalement l'attention sur une étude de C. Andreatta qui montre que les magnésies du massif de l'Ortler ont pris leur naissance métasomatique de la dolomie triassique.

De nombreuses photos mettent en évidence les indications de cette étude.

### Literaturverzeichnis

1. Andreatta, C., Petrographische und petrotektonische Studien über die Entstehung der Magnetitlagerstätten des Zumpanels (Ortlergruppe) und über die geologische Geschichte der umgebenden Dolomitformationen. N. Jb. Min. Abb. 91, 1957, 585—622.
2. Anegg, Fr., u. H. Ebenbichler, Der Magnesit im Haller Salzberg. Meldearbeit Min. Inst. Leoben, 1956.
3. Angel, Fr., u. F. Trojer, Der Ablauf der Spatmagnetit-Metasomatose. Radex-Rundschau 1953, 315—334.
4. Angel, Fr., u. F. Trojer, Zur Frage des Alters und der Genesis alpiner Spatmagnetite. Radex-Rundschau 1955, 374—392.
5. Clar, E., Die Gefügeregelung eines Bändermagnetites (aus der Breitenau bei Mixnitz, Stmk.) Jb. geol. BA. 81, 1931, 387—401.
6. Clar, E., Gefügestatistisches zur Metasomatose. Tsch. Min. Petrogr. Mittg. 43, 1932, 129—143.
7. Clar, E., Vortrag über ostalpine Spatlagerstätten anlässlich der Tagung der GDMB Klagenfurt, 3. 9. 1954.
8. Clar, E., Parallel-, Schräg- und Kreuzbänderung in Spatlagerstätten. Tsch. Min. Petr. Mittg. 4, 1954, 53—64.
9. Clar, E., Zur Entstehungsfrage der ostalpinen Spatmagnetite. Car 2, 1956 (Angel Festschr.), 22—31.
10. Cornelius, H. P., Die Geologie des Mürztalgebietes. Jb. geol. BA. Sonderband 4, 1952 (S. 81—83).
11. Donath, M., Die jugoslawischen Magnetitlagerstätten. Tonindustrie-Ztg. 79, 1955, 267—274.
12. Donath, M., Zur Genesis von Lagerstätten dichten Magnetites. N. Jb. Min. Abh. 91, 1957, 573—584.
13. Friedrich, O. M., u. I. Peltzmann, Magnetitvorkommen und Paläozoikum der Entacheralm im Pinzgau. Verh. geol. BA. 1937, 245—253.
14. Friedrich, O. M., Notizen über das Eisenerzvorkommen von Digrub im Lammertal. Befahren am 9. 8. 1935. Mit Grubenkarte 1:500.
15. Friedrich, O. M., Befahrung der Magnetitlagerstätte Arzbach bei Neuberg/Mürz, 4. 6. 1933 und 6. 6. 1947.

16. Friedrich, O. M., Zur Genese ostalpiner Spatmagnetit- und Talklagerstätten. Radex-Rundschau 1951, 281—298.
17. Himmelbauer, A., Der petrographische Aufbau der österreichischen alpinen Salzlagerstätten, verglichen mit dem der Straßfurter Permsalze. Sitz. Ber. wr. Akad. I, 140. 1931, 347—357.
18. Kahler, F., Metasomatische oder/und sedimentäre Entstehung ostalpiner Lagerstätten. Karinthin 31/32, 1956 114—119.
19. Leitmeier, H., Die Genesis des kristallinen Magnesites. Centralbl. Min. 1917, 446—456.
20. Leitmeier, H., Die Magnetitvorkommen Österreichs und ihre Entstehung. Mont. Ztg. 67, 1951, 133—137 und 146—153.
21. Leitmeier, H., Die Entstehung der Spatmagnetite in den Ostalpen. Tsch. Min. Petr. Mittg. 3, 1953, 305—331.
22. Leitmeier, H., u. W. Siegl, Untersuchungen an Magnetiten am Nordrande der Grauwackenzone Salzburgs und ihre Bedeutung für die Entstehung der Spatmagnetite der Ostalpen. Bg. hm. Moh. 99, 1954, 201—235.
23. Llarena, De I. G., Über die sedimentäre Entstehung des ostalpinen Magnesites „Typus Veitsch“. Montanztg. 69, 1953, 55—62.
24. Machatschki, F., Das Magnetitvorkommen im Kaswassergraben bei Großreifling. Centralbl. Min. 1922, 11—18.
25. Matz, K., u. H. Meixner, Ein bemerkenswertes Magnetit- und Dolomitekristallvorkommen vom „Fuchspalten“ bei Bergdienten, Salzburg. Karinthin 33, 1956, 161—166.
26. Meixner, H., Mineralogische Beziehungen zwischen Spatmagnetit- und Eisenspatlagerstätten der Ostalpen. Radex-Rundschau 1953, 445—458.
27. Meixner, H., Eine Gipsmetasomatose in der Eisenspatlagerstätte des Hüttenberger Erzberges, Kärnten. N. Jb. Min. 91, 1957, 421—440.
28. Ney, P., Zum gegenwärtigen Stand des Magnetitproblems. Zt. D. Geol. Ges. 108, 1956, 203—220.
29. Raguin, E., Erscheinungen der Siderit-Metasomatose. Vortrag, gehalten auf der Magnesittagung Leoben, 5. 6. 1958. Übersetzt und vervielfältigt v. W. E. Petrascheck.
30. Schloemer, H., Hydrothermale Untersuchungen über das System  $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . N. Jb. Min. Moh. 1952, 129.
31. Siegl, W., Zur Vererzung einiger Magnetite. Karinthin 22 1953, 238—240.
32. Siegl, W., Zur Entstehung schichtiger und strahliger Spatmagnetite. Bg. hm. Moh. 100, 1955, 79—84.
33. Trojer, F., Die mikroskopische Untersuchung von Karbonatgesteinen im Auflicht. Bg. hm. Moh. 100, 1955, 73—79.
34. Vacek, M., Aufnahmsbericht. Verh. geol. RA. 1886, 461—462.
35. Vacek, M., Einige Bemerkungen über das Magnetitvorkommen am Sattlerkogel in der Veitsch und die Aufindung einer Carbonfauna daselbst. Verh. geol. RA. 1893, 401—406.
36. Vitalj, D. A., Zur Frage der Karbonatbildung im Eltonsee. Zbl. Min. 2, 1953, 617.
37. Zschucke, W., Die Magnetitlagerstätten von Breitenau bei Mixnitz, Steiermark, Bg. hm. Moh. 101, 1956, 1—12.

## Künstliche Schleifwerkstoffe Siliziumkarbid und Elektrokorund

Von A. Schneider, Winterthur

*(Entwicklung der künstlichen Schleifstoffe; Vorteile gegenüber den natürlichen Schleifstoffen; Neuentwicklungen in Form von Borazon; Reaktionsverlauf bei der Bildung von Siliziumkarbid; technische Herstellung von SiC; Rohmaterialien und deren Aufbereitung; Ofencharge; Nebenprodukte; gebräuchliche Widerstandsöfen, ihre Ausmaße, Aufbau, elektrische Charakteristiken; Beschickung des Ofens; Inbetriebnahme; Veränderungen der Ofencharge im Laufe der Reaktion; Ausbeuten; Weiterverarbeitung des Rohproduktes; Hauptanwendungsgebiete von SiC; Härtevergleich SiC und Elektrokorund; Sorten von Elektrokorund, Abstufung nach Verunreinigungen; Rohmaterialien und deren Aufbereitung; Ofencharge; gebräuchliche Herdöfen; Beschickung des Ofens; Reaktionsablauf; Unterschied Block- und Abstichverfahren; Fabrikation von weißem Edelnkorund; Weiterverarbeitung des Rohproduktes; Zerkleinerung durch Brechen und Mahlen, mechanische und chemische Nachbehandlung, Gradierung in Siebanlagen; Ausbeuten; Gegenüberstellung der Eigenschaften von SiC und Elektrokorund; wirtschaftliche Betrachtungen, Jahresproduktion; prinzipielle Anwendungsgebiete von SiC und Elektrokorund; Ausblick; Literatur.)*

*(Development of artificial grinding media; advantages over natural abrasives; Borazon - a new development; sequence of reactions during the formation of silicon carbide; industrial manufacturing of SiC; raw materials and their dressing; furnace charge; by-products; customary resistance furnaces, their dimensions, construction and electrical characteristics; putting into operation; modification of furnace charge in the course of the reactions; yield; ulterior processing of the raw product; principal field of employment of SiC; comparison of hardness of SiC and artificial corundum; brands of electro-corundum, graduation according to impurities; raw materials and their dressing; furnace charge; usual hearth furnaces; charging of the furnace; sequence of reactions in the furnace; difference between production of blocks and tapping of the furnace; manufacturing of white precious corundum; subsequent working up of the raw product; crushing by breaking and grinding, mechanical and chemical ulterior treatment; classification by screening plants, yield; comparison of the characteristics of SiC and electro-corundum; economical considerations, annual production; principal fields of employment of SiC and electro-corundum; outlook; bibliography.)*

*(Le développement des abrasifs artificiels; les avantages vis-à-vis des abrasifs naturels; une mise au point récente en forme de borazon; l'écoulement de réaction à la formation du carbure de silicium; fabrication industrielle des matières premières de carbure de silicium et leur préparation; charge, produits secondaires, les fours à résistance usuelles, leur dimension et leur construction et les caractéristiques électriques; la charge du four, mise en service, transformation de la charge au cours de la réaction; produit net, traitement ultérieur du produit brut; les champs d'application principaux de SiC; comparaison de dureté entre SiC et électro-corindon; la gradation suivant les impuretés; les matières premières et leur préparation; les fours à sole habituels; l'enfournement; l'écoulement de la réaction; la différence entre le bloc système et le procédé par coulée; la fabrication du corindon blanc noble; broyage et mouture; le traitement ultérieur mécanique et chimique; graduation dans des installations de criblage; rendement; la comparaison des caractéristiques du SiC et de l'électro-corindon; considérations économiques; production par an; les champs spéciaux d'application du SiC et de l'électro-corindon; perspectives; littérature.)*

Während Jahrzehnten galten Quarzsand und Schmirgel, ein mit Eisen- und Silikateinschlüssen auskristallisiertes Aluminiumoxyd, als die besten Schleifstoffe. Eine bedeutende Rolle spielte ferner der Sandstein, der in seinem Aufbau gewissermaßen als Vorläufer der künstlichen Schleifscheibe von heute zu betrachten ist. Wie sie besteht er aus einem Schleifrohstoff (Quarzkörner), die in einem „Bindemittel“ (tonhaltige Substanzen) eingebettet sind. Wenn der Sandstein auch in den meisten Fällen von den künstlichen Schleifkörpern überholt worden ist, so hat er sich doch nicht ganz verdrängen lassen. Auf Bauernhöfen und in Landschmieden findet er sich noch recht häufig und leistet gute Dienste.

Einen erstklassigen natürlichen Schleifrohstoff bildet der Diamant, das härteste Naturprodukt. Die sogenannten Industriediamanten, die den Hauptanteil der Diamantenförderung ausmachen, spielen im Schleifprozeß eine wichtige Rolle, kommen aber als Schleifrohstoffe des hohen Preises wegen nur in beschränktem Maße für Spezialbearbeitungen in Frage.

Der Nachteil, der mit Ausnahme der Diamanten allen natürlichen Schleifrohstoffen anhaftet, ist naheliegend; ihre Zusammensetzung variiert stark und macht es unmöglich, daraus ein hochwertiges Schleifwerkzeug von gleichmäßiger Qualität herzustellen. Hand in Hand mit der gewaltigen Entwick-

lung der Industrie, insbesondere der Stahl- und Maschinenindustrie, wurden an die Schleifwerkzeuge immer größere Anforderungen gestellt, denen die Naturstoffe nicht mehr gewachsen waren. Aus dieser Situation heraus wurden die ersten Versuche zur Erzeugung künstlicher Schleifmittel unternommen, die mit der Erfindung des Siliziumkarbids durch den Amerikaner Edward G. Acheson im Jahre 1891 von Erfolg gekrönt waren und den Grundstein zur modernen Schleifindustrie bildeten. Noch im gleichen Jahr gründete er die Carborundum Co. (Abb. 2). Das Schleifen ist seither für manche Industrie zum ausschlaggebenden Arbeitsverfahren geworden. Verfahren wie Drehen, Fräsen, Hobeln, Schaben und Sägen sind weitgehend durch Schleifen ersetzt worden.

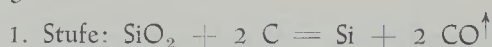
Zum Siliziumkarbid kam wenig später der Elektrokorund, der zuerst vom Amerikaner Charles B. Jacobs hergestellt wurde. Zusammen bilden sie heute die wichtigsten Schleifrohstoffe.

### Siliziumkarbid

Siliziumkarbid, oft Carborundum genannt, besteht aus Silizium und Kohlenstoff und trägt die chemische Formel SiC. Es besitzt nach Diamant und Borkarbid die größte Oberflächenhärte. Hier ist allerdings anzufügen, daß ein Forscher der General Electric Co., Robert H. Wentorf, anfangs letzten Jahres ein kubi-

sches Bornitrid, das sogenannte Borazon, entwickelt hat, das eine außerordentliche Härte aufweist. Seine Eigenschaften lassen sich durchaus mit denjenigen von Diamant vergleichen. Neben der ebenbürtigen Härte — Diamant läßt sich mit Borazon ritzen! —, ähnlicher Kristallstruktur und Dichte, zeigt Borazon eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation. Diamant verbrennt schon bei 870 °C, während Borazon

der ersten zur zweiten Stufe fast augenblicklich erfolgt:



Die Reaktion setzt beim Schmelzpunkt von Silizium (1430 °C) ein, doch liegen die Temperaturen in der



Abb. 1

Korund- und Siliziumkarbidwerk der Exolon Co., Thorold, Ont., Kanada. Links hinten Batterie von 4 Lagersilos für Bauxit mit je 1500 t Fassungsvermögen (Exolon Co.)

erst oberhalb 1930 °C zerfällt. Obschon erst die Herstellung winziger Kristalle gelungen ist, darf man auf die Weiterentwicklung des Borazons gespannt sein.

#### Bedingungen für die Bildung von Siliziumkarbid

Die Bildung des Siliziumkarbids beruht auf folgender Gleichung:



Die Bildungswärme ist berechnet, hat also nur approximativen Charakter. Es handelt sich um eine stark endotherme Reaktion.

Die Reaktion von  $\text{SiO}_2$  und C verläuft in der Dampfphase in zwei Stufen, wobei der Übergang von

Praxis zwecks Beschleunigung des Reaktionsablaufes bedeutend höher.

#### Technische Herstellung von Siliziumkarbid

Als Rohstoff dienen reiner Quarzsand und pulverisierter, hochwertiger Petrolkoks, ferner Sägemehl und Kochsalz (NaCl). Letzteres wird zugesetzt, um die in der Kohle und im Sand enthaltenen Aluminium- und Eisenverbindungen in die bei den hohen Temperaturen flüchtige Chloridform überzuführen. Während des langsamen Verschmelzens lockert der zweite Zusatz, das Sägemehl, das Reaktionsgemisch durch Porenbildung auf und erlaubt ungehindertes Zirkulieren der Reaktionsgase.

Bevor die Rohstoffe in den Ofen gelangen, müssen sie gut miteinander vermischt sein. Zu diesem



Zweck werden sie auf einheitliche Stückgröße (2—5 mm) zerkleinert, abgesiebt und getrocknet. Je reiner die Rohstoffe sind, desto hochwertiger ist das Endprodukt. Wird mit Petrolkoks von 85—90 % Kohlenstoffgehalt gearbeitet, so erhält man flaschengrüne, durchsichtige Kristalle, während minderwertige Kohlenqualitäten mit mehr Verunreinigungen zu grauschwarzen Kristallen führen.

sen vor der nächsten Beschickung wieder aufgebaut werden.

Der elektrische Widerstand ist als zylindrischer Kern ausgebildet, der in der Mitte des Ofens parallel zu den Seitenwänden auf einer Schicht Reaktionsgut liegt und aus granuliertem, reinem Koks besteht. Die gleichmäßige Zusammensetzung und richtige Lage



Abb. 2

Hauptwerke der Carborundum Co., Niagara Falls,  
N. Y., USA (Carborundum Co.)

Die Rohstoffe werden ungefähr im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht, wobei der aus dem Sägemehl anfallende Kohlenstoff mit in Rechnung gestellt wird.

Eine Charge von 100 kg enthält beispielsweise:

- 34 — 35 kg Koks
- 52 — 56 kg Quarzsand
- 2 — 6 kg Natriumchlorid und
- 4 — 10 kg Sägemehl.

Der hohen Reaktionstemperaturen (2000 °C) wegen erfolgt die technische Herstellung von Siliziumkarbid im elektrischen Widerstandsofen (Abb. 3 und 4) im periodischen Betrieb. Der in offener Struktur, mit feuerfesten Steinen gemauerte Ofen, weist folgende Ausmaße auf: 10—15 m Länge, 3—4 m Breite und 2—3 m Höhe. Der Boden des Ofens besteht aus Schamottesteinen oder Graphitplatten, auf denen sich eine Schicht Reaktionsgut befindet. Bei großen Öfen ist die Sohle in den Boden versenkt, um das Beschicken und Entleeren zu vereinfachen. Die Stirnwände des Ofens werden stationär errichtet, während die seitlichen Wände abtragbar sind. Nach Beendigung des Brennprozesses werden diese abgebaut und müs-

des Kerns sind für den störungsfreien Ablauf des Prozesses von großer Wichtigkeit.

Bei der Beschickung des Ofens wird dieser vorerst bis zur Hälfte mit Reaktionsgut gefüllt, was bei einem 1000-kW-Ofen zwischen 8000 und 9000 kg ausmacht. Hierauf wird zur Verlegung des Kerns eine halbkreisförmige Rinne aus Pappe in die Masse gelegt und darin 500—600 kg granulierten Koks fest eingestampft. Ist der Kern auf diese Weise verlegt worden, so fügt man weitere 4000—5000 kg Mischung hinzu.

Um Stromschwankungen möglichst zu vermeiden, wird nicht nur der frische Koks im Kern verwendet, sondern auch graphitierter Koks von einem früheren Ansatz her. Der Grund zu dieser Maßnahme liegt darin, daß der gebrauchte Koks einen bedeutend kleineren elektrischen Widerstand besitzt als frischer Koks. Er erhitzt den ihn umgebenden frischen Koks und setzt dessen Widerstand herab, so daß der Ofen nach kurzer Zeit mit der definitiven Spannung arbeitet. Die Stromzuführung in den Kokskern geschieht durch Kohlelektroden, die bei den Stirnwänden in den Ofen eingeführt werden. Sie bestehen aus Bündeln zugespitzter Vierkantsohlen zwischen denen Kupferlamellen liegen. Die freien Enden dieser

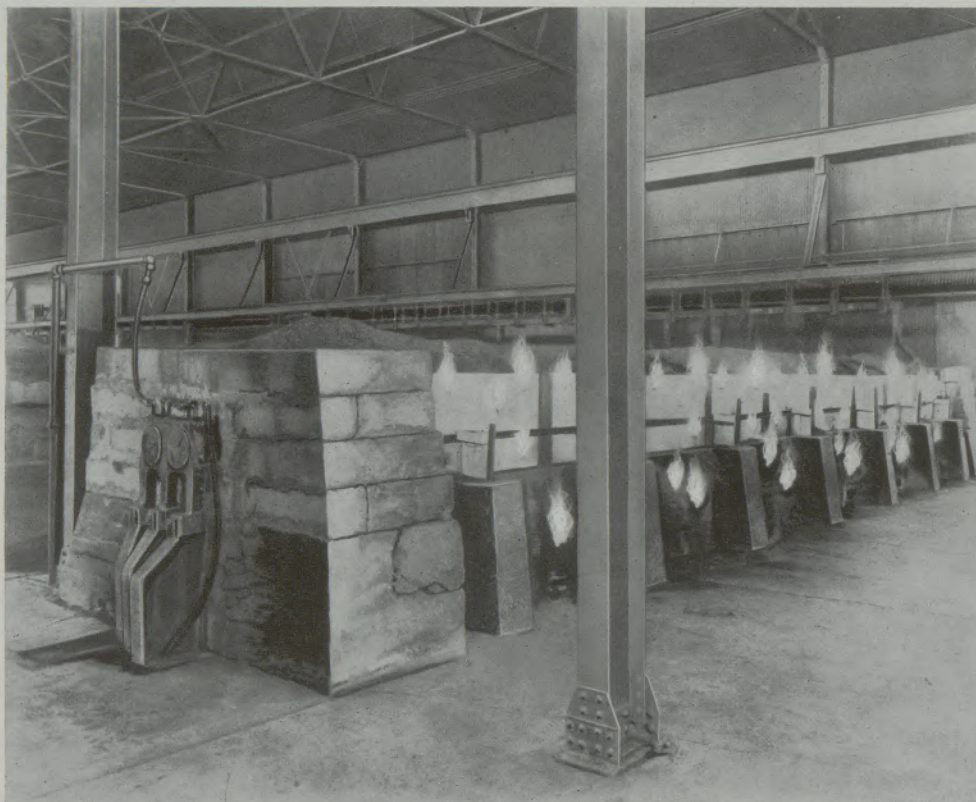


Abb. 3

Siliziumkarbidofen kurz nach der Betriebsaufnahme. An der Stirnseite sind die Enden der waagrecht eingeführten Kohlelektroden sichtbar (Exolon Co.)

Lamellen dienen zum Stromanschluß, wobei die Stromzufuhr unterirdisch erfolgt.

Während früher Öfen mit 500—750 kW gebräuchlich waren, werden heute größere Ofentypen von 1000—2000 kW, ja sogar 3000 kW, vorgezogen, hauptsächlich wegen der geringeren Wärmeverluste. Dies drückt sich im Stromverbrauch pro kg erzeugtes Siliziumkarbid deutlich aus: Beim 750-kW-Ofen beläuft er sich auf 8,5—9 kWh und beim 2000-kW-Ofen auf weniger als 7 kWh. Zu Beginn des Prozesses liegt die Spannung bei 250—300 Volt. Um den Ofen gleichmäßig zu belasten, geht man entsprechend dem Temperaturanstieg auf 200 bis 100 Volt hinunter.

Mit dem Einschalten des Ofens macht sich der unangenehme Geruch des schwelenden Sägemehls bemerkbar. Zudem setzt die Entwicklung von Kohlenmonoxyd ein, das zur Verhütung von Vergiftungen und Explosionen angezündet werden muß. Nach ungefähr 5 Stunden beträgt die Temperatur im Kokskern ungefähr 1900 °C. Von da an steigt die Temperatur langsamer und erreicht nach etwa 18 Stunden den Maximalwert von 2400 °C. Sie fällt darauf wieder, um bei etwa 2050 °C zu verbleiben, bis die Reaktion nach 36 bis 40 Stunden beendet ist.

Da das Reaktionsgemisch bei der Karbidbildung auf  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens zurückgeht,

setzt sich die Masse stark ab, was bei schlechter Qualität und ungenügend gestampftem Koks Anlaß zu Brückenbildung und damit Betriebsstörungen gibt. Nach Beendigung der Reaktion, die sich durch rasches

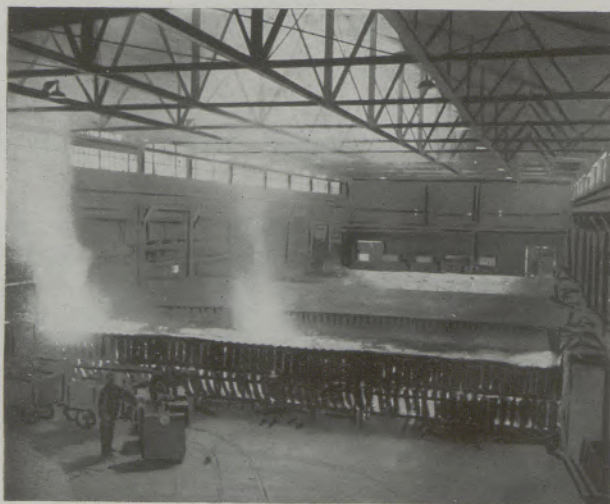


Abb. 4

Batterie von Siliziumkarbidöfen. Ofen im Vordergrund mit fortgeschrittenem Prozeß (Carborundum Co.)

Abfallen des Gasdruckes im Ofen anzeigt, wird der Strom unterbrochen und der Ofen abkühlen gelassen.

Abb. 5 zeigt schematisch die Chargenzusammensetzung nach beendeter Reaktion. Nach Entfernung der Seitenwände (S) und des nicht umgesetzten Reaktionsgemisches (M) wird die harte Kruste (K), die sich aus nicht umgesetztem Material, Kochsalz und zuweilen amorphem Siliziumkarbid zusammensetzt, ausgetragen. Nach mehrtägiger Abkühlung wird die zusammengesetzte Schicht, die das Siliziumkarbid (SiC) enthält, abgetrennt. Der Kokskern (KK) selbst ist von einer dünnen Graphitschicht (G) umgeben, die sich durch Zerfall von Siliziumkarbid bei Überhitzung gebildet hat.

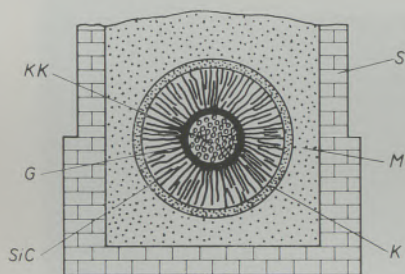


Abb. 5

Chargenzusammensetzung beim Siliziumkarbidofen nach beendeter Reaktion

Legende: S: entfernbare Seitenwände  
M: Reaktionsgemisch  
K: Kruste  
G: Graphitschicht  
KK: Kokskorn  
SiC: Siliziumkarbid

Die Ausbeute, bezogen auf die beiden Hauptrohstoffe Quarz und Koks, beläuft sich auf 25—30 %, d. h. auf 100 kg Mischung entfallen ungefähr 25 bis 30 kg erstklassiges, kristallisiertes Siliziumkarbid. Daneben erhält man etwa 4 % amorphes Siliziumkarbid und 10 % Graphit. Als Zwischenprodukt entsteht das sogenannte Siloxikon (etwa 20 %), ein nicht einheitliches Produkt, das in seiner Zusammensetzung einem Siliziumoxykarbid ( $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ ) nahekommt und zudem nur teilweise in Reaktion getretenes Material enthält. Dieses Zwischenprodukt wird für die nächstfolgende Charge verwendet, so daß die effektive Ofencharge sehr oft anders als im Beispiel angegeben zusammengesetzt ist.

Der Siliziumkarbidblock wird in große Stücke zer schlagen, abgebürstet und schließlich in Backenbrechern zerkleinert (Abb. 8). Darauf kommt das gebrochene Korn zum Auswaschen in eine Waschanlage. Dies geschieht mittels Wasserdampf zum Entfernen von Graphitspuren, mit Natriumhydroxyd zum Entfernen von Siliziumspuren und endlich, anschließend an die Neutralisation, mittels Schwefelsäure zur Eliminierung von Eisenteilchen. Gewaschen gelangt das Korn darauf in einen Trockner, passiert eine Magnetanlage und kommt zum Gradieren auf Vibra-

tionssiebmaschinen, in der die gewünschten Korngrößen abgetrennt werden. Chemisch reines Siliziumkarbid enthält 70,3 % Si und 29,7 % C. Das Endprodukt weist einen Reinheitsgrad von über 98 % auf.

Siliziumkarbid findet in erster Linie als Schleifmittel zur Herstellung von Schleifscheiben, Schleifpapier und Schleifpulver weiteste Verbreitung, wobei die Schleifleistung bei Stoffen mit geringer Zerrei ßfestigkeit am besten ist. Es bewährt sich aber auch als Zusatz für feuerfeste Baustoffe, Ofensteine sowie als Zusatz zu Betonbelägen, dem sogenannten Betonhartstoff.

### Elektrokorund

Im Gegensatz zum natürlich vorkommenden, kristallinen Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dem Korund, bezeichnet man das auf künstlichem Weg hergestellte Produkt als Elektrokorund. Etwas weniger hart als Siliziumkarbid, gilt Elektrokorund als der zweitwichtigste Schleifrohstoff.

Schleifrohstoff	Mohs'sche Härteskala	Knoop-Härtezahl
Elektrokorund	9	2050
Siliziumkarbid		2480
Borkarbid		2760
Diamant	10	8000 — 8500

Während Siliziumkarbid praktisch nur in drei Qualitäten auf den Markt kommt, gibt es beim Elektrokorund eine ganze Reihe von Arten und Sorten, die sich durch ihren verschiedenen Tonerdegehalt voneinander unterscheiden. Eine grobe Klassierung läßt sich wie folgt vornehmen:

Normalkorund	94 — 95 % $\text{Al}_2\text{O}_3$
Halbedelkorund	98 % „
Edelkorund	99 % „
Weißer Edelkorund	99,9 % „

Je nach dem Schmelzverfahren fällt fein- oder grobkristalliner Elektrokorund an und je nach dem Abkühlungszyklus ein Produkt unterschiedlicher Zähigkeit, jedoch praktisch gleicher Härte. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , deren Anwesenheit auch die Farbe des Elektrokorunds bedingen. Ein hochwertiges Produkt zeigt bräunliche bis rosarote Färbung, während das reinste Erzeugnis mit 99,9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt weiß ist. Der Normalkorund enthält 2—3 % Titanoxyd, das zur Zähigkeit des aus dem Schmelzblock aufgearbeiteten Schleifkorns beiträgt.

Als Rohmaterial dient Bauxit. Eine typische Analyse ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Durchschnittsanalyse von kalziniertem Bauxit:

SiO <sub>2</sub> 7,9 0/0 max.	MnO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1,0 0/0 max.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8,0 0/0 „	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O 0,7 0/0 „
TiO <sub>2</sub> 3,5 0/0 „	P 0,5 0/0 „
CaO 0,4 0/0 „	Glühverlust 0,5 0/0 „
MgO 0,4 0/0 „	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80,0 0/0 min.

Um die in Form von Metalloxyden enthaltenen Verunreinigungen zu reduzieren, wird Koks zugegeben. Die erforderliche Menge hängt von der Zusammensetzung des Bauxit ab, weshalb der Analyse große Bedeutung zukommt. Zu wenig Koks-zusatz führt zu einem Überschuß an Verunreinigun-

gen, die im Schmelzblock zurückbleiben und die Qualität verschlechtern. Mit zu viel Koks-zusatz geht die Reduktion zu weit, indem ein Teil des Aluminiumoxyds zum Aluminiumkarbid reduziert wird, das sich in Wasser zersetzt und, feuchter Luft ausgesetzt, zerfällt. Schleifkorn von solchem Schmelzmaterial weist eine geringe Härte auf. Ebenfalls als Reduktionsmittel dienen die zugesetzten Eisenspäne. Sie verbinden sich mit den reduzierten Siliziumkomponenten unter Bildung von magnetischem Ferrosilizium (Si-Gehalt unter 15 0/0). Für die Menge des Eisenzusatzes ist die Bauxitzusammensetzung maßgebend. Bleiben Eisenspäne im Schmelzblock zurück, so werden sie nach dem Brechen durch magnetische Abtrennung oder Säurebehandlung entfernt.



Abb. 6

Wassergekühlter Herdofen zur Herstellung von Elektrokorund in Betrieb. Ausrüstung mit zwei freischwebenden Kohlelektroden (Exelon Co.)

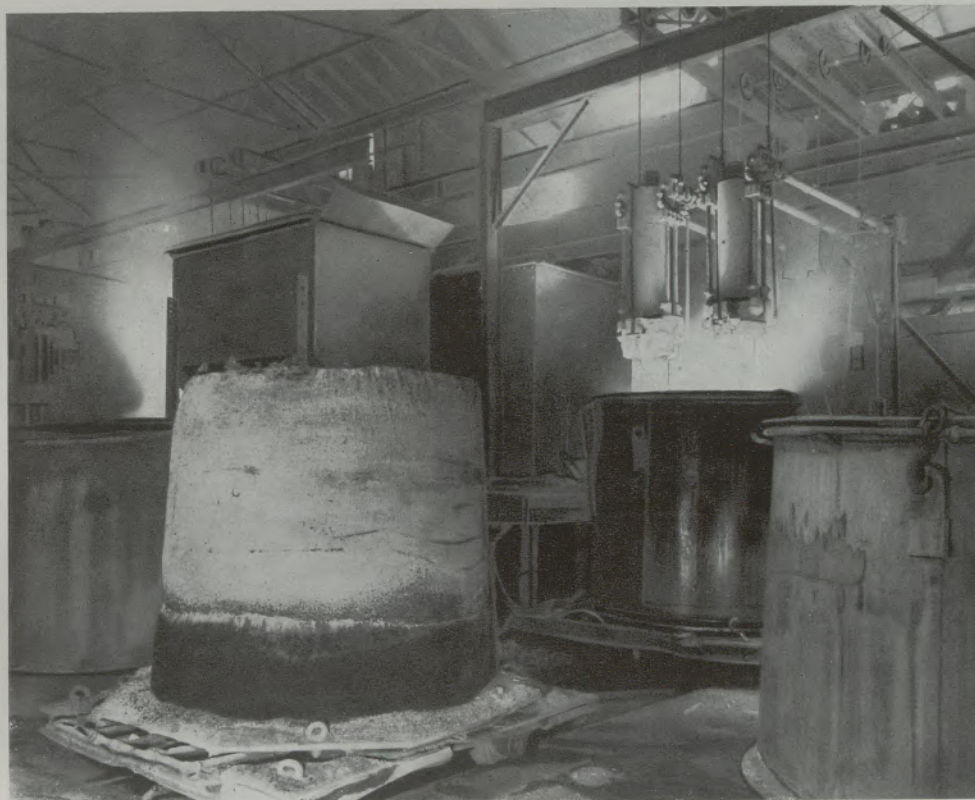


Abb. 7

Fertig geschmolzener Elektrokorbblock vor der Zerkleinerung.  
Im Hintergrund rechts Higgins-Ofen mit zwei Kohleelektroden  
(Exelon Co)

Eine typische Rohmaterialcharge hat folgende Zusammensetzung:

- 80 % kalzinierter Bauxit
- 16 % Eisenspäne
- 4 % Koks oder Anthrazit

Zur Verarbeitung wird der Rohbauxit vorerst auf Nußgröße zerkleinert, im Drehofen kalziniert und schließlich mit den andern Zusätzen innig vermischt.

Die Schmelze geschieht in einem Herdofen (Abb. 6), der mit freischwebenden Kohleelektroden ausgerüstet ist. Es kommen Herdöfen von 2—4 m Durchmesser zur Anwendung, deren Boden mit Kohle und Pech ausgekleidet ist. Der wassergekühlte Ofenmantel ist leicht konisch geformt mit offenen Enden (Higgins-Ofen); die kleinere Öffnung kommt nach oben zu liegen. Der Ofenmantel aus Stahlblech paßt genau über den Herd und wird nach Beendigung des Prozesses abgehoben, während der Korundblock auf der Herdbasis bleibt. Andere gebräuchliche Ofenkonstruktionen, wie z. B. der Hutchins-Ofen, weichen nur wenig vom erwähnten Prinzip ab.

In den Ofen werden zwei bis drei Kohleelektroden gehängt, zwischen denen der Lichtbogen erzeugt wird. Für den korrekten Ablauf des Schmelzprozesses ist die Beschaffenheit der Elektroden sehr wichtig. Gewöhnlich wählt man harte Elektroden wie in der

Kalziumkarbidfabrikation. Das Gewicht einer einzelnen Elektrode ist beträchtlich und liegt bei großen Öfen bei 800—1200 kg (Länge der Elektroden: 2—3 m, Durchmesser: 50—80 cm) und der Elektrodenverschleiß beläuft sich auf etwa 70 kg pro Tonne erzeugten Elektrokorb. Die Leistungsaufnahme großer Öfen liegt bei 800—1000 kW.

Der Herdofen wird vorerst bis zu einem Viertel mit Reaktionsgut aufgefüllt. Darauf werden die Kohleelektroden bis auf das Niveau des Materials gesenkt, auf das zu Beginn des Prozesses eine Schicht Koks gebracht wird. Dieser leitet den elektrischen Strom bis der Bauxit zu schmelzen anfängt und das Gemisch selbst leitend wird. Während des Schmelzvorgangs fügt man portionenweise weiteres Reaktionsgut zu, so daß eine Badtemperatur von ungefähr 2000 °C eingehalten werden kann. Die Elektroden brennen langsam ab und müssen während des Brennens entsprechend nachgestellt bzw. gesenkt werden. Nach 20 bis 40 Stunden — je nach Ofentyp und Rohmaterial — ist die Reaktion beendet; die Elektroden werden hochgezogen und der Korundblock abkühlen gelassen. Langsames Abkühlen begünstigt das Wachstum der Kristalle. Der Abkühlzyklus selber hängt von der Größe des Schmelzblockes ab und liegt zwischen 10 und 14 Tagen.

Der Reduktionsvorgang der Begleitelemente verläuft folgendermaßen: Erreicht die Temperatur



2000 °C, so werden zuerst die Eisen-, später die Silizium- und Titanverbindungen reduziert. Ist die Reduktion der Oxyde vollzogen und eine weitgehende Scheidung der Schmelze in eine obere und eine untere Schicht von silizium- und titanhaltigem Eisen eingetreten, so gilt der Raffinationsprozeß als beendet. Die Abtrennung der beiden flüssigen Schichten geschieht verhältnismäßig einfach auf mechanischem Weg.

Der Prozeß ist prinzipiell nach zwei Verfahren durchführbar, nämlich nach dem Block- oder nach dem Abstichverfahren. Im diskontinuierlichen Blockbetrieb, dem in der Regel wegen der besseren Ausbildung der Kristalle der Vorzug gegeben wird, läßt man im Ofen einen möglichst großen Block (Abb. 7) anwachsen, unterbricht dann den Prozeß, entfernt den Block und beschickt den Ofen von neuem. Beim kontinuierlichen Abstichverfahren wird dem Ofen laufend neue Reaktionsmischung zugeführt. In Abständen von 4 bis 6 Stunden sticht man den gebildeten Korund und das Ferrosilizium ab.

←

Abb. 8

Das Rohprodukt (hier Siliziumkarbid) wird im Backenbrecher zerkleinert (Carborundum Co.)

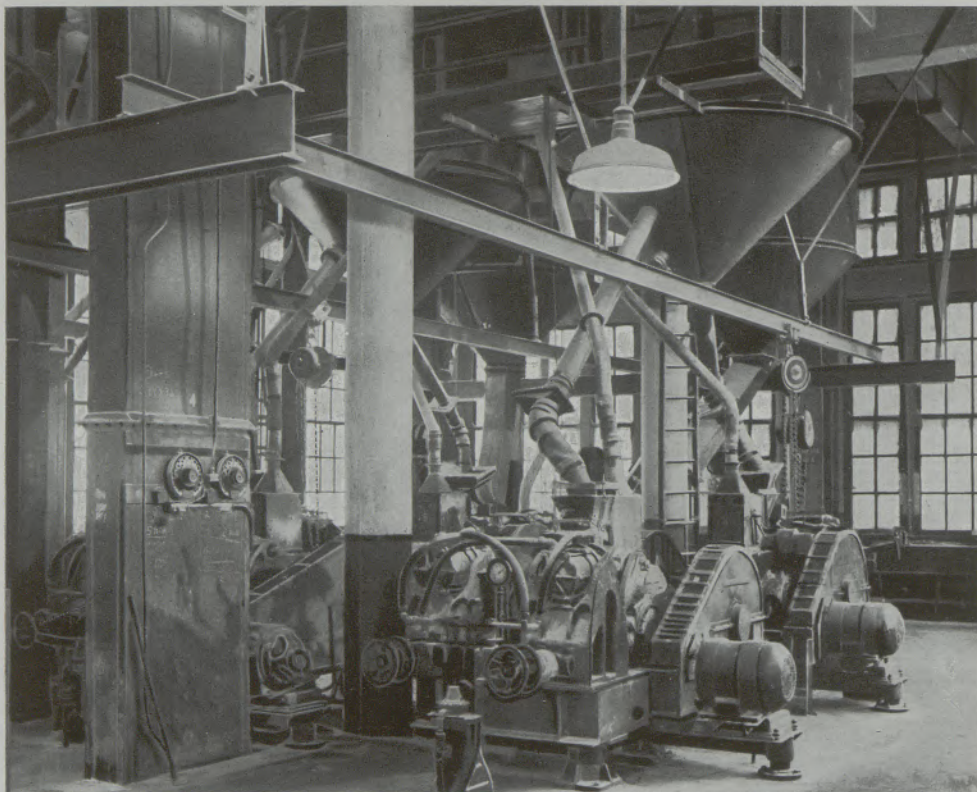


Abb. 9

Brechanlage, im geschlossenen Kreislauf arbeitend, für die Zerkleinerung von Siliziumkarbid und Elektrokorund (Carborundum Co.)

Für die Fabrikation von weißem Edelkorund kann nicht mehr gewöhnlicher Bauxit verwendet werden. Die nach dem Bayer-Verfahren hergestellte reinste Tonerde aus  $\text{SiO}_2$ - und diasporarmen Bauxiten dient hier als Ausgangsmaterial, das praktisch frei ist von Verunreinigungen. Somit fällt im Schmelzprozeß der Reduktionsvorgang weg und die Zusätze von Koks und Eisenspänen erübrigen sich.

Nach beendigter Abkühlung wird der Block mit Hilfe eines 2-t-Fallbärs zerschlagen und in Brechanlagen weiter zerkleinert. Diese Arbeit schließt auch das Reinigen in sich, indem die äußeren Teile unvollständig geschmolzener Mischung, die dunkelbraunen bis schwarzen Partien und die Ferrosiliziumanteile

abgeschlagen werden, um zusammen mit den Abfällen dem nächsten Prozeß zugeführt zu werden.

Von der Brechanlage (Abb. 9 und 10) gelangt das auf 8—12 cm gebrochene Material auf ein Band, wo die noch anhaftenden Verunreinigungen von Hand ausgeschieden werden. Kegelbrecher reduzieren die Stücke auf eine Korngröße von 3—5 cm. Der nächste Schritt in der Zerkleinerung erfolgt in Schlagmühlen. Es entsteht dabei eine Mischung von verwendbaren Schleifkörnern verschiedener Korngröße. Mittels Sieben wird das Mischkorn in Gruppen vorsortiert, die jede für sich eine Magnetanlage (Abb. 11) durchlaufen, um alle vom Brechen herrührenden Metallteilchen zu entfernen.

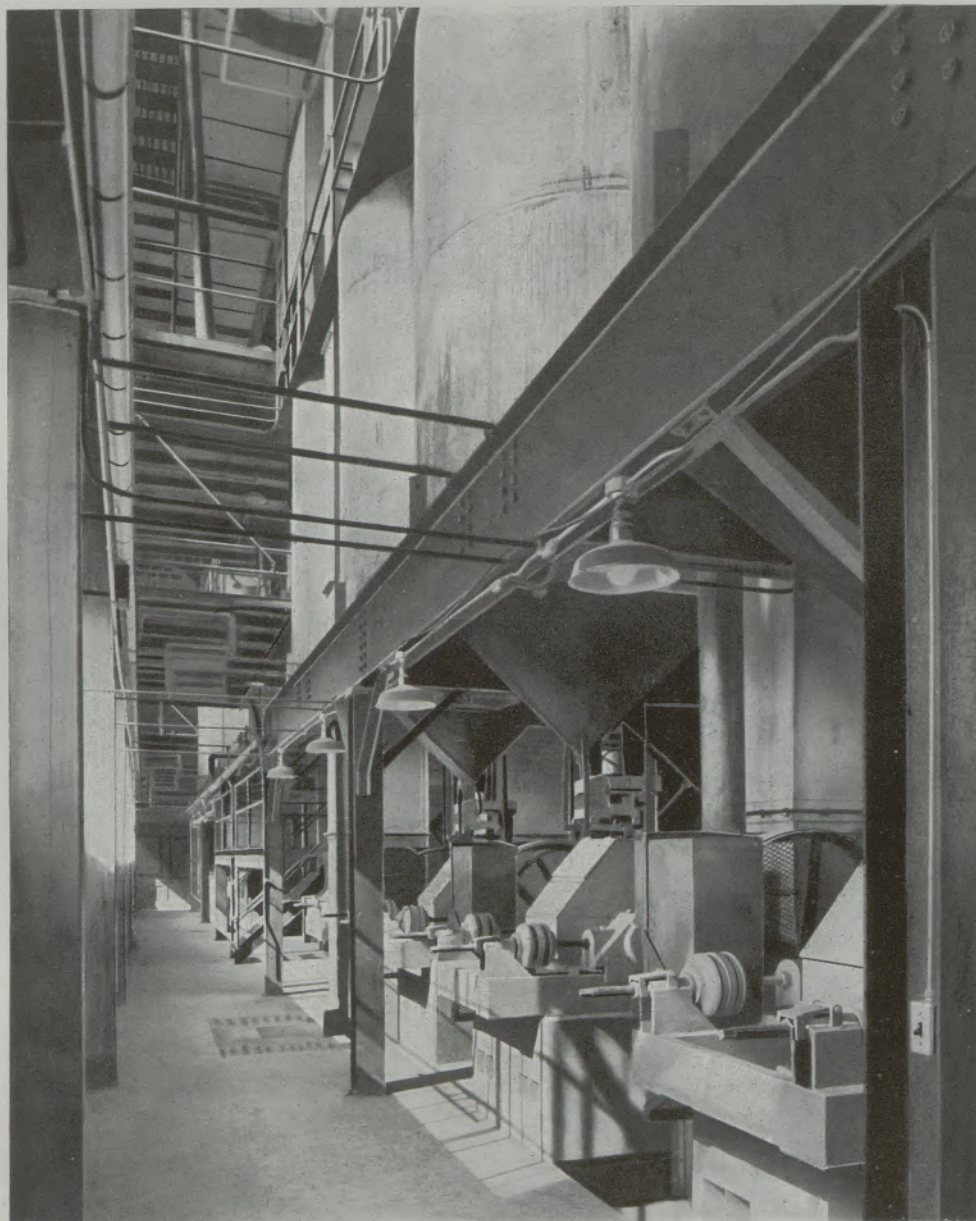


Abb. 10

Brechanlage: Feinzerkleinerung (Exolon Co.)

Die anschließende mechanische und chemische Behandlung bezweckt die Verbesserung der endgültigen Kornform. Die Korngröße wird nur mehr unwesentlich verändert, dagegen werden spröde Ecken und Kanten abgebrochen und eliminiert. Die mechanische Behandlung besteht im Mahlen in Walzenmühlen und vor allem in der Behandlung in einem kräftigen Luftstrom, der die Körner auf einen Prallteller schleudert. Für gewisse Korundqualitäten schließt sich dieser Nachbehandlung eine chemische an (Abb. 13). Rösten und Waschen — letzterem kann eine Säure- oder Laugenbehandlung folgen — tragen zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit (Erhöhung der Haftfähigkeit an die Bindung in Schleifscheiben) oder der Zähigkeit bei.

Das Korn ist nun für die endgültige Gradierung bereit. Diese wird auf Vibrationssieben (Abb. 12) vorgenommen, wobei Korngrößen von 6 bis 240

(ASTM-Siebnummern, 25 Standardsiebe mit lichten Maschenweiten von 4000 bis 60 Mikron) abgetrennt werden. Für feinere Körnungen wird das Feinstmaterial noch einmal gemahlen und darauf der Sedimentation, hydraulischen Flotation oder Windsichtung unterworfen. Das Schleifkorn wird in Bunkern gelagert und kommt in Holzfässern zum Versand (Abb. 14 und 15).

Die Ausbeute an Elektrokorund variiert stark, je nach dem Verfahren und den Rohmaterialien. Allgemein darf sie mit 50 bis 70 % (auf Bauxit bezogen) angegeben werden, wobei bei einem Grobofen pro Charge 7,5—12 t Elektrokorund anfallen, neben etwa 1 t Ferrosilizium und Abputz. Der Stromverbrauch liegt bei 3—4 kWh pro kg Elektrokorund beträgt also ungefähr die Hälfte des Stromverbrauches pro kg Siliziumkarbid.

#### Übersicht über die Eigenschaften von Siliziumkarbid und Elektrokorund

Eigenschaften	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>A. Stofflicher Aufbau</b>		
Chem. Zusammensetzung	SiC meist sehr rein	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Verunreinigungen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>
Kristallsystem	hexagonal- rhomboedrisch: Alpha-Form = Handelsform	rhomboedrisch
Spaltbarkeit	gering	nach der Basis
<b>B. Stoffliche Eigenschaften</b>		
Farbe	schwarzgrün bis flaschengrün	rötlich bis weiß
Optische Eigenschaften	starke Doppelbrechung, einachsig	ausgeprägter Pleochroismus
Bruchform	zackig bis körnig	muschelrig, körnig
Oberfläche	glatt, stufig	uneben
Zähigkeit	spröde	spröde bis zähe
Spez. Gewicht	3,15 — 3,20 g/cm <sup>3</sup>	3,9 — 4,0 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	Zersetzung ohne Schmelzen bei 2250 °C	2040 °C
Chem. Eigenschaften	Allgemein stabil, reagiert einzig mit K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und PbCrO <sub>4</sub> in der Wärme heftig. Beständig gegen Säuren, Angriffe oberhalb 1000 °C durch Natriumsilikat, Kalzium- und Magnesiumoxyd. Reagiert bei 900 °C mit Chlor zu Silikonen	Inert gegen die meisten chemischen Reagenzien. Reaktionen allgemein nur bei hohen Temperaturen, z. B. mit Kohlenstoff und Alkaliverbindungen
Dielektrizitätskonstante	12,3	11,5 — 12,3



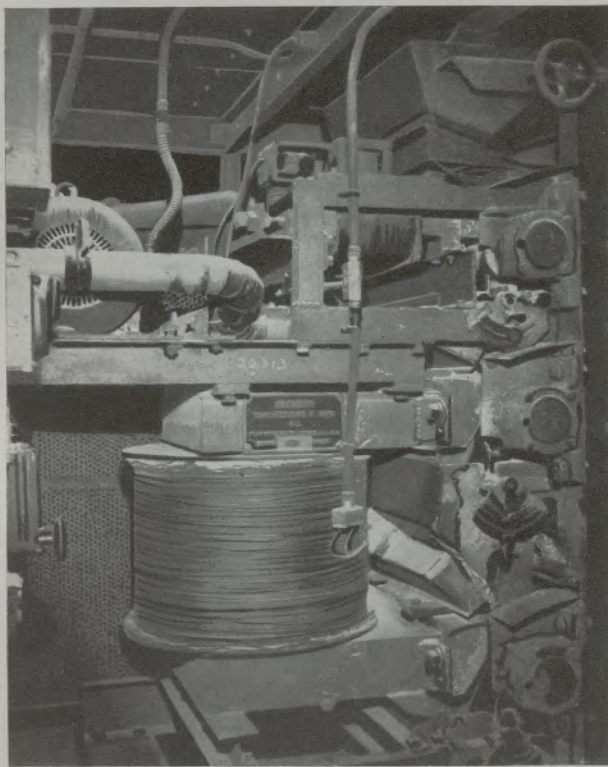


Abb. 11

Vor der Gradierung passiert das Schleifkorn starke Elektromagnete, um von metallischen Teilchen befreit zu werden (Carborundum Co.)



Abb. 12

Batterie von Vibrationssieben verschiedener Maschenweiten in großem Siebkasten (Exolon Co.)

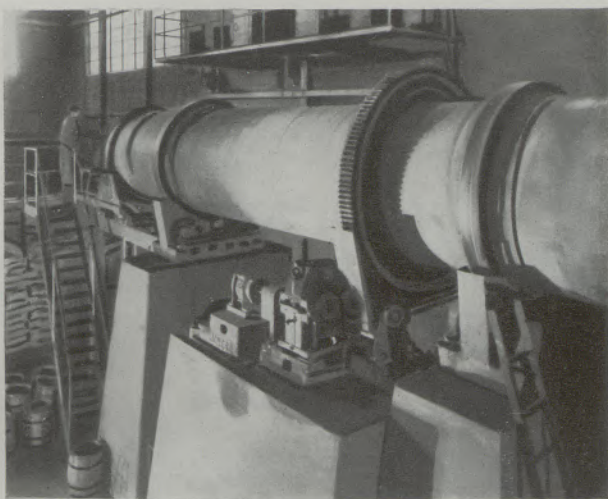


Abb. 13

Spezialbehandlung des Fertigkorns zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit in Trommel mittels chemischer Methoden (Exolon Co.)

Der wachsende Bedarf an Siliziumkarbid und Elektrokorund in der Praxis läßt sich kaum besser als mit einem Preisvergleich illustrieren. Acheson erzielte für das erste im elektrischen Ofen erzeugte Siliziumkarbid 176 Dollar pro kg. Heute liegt der Verkaufspreis für das fertig gradierte Siliziumkarbidkorn bei 0.40 bis 0.50 Dollar pro kg!



Abb. 14

Abfüllen des Schleifkorns in Fässer zum Versand (Exolon Co.)



Abb. 15

Gradierung und Lagerung des Fertigkorns. Abzug des Korns aus Bunker (Exolon Co.)

Die Produktionskapazität ist in den letzten Jahren gewaltig gestiegen und beläuft sich allein in den Vereinigten Staaten von Amerika, dem größten Produzenten, auf über 100.000 t Siliziumkarbid und über 200.000 t Elektrokorund. Auf die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten kann in diesem Rahmen nur hingewiesen werden. Man kann sagen, daß praktisch

jede verarbeitende Industrie auf Schleifmittel in irgendeiner Form angewiesen ist, sei es als Schleifscheibe, -papier, -tuch, -paste oder loses Schleifkorn. Abb. 16 gibt über die verschiedenen Anwendungsgebiete von Siliziumkarbid und Elektrokorund summarisch Auskunft.

Mit der industriellen Entwicklung haben die Schleifwerkstoffe immer neue Anwendungsgebiete gefunden, so daß sowohl Siliziumkarbid als auch Elektrokorund ihren Platz als wichtigste Schleifrohstoffe auch in Zukunft behaupten werden.

### Zusammenfassung

Nach einleitender Darstellung der Entwicklung der Schleifrohstoffe werden natürliche und künstliche Schleifstoffe miteinander verglichen und die großen Vorteile der letzteren hervorgehoben. Die möglichen Weiterentwicklungen — z. B. in Form von Borazon, einem kubischen Bornitrid — und Anwendungsgebiete werden erörtert.

Nach der Besprechung der Bildung von Siliziumkarbid vom chemischen Standpunkt wird die technische Fabrikation dargestellt. Ausgehend von den Rohmaterialien Quarzsand, Koks, Sägemehl und Kochsalz wird die Ofencharge zusammengesetzt und damit der Ofen beschickt. Der Schmelzvorgang ist nicht einfach und es spielen sich verschiedene Reaktionen ab. Mit dem Verfolgen des Prozesses werden gleichzeitig

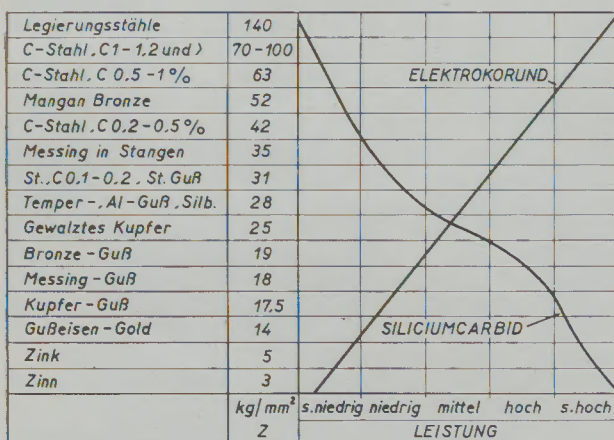


Abb. 16

Anwendungsgebiete von Siliziumkarbid und Elektrokorund als Schleifmittel  
Schleifleistung an Stoffen verschiedener Zerreißfestigkeit (n. Reindl)

auch Einzelheiten über Aufbau, Beschickung, Bedienung und Leistung der Öfen vermittelt. Durch geeignete Prozeßlenkung kann der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten auf einem Minimum gehalten werden, bzw. diese können teilweise wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

Ausgehend von den verschiedenen Elektrokorundsorten, die sich durch einen verschiedenen hohen Tonerdegehalt voneinander unterscheiden, wird das wichtigste Rohmaterial für die Elektrokorundfabrikation, Bauxit, ferner die Zusätze Koks und Eisenspäne

untersucht. Im Herdofen, der detailliert beschrieben ist, erfolgt nach der in qualitativer und quantitativer Hinsicht wichtigen Beschickung, der Schmelzvorgang nach dem Abstich- oder Blockverfahren. Das Rohprodukt durchläuft nach erfolgter Reaktion eine komplizierte Aufbereitung, die Zerkleinerung, mechanische und chemische Behandlung und Gradierung umfaßt.

Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften von Siliziumkarbid und Elektrokorund zeigt deren typische Unterschiede und führt über zu den spezifischen Anwendungsgebieten und wirtschaftlichen Betrachtungen.

### Summary

An introduction regarding the development of artificial grinding media is followed by a comparison between natural and artificial abrasives, whereby the big advantage of the latter is underlined. Possible future developments — e. g. in the style of Borazon, a cubical nitride of boron — and its range of application are discussed.

Chemical data regarding the formation of Silicon carbide are given and the technology of production is described. The charge of the furnace consists of quartz sand, coke, saw dust and sodium chloride. The smelting process is by no means simple and various chemical reactions take place. Simultaneous with the description of the smelting process, details regarding the construction, charging, operation and yield of the furnaces are given. By a methodic direction of the metallurgic process it is possible to reduce the amount of undesirable byproducts to a minimum, or they may respectively be used again in the smelting process.

Investigation of the various brands of electro-corundum, which are characterized by the difference in contents of alumina, of bauxite — the most important raw material for the manufacture of electro-corundum — and finally the other additions such as coke and iron shavings, are discussed. Detailed description of the hearth furnace; correct charging of the furnaces being of first importance with regard to quality and quantity of the material; smelting process and tapping or production of blocks. The semi-product is subjected to a complicated dressing and crushing process followed by a mechanical and chemical treatment and a final classification.

A comparison of the characteristics of silicon carbide and electro-corundum reveals the typical differences of the two materials and results in their correct application according to their specific merits; economic considerations.

### Résumé

Après une introduction concernant le développement des produits abrasifs, l'auteur compare les abrasifs artificiels et naturels et souligne les avantages qui présentent l'utilisation des produits abrasifs artificiels. Les développements ultérieurs possibles de ces produits p. e. forme de borazon, un nitrure cubique de bor et ses champs d'application sont discutés. La formation de carbure de silicium du point de vue chimique et la fabrication industrielle sont indiquées. La charge est préparée des matières premières constituées par le sable quartreux, le coke, les sciures et le chlorure de sodium. Le processus de fusion n'est pas simple et de différentes réactions ont lieu. Tout en donnant une description de l'opération, l'auteur indique la construction, la charge, le maintien et le rendement des fours utilisés. En dirigeant le processus d'une manière convenable la proportion des produits secondaires peut être réduit à un mi-

nimum ou même réutilisé dans le processus. Partant de différentes qualités d'électro-corindon qui se distinguent par une teneur diverse en  $Al_2O_3$ , la matière première la plus importante de la fabrication d'électro-corindon à savoir la bauxite et les additions de coke et des limailles de fer, est examinée. Au four à sole décrit en détail a lieu le processus de fusion de la charge dont le composition est très importante du point de vue quantité et qualité suivant le système de bloc ou par coulée. La réaction terminée le produit est soumis à un préparation compliquée comportant le broyage, le traitement mécanique et chimique et la classification.

Une comparaison des caractéristiques du carbure de silicium et de l'électro-corindon en montre les différences typiques. L'auteur indique encore les champs spéciaux d'application et des considérations économiques.

### Literaturverzeichnis

Acheson, Chem. News, 68, 179 (1893).

Jacobs, Abrasive and Abrasive Wheels, McGraw-Hill-Verlag, New York (1919).

Kleinschmidt, Das Schleifen in der Metallbearbeitung, Cram-Verlag, Berlin (1950).

Norton, Refractories. McGraw-Hill-Verlag, New York (1949).

Harman/Mixer, US Atomic Energie Comm. Report, BMI 748, Juni (1952).

Singer/Thurnauer, Metallurgia 36, 237, 313 (1947).

# Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen

Von Géza Balázsovics, Budapest

(Die Auswertung des Versuches von Wührer; Analyse des Brennvorganges; Vereinfachende Voraussetzungen; Berechnung des Wärmeaustausches; Begriff des Ausbrenngrades; Oberflächen temperatur; Oberflächenwärmelastung; Berechnung des Stoffaustausches; Gleichung für Molekular- und Thermidiffusion; Oberflächenstoffbelastung; Gleichgewicht der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge; Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und  $\text{CO}_2$ -Dampfdruck des  $\text{CaCO}_3$ ; graphische Bestimmung der Reaktionstemperatur; Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Druck in einem beliebigen Punkt der CaO-Hülle; Bestimmung der Größe des wärmetechnischen Rechenfehlers mit Hilfe der Meßdaten von Azbe; der wärmetechnische Fehler im allgemeinen Fall; Gestaltung des Fehlers als Funktion des Ausbrenngrades; Berichtigung des wärmetechnischen Fehlers; Anwendungsgrenzen der Berechnung; Brennzeitbestimmung; Probleme bei der Berechnung.)

(Evaluation of the Wührer experiment; analysis of the calcining process; simplifying assumptions; calculation of the exchange of heat; definition of the „rate of calcination“; surface temperature; heat transfer capacity of surfaces; calculation of the exchange of substances; equations for molecular and thermic diffusion; surface load of substances; equilibrium of the phenomena of heat and substance exchanges; relations between temperature of reaction and vapour pressure of the  $\text{CO}_2$ , nascent from the  $\text{CaCO}_3$ ; graphic determination of the temperature of reaction; temperature and  $\text{CO}_2$  pressure at any point whatever of the CaO hull; determination of the amount of error in heat calculations by means of the measurement data by Azbe; thermal errors in a general case; variation of the error as a function of the degree of calcining; correction of the thermal error; limits for application of the calculation; determination of the length of calcining period; problems during the calculation.)

(L'évaluation de l'essai fait par M Wührer; l'analyse du processus de calcination; des suppositions simplifiantes; le calcul de l'échange de chaleur; la notion du degré de calcination; la température des surfaces; la capacité de la transmission de chaleur des surfaces; le calcul de l'échange des matières; l'équation de la diffusion moléculaire et thermique; la capacité de la transmission des matières des surfaces; l'équilibre des processus de l'échange de chaleur et de matières; la relation entre la température de réaction et la pression de vapeur  $\text{CO}_2$  du  $\text{CaCO}_3$ ; la détermination graphique de la température de réaction; la température et la pression  $\text{CO}_2$  dans un point quelconque de l'enveloppe en CaO; la détermination de la grandeur de l'erreur de calcul thermique à l'aide du mesurage suivant Azbe; l'erreur thermique en général; la variation de l'erreur comme fonction du degré de calcination; la correction de l'erreur thermique; les limites de l'application du calcul; la détermination de la durée de calcination; les problèmes qui se posent au calcul.)

## Allgemeines

Man kann die schwierigen Verhältnisse beim Kalkbrennen von zwei Gesichtspunkten betrachten, und zwar durch experimentelle Beobachtungen oder durch theoretische Überlegungen. Aber die beste Lösung liefert die Synthese beider Methoden. „Durch Beobachtungen soll zuerst die Theorie aufgestellt werden, dann soll man mit Hilfe dieser Theorie die Beobachtungen korrigieren, weil nur dies die beste Methode der Wahrheitssuche ist“, wie das Lomonosow schon vor etwa 2 Jahrhunderten behauptet hatte. Die Versuche behandeln tatsächlich nur einen konkreten, speziellen Fall, dagegen ist es Aufgabe der Theorie, aus mehreren besonderen Fällen das Wichtige herauszuheben und eine allgemein gültige Lösung zu schaffen.

Eine Beschreibung des Kalkbrennverfahrens mit Hilfe mathematischer Lösungsmethoden wurde schon von zahlreichen Autoren gegeben. B. Block (1) versucht es mit einfachen Verfahren, W. Heiligenstaedt (2) bedient sich hingegen moderner Methoden, um für den einfachen Erhitzungsvorgang gültige Zusammenhänge zu finden, indem er an Stelle der Analyse in der Praxis tatsächlich sich abspielende Vorgänge untersucht. So ist offensichtlich, daß die Formeln für den einfachen Erhitzungsvorgang auf die beim Kalkbrennen vorkommenden endothermen Reaktionen nicht ohne weiteres anwendbar sind. Diese Formeln setzen während des Brennens für den gesamten Raum-

inhalt eine homogene Steinmenge voraus und berücksichtigen bei der Reaktion den Stoffaustauschvorgang nicht.

## Auswertung der Untersuchungen von J. Wührer (3)

Für die Aufklärung der mengenmäßigen Zusammenhänge des Kalkbrennverfahrens ist die Arbeit von J. Wührer sehr bedeutungsvoll. Der dritte Teil dieser Arbeit untersucht die sich im Inneren des Kalksteines abspielenden Vorgänge und weist auf Zusammenhänge hinsichtlich des Zeitbedarfes beim Zerfall des  $\text{CaCO}_3$  hin (Entsäuerungszeit). Obwohl diese Arbeit von grundlegender Bedeutung ist, sind doch gewisse Richtigstellungen erforderlich.

a) Bei den Versuchen, die in dieser Arbeit ausgewertet wurden, wurde die Temperaturverteilung an der Probe in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Der Probekörper hatte folgende Abmessungen:

Bis einer Brenntemperatur von  $1200^\circ\text{C}$   
 $110 \times 150 \times 180 \text{ mm}^3$

Für Brenntemperaturen von  $1200$  bis  $1400^\circ\text{C}$   
 $155 \times 210 \times 280 \text{ mm}^3$

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse, nämlich bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der CaO-Schicht und für die Ableitung der Entsäuerungszeit

verwendet J. Wuhler jene Wärmeleitungsgleichung, welche für eine unendlich breite Platte gültig ist. Die von diesen Seitenflächen des untersuchten Steines einströmende Wärmemenge ist aber nur in der Nähe der Oberfläche vernachlässigbar. Wenn die Entfernung des untersuchten Punktes von der Oberfläche von Bedeutung ist, so ist auch die Differenz zwischen Steinoberfläche und Fläche des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes groß. Demzufolge muß in der Differenzialgleichung für Wärmeleitung die Fläche als Veränderliche vorkommen. Im vorliegenden Fall müßte man in größerer Tiefe schon mit einem dreifach gerichteten Wärmestrom rechnen. In Wuhlers Berechnungen hatte in erster Linie dieser Umstand den scheinbaren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in größerer Entfernung von der Steinoberfläche verursacht.

b) Bei der auf die Raumeinheit bezogenen Bestimmung des Wärmebedarfes ist der Wert  $W$  nicht mit  $430 \text{ cal/g CaCO}_3$  (bezogen auf  $20^\circ\text{C}$ ) in Rechnung zu stellen, weil auf Grund der Meßergebnisse die Reaktion bei ungefähr  $900^\circ\text{C}$  vor sich geht. An der Grenze der  $\text{CaO}$ -Schicht gegen den  $\text{CaCO}_3$ -Kern muß man offensichtlich in diesem Fall nicht mit dem Wärmebedarf des auf  $900^\circ\text{C}$  zu erhitzenden Kalksteines und ebenfalls nicht mit der Abkühlung des Reaktionsproduktes auf  $20^\circ\text{C}$  rechnen. Der Reaktionswärmewert  $W$  ist nach J. Johnston's Gleichung (4) auch unmittelbar zu bestimmen:

$$W = \frac{Q_R}{M} = \frac{42.700 + 2.182 \cdot \Theta_R - 0,005485 \cdot \Theta_R^2}{100} \text{ cal/g CaCO}_3$$

Falls  $\Theta_R = 900 + 273 = 1173^\circ\text{K}$  ist, dann ist  $W = 377 \text{ cal/g CaCO}_3$ . Nach dem Rechnungsgang von H. zur Strassen (5) ergibt sich  $W = 396 \text{ cal/g CaCO}_3$ , gegenüber dem dort verwendeten Wert von  $430 \text{ cal/g CaCO}_3$ .

c) Die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht  $\Delta\theta$  kommt bei der Bestimmung der Entsäuerungszeit als Konstante vor. Dies ist nach den Meßergebnissen von J. Wuhler nur bei einer gewissen Brennphase vertretbar, obwohl zu Beginn des Brennens die Reaktion auf der Oberfläche stattfindet, also  $\Delta\theta = 0$  ist. In der Folge steigt dieser Wert, während 20–30% der Brennzeit auf den in den Rechnungen angewendeten Wert  $\Delta\theta = \text{konstant}$ . Dies bedeutet, daß  $d\theta$  in der Differentialgleichung der Wärmeleitung im Laufe des Brennvorganges nicht als Konstante vorkommen kann.

d) Die Einsetzung des Wertes  $Q = \rho \cdot R$  in der Differentialgleichung der Wärmeleitung ist nicht ganz korrekt. Die verwendete Gleichung beschreibt lediglich eine Lösung, welche nur für den Beharrungszustand gültig ist. Im vorliegenden Fall kommt die an der Steinoberfläche eintretende Wärmemenge  $Q = \rho \cdot R$  nicht restlos bis an die Grenzschicht. Die für die Überhitzung der Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CaO}$  erforderliche Wärmemenge wird beim Durchgang durch die Probe verbraucht. So kommt an der

Grenzschicht nur die zur Reaktion erforderliche Wärmemenge  $Q' = \rho \cdot W$  an.

Die hier angeführten Abweichungen zwischen dem errechneten und dem tatsächlichen Vorgang treten in den Meßergebnissen der Untersuchungen augenscheinlich hervor. In Abb. 1 ist auf Grund der Untersuchungsergebnisse (Versuch Nr. 3 und 5) von J. Wuhler die Temperaturverteilung im Kalkstein zu einem bestimmten Zeitpunkt während des Brandes festgehalten. Bei Wärmeleitung in nur einer Richtung und bei stationärem Wärmeleitungszustand sind die Verbindungslinien zwischen der Oberfläche und der Grenzschicht gerade. Die Abweichungen von den Geraden weisen auf die hier erwähnten störenden Umstände hin. Am Anfang tritt der Überhitzungseinfluß der Reaktionsprodukte hervor (von oben gesehen erscheinen diese Geraden als konkave Kurven), dann bekommt die aus drei Richtungen erfolgende Wärmeleitung das Übergewicht (konvexe Kurven).

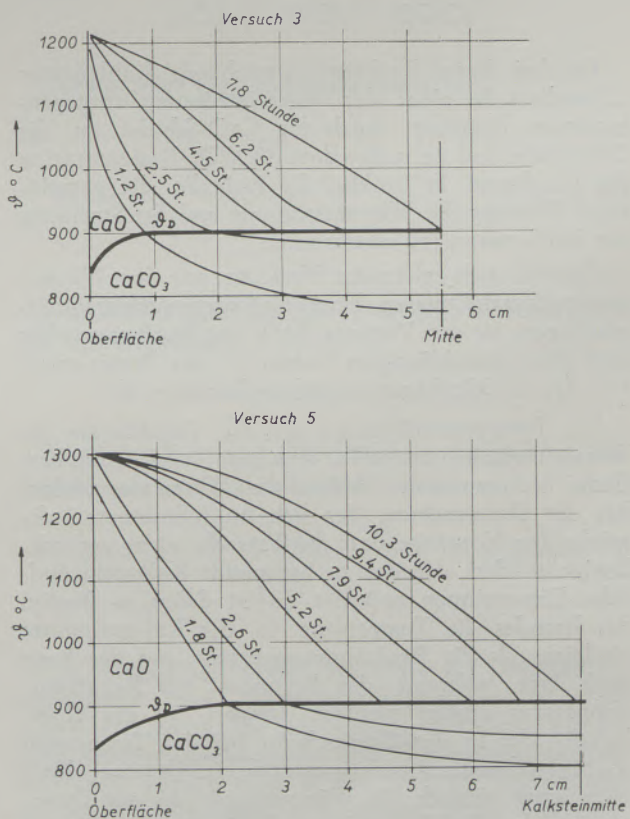


Abb. 1

Temperaturverteilung im Kalkstein in einzelnen Zeitabschnitten während des Brennens, nach Wuhler

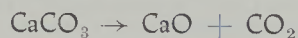
Beim Vergleich der Meßergebnisse von J. Wuhler mit den Meßergebnissen von V. J. Azbe (6) stellt sich klar heraus, daß der zuvor besprochene Versuch nur für eine spezielle Kalksteinart und für besondere Wärme- und Stoffübergangsverhältnisse Auskunft gibt. Im Gegensatz zu den Meßergebnissen von J. Wuhler und den Überlegungen von H. Eigen (7) kann sich im allgemeinen Fall die Reaktionstempera-

tur verändern. Ist die Reaktionstemperatur veränderlich, so wird die auf wärmetechnische Überlegungen aufgebaute Lösung unbestimmt.

Wenn man auf J. Wuhrers Sonderfall die Korrektur von H. Eigen (8) anwendet und die oben angeführten Gesichtspunkte beachtet, ergeben sich unter Berücksichtigung gewisser vernachlässigender Faktoren verhältnismäßig einfache wärmetechnische Zusammenhänge (9). Demnach muß man bei der Betrachtung des allgemeinen Falles des Kalkbrennverfahrens alle bedeutungsvollen Faktoren berücksichtigen. Diese müssen außerdem miteinander in quantitativen Zusammenhang gebracht werden.

#### Analyse des Brennverfahrens bzw. Entsäuerungsvorganges

Durch die Wärmeeinwirkung läuft in der Grenzschicht zwischen der CaO-Hülle und dem CaCO<sub>3</sub>-Kern folgende Reaktion ab:



Die bei dieser Reaktion entstehende Kohlensäure diffundiert in einer der Wärmeströmung entgegengesetzten Richtung durch die CaO-Schicht an die Oberfläche und vermehrt dort die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Rauchgase. Es ist also die Aufgabe, die gemeinsame Wirkung der Wärmeströmung und der Strömung der Kohlensäure zu untersuchen.

Obwohl sich zahlreiche Versuche mit den Wärmeaustauschverhältnissen beim Kalkbrennverfahren beschäftigen, ist der Vorgang dank des Stoffaustausches doch ein vernachlässigtes Gebiet. In der Praxis spielt sich das Stückkalkbrennen folgendermaßen ab:

Die Temperaturdifferenz und die Verhältnisse der Wärmeübergabe zwischen Rauchgas und Steinoberfläche bestimmen den Ablauf des Wärmeaustausches. Bei der Untersuchung der sich im Steininneren abspielenden Vorgänge darf die Tatsache nicht vernachlässigt werden, daß der zu brennende Kalkstein endliche Dimensionen aufweist. Es ist daher zu Beginn des Brandes die Temperatur in der Kalksteinmitte niedriger als die Reaktionstemperatur und der Kern muß erst während des Brennens auf Reaktionstemperatur erhitzt werden. Hierbei ist die Überhitzung der in der Grenzschicht bei der Temperatur  $\vartheta_D$  entstehenden Reaktionsprodukte unvermeidbar. Man kann nämlich die Wärmemenge, die zur Dissoziation des CaCO<sub>3</sub> und zur Erhitzung des Kernes nötig ist, nur dann durch die an Stärke immer mehr zunehmende CaO-Hülle durchführen, wenn zwischen Steinoberfläche und der Grenzschicht ein Temperaturgefälle vorhanden ist. Deshalb muß die Steinoberfläche über die Temperatur  $\vartheta_D$  erhitzt werden ( $\vartheta_0 > \vartheta_D$ ). Das von der Grenzschicht an die Oberfläche diffundierende Reaktionsprodukt CO<sub>2</sub> nimmt infolge seiner molekularen Verteilung die Temperatur der überhitzten CaO-Hülle an. Die aus dem Kalkstein ausgetriebene Kohlensäure hat also ungefähr dieselbe Temperatur wie die Kalksteinoberfläche.

Neben diesen wärmetechnischen Überlegungen müssen aber auch die sich hier abspielenden Stoff-

austauschvorgänge berücksichtigt werden. Durch die Differenz zwischen dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Rauchgas und dem Druck der aus der Steinoberfläche austretenden Kohlensäure sowie durch die Stoffübergabeverhältnisse wird der Stoffaustauschvorgang an der Oberfläche bestimmt. Das in der Grenzschicht bei der Temperatur  $\vartheta_D$  und dem Druck  $p_D$  entstehende Reaktionsprodukt erreicht durch Diffusion durch die CaO-Hülle die Steinoberfläche. Während dieser Zeit fällt der CO<sub>2</sub>-Druck auf  $p_0$ . Die Menge der als Reaktionsprodukt entstehenden Kohlensäure hängt von der Größe der Wärmemenge ab, die der Grenzschicht zugeführt wird und ist außerdem eine Funktion der Wärmeaustauschbedingungen. Mithin stehen also Wärmeaustausch und Stoffaustausch in einem bestimmten Verhältnis.

Im Verlaufe des Kalkbrennens muß man also drei Komponenten (CaCO<sub>3</sub>, CaO und CO<sub>2</sub>), die vollkommen verschiedene Eigenschaften aufweisen, in Hinsicht auf die charakteristischen Veränderungen in ihrem Wärme- und Stoffaustausch aufmerksam beobachten. Auf Grund der oben beschriebenen, allgemein bekannten Tatsachen ist es verständlich, daß es schwierig ist, für die komplizierten Verhältnisse des Kalkbrennverfahrens eine korrekte analytische Lösung zu finden.

#### Vereinfachende Voraussetzungen (Vernachlässigungen) und die analytische Lösung

Bei der theoretischen Berechnung des Kalkbrennverfahrens, wie bei Berechnungen für Warmbetriebe im allgemeinen, ergeben sich stets Abweichungen zwischen dem Berechnungszustand und den Betriebsverhältnissen. Eine Beachtung aller den Vorgang beeinflussenden Faktoren, wie das vorstehend ersichtlich wird, ist wegen des Fehlens einer mathematischen Lösung nicht möglich. Auf alle Fälle muß man natürlich bemüht sein, die bedeutendsten Faktoren zu berücksichtigen. Trotz der Beachtung dieser Vorsätze müssen doch gewisse vereinfachende Voraussetzungen, Vernachlässigungen, in Kauf genommen werden.

In jedem Fall muß aber bei der Berechnung der Wärmeleitung und Stoffdiffusion beachtet werden, daß der Vorgang im dreidimensionalen Raum vor sich geht. Hat die Probe Würfel- oder Ziegelsteinformat, kommt man auf eine unübersichtliche Lösung. Sogar innerhalb eines Zeitabschnittes ändern sich die erhaltenen Werte von Punkt zu Punkt. Es soll daher das Verhalten eines kugelförmigen Steines untersucht werden, da diese Form am einfachsten erreichbar ist und der Praxis am nächsten kommt. So kann man bei der wärmetechnischen Auswertung und Korrektur der Berechnung die von V. J. Azbe angegebenen Versuchsergebnisse verwerten, da sich diese auf kugelförmige Steine beziehen.

Am Stoffaustauschprozeß des Kalkbrennverfahrens hat der innere CaCO<sub>3</sub>-Kern natürlich keinen Anteil. In wärmetechnischer Hinsicht kann man voraussetzen, daß der CaCO<sub>3</sub>-Kern in den der Grenzschicht nahe liegenden Gebieten sich auf die zur Reaktion nötige Temperatur in der Zeit erwärmt, in der der Zer-

fall des  $\text{CaCO}_3$  in der Grenzschicht vor sich geht. Im Fall der Kalksteinerhitzung ist diese Voraussetzung mit der allgemein bekannten Erfahrungstatsache begründet, daß der Zerfallsprozeß des  $\text{CaCO}_3$  größenordnungsmäßig mehr Zeit beansprucht als ein Erhitzungsvorgang mit ähnlichen Temperaturgrenzen. So vernachlässigt man die Wärmeaustauschverhältnisse des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes und während des Brennens wird nur der für die Erhitzung erforderliche Wärmebedarf betrachtet.

Durch die Wärmemenge, die durch die CaO-Schicht geführt wird, wird nicht nur der Wärmebedarf, der für die in der Grenzschicht vor sich gehende Reaktion benötigt wird, sondern auch der für die Kernheizung nötige, gedeckt. Die Diffusion der entstehenden Kohlensäure geht auch durch die CaO-Schicht. Aus diesem Grund ist der Rechnungsgang ausschließlich auf die wärmetechnische und stoffdiffusorische Untersuchung der CaO-Schicht bezogen.

Es müssen auch gewisse Vernachlässigungen bei der wärmetechnischen Untersuchung der CaO-Schicht angewendet werden, wenn verhältnismäßig einfache und leicht verwendbare Formeln erhalten werden sollen. Als erste Annäherung wird der Wärmebedarf vernachlässigt, welcher zur Überhitzung des beim Brennen entstehenden Reaktionsproduktes nötig ist, weil dieser in der Größenordnung kleiner ist als der Gesamtwärmebedarf des Brennens. Durch Verallgemeinerung des Azbe-Versuches wird nachträglich durch die Einführung eines Korrekturfaktors dieser Fehler ausgeschaltet.

#### a) Die Berechnung des Wärmeaustausches und der Begriff des Entsäuerungsgrades

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Vernachlässigungen erhält man außerordentlich einfache Zusammenhänge.

Der Vorgang des Wärmeaustausches zwischen Rauchgas und Steinoberfläche wird unter Voraussetzung eines kugelförmigen Steines mit folgender Differentialgleichung beschrieben:

$$Q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_o) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt \quad \dots \text{kcal}$$

wobei  $\vartheta_R$  die Rauchgastemperatur und  $\alpha$  die Wärmeübergangszahl ist.

Durch die Vernachlässigung der Wärmekapazität der Reaktionsprodukte kann man während des Wärmeabflusses zwischen Oberfläche und Grenzschicht einen Beharrungszustand voraussetzen.

$$Q = \lambda \frac{d\vartheta}{d\varrho} \cdot 4\pi \varrho^2 \cdot dt \quad \dots \text{kcal}$$

wobei  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit der CaO-Schicht und  $\varrho$  der veränderliche Radius ist.

Aus der Gleichheit der von den Rauchgasen und der vom Stein abgegebenen Wärmemenge ergibt sich:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_o) \cdot R^2 = \lambda \frac{d\vartheta}{d\varrho} \cdot \varrho^2$$

Im Hinblick auf den verhältnismäßig großen Zeitbedarf des Brennvorganges kann für die sehr kleine Zeit  $dt$  die Rauchgastemperatur  $\vartheta_R$ , die Oberflächentemperatur des Steines  $\vartheta_o$  und die Temperatur der Grenzschicht  $\vartheta_D$  als konstant angenommen werden. Durch Wärmeleitung gelangt die Wärmemenge von der Oberfläche bis an die Grenzschicht; dabei ändert sich der Radius  $\varrho$  von  $R$  bis  $r$ ,  $\vartheta$  von  $\vartheta_o$  auf  $\vartheta_D$ . Hierbei ist  $R$  der Radius des Kalksteines und  $r$  der Radius des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes.  $\lambda$  ist die Wärmeleitfähigkeit des gebrannten Kalkes.

Nach Trennung der Veränderlichen wird die Gleichung in den oben beschriebenen Grenzen integriert.

$$\frac{\alpha}{\lambda} R^2 \left( -\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) (\vartheta_R - \vartheta_o) = \vartheta_o - \vartheta_D$$

Zusammengedogen und vereinfacht:

$$\frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right) = \frac{\vartheta_o - \vartheta_D}{\vartheta_R - \vartheta_o}$$

Daraus folgt die Oberflächentemperatur:

$$\vartheta_o = \frac{\vartheta_R \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right) + \vartheta_D}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C} [1]$$

Die Wärmebelastung der Oberfläche errechnet sich aus der Gleichung

$$q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_o)$$

Wird der Wert der Oberflächentemperatur aus der Gleichung [1] eingesetzt, erhält man

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} \quad \dots \text{kcal/m}^2\text{h} [2]$$

Die hiermit bestimmten Werte für die Oberflächentemperatur und Oberflächenwärmebelastung sind Augenblickswerte, die sich ständig verändern. Bei gegebenen Steinabmessungen und Wärmeübergangsverhältnissen werden diese Werte durch die Änderungen des Grenzschichtradius  $r$  bestimmt. Vom Brennvorgang könnte man ein anschaulicheres Bild und für die Verallgemeinerung eine geeignetere Formel erhalten, wenn anstatt des Radius der Grenzschicht die Temperatur- und Wärmebelastungswerte als Funktion des Steinausbrenngrades, also als Funktion des Entsäuerungsgrades, bestimmt werden.

Unter Ausbrenngrad versteht man das Verhältnis zwischen gebranntem und ursprünglichen Rauminhalt.

Der Rauminhalt der gebrannten CaO-Kugelhülle ist:

$$V_{\text{CaO}} = \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3)$$

Der Rauminhalt des kugelförmigen Steines ist:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Der Grad des Ausbrandes ist:

$$\varphi = \frac{V_{\text{CaO}}}{V} = \frac{R^3 - r^3}{R^3} = 1 - \frac{r^3}{R^3}$$

daraus folgt:

$$\frac{R}{r} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}}$$

Die Oberflächentemperatur als Funktion des Entsäuerungsgrades ist daher:

$$\vartheta_0 = \frac{\vartheta_R \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) + \vartheta_D}{1 + \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [1a]$$

Weiters ist die Oberflächenwärmebelastung, ebenfalls als Funktion des Entsäuerungsgrades:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kcal/m}^2\text{h} \quad [2a]$$

Diese Formel weist eine bedeutende Ähnlichkeit mit der Formel, welche bei der Wärmeaustauschberechnung verwendet wurde, auf.

$$q = k(\vartheta_R - \vartheta_D) \dots \text{ kcal/m}^2\text{h} \quad [2b]$$

wobei  $k$  die Wärmedurchgangszahl bedeutet.

$$k = \frac{1}{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kcal/m}^2\text{h } ^\circ\text{C}$$

### b) Berechnung des Stoffaustausch-Vorganges

Analog der den Wärmeaustauschvorgang beschreibenden Gleichung, ist auch der Stoffaustausch der bei der Reaktion entstehenden Kohlensäure festzuhalten. Der Stoffübergang zwischen Steinoberfläche und Rauchgas ist durch folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$V = -K_G(p_R - p_0) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

$K_G$  ist die Stoffübergangszahl,  $p_0$  ist der Druck, der aus der Steinoberfläche austretenden Kohlensäure,  $p_R$  ist der Partialdruck der Kohlensäure im Rauchgas.  $R$  ist der Radius des Kalksteines. Das negative Vorzeichen zeigt, daß Stoffübergabe und Wärmeübergabe in entgegengesetzter Richtung erfolgen.

Da zwischen den  $\text{CO}_2$ -Drücken in der Grenzschicht und an der Steinoberfläche eine Differenz besteht, wird das Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  durch die poröse CaO-Schicht strömen. Unter normalen Verhältnissen ist dies kein üblicher Diffusionsvorgang, kann aber mit den die Diffusionsvorgänge beschreibenden Methoden charakterisiert werden. Vorausgesetzt wird, daß die CaO-Schicht eine homogene gleichmäßige Struktur aufweist und daß die Wanderung der Grenzschicht im Laufe des Brandes gegen die Steinmitte so langsam vor sich geht, daß die Druckänderung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  in jedem Punkt der CaO-Schicht während der Zeit  $dt$  als konstant zu betrachten ist.

So kann man die Zusammenhänge für den im Beharrungszustand gültigen Fall des durch einen festen Körper diffundierenden Mittels, für die von der Struktur unabhängige Art der Diffusion (10) und für die Verhältnisse am kugelförmigen Stein folgendermaßen beschreiben:

$$V = -P \frac{dp}{dq} \cdot 4\pi Q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Hierbei sind  $V$  die Menge des diffundierenden  $\text{CO}_2$ ,  $P$  die Permeabilitätskonstante, die das Produkt aus der Diffusionszahl des  $\text{CO}_2$  und der Lösungskonstante (solubility) in CaO bedeutet.  $\frac{dp}{dq}$  ist der Gradient des  $\text{CO}_2$ -Druckes in Radiusrichtung [10].

Parallel mit der molekularen Diffusion der entstehenden Kohlensäure muß auch die wegen der in der CaO-Schicht bestehenden Temperaturunterschiede auftretende Thermodiffusionserscheinung berücksichtigt werden. Durch die Thermodiffusion wird die Richtung der Stoffströmung gleich der Richtung der Wärmeströmung sein. Da die entstehende Kohlensäure mit einer der Wärmeströmung entgegengesetzten Richtung an die Oberfläche diffundiert, wird diese Stoffwanderung durch die Thermodiffusion gehemmt [12].

Die Thermodiffusionserscheinung wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$V = P \cdot \delta \frac{d\vartheta}{dq} \cdot 4\pi Q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Hierbei bedeutet  $\delta$  den Thermodiffusionskoeffizienten [14].

Unter Berücksichtigung der molekularen und thermischen Diffusion erhält man folgende Differentialgleichung:

$$V = -P \cdot \left( \frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) \cdot 4\pi Q^2 \cdot dt \dots \text{ Nm}^3$$

Aus der Gleichheit von Stoffübergang und Stoffdiffusion folgt:

$$-K_G(p_R - p_0) \cdot 4\pi R^2 \cdot dt = -P \cdot \left( \frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi Q^2 \cdot dt$$

Nach Trennung der Veränderlichen:

$$dp - \delta d\vartheta = \frac{K_G}{P} R^2 (p_R - p_0) \frac{dq}{Q^2}$$



Da Beharrungszustand vorausgesetzt wurde, sind die Werte  $p_R, p_o, p_D, \vartheta_R, \vartheta_o, \vartheta_D$  während des Zeitabschnittes  $dt$  als konstant zu betrachten. Bis sich der Druck der entstehenden  $CO_2$  vom Oberflächenwert  $p_o$  auf den in der Grenzschicht herrschenden Wert  $p_D$  verändert, ändert sich die Temperatur von  $\vartheta_o$  auf  $\vartheta_D$ , und der Radius  $q$  von  $R$  auf  $r$ .

Durch Integration der Differentialgleichung in den oben angegebenen Grenzen erhält man:

$$p_o - p_D - \delta (\vartheta_o - \vartheta_D) = \frac{K_G}{P} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right) (p_R - p_o)$$

Daraus folgt der  $CO_2$ -Druck an der Oberfläche:

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right) + \delta (\vartheta_o - \vartheta_D)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3]}$$

Wird der  $CO_2$ -Druck an der Oberfläche als Funktion des Ausbrenngrades ausgedrückt, erhält man:

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) + \delta (\vartheta_o - \vartheta_D)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3a]}$$

Der Wert  $\vartheta_o$  aus der Gleichung [1a] in die Gleichung des Druckes des aus der Steinoberfläche austretenden  $CO_2$  eingesetzt, ergibt folgenden Zusammenhang: [3b]

$$p_o = \frac{p_D + p_R \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) + \delta \frac{\frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} (\vartheta_R - \vartheta_D)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2 \text{ [3b]}$$

Auf analoge Weise kann mit Hilfe des Wertes für die Wärmebelastung der Oberfläche die Größe der spezifischen Oberflächen-Stoffbelastung bestimmt werden.

$$v = -K_G (p_R - p_o) = \frac{R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} (p_D - p_R + (\vartheta_R - \vartheta_D) \cdot \delta) \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h} \text{ [4]}$$

Gleich der Wärmedurchgangszahl ist auch nachfolgender Ausdruck als Stoffdurchgangszahl definierbar:

$$k' = \frac{1}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{h} \cdot \text{kg}$$

c) Gleichgewicht des Wärme- und Stoffaustauschvorganges

In den Gleichungen des Wärme- und Stoffaustauschvorganges kommen vier Unbekannte vor, und zwar die Werte:  $\vartheta_o, p_o, \vartheta_D, p_D$ . Um diese bestimmen zu können, werden vier voneinander unabhängige Gleichungen benötigt. Zur Verfügung stehen die Gleichungen des Wärme- und Stoffaustausches. Es fehlen jedoch noch zwei Gleichungen.

Bei der Analyse des Kalkbrennverfahrens wurde schon erwähnt, daß zwischen den Vorgängen des Wärme- und Stoffaustausches bestimmte Verbindungen vorhanden sein müssen. Die wichtige dritte Gleichung beschreibt den Gleichgewichtszustand, welcher zwischen Wärme- und Stoffaustausch besteht. Die Wärmemenge  $Q$  wurde durch die  $CaO$ -Schicht bis an die Grenzschicht geleitet, wodurch die Entstehung von  $V \text{ m}^3 \text{ CO}_2$  bei der Temperatur  $\vartheta_D$  und dem Druck  $p_D$  in der Grenzschicht ermöglicht wurde. Mit der Änderung der Wärmemenge, die der Grenzschicht zugeführt wird, ändert sich auch die Menge des entstehenden Reaktionsproduktes. Das heißt, die entstehende  $CO_2$ -Menge ist proportional

der Wärmemenge, die der Grenzschicht zugeführt wird.

$$Q = C \cdot V \dots \text{kcal} \text{ [5]}$$

Hierbei ist  $C$  ( $\text{kcal}/\text{Nm}^3$ ) eine Proportionalitätskonstante. Der Wert  $C$  enthält nicht nur die Reaktionswärme, die zur Bildung von  $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$  erforderlich ist, sondern beinhaltet auch den Wärmebedarf, welcher für die Erhöhung der Temperatur der Grenzschicht und des  $CaCO_3$ -Kernes erforderlich ist. Wenn man die obige Gleichung [5] zur Verbindung der Differentialgleichungen für die Wärme- und Stoffaustauschvorgänge verwendet, vernachlässigt man den Wärmebedarf, welcher für die Überhitzung der  $CaO$ -Hülle und des entstehenden  $CO_2$  erforderlich ist. Der

hieraus resultierende Fehler wird durch eine nachträgliche Korrektur behoben.

Die Gleichung [5] in Verbindung mit den Gleichungen für den Wärme- und Stoffaustausch setzt einen Gleichgewichtszustand zwischen der durch die CaO-Schicht geleiteten Wärmemenge und der durch Einwirkung dieser Wärmemenge freiwerdenden Kohlensäure voraus. Wenn nämlich durch Einwirkung der der Grenzschicht zugeführten Wärmemenge, die bei der Temperatur  $\vartheta_D$  und dem Druck  $p_D$  entstehende Kohlensäure nicht wegdiffundieren kann, so tritt der Zerfall des  $\text{CaCO}_3$  nicht in solchem Maße ein, wie es zu erwarten wäre, sondern ein Teil der zugeführten Wärmemenge wird zur Erhöhung der Temperatur der Grenzschicht verbraucht. Der Druck des entstehenden  $\text{CO}_2$  wird jedoch größer, welches wiederum auf eine größere Diffusionsmenge hinweist. Die gestiegene Reaktionstemperatur vermindert die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht, dadurch wird dann die der Grenzschicht zugeführte Wärmemenge verringert.

Das Gleichgewicht des Wärme- und Stoffaustausches wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

Verbindung von Wärme- und Stoffübergang:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 \cdot dt = -CK_G(p_R - p_0) 4\pi R^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_0 = C \frac{K_G}{\alpha} (p_0 - p_R) \quad [5a]$$

Verbindung von Wärmeleitung und Stoffdiffusion:

$$\lambda \frac{d\vartheta}{dq} 4\pi Q^2 \cdot dt = -CP \left( \frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi Q^2 \cdot dt$$

$$\text{daraus folgt: } \vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CP}{\lambda - C\delta} (p_D - p_0) \quad [5b]$$

Verbindung von Wärmeübergang und Stoffdiffusion:

$$\alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 \cdot dt = -CP \left( \frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi Q^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_0 = \frac{CP}{\alpha} \cdot \frac{p_D - p_0 + \delta(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [5c]$$

Verbindung von Wärmeleitung und Stoffübergang:

$$\lambda \frac{d\vartheta}{dq} 4\pi Q^2 \cdot dt = -CK_G(p_R - p_0) 4\pi R^2 \cdot dt$$

daraus folgt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CK_G}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) (p_0 - p_R) \quad [5d]$$

Den Wert  $\vartheta_0$  aus der Gleichung [1a], den Wert  $p_0$  aus der Gleichung [3a] in einer der obigen Gleichungen [5a], [5b], [5c], [5d] eingesetzt, ergibt:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - C(p_D - p_R) \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [6]$$

Nach entsprechender Umformung dieser Gleichung erhält man die den Gleichgewichtszustand ausdrückende Gleichung für den Wärme- und Stoffaustauschvorgang wie folgt:

$$\frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} = C \cdot \frac{p_D - p_R}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [6a]$$

Die obige, mit [6] bezeichnete Gleichung enthält nur mehr zwei Unbekannte, und zwar den Wert  $\vartheta_D$  der Reaktionstemperatur und den dissoziativen Druckwert  $p_D$  des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$ .

Die notwendige vierte Gleichung liefert also den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und dissoziativem Dampfdruck des  $\text{CO}_2$  des  $\text{CaCO}_3$ .

#### d) Zusammenhang zwischen Dampfdruck des $\text{CO}_2$ des $\text{CaCO}_3$ und Reaktionstemperatur

##### Graphische Bestimmung der Reaktionstemperatur

Für den Zusammenhang zwischen Dampfdruck des  $\text{CO}_2$  des  $\text{CaCO}_3$  und Reaktionstemperatur ist es zweckmäßig, die für den Gleichgewichtszustand gültigen Angaben von J. Johnston (11) in einer entsprechenden Funktion zusammenzufassen. Aus der graphischen Darstellung der entsprechenden Tabellendaten geht hervor, daß die gewonnene Kurve einen logarithmischen Charakter aufweist. Die im nachfolgenden ausgearbeiteten Meßergebnisse von V. J. Azbe, betreffend die Temperaturen der Grenzschicht, beinhalten auch Werte über  $1000^\circ\text{C}$ . Da bis  $1000^\circ\text{C}$  die entsprechenden Daten zur Verfügung stehen, werden die Werte für einen bestimmten Bereich über  $1000^\circ\text{C}$  entsprechend extrapoliert. Der bekannte Bereich der logarithmischen Kurve genügt folgender Gleichung:

$$\vartheta_D = A + B \cdot \log p_D \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

Die Konstanten dieser Gleichung werden mit Rücksicht auf den extrapolierten Kurventeil festgelegt:

$$\vartheta_{D1} = 950 = A + B \cdot \log 19\,600 = A + B \cdot 4,29226$$

und

$$\vartheta_{D2} = 1000 = A + B \cdot \log 38\,300 = A + B \cdot 4,58320$$

Nach Subtraktion beider Gleichungen erhält man:

$$50 = 0,29094 B \quad B = 172$$

$$A = 1000 - 172 \cdot 4,58320 = 211,7$$

Demnach ist der gesuchte Zusammenhang:

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log p_D \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [7]$$

Zur Kontrolle werden die Daten einer bekannten niedrigeren Temperatur in der Formel eingesetzt:

$$\vartheta_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}, p_D = 1,016 \text{ atm} = 10160 \text{ kg/m}^2$$

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log 10160 = 211,7 + 172 \cdot 4,00689 = 900,885 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dies stimmt also mit ziemlicher Genauigkeit mit dem Tabellenwert von 900 °C überein.

Die abgeleitete und mit [7] bezeichnete Gleichung liefert also, wie es anzunehmen war, im Bereich von 1050—1100 °C eine Extrapolationsmöglichkeit, welche für die Praxis ausreichend genau ist.

Durch Gleichsetzung der Gleichungen [6] und [7] erhält man:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - C \cdot (p_D - p_R)$$

$$\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) = \frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right) = 211,7 + 172 \cdot \log p_D$$

Aus dieser Gleichung wird  $p_D$  berechnet. Wenn der Wert für  $p_D$  bekannt ist, kann  $\vartheta_D$  sowohl mit Hilfe der Gleichung [6] als auch der Gleichung [7] bestimmt werden. Die mathematische Lösung dieser Gleichung ist nur näherungsweise, durch Versuche zu erreichen, da der Wert  $p_D$  sowohl als lineare wie auch als transzendente Funktion vorkommt. Deshalb ist es zweckmäßiger, wenn man eine graphische Lösung wählt. Im Koordinatensystem  $\vartheta - p_{CO_2}$  wird der Zusammenhang zwischen Dampfdruck des  $CO_2$  des  $CaCO_3$  und Reaktionstemperatur graphisch dargestellt.

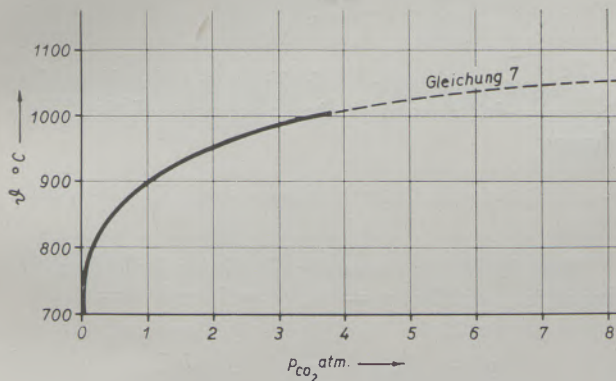


Abb. 2

Dampfdruck des  $CO_2$  des  $CaCO_3$  als Funktion der Temperatur nach Johnston (11)

Die Daten von J. Johnston wurden mit voller Linie und die Extrapolation der Gleichung [7] mit gestrichelter Linie dargestellt.

Wenn die Werte von  $\vartheta_D$  und  $p_D$  als Veränderliche vorausgesetzt werden, nimmt Gleichung [6] folgende Form an:

$$\vartheta = \vartheta_R - C(p_{CO_2} - p_R) \cdot \frac{\frac{1}{z} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - C \frac{\delta}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-\varphi}} - 1 \right)} \quad [6b]$$

Dies entspricht im Koordinatensystem  $\vartheta - p_{CO_2}$  einer Geraden. Die durch die Gleichung [6b] beschriebene Gerade wird in Abb. 2 eingetragen (s. Abb. 2a). Die durch den Schnittpunkt der Geraden und der Gleichgewichtskurve von Johnston bestimmten Werte  $\vartheta_D$  und  $p_D$  genügen sowohl der Gleichung [6], wie auch der Gleichung [7], ergeben also die gesuchten Werte für die Reaktionstemperatur und den  $CO_2$ -Druck.

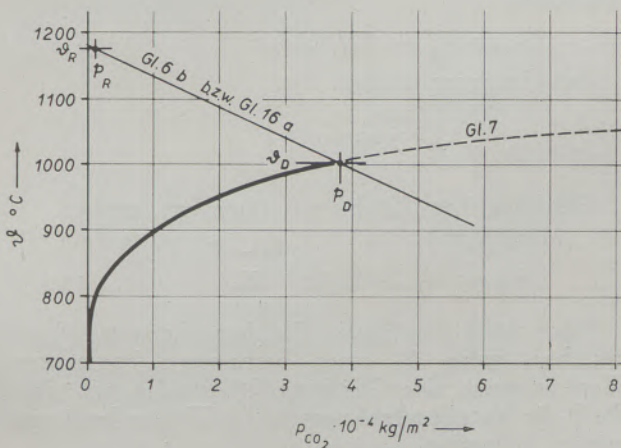


Abb. 2a

$\vartheta - p_{CO_2}$ -Diagramm zur Bestimmung von Reaktionstemperatur und dissoziativem Dampfdruck des  $CO_2$  des  $CaCO_3$

### Überprüfung der Gleichung, die den Gleichgewichtszustand zwischen Wärme- und Stoffaustauschvorgang beschreibt, mit in der Praxis erhaltenen Meßwerten

Da die Gleichung [5], die den Wärme- und Stoffaustausch beschreibt, nur rein theoretisch begründet wurde, ist es zweckmäßig, sie mit einem praktisch gewonnenen Meßergebnis zu beweisen.

Bekanntlich regulierte J. Wuhrer bei seinem Versuch die Brennerperiode so, daß die Temperatur der Oberfläche, abgesehen von der Erhitzungsperiode am Beginn, einen konstanten Wert annahm. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, blieb bei konstanter Oberflächentemperatur  $\vartheta_0$  auch die Temperatur der Grenzschicht  $\vartheta_D$  praktisch konstant. Das heißt also, daß für

diesen Sonderfall ( $\vartheta_0 = \text{konstant}$ )  $\Delta\vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_D$  praktisch konstant wurde.

Vorausgesetzt, daß infolge der guten Stoffübergangsverhältnisse der Partialdruck  $p_0$  des aus der Steinoberfläche austretenden  $\text{CO}_2$  annähernd konstant ist, und wenn man die Änderung der Wärme- und Stoffleitungsfaktoren mit der Temperatur vernachlässigt, dann nimmt die Gleichung [5b] folgende Form an:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{CP}{\lambda - C\delta} (p_D - p_0)$$

$$(\vartheta_0 = K_1, \frac{CP}{\lambda - C\delta} = K_2, K_2 p_0 = K_3)$$

$$K_1 - \vartheta_D = K_2 \cdot p_D - K_3$$

$$K_1 + K_3 = K_4$$

$$K_4 = \vartheta_D + K_2 \cdot p_D \quad \dots \alpha$$

Nach Gleichung [7] besteht zwischen  $\vartheta_D$  und  $p_0$  nachstehender Zusammenhang:

$$\vartheta_D = 211,7 + 172 \cdot \log p_D$$

das heißt:

$$\vartheta_D = K_5 + K_6 \cdot \ln p_D \quad \dots \beta$$

Aus Gleichung  $\beta$  folgt:

$$p_D = e^{\frac{\vartheta_D - K_5}{K_6}}$$

Gleichung  $\beta$  in Gleichung  $\alpha$  eingesetzt, ergibt:

$$K_4 = \vartheta_D + K_2 \cdot e^{\frac{\vartheta_D - K_5}{K_6}} \quad \dots \gamma$$

Diese mit  $\gamma$  bezeichnete Gleichung kann nur dann bestehen, wenn  $\vartheta_D$  einen bestimmten konstanten Wert aufweist. Die Gleichung [5] ist also, wie dies durch die Versuchsergebnisse von J. Wuhrer bewiesen wurde, vertretbar.

#### Werte der Temperatur und des $\text{CO}_2$ -Druckes in einem beliebigen Punkt der CaO-Hülle

In Kenntnis der Temperatur- und Druckverhältnisse in der Grenzschicht kann man jeden beliebigen, auf die CaO-Schicht bezogenen Temperatur- und Druckwert bestimmen. Die Temperatur  $\vartheta_1$  eines jeden Punktes im Bereich des Radius  $q_1$  zwischen Oberfläche und Grenzschicht ist aus der Gleichung der Wärmeleitung bestimmbar [13].

$$Q = \lambda \frac{d\vartheta}{dq} 4\pi q^2$$

Nach Trennung der Veränderlichen und nach Integration der Gleichung erhält man die nachstehende allgemeine Lösung:

$$\vartheta = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left( -\frac{1}{q} \right) + C_1$$

Falls  $\vartheta = \vartheta_0$  und  $q = R$ , dann ist

$$\vartheta_0 = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left( -\frac{1}{R} \right) + C_1 \quad [a]$$

hierbei ist

$$C_1 = \vartheta_0 - \frac{Q}{4\pi\lambda} \left( -\frac{1}{R} \right)$$

Falls  $\vartheta = \vartheta_D$  und  $q = r$ , dann ist

$$\vartheta_D = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left( -\frac{1}{r} \right) + C_1 \quad [b]$$

Die Subtraktion der Gleichung [b] von der Gleichung [a] ergibt:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

Hieraus folgt:

$$Q = \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}$$

Die Werte  $C_1$  und  $Q$  in der allgemeinen Lösung eingesetzt, ergeben die Temperatur  $\vartheta_1$  für einen beliebigen Punkt im Bereich des Radius  $q_1$ :

$$\vartheta_1 = \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{4\pi\lambda \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \left( -\frac{1}{q_1} \right) + \vartheta_0 -$$

$$- \frac{4\pi\lambda(\vartheta_0 - \vartheta_D)}{4\pi\lambda \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \left( -\frac{1}{R} \right)$$

Nach Vereinfachung:

$$\vartheta_1 = \vartheta_0 - \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \left( \frac{1}{q_1} - \frac{1}{R} \right) \quad \dots \text{°C [8]}$$

Der Druck  $p_1$  des  $\text{CO}_2$  in einem Punkt im Bereich des Radius  $q_1$  in der Gleichung für molekulare und thermische Diffusion ausgedrückt, ist im Gleichgewichtszustand:

$$V = -P \left( \frac{dp}{dq} - \delta \frac{d\vartheta}{dq} \right) 4\pi q^2 \quad \dots \text{Nm}^3$$

Hieraus erhält man nach Trennung der Veränderlichen und Integration eine allgemein gültige Gleichung:

$$p - \delta\vartheta = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{q} + C_2$$

Weil der Wert  $p_0$  aus der Gleichung [3a] schon bekannt ist, wird bei  $p = p_0$ ,  $q = R$  und  $\vartheta = \vartheta_0$

$$p_0 - \delta\vartheta_0 = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{R} + C_2 \quad \dots [c]$$

$$C_2 = p_0 - \delta\vartheta_0 - \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{R}$$

Falls  $p = p_D$ ,  $q = r$  und  $\vartheta = \vartheta_D$  ist:

$$p_D - \delta \vartheta_D = \frac{V}{4\pi P} \cdot \frac{1}{r} + C_2 \dots [d]$$

Nach Subtraktion der Gleichung [c] von der Gleichung [d] erhält man:

$$p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D) = \frac{V}{4\pi P} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)$$

Hieraus folgt:

$$V = \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}$$

Der  $CO_2$ -Druck des Punktes im Bereich des  $q_1$  ist, falls  $p = p_1$ ,  $q = q_1$  und  $\vartheta = \vartheta_1$ :

$$p_1 - \delta \cdot \vartheta_1 = \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{4\pi P \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \cdot \frac{1}{q_1} + p_0 - \delta \vartheta_0 - \frac{4\pi P [p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)]}{4\pi P \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \cdot \frac{1}{R}$$

$p_1$  ausgedrückt, ergibt:

$$p_1 = p_0 - \delta (\vartheta_0 - \vartheta_1) - \frac{p_D - p_0 + \delta (\vartheta_0 - \vartheta_D)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \left( \frac{1}{q_1} - \frac{1}{R} \right) \text{ kg/m}^2 [9]$$

**Größe des in der Berechnung vorhandenen Fehlers**

Um die Größe des Fehlers bestimmen zu können, welcher durch die Vernachlässigung der Wärmekapazität der beim Brennen entstehenden Reaktionsprodukte hervorgerufen wird, wird ein Meßergebnis aus der Praxis untersucht. Die Auswertung und Verallgemeinerung dieses Meßergebnisses liefert eine Basis zur Bestimmung der Größe des Fehlers. Meßergebnisse, welche außer über die im Steininneren herrschende Temperatur auch über den Druck des entstehenden  $CO_2$  Auskunft geben könnten, stehen leider nicht zur Verfügung. In den „Anhaltzahlen für die Wärmewirtschaft 1947“, Seite 41, werden die einzelnen Phasen und Temperaturen beim Brand eines kugelförmigen Kalksteines nach Meßergebnissen von V. J. Azbe mitgeteilt. Diese Angaben wurden in Abb. 3 festgehalten. Es werden die Temperaturverhältnisse in der  $CaO$ -Schicht und im  $CaCO_3$ -Kern dargestellt.

Die Kurve 1 zeigt die Temperaturverteilung im Kalkstein zu Beginn des Brennens. Die mit 2a und 2b gekennzeichneten Kurven stellen die Temperaturverteilung in der ausgebrannten  $CaO$ -Schicht bzw. im  $CaCO_3$ -Kern dar. Diese Temperaturkurve gehört zum Ausbrenngrad  $\varphi = 0,875$ , da  $r = \frac{R}{2}$  und  $\varphi$  daher gleich  $1 - 0,125 = 0,875$  ist. Die Kurve 3 zeigt die bestehende Temperaturverteilung in der  $CaO$ -Schicht zum Zeitpunkt des vollkommenen Ausbrandes. Durch drei bekannte Werte der Reaktionstemperatur-

kurve  $\vartheta_D = f(q)$  wurde die Temperaturlinie zwischen  $CaO$ -Schicht und  $CaCO_3$ -Kern aufgezeichnet. Aus Einfachheitsgründen sind die Temperaturkurven durch Gerade ersetzt (strichpunktierte Linien). Diese Änderung kann bei der Bestimmung der mittleren Temperatur keinen nennenswerten Fehler verursachen, weil die Wärmedifferenz größenordnungsmäßig kleiner ist als die betreffenden Temperaturwerte.

Im Fall einer linearen Wärmeverteilung hat der Wärmeinhalt eines kugelförmigen Steines bei der äußeren Temperatur  $\vartheta_a$  und der inneren Temperatur  $\vartheta_i$  und den Halbmessern  $R$  und  $r$  folgende Größe:

$$Q = c \cdot \gamma \cdot 4\pi \int_r^R \vartheta q^2 \cdot dq$$

Der Temperaturwert  $\vartheta$  ändert sich mit dem Radius  $q$  nach folgender Funktion:

$$\vartheta = \vartheta_i + \frac{q}{R - r} (\vartheta_a - \vartheta_i) \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

Die mittlere Temperatur der Kugelhülle ist:

$$\vartheta_m = \frac{Q}{c \cdot \gamma \cdot V} = \frac{c \cdot \gamma \cdot 4\pi \int_r^R \left[ \vartheta_i + \frac{q}{R - r} (\vartheta_a - \vartheta_i) \right] q^2 dq}{c \cdot \gamma \cdot 4\pi \cdot \frac{R^3 - r^3}{3}} \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

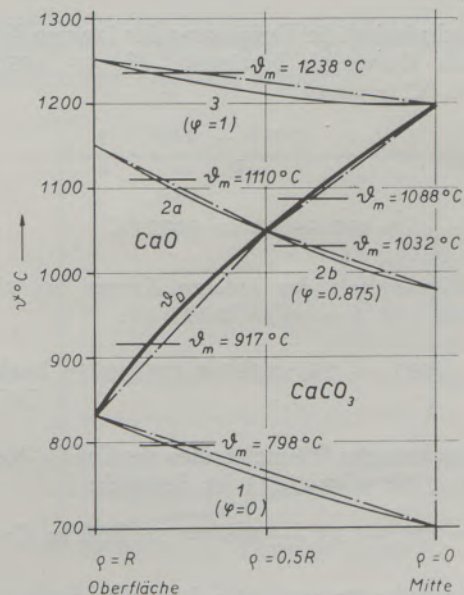


Abb. 3

Temperaturverteilung im Kalkstein während des Brennens nach Azbe (6)

Durch Integration und Vereinfachung erhält man:

$$\vartheta_m = \vartheta_i + \frac{\vartheta_a - \vartheta_i}{R - r} \left( \frac{3}{4} \cdot \frac{R^4 - r^4}{R^3 - r^3} - r \right) \text{ } ^\circ\text{C} \quad [10]$$

Nach Kurve 1 der Abb. 3 ( $\varphi = 0$ ) ist die mittlere Temperatur des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes  $\vartheta_m$ , für  $\vartheta_a = 830 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $r = 0$ .

$$\vartheta_m = 700 + 130 \cdot \frac{3}{4} = 798 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Der Wärmehalt des Kernes bei Beginn des Brennens ist bezogen auf 1 kg  $\text{CaCO}_3$ :

$$i = (798 - 20) \cdot 0,265 = 206 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die vom  $\text{CaCO}_3$ -Kern bis zum Ausbrenngrad  $\varphi = 0,875$  aufgenommene Wärmemenge setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die mittlere Temperatur des Rauminhaltes zwischen den Radien  $R$  und  $r = R/2$  ist entsprechend der Kurve  $\vartheta_D = f(\varrho)$  nach Gleichung [10], für  $\vartheta_a = 830 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $r = R/2$ :

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 1050 + \\ &+ \frac{830 - 1050}{R \left(1 - \frac{1}{2}\right)} \cdot \left( \frac{3}{4} R \frac{1 - \frac{1}{16}}{1 - \frac{1}{8}} - \frac{1}{2} R \right) = \\ &= 1050 - 133 = 917 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Der Wärmehalt, der auf  $917 \text{ } ^\circ\text{C}$  Durchschnittstemperatur erhitzten Kugelhülle des  $\text{CaCO}_3$  (bis  $\varphi = 0,875$ ) ist:

$$\Delta i_1 = (917 - 20) \cdot 0,266 \cdot 0,875 = 208 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Temperatur des inneren Kernes wird nach Kurve 2b bestimmt: ( $\vartheta_a = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 980 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $r = 0$ ).

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 980 + \frac{1050 - 980}{R} \cdot \frac{3}{4} R = \\ &= 980 + 52 = 1032 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Der Wärmehalt des inneren Kernes bei einem Rauminhalt von  $1 - \varphi = 0,125$  ist:

$$\Delta i_2 = (1032 - 20) \cdot 0,267 \cdot 0,125 = 34 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Zunahme des Wärmehaltes des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 0,875$  ist demnach:

$$i_{\text{CaCO}_3} = 208 + 34 - 206 = 36 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Durchschnittstemperatur der  $\text{CaO}$ -Schicht steigt von der durchschnittlichen Entstehungstemperatur  $\vartheta_m = 917 \text{ } ^\circ\text{C}$ , entsprechend der Kurve  $\vartheta_D = f(\varrho)$ , auf eine mittlere Temperatur, die mit Hilfe der Kurve

2a zu bestimmen ist ( $\vartheta_a = 1150 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $r = R/2$ ):

$$\begin{aligned} \vartheta_m &= 1050 + \\ &+ \frac{1150 - 1050}{R \left(1 - \frac{1}{2}\right)} \cdot \left( \frac{3}{4} R \frac{1 - \frac{1}{16}}{1 - \frac{1}{8}} - \frac{1}{2} R \right) = \\ &= 1050 + 60 = 1110 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Die Zunahme des Wärmehaltes der  $\text{CaO}$ -Schicht von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 0,875$  beträgt:

$$i_{\text{CaO}} = [(1110 - 20) \cdot 0,215 - (917 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 \cdot 0,875 = 21 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

wobei 0,56 die Menge des aus 1 kg  $\text{CaCO}_3$  entstehenden  $\text{CaO}$  ist. Das Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  wird während der Diffusion an der Oberfläche ebenfalls überhitzt und sein Wärmehalt nimmt zu. Wegen der feinen molekularen Verteilung kann die Temperatur des an der Oberfläche austretenden  $\text{CO}_2$  gleich der Oberflächentemperatur angenommen werden. Wenn für den durchschnittlichen Temperaturzuwachs der Mittelwert zwischen  $830 - 830 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  und bei  $\varphi = 0,875$ ,  $1150 - 1050 = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$  angenommen wird, so ist  $\vartheta_m = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Die Steigerung des Wärmehaltes des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  beträgt für einen Ausbrenngrad von  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 0,875$ :

$$i_{\text{CO}_2} = 50 \cdot 0,609 \cdot 0,224 \cdot 0,875 = 6 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

wobei 0,609 kcal/Nm<sup>3</sup>·°C die wahre spezifische Wärme bei der Temperatur von etwa  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  ist und  $0,224 \cdot 0,875 \text{ Nm}^3$  die Menge des aus  $0,875 \text{ kg CaCO}_3$  entstehenden  $\text{CO}_2$  bedeutet.

Der Wärmebedarf der Reaktion zwischen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 0,875$  bei der durchschnittlichen Reaktions-temperatur von  $917 \text{ } ^\circ\text{C}$  ist:

$$\begin{aligned} i_D &= \frac{42700 + 2,182(917 + 273)}{100} \cdot 0,875 - \\ &- \frac{0,005485(917 + 273)^2}{100} \cdot 0,875 = \\ &= 329 \text{ kcal/kg CaCO}_3 \end{aligned}$$

Die gesamte, vom Stein verbrauchte Wärmemenge ist:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = 21 + 6 + 36 + 329 = 392 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis zwischen Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmemenge ist zwischen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 0,875$  im Mittel:

$$\psi_m = \frac{21 + 6}{392} = 0,069, \text{ also } 6,9 \%$$

Bestimmung der Wärmemenge, welche für die Temperatursteigerung zwischen Kurve 2 und 3 nötig ist. Durchschnittstemperatur des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1,0$  ( $\vartheta_n = 1050^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1200^\circ\text{C}$ ,  $r = 0$ ):

$$\vartheta_m = 1200 + \frac{1050 - 1200}{R} \cdot \frac{3}{4} \cdot R = \\ = 1200 - 112 = 1088^\circ\text{C}$$

Der Wärmeinhaltszuwachs zwischen  $\varphi = 0,875$  bis  $\varphi = 1$  ist:

$$i_{\text{CaCO}_3} = \\ = [(1088 - 20) \cdot 0,268 - (1032 - 20) \cdot 0,267] \cdot \\ \cdot (1 - 0,875) = 2 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Endtemperatur des ausgebrannten Kalkes bei  $\varphi = 1$ , ( $\vartheta_a = 1250^\circ\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1200^\circ\text{C}$ ,  $r = 0$ ):

$$\vartheta_m = 1200 + \frac{1250 - 1200}{R} \cdot \frac{3}{4} \cdot R = \\ = 1200 + 38 = 1238^\circ\text{C}$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes der  $\text{CaO}$ -Schicht zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1$  ist:

$$i_{\text{CaO}} = [(1238 - 20) \cdot 0,217 - (1110 - 20) \cdot \\ \cdot 0,215 \cdot 0,875 - (1088 - 20) \cdot 0,214 \cdot 0,125] \cdot 0,56 = \\ = 17 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Bei einer durchschnittlichen Temperatursteigerung

$$\text{von } \frac{100 + 50}{2} = 75^\circ\text{C}$$

zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1$ , beträgt der dem Kalkstein durch das Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  entzogene Wärmeinhalt:

$$i_{\text{CO}_2} = 75 \cdot 0,62 \cdot 0,224 \cdot (1 - 0,875) = \\ = 1 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Wärmebedarf der Reaktion zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1$  bei einer durchschnittlichen Reaktionstemperatur von  $1088^\circ\text{C}$  ist:

$$i_D = \left[ \frac{42700 + 2,182 (1088 + 273)}{100} - \right. \\ \left. - \frac{0,005485 (1088 + 273)^2}{100} \right] \cdot (1 - 0,875) = \\ = 46 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die vom Stein zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1$  aufgenommene Gesamtwärmemenge ist:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = \\ = 17 + 1 + 2 + 46 = 66 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis zwischen der Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte und der Gesamtwärmeaufnahme zwischen  $\varphi = 0,875$  und  $\varphi = 1$  ist:  $\psi_m = 18 : 66 = 0,273$ , also im Durchschnitt 27,3 %

Der durchschnittliche Wärmebedarf während des Brennens zwischen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 1$  beträgt:

$$i = 392 + 66 = 458 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte bei  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 1$  setzt sich zusammen aus:

$$i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} = 27 + 18 = 45 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Durchschnittsverhältnis zwischen Wärmeinhalt der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmebedarf während des Brennens ist:

$$\psi_m = 45 : 458 = 0,098, \text{ also im Durchschnitt } 9,8 \%$$

Da zu Beginn des Brennens bei  $\varphi = 0$  die Reaktion noch nicht im Gange ist, haben sich auch noch keine Reaktionsprodukte gebildet und können so auch keine Zunahme im Wärmeinhalt aufweisen. Deshalb ist:

$$\psi_{\varphi=0} = 0$$

Im Augenblick des vollkommenen Ausbrandes, in dem der  $\text{CaCO}_3$ -Kern verschwindet und der Wärmebedarf der Reaktion gleich Null ist, wird die vom Stein aufgenommene gesamte Wärmemenge für die Überhitzung der  $\text{CaO}$ -Hülle verwendet, d. h.:

$$\psi_{\varphi=1} = 1$$

Innerhalb dieser Grenzen hat die Zunahme des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte ein positives Vorzeichen, d. h. mit zunehmendem Ausbrenngrad kann die Temperatur der den Stein umgebenden Rauchgase nicht sinken. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die Kurve keinen Inflexionspunkt hat.

Aus diesen Grenzbedingungen sowie aus den vorher bestimmten regionalgültigen Durchschnittswerten ist es möglich, einen Zusammenhang mit dem Maß des Ausbrandes wie auch mit dem Quotienten des Wärmeinhaltszuwachses und Gesamtwärmebedarfes zu bestimmen. In Abb. 4 wurde  $\psi$  als Funktion des Ausbrenngrades graphisch dargestellt.

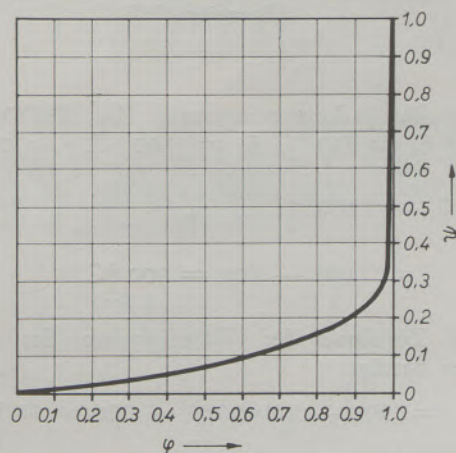


Abb. 4

Quotient von Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und Gesamtwärmebedarf als Funktion des Ausbrenngrades

Wegen der Totbrandgefahr werden im allgemeinen nicht derart hohe Kalktemperaturen zugelassen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen. Wenn aber zur Verminderung der Totbrandgefahr die maximale Oberflächentemperatur mit  $1150^{\circ}\text{C}$  festgesetzt wird, so kann der entstehende Fehler mit der notwendigen Genauigkeit folgendermaßen bestimmt werden:

Zu Beginn des Brennens ist die Temperaturverteilung annähernd gleich dem von V. J. Azbe bestimmten Wert. So ist  $i_{\varphi=0} = 206 \text{ kcal/kg CaCO}_3$ . Zum Zeitpunkt des vollkommenen Ausbrandes ist die Temperatur der Oberfläche  $1150^{\circ}\text{C}$ . Der Temperaturabfall zwischen Oberfläche und Mitte betrug zu diesem Zeitpunkt nach V. J. Azbe  $50^{\circ}\text{C}$ . Eine ähnliche Temperaturdifferenz vorausgesetzt, ergibt nachstehende Abbildung.

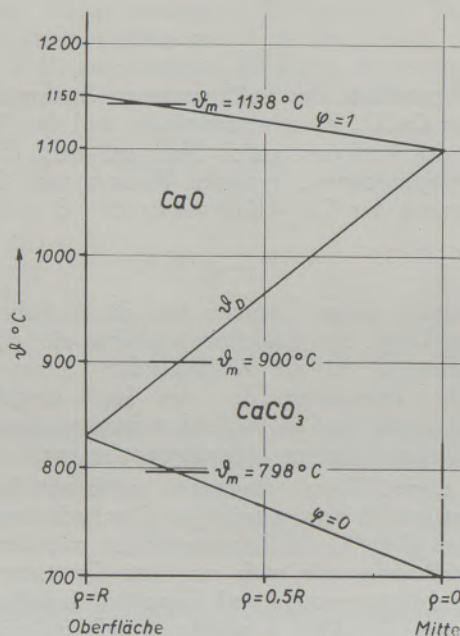


Abb. 5

Temperaturverteilung im Kalkstein nach Azbe (Allgemeiner Fall)

Die Durchschnittstemperatur des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes ist für  $\vartheta_a = 830^{\circ}\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $r = 0$ :

$$\vartheta_m = 1100 + \frac{830 - 1100}{R} \cdot \frac{3}{4} R = 1100 - 200 = 900^{\circ}\text{C}$$

Die Zunahme des Wärmeinhaltes des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes beträgt:

$$i_{\text{CaCO}_3} = (900 - 20) \cdot 0,266 - 206 = 28 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die durchschnittliche Entstehungstemperatur des bei der Reaktion entstehenden  $\text{CaO}$  wird wie oben bestimmt,  $900^{\circ}\text{C}$  sein, dagegen ist die durchschnitt-

liche Endtemperatur für  $\vartheta_a = 1150^{\circ}\text{C}$ ,  $\vartheta_i = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $r = 0$ :

$$\vartheta_m = 1100 + \frac{1150 - 1100}{R} \cdot \frac{3}{4} R = 1138^{\circ}\text{C}$$

Der Wärmeinhalt der  $\text{CaO}$ -Hülle steigt während des Brandes auf folgenden Wert:

$$i_{\text{CaO}} = [(1138 - 20) \cdot 0,216 - (900 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 = 29 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Wird mit  $70^{\circ}\text{C}$  durchschnittlicher Überhitzung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  gerechnet, so ist die Wärmeinhaltszunahme im Stein:

$$i_{\text{CO}_2} = 70 \cdot 0,62 \cdot 0,224 = 10 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Wärmebedarf für die bei etwa  $900^{\circ}\text{C}$  vor sich gehende Dissoziation ist:

$$i_D = 377 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der Gesamtwärmebedarf beträgt:

$$i = i_{\text{CaO}} + i_{\text{CO}_2} + i_{\text{CaCO}_3} + i_D = 29 + 10 + 28 + 377 = 444 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Durchschnittsverhältnis zwischen den überhitzten Reaktionsprodukten und dem Gesamtwärmebedarf während des Brennens wird mit  $\psi_m$  bezeichnet.

$$\psi_m = \frac{29 + 10}{444} = 0,089, \text{ also } 8,9\%$$

Dieser Wert stimmt ungefähr mit den Ergebnissen von Azbe überein.

In dem erwähnten Versuch von J. Wuhler ist die Reaktionstemperatur im Durchschnitt etwa  $900^{\circ}\text{C}$ . Für den Fall einer maximalen Oberflächentemperatur von etwa  $1150^{\circ}\text{C}$  werden die ungefähren Temperaturverhältnisse in Abb. 6 dargestellt.

Der Wärmeinhaltszuwachs des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes ist derselbe wie im vorhergehenden Fall. Der Reaktionswärmebedarf ist ebenfalls derselbe.

Die durchschnittliche Endtemperatur der  $\text{CaO}$ -Schicht ergibt sich mit:

$$\vartheta_m = 900 + \frac{1150 - 900}{R} \cdot \frac{3}{4} R = 1088^{\circ}\text{C}$$

Der Wärmeinhaltszuwachs der  $\text{CaO}$ -Hülle beträgt:

$$i_{\text{CaO}} = [(1088 - 20) \cdot 0,215 - (900 - 20) \cdot 0,213] \cdot 0,56 = 24 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Für den Fall  $\frac{1150 - 830}{2} = 160^{\circ}\text{C}$  ist die Zunahme des Wärmeinhaltes des entstehenden  $\text{CO}_2$ :

$$i_{\text{CO}_2} = 160 \cdot 0,62 \cdot 0,224 = 22 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$



Gesamtwärmebedarf:

$$i = i_{CaO} + i_{CO_2} + i_{CaCO_3} + i_D = 24 + 22 + 28 + 377 = 451 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Das Verhältnis des Wärmeinhaltszuwachses der Reaktionsprodukte zum Gesamtwärmebedarf ist:

$$\psi_m = \frac{24 + 22}{451} = 0,102, \text{ im Mittel also } 10,2\%$$

Wie ersichtlich, entspricht dieser Wert für die Praxis dem Ergebnis von Azbe mit ausreichender Genauigkeit.

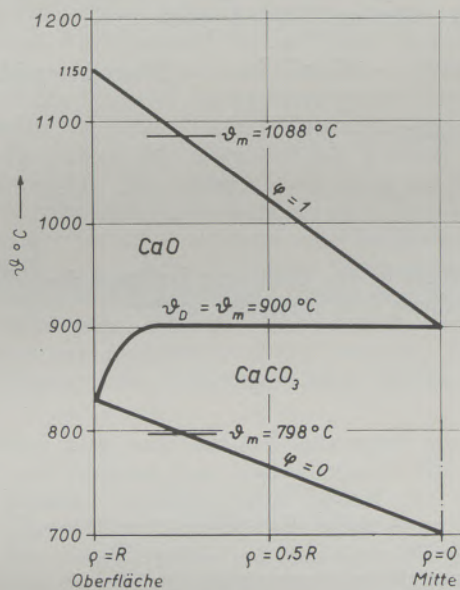


Abb. 6

Temperaturverteilung im Kalkstein nach J. Wuhrer (Allgemeiner Fall)

Nach den vorhergehenden Überlegungen kann die aus den Meßergebnissen von Azbe konstruierte Fehlerkurve  $\psi = f(\varphi)$  (Abb. 4) verallgemeinert werden. Daher ist sie auch für Brennverfahren innerhalb anderer Temperaturgrenzen anwendbar.

**Korrektur der Berechnung unter Berücksichtigung der Größe des wärmetechnischen Fehlers**

Da sich die Messungen nur auf die Temperaturverhältnisse beziehen, wird die Korrektur nur im

Hinblick auf die wärmetechnischen Daten vorgenommen. Die Gleichung [7] braucht daher nicht korrigiert zu werden. Durch den Einfluß der Thermodiffusion bedarf jedoch die Gleichung des Stoffaustausches einer Korrektur. Die den Wärmeaustausch beschreibende Differentialgleichung muß ebenfalls berichtigt werden, da vorausgesetzt wurde, daß die gesamte von den Rauchgasen abgegebene Wärmemenge unverändert der Grenzschicht zugeführt wird. Der sich ergebende Temperaturabfall ist größer als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. In die Grenzschicht gelangt jedoch nur das  $(1-\psi)$ -fache der Gesamtwärmemenge. Würde im Verlauf der Wärmeleitung diese Wärmemenge als konstant betrachtet und daher die Gleichung des Gleichgewichtszustandes angewandt werden, dann würde man eine kleinere Temperaturdifferenz erhalten, als der wahren Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht entspricht. Weil von der Gesamtwärmemenge im Verlauf der Wärmeleitung das  $\psi$ -fache verbraucht wird, wird der wahre Temperaturabfall zwischen diesen auf verschiedene Art errechneten Werten liegen. Da  $\psi$  im Vergleich zur Einheit bis zum Wert  $\varphi = 0,95$  sehr klein ist, können unter der Annahme eines durchschnittlichen Wertes für  $\psi$  von 0,5 die Temperaturverhältnisse im Verlauf der Wärmeleitung mit ausreichender Annäherung bestimmt werden.

Die berichtigte Differentialgleichung des Wärmeaustauschvorganges nimmt nun folgende Form an:

$$Q = (1 - 0,5 \psi) \alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 dt = \lambda \frac{d\vartheta}{dQ} 4\pi Q^2 dt$$

Daraus wird die Oberflächentemperatur bestimmt:

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} \cdot R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} \cdot R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C [11]}$$

Die Oberflächenbelastung  $q$  beträgt:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \cdot R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kcal/m}^2\text{h [12]}$$

Den Wert  $\vartheta_0$  aus Gleichung [11] — dies ist die Gleichung für den  $CO_2$ -Dampfdruck an der Steinoberfläche — eingesetzt, ergibt [13]:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{\frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{kg/m}^2 \text{ [13]}$$

Die spezifische Oberflächenstoffbelastung nimmt folgende Form an:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h} \quad [14]$$

$$\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)$$

Die Gleichung [5] (a, b, c, d), die das Gleichgewicht zwischen Wärme- und Stoffaustausch beschreibt, bedarf auch einer Korrektur. Der durch die Gleichung [5] beschriebene Zusammenhang drückt jene Verbindung aus, die zwischen der an der Grenzschicht ankommenden Wärmemenge und der Menge des bei der Reaktion entstehenden  $\text{CO}_2$  besteht. Da von der Gesamtwärmemenge nur das  $(1 - \psi)$ fache an der Grenzschicht ankommt, nimmt die Gleichung [5] folgende Form an:

$$(1 - \psi) \cdot Q = C \cdot V \quad \text{kcal} \quad [15]$$

Das Gleichgewicht zwischen Wärme- und Stoffübergabe sieht nun folgendermaßen aus:

$$(1 - \psi)\alpha(\vartheta_R - \vartheta_o)4\pi R^2 dt = -CK_G(p_R - p_o)4\pi R^2 dt$$

hieraus folgt:

$$\vartheta_R - \vartheta_o = C \frac{K_G}{(1 - \psi)\alpha} (p_o - p_R) \quad [15a]$$

Den Wert  $\vartheta_o$  aus Gleichung [11] und den Wert  $p_o$  aus Gleichung [13] eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

$$= \frac{C \cdot K_G}{(1 - \psi)\alpha} \frac{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

hieraus folgt:

$$\vartheta_D = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_D - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C} \quad [16]$$

Zur Bestimmung der Reaktionstemperatur wird im Diagramm  $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$ , statt der der Gleichung [6b] entsprechenden Geraden, die der nachfolgenden Gleichung genügende Gerade herangezogen:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C} \quad [16a]$$

Der Schnittpunkt zwischen der Geraden und der Gleichgewichtskurve von Johnston ergibt einen der Wahrheit entsprechenden Wert für die Reaktions-temperatur und für den  $\text{CO}_2$ -Dissoziationsdruck.

### Grenzen der Anwendbarkeit der Berechnung und Bestimmung der zum Brennen benötigten Zeit

Die so ausgearbeitete Rechenmethode, welche den nötigen Wärmebedarf der entstehenden Reaktionsprodukte vernachlässigt, ist auch nach der Berichtigung für die Bestimmung der Gesamtheit des Brennverfahrens, nicht anwendbar. Die in Abb. 4 dargestellte Fehlerkurve wird bereits über den Werten  $\varphi = 0,95 - 0,97$  labil. Außerdem ergeben sich bei so hohem Ausbrenngrad für  $\psi$  Werte über  $0,25 - 0,30$ , deren Mittlung bei der Korrektur bereits einen bedeutenden Fehler in der Bestimmung der Reaktions-temperatur verursachen kann. Die Form der Fehlerkurve für diesen Fall zeigt, daß bis  $\varphi = 0,4 - 0,5$  eine Korrektur nicht nötig ist und somit die Formeln [1 - 9] ohne weiteres verwendbar sind. Zwischen den Werten  $\varphi = 0,50 - 0,97$  ist eine Berichtigung der Formeln [11 - 16] zu empfehlen. Wenn  $\varphi > 0,97$  ist, dann folgen die abgeleiteten Formeln dem Brennvor-gang nicht mehr, weil der Wärmebedarf der Reak-tionsprodukte quantitativ derart ansteigt, daß sich der Charakter des Vorganges auch qualitativ ver-ändert.

Es wird auch noch der Fall untersucht, wo unterhalb der Brennzone eine Nachbrennzone ohne Feuerung besteht. In diesem Fall besitzt der aus der Brennzone weiterwandernde Stein noch einen  $\text{CaCO}_3$ -Kern. Der zum Kernaussbrand benötigte Wärmebedarf wird durch den Wärmeinhalt der CaO-Hülle gedeckt und da die Umgebung aus Materialien gleicher Temperatur besteht, kommt weder eine Wärmeaufnahme, noch eine Wärmeabgabe zustande. Dieses Verfahren gewährleistet nur dann einen vollkommenen Ausbrand, wenn der anfängliche Ausbrenngrad hoch ist, wodurch die Wärmekapazität des inneren  $\text{CaCO}_3$ -Kernes wie auch der Wärmebedarf zur Überhitzung des entstehenden Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  vernachlässigbar ist.

Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen wird die Änderung des Wärmeinhaltes der gebrannten Schicht gleich der Wärmemenge, die durch die sich in der Grenzschicht abspielende Reaktion entzogen wird.

$$dQ = \frac{R^3 - r^3}{3} 4\pi \cdot \gamma_{\text{CaO}} \cdot c \cdot d\vartheta_m = i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot r^2 \cdot 4\pi \cdot dr$$

Die durch die Reaktion entzogene Wärmemenge ist im Laufe des Nachbrennens veränderlich.  $r$  ist der Radius des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes.

Nach Vereinfachung und Ordnung ergibt sich:

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} \cdot d\vartheta_m = \frac{r^2}{R^3 - r^3} dr$$

Während sich die mittlere Temperatur der CaO-Hülle vom Wert  $\vartheta_{m1}$  auf den Wert  $\vartheta_{m2}$  ändert,

schrumpft der Radius des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes von  $r_1$  auf  $r_2$  zusammen.

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} \int_{\vartheta_{m2}}^{\vartheta_{m1}} d\vartheta_m = \int_{r_2}^{r_1} \frac{r^2}{R^3 - r^3} dr$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{c \cdot \gamma_{\text{CaO}}}{3 \cdot i_D \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) = - \frac{1}{3} \ln \frac{R^3 - r_1^3}{R^3 - r_2^3}$$

Für  $\frac{\gamma_{\text{CaO}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3}}$  wird der Wert 0,56 und für  $\varphi = \frac{R^3 - r^3}{R^3}$  eingesetzt.

$$0,56 \frac{c}{i_D} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}) = \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \dots [18]$$

Der gesuchte anfängliche Ausbrenngrad ist:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_2}{e^{0,56 \frac{c}{i_D} (\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2})}} \dots [18a]$$

Wegen der bestehenden Totbrandgefahr darf man nicht mit einer höheren, mittleren Anfangs-Kalk-temperatur als  $\vartheta_{m1} = 1100^\circ\text{C}$  rechnen. Der Ausbrand endet schon bei einer mittleren Kalktemperatur von  $\vartheta_{m2} = 900^\circ\text{C}$ , weil bei dieser Temperatur die Temperatur der Grenzschicht in der Mitte des Steines bedeutend niedriger ist.

Die wahre spezifische Wärme des Kalkes zwischen diesen Temperaturgrenzen ist:

$$c_{\text{wahr}} = \frac{(1100 - 20) \cdot 0,215 - (900 - 20) \cdot 0,213}{1100 - 900} = 0,225 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

Die Reaktionswärme ist bei einer Temperatur der Umgebung von  $1000^\circ\text{C}$ :

$$i_D = \frac{42700 + 2,182 \cdot 1273 - 0,005485 \cdot 1273^2}{100} = 366 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Der zu Beginn des Nachbrennens erlaubte minimale Ausbrenngrad ist für  $\varphi_2 = 1$ , d. h. zur Erzielung eines vollständigen Ausbrandes:

$$\varphi_1 = \frac{1}{e^{0,56 \frac{0,225}{366} (1100 - 900)}} = \frac{1}{e^{0,069}} = \frac{1}{1,07} = 0,935 < 0,95$$

Dies ist die obere Grenze der Verwendungsmöglichkeit dieser Berechnung.

Demnach ist das hier behandelte Rechenverfahren für die rechnerische Bestimmung der oberen Brennzone auch für die Einstellung einer Nachbrennzone verwendbar.

Die Umstände, die zur Bestimmung der Fehlerkurve führen, welche zur Korrektur verwendet wurde und die des zu errechnenden Vorganges, müssen natürlich übereinstimmen. Wird eine andere Ausbildung der Brennzone gewählt (z. B. Gleichstrom) ändert sich die Form der Fehlerkurve entsprechend den Verhältnissen des verwendeten Verfahrens. Sie muß daher nach den vorhergehenden Betrachtungen mit Hilfe von Versuchsdaten bestimmt werden.

Ein etwas umständlicherer Weg zur Bestimmung der Fehlerkurve ist der, daß man den Reaktionsablauf zuerst ohne Korrektur durchrechnet und aus den so bestimmten Oberflächen- und Reaktionstemperaturwerten die Kurve bestimmt. Durch die so durchgeführte Korrektur erhält man mit ausreichender Genauigkeit einen Wert, der den tatsächlichen Zuständen näherkommt.

In den vorhergehenden, abgeleiteten Formeln werden nur Augenblickswerte bestimmt. So ergeben die Gleichungen [2] bzw. [12], die die Oberflächenwärmelast beschreiben, ein zufriedenstellendes Resultat nur im Bereich des bei der Berechnung betrachteten Ausbrenngrades. Um die Brennzeit bestimmen zu können, welche zur Erreichung eines bestimmten Ausbrenngrades  $\varphi$  nötig ist, müssen auch die Zwischenwerte der Oberflächenwärmelast errechnet werden. Bei der Berechnung muß dann dieser Durchschnitt ( $q_M$ ) betrachtet werden.

Das Verhältnis des anfänglichen Steingewichtes, welches zum Brand verwendet wird, zur Steinoberfläche ergibt die Oberflächengewichtsbelastung des gebrannten Steines.

Rauminhalt des als kugelförmig vorausgesetzten Steines:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \dots \text{m}^3$$

Oberfläche:

$$F = 4\pi R^2 \quad \dots \text{m}^2$$

Wichte:

$$\gamma = 2600 \quad \dots \text{kg/m}^3$$

Demnach ist die Oberflächengewichtsbelastung:

$$g = \frac{V}{F} \cdot \gamma = \frac{2600}{3} \cdot R = 868 \cdot R = 434 \cdot d \quad \dots \text{kg/m}^2$$

wobei  $d = 2R$  der Durchmesser der Kugel ist.

W. Heiligenstaedt (2) empfahl für den Fall der natürlichen Steinform  $g = 580 \cdot d \text{ kg/m}^2$  anzunehmen, wodurch bereits eine ausreichende Sicherheit gewährleistet wird. Mit Rücksicht auf den Bedarf an Überhitzungswärme der Reaktionsprodukte und des

$\text{CaCO}_3$ -Kernes, erfordert die Zersetzung von 1 kg  $\text{CaCO}_3$  i kcal/kg  $\text{CaCO}_3$ . Die Brennzeit ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \quad \dots \text{h} \quad [17]$$

### Probleme bei der Berechnung

Im oben ausgearbeiteten Rechenverfahren wurden zahlreiche Faktoren vernachlässigt. Da sich der Brennvorgang über einen verhältnismäßig langen Zeitraum erstreckt, wurde die Zeit für den sich ständig ändernden Brennvorgang in kleinste Zeiteinheiten unterteilt und die für den Beharrungszustand gültigen Zusammenhänge verwendet. Die Rechtmäßigkeit dieses Verfahrens wurde nur im Hinblick auf die wärmetechnischen Berechnungen nachgewiesen. Es wäre nötig, die abgeleiteten Formeln durch den Stoffaustauschvorgang betreffende Versuche zu überprüfen.

Das Rechenverfahren beschäftigt sich nicht mit der quantitativen Untersuchung der sich in der Grenzschicht abspielenden Vorgänge, da keine Erfahrungswerte vorhanden sind. Um die Berechnung übersichtlicher zu gestalten, wurden die Erhitzungsverhältnisse des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes als weniger wichtig außer acht gelassen.

Zur Überprüfung der Berechnung kann offensichtlich nur ein Versuch dienen, bei dem alle Bedingungen des Wärme- und Stoffaustausches bekannt sind.

Der Verfasser hofft, daß es gelungen ist, durch die hier ausgearbeiteten und dargelegten theoretischen Überlegungen, die bei der Berechnung des komplexen Kalkbrennverfahrens auftretenden Probleme zu verringern.

### Zusammenfassung

Diese Arbeit versucht, ausgehend von der Auswertung der Versuchsergebnisse von V. J. Azbe und J. Wuhrer, die Wärmeaustausch- und Stoffaustauschvorgänge in quantitativer und qualitativer Hinsicht zu bestimmen.

Um die quantitativen Zusammenhänge überblicken zu können, waren gewisse Vernachlässigungen notwendig. In wärmetechnischer Hinsicht wurde der so entstandene Fehler durch eine nachträgliche Korrektur eliminiert. Einen kugelförmigen Stein vorausgesetzt und unter Berücksichtigung der vorgenommenen Korrekturen, ergeben sich nachstehende Zusammenhänge:

Die Oberflächentemperatur ergibt sich aus den Bedingungen des Wärmeaustausches als Funktion des Ausbrenngrades, d. h. des Entsäuerungsgrades:

$$\vartheta_o = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{1 - \varphi} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{\alpha}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{1 - \varphi} - 1 \right)} \quad \dots \text{°C}$$

Die Oberflächenwärmebelastung beträgt:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

Der Druck des aus der Steinoberfläche austretenden Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  errechnet sich aus den Bedingungen des Stoffaustausches wie folgt:

$$p_0 = \frac{(p_D - p_R) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kg/m}^2$$

Die spezifische Oberflächenstoffbelastung kann mit Hilfe folgender Gleichung bestimmt werden:

$$v = \frac{(p_D - p_R) + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$$

Die Reaktionstemperatur und der Dissoziationsdruck des  $\text{CO}_2$  des  $\text{CaCO}_3$  kann am einfachsten graphisch bestimmt werden. Im Koordinatensystem  $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$  wird die Gleichgewichtskurve von J. John-

ston dargestellt. Im selben Koordinatensystem wird eine Gerade eingezeichnet, die nachfolgender Gleichung entspricht:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{\alpha} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Kurve von J. Johnston ergibt die Werte für die Reaktionstemperatur und den Dissoziationsdruck des  $\text{CO}_2$ .

Die Umstände, unter denen der bei der Korrektur verwendete Wert  $\psi$  bestimmt wurde, müssen gleich sein, wie im Rechenverfahren.

Die beschriebene Rechenmethode folgt bis zu einem Ausbrenngrad  $\varphi = 0,97$  dem Kalkbrennvorgang.

Der Zeitbedarf für das Brennen ist mit der nachstehenden einfachen Formel zu bestimmen:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{ h}$$

Der Schlußteil der Arbeit lenkt die Aufmerksamkeit auf die durchaus nicht einfachen Berechnungsprobleme.

### Summary

In this treatise an attempt is made to determine the interchange of heat and exchange of substance regarding quantity and quality, starting out from the data secured by the experiments of V. J. Azbe and J. Wuhrer.

In order to survey the situation a certain amount of neglecting was necessary. Thermic errors could be eliminated by a subsequent correction. Assuming a stone of spheric shape, and taking into account the corrections made, the following relations are formed.

The temperature of surface results from the conditions of heat interchange as a function of the degree of calcination.

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

The heat transfer capacity of the surface amounts to:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

The pressure of the product of reaction ( $\text{CO}_2$ ) emerging from the surface of the stone is calculated from the conditions of the exchange of substance as follows:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ kg/m}^2$$

The specific mass transfer capacity of the surface can be determined with the following equation:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$$

The simplest way of determination of the temperature of reaction and the pressure of dissociation of the  $\text{CO}_2$  of  $\text{CaCO}_3$  is the graphic method. The curve of equilibrium by J. Johnston is drawn in

a system of coordinates  $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$ ; a straight line which is determined by the following equation is plotted in the same system of coordinates.

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

The intersection of the straight line with the J. Johnston curve gives the values for the temperature of reaction and pressure of dissociation of the  $\text{CO}_2$ .

The circumstances, under which the value  $\psi$  used for the correction was determined must be the same as assumed for the calculation. The method of calculation described follows the procedure of limestone calcination up to a degree of calcination of about

$\varphi = 0,97$ . The time required for calcination can be determined according to the following simple formula:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{ h}$$

The concluding paragraph of this treatise deals with the mathematical problems of calculation which are by no means simple.

### Résumé

En se basant sur l'évaluation des résultats d'examen faits par V. J. Azbe et J. Wuhner, cette étude essaie de déterminer quantitative et qualitativement le processus de l'échange de chaleur et des matières.

Afin de mieux comprendre les relations quantitatives il fallait négliger certains facteurs. Du point de vue thermique l'erreur qui en résultait, fut éliminée par une correction ultérieure. En admettant

une pierre sphérique et en tenant compte des corrections faites; les relations suivantes se présentent: La température des surfaces résulte des conditions de l'échange de chaleur en fonction du degré de calcination c'est-à-dire de la désacidification:

$$\vartheta_0 = \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right) \vartheta_R + \vartheta_D}{1 + (1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{z}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{°C}$$

La capacité de la transmission de chaleur des surfaces:

$$q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \text{kcal/m}^2\text{h}$$

La pression du produit de réaction ( $\text{CO}_2$ ) résultant de la surface de la brique se calcule des conditions de l'échange de substance comme suit:

$$p_0 = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{1 + \frac{K_G}{P} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{kg/m}^2$$

La capacité spécifique de la transmission de matières des surfaces sera déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$v = \frac{p_D - p_R + \delta(\vartheta_R - \vartheta_D) \frac{(1 - 0,5 \cdot \psi) \frac{R}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}}{\frac{1}{K_G} + \frac{R}{P} \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)} \dots \text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$$

La température de réaction et la pression de dissociation du  $\text{CO}_2$  du  $\text{CaCO}_3$  seront déterminées le plus simplement par une représentation graphique. Dans le système de coordonnées  $\vartheta - p_{\text{CO}_2}$  la courbe

d'équilibre de J. Johnston est représentée. Dans le même système de coordonnées une ligne droite est tracée répondant à l'équation suivante:

$$\vartheta = \vartheta_R - \frac{C}{1 - \psi} (p_{\text{CO}_2} - p_R) \frac{\frac{1}{z} + \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}{\frac{1}{K_G} + \left( \frac{1}{P} - \frac{C \cdot \delta}{1 - \psi} \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot \psi}{\lambda} \right) R \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \varphi}} - 1 \right)}$$

Les valeurs de la température de réaction et de la pression de dissociation du  $\text{CO}_2$  résultent du point d'intersection avec la courbe de J. Johnston. Les circonstances déterminant la valeur utilisée de la correction doivent être les mêmes de celles employées au calcul. La méthode de calcul décrite suit le degré de calcination de  $\varphi = 0,97$  le processus de calcination de la chaux.

Le temps nécessaire à la calcination sera déterminée à l'aide de la formule simple suivante:

$$t = \varphi \cdot \frac{g \cdot i}{q_M} \dots \text{h}$$

À la fin de l'étude présente l'auteur attire l'attention aux problèmes de calcul assez difficiles.

## Literaturverzeichnis

1. Block, B., Das Kalkbrennen. 1924, S. 60—65.
2. Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, 1951, S. 371—377.
3. Wuhrer, J., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Brandkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen. Zement-Kalk-Gips, 6, 1953, S. 354—368.
4. Johnston, J., The thermal Dissociation of  $\text{CaCO}_3$ . Journ. of Am. chem. Soc. 32, im Artikel von W. Anselm: Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit. Radex-Rundschau, 1950, Heft 1, S. 1—61.
5. Strassen, H. zur, Die Wärmerechnung bei Brennöfen für Zement, Kalk, Magnesit und Dolomit, Radex-Rundschau, 1950, Heft 4, S. 189—191.
6. Azbe, V. J., Vorgänge beim Kalkbrennen, Abb. IV, 16, in den „Anhaltszahlen für die Wärmewirtschaft“, 1947, S. 41.
7. Eigen, H., Weichbrandkalkerzeugung bei verdoppelter Schachtofenleistung. Zement-Kalk-Gips, 8, 1955, S. 381—386.
8. Eigen, H., Bemerkungen zu dem Aufsatz: „Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Brandkalkes“, von J. Wuhrer, Zement-Kalk-Gips, 7, 1954, Seite 19/20.
9. Balázsovics, G., Wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens Radex-Rundschau, 1958, Heft 2, S. 72—81.
10. Treybal, R. E., Mass Transfer Operations, 1955, S. 68, 72.
11. Johnston, J., (Journ. of Am. chem. Soc. 32) im Buch von B. Block: „Das Kalkbrennen“, 1924, S. 35, III. Zahlenreihe.



# Der Zementdrehofen mit Rohrkühler und 700 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

(Nur Rohr- und Rostkühler gleicher Leistung sind vergleichbar; ein Rohrkühler mit mehr als 550 t täglicher Klinkerleistung hat keinen höheren Wandwärmeverlust als ein Rostkühler gleicher Leistung; der übrige Kühlerverlust ist beim Rostkühler wesentlich größer als beim Rohrkühler; Rohrkühler ergibt keine zu hohe Sekundärlufttemperatur; Drehofen mit 700 t täglicher Klinkerleistung und Rohrkühler hat nur 700 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker; Abgas von 300 °C ist für Trocknungszwecke verwendbar; Gutschrift der ersparten Trocknungswärme ergibt 650 kcal Netto-Wärmeverbrauch je kg Klinker.)

(Only tubular and grate coolers of the same output are comparable; a tubular cooler of 550 t daily output of clinkers has no greater heat deperdition through its shell plate, than a grate cooler of equal output the other losses of heat of the grate cooler are considerably larger than those of a tubular cooler; secondary air of a tubular cooler has no excessive temperature; a rotary kiln of a daily output of 700 t clinkers and a tubular cooler only consumes 700 kcal per kg of clinkers; waste gas of 300 °C is available for drying purposes; in view of the saving of heat for drying purposes, a total net consumption of heat of 650 kcal per kg of clinkers may be assumed.)

(Seulement les refroidisseurs tubulaires et les refroidisseurs par grille de la même capacité peuvent être comparés; un refroidisseur tubulaire produisant plus de 550 t de clinker par jour ne subit pas une perte de chaleur par la tôle plus élevée que lors d'un refroidissement par grille de la même capacité; les autres pertes de chaleur sont sensiblement plus grandes dans les refroidissements par grille que celles dans les refroidisseurs tubulaires; dans les refroidisseurs tubulaires il n'existe pas de températures plus élevées de l'air secondaire; le four rotatif à une production journalière de 700 t de clinker et avec un refroidisseur tubulaire n'a qu'une consommation de chaleur de 700 kcal par kg de clinker; les gaz brûlés de 300 °C peuvent être utilisés pour des buts de séchage; la chaleur économisée utilisable pour les séchage atteint une dépense nette de chaleur de 650 kcal par kg de clinker.)

## Einführung

Der Verfasser hat sich in einer früheren Veröffentlichung für den Zementdrehofen mit Rohrkühler eingesetzt (1). Nachdem einige Veröffentlichungen über Kühler (2) (3) erschienen sind, soll dieser Gedanke erneut behandelt und an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden.

### 1. Der Wandwärmeverlust des Kühlers

Es wird oft die Ansicht vertreten, daß die Wandwärmeverluste des Rohrkühlers im Vergleich zu denjenigen des Rostkühlers so groß seien, daß als Kühler nur ein Rostkühler in Betracht komme. Diese Ansicht dürfte darauf beruhen, daß bei Vergleichen von Rohr- und Rostkühlern die Kühlerleistung außer Betracht geblieben ist. Will man ein einwandfreies Bild gewinnen, dürfen nur Kühler gleicher Leistung verglichen werden.

Der Verfasser hat daher den Tafeln 2 und 4, einer Arbeit von P. Weber (2), die Klinkerleistungen und Wandwärmeverluste der untersuchten 11 Kühler entnommen und die Wandwärmeverluste je kg Klinker in Abhängigkeit von der täglichen Klinkerleistung in Abb. 1 eingetragen.

Abb. 1 läßt auf den ersten Blick erkennen, daß alle untersuchten Rohrkühler links der Linie AB liegen und eine niedrige Leistung haben, während alle Rostkühler rechts der Linie AB angeordnet sind und eine große Leistung aufweisen. Abb. 1 läßt weiter erkennen, daß die Wandwärmeverluste des Rohrkühlers mit zunehmender Leistung sehr stark fallen (ausgezogene Kurve). Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Rohrmantelfläche in m<sup>2</sup> je t täg-

licher Klinkerleistung mit steigender Leistung sehr stark abnimmt, weil nach den Modellgesetzen der Umfang des Kühlrohres nur mit der ersten Potenz, die Leistung des Rohrkühlers aber mit der dritten Potenz des Rohrdurchmessers steigt. Abb. 1 zeigt, daß die ausgezogene Kurve für die Rohrkühler prak-

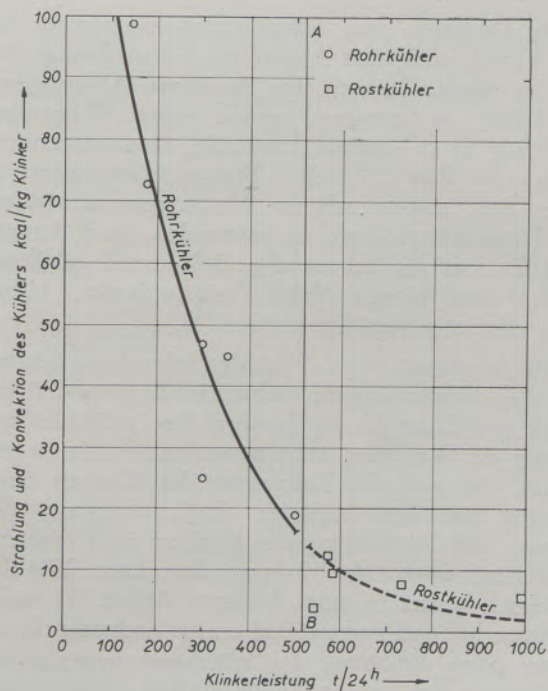


Abb. 1

Strahlung und Konvektion des Kühlers

tisch in die gestrichelte Kurve übergeht, welche für Rostkühler gilt!

Einer der Rostkühler der Abb. 1 hat bei 730 t Klinkerleistung je Tag einen Wandwärmeverlust von 8 kcal/kg Klinker. Leider fehlen Rohrkühler an Drehöfen mit 730 t Klinkerleistung je Tag, was erst einen wirklichen Vergleich ermöglichen würde. Nach dem Verlauf der ausgezogenen Rohrkühlerkurve der Abb. 1 und aus theoretischen Gründen ist aber sicher, daß Rohrkühler mit Leistungen von mehr als 550 t Klinker täglich praktisch keinen höheren Wandwärmeverlust haben als Rostkühler gleicher Leistung.

## 2. Der übrige Kühlerverlust

Der übrige Kühlerverlust besteht beim Rostkühler aus der Klinkerwärme und der Abluftwärme. Dieser Verlust ist größer als der entsprechende Verlust des Rohrkühlers, der lediglich aus Klinkerabwärme besteht, da ein Rohrkühler keinen Abluftwärmeverlust hat. Der übrige Kühlerverlust ist selbst bei Duothermkühlern an Naßöfen mehr als doppelt so groß wie der übrige Kühlerverlust des Rohrkühlers, der bis auf 12 kcal/kg Klinker vermindert werden konnte (2). Beim Trockenofen mit 857 kcal/kg Klinker (Lepolofen) wurde nach E. Goes (3) der übrige Kühlerverlust bei Anwendung eines Duothermkühlers zu 78 kcal/kg Klinker ermittelt und war also, obwohl der Wärmeaufwand wesentlich über 700 kcal/kg lag und eine große Kühlluftmenge zur Verfügung stand, trotz doppelter Luftdurchführung durch das Klinkerbett recht hoch.

## 3. Der Drehofen mit Rohrkühler

Der Drehofen mit Schwebegaswärmetauscher hat den Vorteil, daß seine Abgase zur Guttrocknung verwendet werden können. Ein Bedürfnis, Abluftwärme im Kühler zu erzeugen, besteht nicht. Wärmewirtschaftlich ist es sowieso ungünstig, Hochtemperaturwärme mit dem 1,5-fachen Brennstoffwärmewert in Form von ausgesprochener Niedertemperaturwärme für Trocknungsprozesse zu verwenden. Auch konnte nach E. Goes die Behauptung, daß schnell gekühlter Klinker eine bessere Mahlbarkeit aufweist, bisher nicht eindeutig bestätigt werden (3).

Das Argument, ein Rohrkühler habe den Nachteil, daß die Vorwärmung der Sekundärluft 900 °C übersteige und daher die Kohlenstaubdüse gefährdet sei, vermag der Verfasser nicht anzuerkennen. Es ist erwiesen, daß man die Temperatur des Klinkers beim Austritt aus dem Drehofen durch Verlegung der Flamme und Vorkühlung des Klinkers im Drehofenauslauf auf etwa 1200 °C vermindern kann. Wie der Verfasser bereits in einer früheren Arbeit (1) nachgewiesen hat und nachstehend erneut nachweist, kann ferner ohne Erhöhung des Wärmeaufwandes je kg Klinker mit höherem Luftüberschuß gefahren und die Klinkerwärme daher besser nutzbar gemacht werden, wenn die Sekundärlufttemperatur höher ist als 750 °C.

Die Wärmeaufwandsformel des Zementdrehofens (4) (5) lautet:

$$X = G + m \cdot V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

In dieser Formel ist X der Bruttowärmeaufwand in Form von Brennstoff, G der Grundwärmeverbrauch, V der Wärmeverlust des Hauptwärmesystems — alles in kcal/kg Klinker — und m der Verlustmultiplikator. In der zitierten Arbeit (4) hat der Verfasser für ein Temperaturintervall Gas-Gut von 200 °C an der Grenze zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem und 5 % Luftüberschuß folgende Gleichung entwickelt:

$$X = 450 + 1,450 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Vor 6 Jahren ist der Verfasser von einer Reaktionswärme über 550 °C von 404 kcal/kg Klinker ausgegangen, welche später zu etwa 380 kcal/kg Klinker ermittelt worden ist. Damals hat der Verfasser mit einem Staubverlust von 20 kcal/kg Klinker in Form von Hochtemperaturwärme gerechnet.

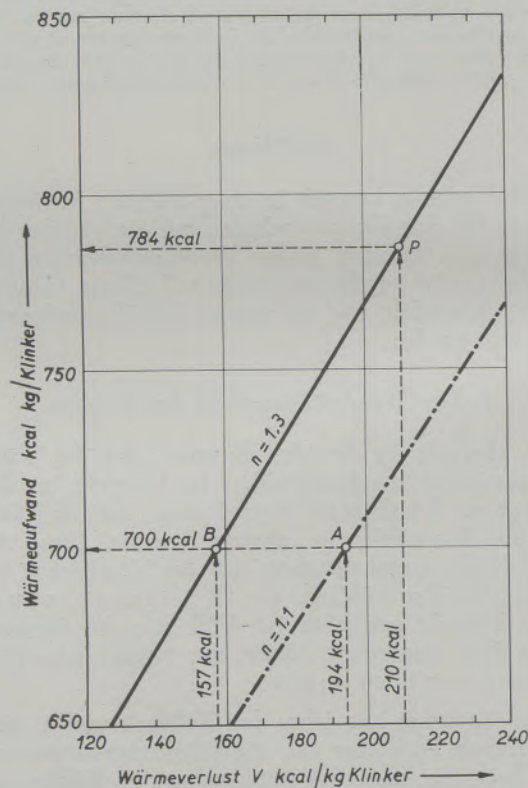


Abb. 2

Wärmeverbrauch in kcal/kg Klinker bei Luftfaktor  $n = 1,1$  und  $n = 1,3$  ( $\Delta t = 200$  °C)

Heute kann man diesen Staubverlust praktisch ganz vernachlässigen; denn der Staub wird durch Elektrofilter wiedergewonnen und zusammen mit dem Rohmehl wieder in den Schwebegaswärmetauscher aufgegeben, in dem der Staub als Wärmeträger fungiert und das freie CaO im Staub auch keine Entsäuerungswärme mehr benötigt. Eine neue Berechnung hat fol-

Tabelle 1

Wärmebilanzen des Haupt- und Nebenwärmesystems  
des 700-t-Drehofens mit Rohrkühler

A) Hauptwärmesystem	kcal/kg Klinker
a) Wärmezugang	
1) Wärmeaufwand (Kohlenstaub)	700
2) Rohmehlwärme: $1,545 \cdot 550 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0,253 =$	215
3) Kreislaufstaubwärme: $0,1 \cdot 550 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0,222 =$	12
Summe Wärmezugang	927
b) Wärmeabgang	
1) Reaktionswärme über $550 \text{ }^\circ\text{C}$ :	380
2) Klinkerabwärme	67
3) Wandwärmeverlust Kühler	10
4) Wandwärmeverlust ohne Kühler	80
5) Kreislaufstaubwärme ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ )	17
6) Brennzonenabgaswärme ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ )	373
davon Karbonat- $\text{CO}_2$ 103 kcal/kg Klinker	
Verbrennungsgas           214       ,,	
30 % Luftüberschuß       56       ,,	
Summe Wärmeabgang	927
<b>B) Nebenwärmesystem</b>	
a) Wärmezugang	
1) Brennzonenabgas ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ )	373
2) Kreislaufstaub ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ )	17
Summe Wärmezugang	390
b) Wärmeabgang	
1) Rohmehlwärme (siehe A) a) 2)	215
2) Kreislaufstaubwärme (siehe A) a) 3)	12
3) Reaktionswärme unter $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dehydratisierungs- und Hydratwasserverdampfungswärme)	28
4) Rohmehlwasser-Verdampfungswärme	8
5) Wandwärmeverlust	12
6) Abgaswärme	115
Summe Wärmeabgang	390

gende Gleichungen ergeben, wobei 0,1 kg Kreislaufstaub je kg Klinker berücksichtigt worden sind (6):

Luftfaktor  $n = 1,1$ :

$$X = 409 + 1,497 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Luftfaktor  $n = 1,3$ :

$$X = 444 + 1,626 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Diese beiden Formeln gelten für Steinkohlenstaub mit 35 % flüchtigen Bestandteilen in der Reinkohle.

Bei Braunkohlenstaub ergeben sich nach G. Bornschein (7) viel höhere Wärmeverbrauchszahlen.

In Abb. 2 sind diese beiden Gleichungen graphisch dargestellt. Die Drehöfen A und B laufen beide mit nur 700 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker, wenn der mit Luftfaktor 1,1 betriebene Drehofen A einen Wärmeverlust des Hauptwärmesystems von 194 kcal/kg Klinker und der mit Luftfaktor  $n = 1,3$  betriebene Drehofen B einen Wärmeverlust des Hauptwärmesystems von 157 kcal/kg Klinker hat.

Bei dem Wärmeaufwand von 700 kcal/kg Klinker nach Abb. 2 handelt es sich natürlich um den **Brutto**wärmeaufwand. Der **Netto**wärmeaufwand der sich durch Abzug ersparter Brennstoffwärme bei der Guttrocknung errechnet, dürfte in beiden Fällen A bzw. B bei etwa 650 kcal/kg Klinker liegen.

E. Bomke (8) konnte den Bruttowärmeaufwand des Drehofens mit Schwebegaswärmetauscher von 928 auf 858 kcal/kg Klinker senken, wobei die Klinkerleistung um etwa 20% stieg. Er verringerte im Herbst 1958 — durch weitere Senkung der Wärmeverluste des Hauptwärmesystems — den Bruttowärmeaufwand sogar unter 790 kcal/kg Klinker. Eine Senkung des Bruttowärmeaufwandes unter 760 kcal/kg Klinker ist bei diesem Ofen nicht möglich, da der Klinker in einem Rostkühler gekühlt wird und dann alle anderen Mittel zur Senkung des Wärmeverbrauchs erschöpft sind.

#### 4. Der Drehofen mit 700 kcal Bruttowärmeaufwand je kg Klinker

Abb. 1 beweist, daß ein Rohrkühler mit weniger als 500 t Klinker Leistung hohe Wandwärmeverluste je kg Klinker hat. Daher ist bei dem in Tabelle 1 wärmewirtschaftlich dargestellten Trockendrehofen eine Leistung von 700 t Klinker je Tag zugrundegelegt worden. Er ist mit einem Schwebegaswärmetauscher und einem Rohrkühler ausgestattet und wird mit Luftfaktor  $n = 1,2$  im Kühler und mit Luftfaktor  $n = 1,3$  an der Systemgrenze des Schwebegaswärmetauschers betrieben. Damit der Luftfaktor an der Systemgrenze 1,3 nicht übersteigt, müssen Vorwärmer, Drehofen und Kühler und deren Verbindungen so gut abgedichtet sein, daß der Luftfaktor vom Kühler bis zur Systemgrenze des Vorwärmers von 1,2 nur auf 1,3 steigt. Der Rohrkühler hat eine flache Neigung und eine entsprechend hohe Drehzahl, wodurch ein guter Wärmeaustausch erreicht wird.

Nach Tabelle 1 wird im Rohrkühler bei 1180 °C Klinker-Austrittstemperatur von der Klinkerwärme  $291 - 10 - 67 = 214$  kcal/kg Klinker zurückgewonnen. Bei 90% Sekundärluft und Luftfaktor 1,2 (Kühlereinlauf, also nicht Systemgrenze) ist die Sekundärluftmenge  $0,001082 \cdot 700 \cdot 1,2 \cdot 0,9 = 0,818$  Nm<sup>3</sup>/kg Klinker. Sie ist so gering, daß ein Rostkühler gar nicht verwendbar wäre, da dieser zur Vermeidung von Rostschäden etwa mit der doppelten Kühlluftmenge je kg Klinker betrieben werden muß. Durch die Aufnahme der oben berechneten 214 kcal Klinkerwärme wird die Sekundärluft (0,818 Nm<sup>3</sup>) nur auf 800 °C erhitzt, so daß die zulässige maximale Sekundärlufttemperatur von 900 °C nicht er-

reicht wird. (Es besteht also sogar noch die Möglichkeit, den Klinkerabwärmeverlust von 67 kcal/kg Klinker durch Senkung der Temperatur des aus dem Kühler austretenden Klinkers von 313 °C auf 213 °C um 20 kcal/kg Klinker und dadurch den Bruttowärmeaufwand noch auf 670 kcal/kg Klinker zu vermindern, wenn mit einer Sekundärlufttemperatur von 900 °C gefahren wird.) In einem Gegenstromschichtkühler, in welchen der Klinker aus dem Rohrkühler teilweise oder ganz gelangt, kann 200 °C bis 250 °C heiße Luft erzeugt werden, die als Primärluft verwendbar ist, wodurch sich eine Senkung des Wärmeverbrauchs um weitere 10 kcal/kg Klinker ergibt.

Der gesamte Wandwärmeverlust des Hauptwärmesystems ist mit  $80 + 10 = 90$  kcal/kg Klinker bei einem Drehofen mit 700 t Klinkerleistung je Tag richtig (9).

Der Abgaswärmeverlust ist mit 115 kcal/kg Klinker gering. Da aber die Abgasmenge nur 1,3 Nm<sup>3</sup>/kg Klinker beträgt, tritt das Abgas bei Isolierung der Zyklone immerhin noch mit 300 °C aus dem Schwebegaswärmetauscher aus und kann daher zur Guttrocknung verwendet werden. Dadurch ergibt sich ein **Netto**wärmeaufwand von nur etwa 650 kcal/kg Klinker.

#### Zusammenfassung

Eine Untersuchung ergibt, daß ein Rohrkühler mit mehr als 550 t täglicher Klinkerleistung keinen höheren Wandwärmeverlust als ein Rostkühler hat. Die Wärmerückgewinnung ist beim Rohrkühler aber größer als beim Rostkühler. Eine zu hohe Sekundärlufttemperatur ist vermeidbar, weil der Drehofen ohne Schaden für die Wärmewirtschaft mit höherem Luftfaktor als 1,1 betrieben werden kann, wenn die Sekundärlufttemperatur viel höher als 750 °C ist.

Die wärmewirtschaftliche Berechnung eines Drehofens mit Schwebegaswärmetauscher und Rohrkühler, der eine tägliche Klinkerleistung von 700 t hat, beweist, daß der Wärmeverbrauch auf 700 kcal/kg Klinker gesenkt werden kann. Das Abgas hat eine Temperatur von 300 °C und kann zu Trocknungszwecken verwendet werden. Die Gutschrift der ersparten Trocknungswärme ergibt für den Drehofen einen **Netto**-Wärmeverbrauch von nur 650 kcal/kg Klinker.

#### Summary

An investigation revealed the fact, that a tubular cooler of more than 550 t daily output of clinkers has no greater losses of heat through the shell plate than a grate cooler. But the recuperation of heat from a tubular cooler is greater than that of a grate cooler. Excessive temperature of the secondary air can be avoided, because the rotary furnace can be operated with an air factor of more than 1,1 without detriment to the heat economy.

The calorific calculation of a rotary furnace with recuperator of waste gas and tubular cooler with a daily output of 700 t proves that the heat consumption can be reduced to 700 kcal/kg of clinker. The waste gas has a temperature of 300 °C and can

be used for drying purposes. By deducting the heat saved for drying, a net heat consumption of only 650 kcal/kg of clinker may be figured on.

### Résumé

L'auteur de cette étude avait constaté que la perte de chaleur occasionnée par la tôle d'un refroidisseur tubulaire produisant plus de 550 t de clinker par jour n'est pas plus élevée que celle d'un refroidisseur par grille; mais la récupération de chaleur est plus grande dans le cas d'un refroidisseur tubulaire que celle lors d'un refroidissement par grille. Une température plus élevée de l'air secondaire peut être évitée parce que le four rotatif marche avec un

facteur d'air plus élevé que 1,1 sans effet défavorable sur l'économie calorifique lorsque la température de l'air secondaire est plus élevée que 750 °C.

Le calcul de la dépense de chaleur d'un four rotatif avec récupérateur des gaz d'échappement et refroidisseur tubulaire, produisant par jour 700 t de clinker, prouve que la consommation de chaleur peut être réduite à 700 kcal/kg de clinker. La température des gaz brûlés est de l'ordre 300 °C et peut être utilisée pour des buts de séchage. Prenant en considération la chaleur économisée pour des séchages il en résulte une dépense nette de chaleur de 650 kcal/kg de clinker seulement pour le four rotatif.

### Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Betriebsbedingungen des Zementdrehofens mit 650 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker, Tonindustriezeitung 81 (1957), S. 185—192 (Sonderdruck Nr. 199 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
2. Weber, P., Wärmewirtschaftlicher Vergleich von Rohr- und Rostkühlern hinter Zementdrehöfen, Zement-Kalk-Gips 11 (1958), S. 94—100.
3. Goes, E., Rostkühler für Zementdrehöfen, Zement-Kalk-Gips 11 (1958), S. 333—339.
4. Eigen, H., Untersuchung der beiden Wärmesysteme des Drehofens für Portlandzement, Tonindustriezeitung 77 (1953), S. 2—8 (Sonderdruck Nr. 72 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
5. Kühl, H., Zement-Chemie, Band II (1958), VEB Verlag Technik Berlin, S. 597—599.
6. Eigen, H., Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren, Radex-Rundschau (demnächst).
7. Bornschein, G., Beurteilung des Betriebes braunkohlenstaubteilgefeuerter, langer Naßdrehöfen, Silikat-Technik 1958, Heft 12, S. 561—566.
8. Bomke, E., Die Entwicklung der ersten Neuanlage des Humboldt-Schwebegaswärmetauschers von 1953 bis 1958, Zement-Kalk-Gips 11 (1958), S. 377—381.
9. Eigen, H., Einige Probleme des Zementdrehofens, Zement-Kalk-Gips 11 (1958), S. 56—63, Abb. 12.

## Schnellbestimmung von Kieselsäure und Eisen in Chromerzen

Von H. Grubitsch, Graz

(Aus dem Institut für Anorganisch-Chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule, Graz)

*(Die nachstehend beschriebene Kieselsäurebestimmung nach der Gelatinemethode verringert die Analysendauer auf etwa 5 Stunden; anschließend kann eine titrimetrische Eisenbestimmung durchgeführt werden, bei welcher die Anwesenheit von Gelatine nicht stört.)*

*(The determination of contents of silicic acid by the gelatine method reduces the time for the analysis to about 5 hours; a subsequent volumetric determination of iron is not hampered by the presence of gelatine.)*

*(La détermination de l'acide silicique suivant le procédé à la gélatine que l'auteur décrit ci-après, réduit la durée de l'analyse à cinq heures environ; elle peut être suivie d'un mesurage volumétrique du fer où la présence de la gélatine ne dérange pas.)*

Die Standardmethode zur Bestimmung von Kieselsäure (1) (2) (3) in Erzen und Gesteinen durch mindestens 3maliges Eindampfen der salzsauren Lösung benötigt bei sorgfältiger Arbeit einen Zeitaufwand von 2½ — 3 Arbeitstagen.

Auch die Entwässerung und Abscheidung der Kieselsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure ist mit einem Arbeitsgang nicht quantitativ (4), so daß auch bei diesen Bestimmungsmethoden für genaue Analysen ein zeitraubendes mehrmaliges Eindampfen und Abrauchen des Filtrates notwendig ist.

L. Weiß und H. Sieger (5) stellten fest, daß die Kieselsäureabscheidung unter gewissen Bedingungen durch einen Gelatinezusatz rasch und quantitativ erfolgt. Nach den genannten Autoren ist die Säurekonzentration, bei der Fällung der Kieselsäure durch Gelatine erfolgt, wesentlich; sie muß in salzsaurer Lösung über 25 Gew.-% HCl (Fällung bei 60 °C) in salpetersaurer Lösung über 50 Gew.-% HNO<sub>3</sub> (Siedepunkt 120 °C, Fällung bei 50 °C) oder in schwefelsaurer Lösung über 40 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fällung bei 60 °C) betragen. Die Lösung ist zunächst bei den angegebenen Säurekonzentrationen 15 Minuten zu kochen, dann ist Säure bzw. Wasser zuzusetzen, damit die vorgeschriebene Konzentration wieder erreicht wird. Nach nochmaligem kurzem Aufkochen läßt man auf die vorgeschriebene Temperatur abkühlen und fällt unter heftigem Umrühren tropfenweise mit 5 ml einer 2 %igen Gelatinelösung. Man filtriert nach dem Abkühlen (frühestens nach ½ Stunde) und wäscht mit einem Waschwasser, das 10 ml HCl und 5 ml 1 %ige Gelatinelösung pro Liter enthält.

Nach eigenen Versuchen konnten bei Chromerzen aus salzsauren Lösungen nach obiger Vorschrift (5) keine quantitativen SiO<sub>2</sub>-Fällungen erhalten werden. Als weitere Übelstände dieser Methode werden das sehr unangenehme Arbeiten mit der hochkonzentrierten Salzsäure (auch Salpetersäure) und die Schwierigkeit des Veraschens der salzsäurehaltigen Filterpapiere empfunden. Die Testanalysen waren durchwegs zu niedrig; die Waschwässer durch Kieselsäure stark getrübt.

Es wurde daher auf die Arbeiten von L. Weiß (6), M. Geigenmüller (7) und H. Biltz (8) zurückgegriffen, bei welchen die Kieselsäureabscheidung aus schwefelsaurer Lösung erfolgt.

Im Nachfolgenden wird die für Chromite ausgearbeitete Analysenvorschrift angegeben.

### Analysenvorschrift

0,5 — 1 g der feinstgepulverten Probe wird mit 5 — 10 g Natrium-Peroxyd und 5 — 10 Plätzchen NaOH 15 Min. im Nickeltiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen. Man stellt den durch vorsichtiges Eintauchen des Tiegelbodens in Wasser abgekühlten Tiegel in ein 600 ml Becherglas, bedeckt dieses mit einem Uhrglas und spritzt bei aufgesetztem Uhrglas etwa 20 ml Wasser mit der Spritzflasche in den Tiegel. Die Schmelze löst sich unter Aufbrausen rasch auf. Der Tiegel wird mit möglichst wenig Wasser abgespült und herausgenommen. Dann werden bei aufgelegtem Uhrglas 60 ml Schwefelsäure (1 : 1) vorsichtig zugesetzt. Man erhitzt am Drahtnetz bis sich alles klar gelöst hat, fügt sodann 1 ml Perhydrol tropfenweise zur Reduktion der Chromsäure zu und kocht die Lösung bei eingestelltem Glasstab und halb aufgelegtem Uhrglas mit starker Flamme ein, bis sich gelatinöse Kieselsäure an den Glaswandungen abzuscheiden beginnt (15 — 20 Min.). Sodann verdünnt man auf 100 ml, so daß die Schwefelsäurekonzentration zwischen 35 und 50, am besten 45 Gew.-% beträgt, läßt auf 65 °C abkühlen (Thermometer!) und setzt unter starkem Umschwenken 5 ml heiße 2 %ige filtrierte Gelatinelösung zu. Man läßt 1 Stunde abstehen und filtriert kalt durch ein Schwarzbänderfilter, wäscht zunächst 6mal mit einem Waschwasser, welches in 500 ml W. 10 ml Schwefelsäure und 10 ml 2 %ige Gelatinelösung enthält, wechselt sodann das Auffanggefäß und wäscht noch 2—3mal mit einem Waschwasser nach, das 500 ml Wasser 10 ml HNO<sub>3</sub> und 10 ml 2 %ige Gelatinelösung enthält. Die salpetersauren Waschwässer werden verworfen. Will man im Filtrat keine nachfolgende Eisenbestimmung (mittels des Cadmiumreduktors (9)) durchführen, so kann man direkt 5—6mal

## Beleganalysen

Probe Nr.	Standard-Methode	Gelatine-Methode	
	Roh-SiO <sub>2</sub>	Roh-SiO <sub>2</sub>	Rein-SiO <sub>2</sub>
40443	13,38; 13,44; 13,41 Mittel 13,41 ± 0,02	13,80; 13,95; 13,92; 13,70	13,64; 13,65; 13,49; 13,62 Mittel 13,60 ± 0,05
41324	5,25; 5,37; 5,37; 5,44 Mittel 5,36 ± 0,05	5,35; 5,32; 5,44; 5,40 Mittel 5,38 ± 0,04	5,33; 5,31; 5,36; 5,28 Mittel 5,32 ± 0,025
41347	1,83; 1,85; 1,85; 1,84 Mittel 1,84 ± 0,01	1,92; 1,93; 2,00; 2,11	1,81; 1,80; 1,81; 1,80 Mittel 1,805 ± 0,005

mit dem salpetersäurehaltigen Waschwasser waschen. Die Reinkieselsäure wird in üblicher Weise durch Konstantglühen bei 1000 °C, Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure bestimmt. Der Rückstand ist so klein, daß man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann. Für sehr genaue Analysen schmilzt man ihn mit Kaliumpyrosulfat und fügt die Lösung zum Filtrat, in dem die Eisenbestimmung durchgeführt wird. Auf zwei Fehlerquellen sei hingewiesen:

Fällt man die klare Lösung (aus der sich noch keine gallertartige Kieselsäure abgeschieden hat) bzw. Lösungen, die Dichromation enthalten, mit Gelatine, so erhält man zu niedrige Ergebnisse, wobei gleichzeitig größere Mengen von Chrom in der Kieselsäure okkludiert sind.

Wie man aus obigen Beleganalysen ersieht, gibt die Gelatinemethode Werte, die etwa um 1,4 % gegenüber jenen der Standardmethode schwanken; die Analysendauer beträgt etwa 5 Stunden gegen 2½ bis 3 Arbeitstagen bei der Standardmethode.

Zur Eisenbestimmung verdünnt man das Filtrat (ohne dem salpetersäurehaltigen Waschwasser) auf etwa 300 ml und reduziert das Eisen im Cadmiumreduktor.

Die im Cadmiumreduktor zu verwendende Säurekonzentration kann zwischen 5 und 15 Gew.-% Schwefelsäure betragen; man wählt zweckmäßigerweise 10 Gew.-% Schwefelsäure entsprechend der oben angegebenen Verdünnung. Man titriert das FeII mit 0,1 n KMnO<sub>4</sub>-Lösung mit 3 Tropfen 0,025 m Ferroinlösung als Indikator. Die Gelatine stört weder bei der Reduktion noch bei der Titration. Der Farbumschlag von grau oder graugrün auf reingrün ist sehr scharf und gut zu sehen. Auf die Wiedergabe von Testanalysen der Eisenbestimmung wurde verzichtet, da die Genauigkeit dieser Titration bekannt ist.

## Zusammenfassung

Es wird eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kieselsäure in Chromiten beschrieben, die bei einer

Arbeitsdauer von etwa 5 Stunden Werte ergibt, die auf etwa 1—1,4 Fehler % mit den Werten der Standardmethode übereinstimmen. Die Kieselsäurebestimmung läßt sich leicht mit titrimetrischen Eisenbestimmungen kombinieren.

## Summary

Description of a rapid analysis for the determination of silicic acid in chromites; within about 5 hours the results are available with a limit of error of 1—1,4 % from the results obtained by the standard methods. This determination of silicic acid can readily be combined with the volumetric method for determination of iron.

## Résumé

L'auteur décrit une analyse rapide pour déterminer l'acide silicique dans des chromites permettant d'obtenir des résultats dans cinq heures; ces résultats s'approchent des valeurs obtenues à l'aide des méthodes standard d'une limite d'erreur de 1 à 1,4 %.

## Literaturverzeichnis

1. Willard, H. H., N. Furman, Grundlagen der quantitativen Analyse. Übersetzt von H. Grubitsch, Springer, Wien 1950, S. 289.
2. Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffmann. Applied Inorganic Analysis 2nd Ed. Wiley, New York 1953, S. 804, 855 ff.
3. Mellor, I. W., H. V. Thompson. A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis 2. Ed. London 1938, S. 147 ff.
4. Zif. 2), S. 862, Fußnote 92.
5. Weiß, L., H. Sieger, Z. anal. Chem. 119 (1940), S. 245-80.
6. Weiß, K. L., Arch. Eisenhüttenwes. 15 (1941), S. 131.
7. Geigenmüller, M., Aluminium 24 (1942), S. 178.
8. Biltz, H. u. W., Ausführung quantitativer Analysen. S. Hirzel, Zürich 1947, S. 282.
9. Treadwell, F. P., u. W. D. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Quantitative Analyse, 11. Auflage, Deuticke Wien 1946, S. 524.

## Nachtrag

zu „Güggenit, eine neue Kristallart der Zusammensetzung  $\text{CuMgO}_2$ “. F. Trojer,  
Radex-Rundschau 7 (1958), 365—374.

Durch einen freundlichen Hinweis des Herrn Prof. Dr. J. Zemann, Göttingen, wurde ich auf die Literaturstelle (1) aufmerksam gemacht, aus der hervorgeht, das die Verbindung  $\text{CuMgO}_2$  von R. Rigamonti im Rahmen von Löslichkeitsuntersuchungen von  $\text{CuO}$  und  $\text{ZnO}$  in  $\text{MgO}$  bereits synthetisch hergestellt wurde. Trotzdem ist der Namensvorschlag in der obigen Arbeit berechtigt, da diese Kristallart, wie darin dargelegt, erstmals in einer Kristallgesellschaft eines Industrieproduktes gefunden wurde. Die mir nachträglich bekannt gewordene Synthesisierung der Kristallart  $\text{CuMgO}_2$  durch R. Rigamonti bildet darüber hinaus eine wertvolle Bestätigung der Schlussfolgerungen aus den mikroskopischen Untersuchungen. Des weiteren zeigt meine Arbeit, daß es in gewissen Fällen möglich ist, Kristallphasen allein auf mikroskopischem Wege zu diagnostizieren, auch wenn man davon noch keine diesbezüglichen Eigenschaftswerte besitzt.

Auf interessante Vergleiche zu anderen Systemen sei hier kurz hingewiesen:

Im System  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder anders geschrieben  $\text{CuO}-\text{FeO}$  gibt es die Verbindung  $\text{CuFeO}_2 = \text{Delafossit}$ . Man kennt davon bisher nur die Ionenformel  $\text{Fe}^{+3}\text{Cu}^{+1}\text{O}_2^{-2}$  und nicht  $\text{Fe}^{+2}\text{Cu}^{+2}\text{O}_2^{-2}$  (2). Güggenit kann aber nur  $\text{Cu}^{+2}\text{Mg}^{+2}\text{O}_2^{-2}$  geschrieben werden.

Daher besteht in den optischen Eigenschaften zu Delafossit keinerlei Ähnlichkeit.

Im System  $\text{CuO}-\text{CoO}$  gibt es unter anderem auch die Verbindung  $\text{CuCoO}_2$  (3), die bei  $900^\circ\text{C}$   $\text{Cu}^{+2}\text{Co}^{+2}\text{O}_2^{-2}$  zu schreiben, mit  $\text{CuMgO}_2$  isomorph ist und bei  $500^\circ\text{C}$  in die Kristallart  $\text{Cu}^{+1}\text{Co}^{+3}\text{O}_2^{-2}$  übergeht, die wieder mit Delafossit =  $\text{Fe}^{+3}\text{Cu}^{+1}\text{O}_2^{-2}$  isostrukturell ist. Da nun das  $\text{Mg}^{+2}$  in keinem anderen Valenzzustand vorkommt und bei „niederer“ Temperatur die Ionenradienverhältnisse, gleich wie bei  $\text{Cu}^{+2}\text{Co}^{+2}\text{O}_2^{-2}$ , zur Aufrechterhaltung der Verbindung  $\text{CuMgO}_2$  nicht mehr zu genügen scheinen, ist auch die Dissoziation des Güggenits in  $\text{CuO} + \text{MgO}$  bei Unterschreitung einer noch nicht genau bestimmten Temperatur (zwischen  $900$  und  $500^\circ\text{C}$ ) sehr gut erklärlich.

Es ist durchaus möglich, daß bei „höherer“ Temperatur einmal auch die Verbindung  $\text{Fe}^{+2}\text{Cu}^{+2}\text{O}_2^{-2}$  gefunden wird.

F. Trojer

### Literaturverzeichnis

1. Rigamonti, R., *Atti accad. nazl. Lincei* 2 (1947) 446—451.
2. Papst, A., *American Mineralogist* 31 (1946) 539—546.
3. Bertaut, F., u. Cl. Delorme, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* 238 (1954) 1829—1830.



424, 40

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM MÄRZ 1959

### INHALT

	Seite
Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep . . . . .</i>	465
Basische, blechummantelte Hängesteine und deren Verwendung im Industrieofenbau <i>Von H. L. Steyrleithner, Radenthein . . . . .</i>	476
Zur Frage der Substanzermittlung bei Metallerzlagertstätten <i>Von P. Weiß, Mayrhofen . . . . .</i>	484
Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen <i>Von Géza Balázsovics, Budapest . . . . .</i>	492
Die Methodik der Texturbestimmung an blechförmigen Proben <i>Von H. Müller, Wien . . . . .</i>	501



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Berichtigung

H. Grubitsch: „Schnellbestimmung von Kieselsäure und Eisen in Chromerzen“, Radex-Rundschau 1 (1959) Seite 461. In der Tabelle „Beleganalysen“ ist in der Rubrik „Standardmethode“ die Bezeichnung Roh-SiO<sub>2</sub> durch R e i n - SiO<sub>2</sub> zu ersetzen.

# Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

*(Entwicklung genauer, einfacher Formeln zur Ermittlung des Wärmeverbrauchs je kg Zementklinker, getrennt nach dem Haupt- und Nebenwärmesystem; Klärung der Beziehungen zwischen beiden Systemen; bei Naßdrehöfen mit mehr als 130 °C Abgastemperatur ist stets das Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze zu hoch; Naßofentyp D der Abb. 5 verbürgt beste Wärmewirtschaft und Senkung des Wärmeaufwandes des Naßdrehofens bis auf 1100 kcal/kg Klinker; größere Drehofenweite des Naßdrehofens an der Systemgrenze führt zu beträchtlichen Brennstoffersparnissen; Wärmeverbrauch von nur 675 bis 700 kcal/kg Klinker beim Trockendrehofen mit Luftfaktor 1,3 technisch erreichbar.)*

*(Derivation of simple and precise formulae for the determination of the heat consumption per kilogram of cement clinkers, separately for the main system of heat and the auxiliary system of heat; elucidation of the relation of the two systems; in the case of wet rotary furnaces, with temperature of the waste gases of more than 130 °C the difference in temperature between gas and product at the boundary of the system is invariably too high; a wet rotary furnace of the type D, fig. 5 gives the best guarantee for thermal economy and for a reduction of the heat consumption up to 1100 kcal/kg of clinker; an increased width of the wet rotary furnace at the boundary of the system also results in considerable savings of fuel; a heat consumption of only 675 to 700 kcal/kg of clinker is even technically feasible for a dry rotary furnace with an air factor of 1,3.)*

*(La mise au point des équations simples et précises pour déterminer la consommation de chaleur par kg du clinker-ciment, développées séparément pour le système principal de chaleur et le système auxiliaire de chaleur; l'éclaircissement des relations entre les deux systèmes; la différence de température entre gaz charge à la limite de système est toujours trop élevée dans les fours rotatifs au procédé humide à une température des gaz brûlés de plus de 130 °C; le type du four au procédé humide D de la figure 5 assure le meilleur rendement thermique et réduction de la consommation de chaleur du four rotatif au procédé humide jusqu'à 1100 kcal/kg de clinker; une plus grande largeur du four rotatif à la limite du système permet d'obtenir des économies considérables de combustible; une consommation de seulement 675 à 700 kcal/kg de clinker peut être obtenue techniquement au four rotatif par voie sèche au facteur d'air 1,3.)*

## Einführung

Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit (1), deren Ergebnisse H. Kühl (2) übersichtlich wiedergegeben hat, die Zonen des Zementdrehofens unter Berücksichtigung des Wärmewertes in zwei Gruppen gegliedert:

1. Hauptwärmesystem, bestehend aus Kalzinier-, Sinter- und Kühlzone, und
2. Nebenwärmesystem, bestehend aus Trocknungs- und Vorwärmezone.

Die Grenze zwischen diesen Systemen, die sogenannte „Systemgrenze“, liegt dort, wo die mittlere Rohmehltemperatur 550 °C beträgt, da nach praktischen Erfahrungen die Kalzinierung des  $MgCO_3$  und  $CaCO_3$  des Zementrohmeles erst beginnt, wenn die mittlere Rohmehltemperatur 550 °C erreicht hat.

Bereits bei der Entwicklung der Wärmeaufwandsformel

$$X = G + m \cdot V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

hat der Verfasser (1) seinerzeit festgestellt, daß diese Formel auch dann genau ist, wenn die Kalzinierung erst bei einer höheren mittleren Rohmehltemperatur als 550 °C einsetzt, weil dies auf den Inhalt von 1 kg Rohmehl an fühlbarer Wärme bei 550 °C ohne jeden Einfluß ist. Der Wärmeverbrauch je kg Klinker wird in besonderem Maße von der Größe des Temperaturintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze bestimmt. Je größer dieses Temperaturintervall  $\Delta t$  ist,

um so mehr hochwertige Wärme wird in minderwertige Wärme umgewandelt (3).

Bei allen Drehöfen mit oder ohne Vorwärmer, in welche trockenes Rohmehl eingegeben wird, wird der Mindestwärmeverbrauch je kg Klinker allein von den Verhältnissen des Hauptwärmesystems bestimmt; daher ist für Trockendrehöfen lediglich die Wärmeaufwandsformel des Hauptwärmesystems von Bedeutung.

Bei Naßdrehöfen kann dies anders sein, weil im Nebenwärmesystem das Wasser des Rohschlammes verdampft werden muß (1). Nachdem aber die Schlammwasserverdampfungswärme je kg Klinker im Laufe der Jahre durch Verminderung des Wassergehaltes des Rohschlammes mehr und mehr vermindert worden ist, wird heute bei den meisten Naßdrehöfen der Wärmeverbrauch je kg Klinker ebenfalls nur von den Verhältnissen im Hauptwärmesystem bestimmt. Auch bei diesen ist daher die Wärmeaufwandsformel des Hauptwärmesystems maßgebend. Nur bei denjenigen Naßdrehöfen, welche eine sehr niedrige Abgastemperatur (115 — 130 °C) haben, wird der Mindestwärmeverbrauch je kg Klinker von den Verhältnissen im Nebenwärmesystem bestimmt.

Das Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze hat auch bei Naßdrehöfen eine außerordentlich große Bedeutung, wie die folgenden Ausführungen beweisen. Wie das Temperaturintervall  $\Delta t$  berechnet wird, ist in einer früheren Arbeit (4) beschrieben worden. Sehr intensiv hat sich mit diesen Zusammenhängen kürzlich auch G. Bornschein (5) befaßt und auf das Bestehen eines Wärme gleichgewichts

tes zwischen Haupt- und Nebenwärmesystem und die Bedeutung des Temperaturintervalles  $\Delta t$  beim Naßdrehofen besonders hingewiesen.

Genau so, wie beim stündlichen Durchfluß von Wärme durch  $1 \text{ m}^2$  Wand eines Schacht- oder Drehrohrofens die Doppelgleichung

$$q = \text{Wärmeübergang} = \text{Wärmedurchgang}$$

gilt (6), gilt auch bei jedem Drehofen die Doppelgleichung

$$X = X_{\text{HWS}} = X_{\text{NWS}},$$

wo  $X$  der Wärmeverbrauch je kg Klinker,  $X_{\text{HWS}}$  der aus dem Hauptwärmesystem berechnete und  $X_{\text{NWS}}$  der aus dem Nebenwärmesystem ermittelte Wärmeaufwand je kg Klinker ist.

In dieser Arbeit ist — alles in kcal/kg Klinker (s. Abb. 1) —:

- $X$  der Wärmeverbrauch (Heizwert) in Form von Brennstoff,
- $G$  die fühlbare Gutwärme bei  $550^\circ\text{C}$ ,
- $S_1$  die fühlbare Kreislaufstaubwärme beim Austritt des Staubes aus dem Hauptwärmesystem,
- $S_2$  die fühlbare Kreislaufstaubwärme bei  $550^\circ\text{C}$  (Wiedereintritt des Staubes in das Hauptwärmesystem),
- $R$  die gesamte Reaktionswärme beim Klinkerbrennen,
- $R_1$  die Reaktionswärme über  $550^\circ\text{C}$ ,
- $R_2$  die Reaktionswärme unter  $550^\circ\text{C}$ ,

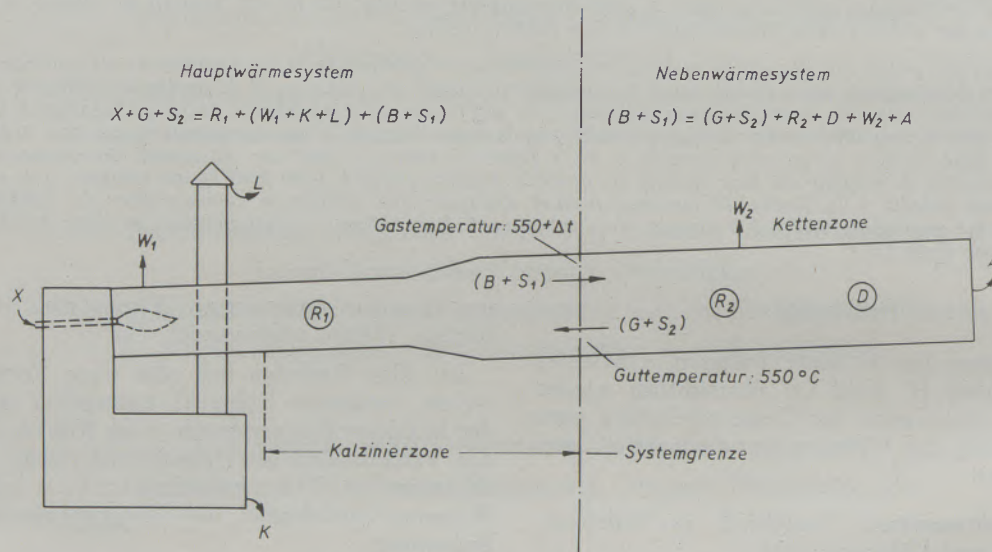


Abb. 1

Die Wärmebilanzen des Haupt- und Nebenwärmesystems des Naßdrehofens

Um die thermophysikalischen Zusammenhänge klar zu erkennen, sollen in dieser Arbeit

1. die Formel für den Wert  $X_{\text{HWS}}$  erneuert,
2. die Formel für den Wert  $X_{\text{NWS}}$  entwickelt,
3. die Doppelgleichung  $X = X_{\text{HWS}} = X_{\text{NWS}}$  aufgestellt und zur graphischen Darstellung gebracht, sowie
4. aus den Ergebnissen die Schlußfolgerungen für die Praxis gezogen werden.

### I. Formelzeichen

In den Abb. 1 und 2 ist die „Systemgrenze“ vermerkt, die das Hauptwärmesystem von dem Nebenwärmesystem trennt. Die Systemgrenze liegt dort, wo die mittlere Rohmehltemperatur gerade  $550^\circ\text{C}$  erreicht hat und die Entsäuerung beginnt.

- $W_1$  der Wandwärmeverlust des Hauptwärmesystems,
- $W_2$  der Wandwärmeverlust des Nebenwärmesystems,
- $K$  die Klinkerabwärme,
- $L$  die Abluftwärme (bei Verwendung eines Rostkühlers),
- $B$  die fühlbare Wärme des Brennzoneabgases beim Austritt aus dem Hauptwärmesystem bzw. beim Eintritt in das Nebenwärmesystem,
- $D$  die Verdampfungswärme des Schlammwassers oder der Feuchtigkeit des Rohmehles,
- $A$  die Abgaswärme.

Alle diese Werte sind nicht auf die mittlere Jahrestemperatur von  $9^\circ\text{C}$ , sondern auf  $0^\circ\text{C}$  Außentemperatur bezogen. Wärmewirtschaftlich ist es ohne Be-

deutung, ob mit einer Außentemperatur von 9 °C oder von 0 °C gerechnet wird.

II. Die Wärmeaufwandsformel des Hauptwärmesystems

Für das Hauptwärmesystem (s. Abb. 1 und 2) gilt folgende Wärmebilanzgleichung:

$$X + G + S_2 = R_1 + (W_1 + K + L) + (B + S_1) \quad [1]$$

Der Wärmeverlust des Hauptwärmesystems — ohne den Wärmeverlust durch Abgas- und Staubwärme — ist

$$V = W_1 + K + L \quad [2]$$

Bei dem Wärmeverlust V handelt es sich ausschließlich um Hochtemperaturwärme („Edelwärme“),

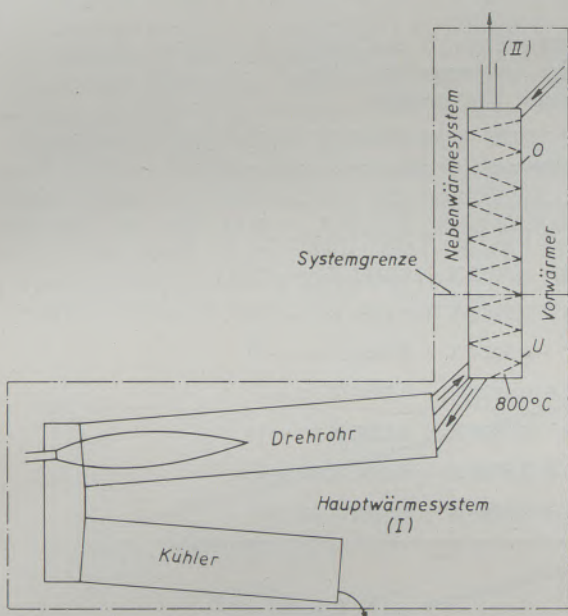


Abb. 2

Haupt- und Nebenwärmesystem des Trockendrehofens

deren Wert wesentlich größer ist als Brennstoffverbrennungswärme (1). Aus den Gleichungen [1] und [2] ergibt sich die Gleichung

$$X + G + S_2 = R_1 + V + (B + S_1) \quad [3]$$

Einige Werte dieser Gleichung sind praktisch konstant, so daß  $G = 215$  kcal/kg Klinker und  $R_1 = 380$  kcal/kg Klinker gesetzt werden. Außerdem soll  $S_2$  als konstant für 0,1 kg Kreislaufstaub je kg Klinker mit 12 kcal/kg Klinker eingesetzt werden. Es ist also der aus dem Hauptwärmesystem berechnete Wärmeaufwand

$$X_{HWS} = 153 + V + (B + S_1) \text{ [kcal/kg Kli.]} \quad [4]$$

Die Größe des Klammerwertes  $(B + S_1)$  hängt von mehreren Faktoren ab:

1. vom Wärmeaufwand X in kcal/kg Klinker,

2. vom Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze,
3. vom Luftfaktor n an der Systemgrenze und
4. von der Elementaranalyse des Brennstoffes.

Das theoretische Verbrennungsgasvolumen je 1000 kcal Heizwert ist um so größer, je größer der Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Kohlenstaubes und der Sauerstoffgehalt (bzw. der Gehalt an indisponiblen Wasserstoff) der Kohle ist.

Tabelle 1

Gasvolumina in Nm<sup>3</sup> je 1000 kcal Heizwert der Reinkohle (Luftfaktor n = 1,0)

Flüchtige Bestandteile der Reinkohle	16 %	25 %	35 %
Theor. Verbrennungsluftmenge	1,0788	1,0840	1,0816
Feuchtes Verbrennungsgas	1,1101	1,1205	1,1239
davon CO <sub>2</sub> (+SO <sub>2</sub> )	0,1990	0,1965	0,1948
„ N <sub>2</sub>	0,8535	0,8578	0,8549
„ H <sub>2</sub> O	0,0576	0,0662	0,0742

Tabelle 1 gibt über die Gasvolumina in Nm<sup>3</sup> je 1000 kcal Heizwert für Steinkohlenarten mit 16 %, 25 % und 35 % flüchtigen Bestandteilen Auskunft. Die feuchte Verbrennungsgasmenge liegt danach bei 35 % Gehalt an flüchtigen Bestandteilen 1,3 % höher als bei 16 % Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Obwohl der Unterschied nur gering ist, soll mit der wärmewirtschaftlich ungünstigeren Gasflammkohle mit 35 % flüchtigen Bestandteilen gerechnet werden.

Verbrennungsgas und Luftüberschuß setzen sich aus CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Luft zusammen. Der Wärmeinhalt von 1 Nm<sup>3</sup> jeder dieser vier Komponenten beim Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze bzw. bei

Tabelle 2

Wärmeinhalt von Gas, bezogen auf 0 °C, in kcal/Nm<sup>3</sup>

Gastemperatur (°C) (550 °C + $\Delta t$ )	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Luft
700°	350	228	273	229
750°	379	245	296	246
850°	429	280	340	282
950°	498	316	386	319
1050°	559	352	434	356
1150°	621	389	482	393
1250°	683	426	531	430
1350°	745	464	581	468

$550 + \Delta t = t$  °C Brennzonenabgastemperatur ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Aus den Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 1 und den Zahlen der Tabelle 2 läßt sich für jede der angeführten Temperaturen die Formel für den Wert  $(B + S_1)$  berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die erste Zahl hinter dem Gleichheitszeichen ist der Wärmeinhalt von  $0,27 \text{ Nm}^3$  Karbonatkohlensäure je kg Klinker zuzüglich des Wärmeinhaltes  $S_1$  des Kreislaufstaubes. Die folgende Größe ist der vom Wärmeverbrauch  $X$  abhängige Wärmeinhalt der feuchten Verbrennungsgasmenge. Die letzte Größe ist der Wärmeinhalt des sowohl vom Wärmeverbrauch  $X$  als auch vom Luftfaktor  $n$  abhängigen Luftüberschusses.

daher ein hoher Verlust durch Klinkerabwärme und (oder) Abluftwärme entsteht, z. B. weil mit einer höheren Sekundärlufttemperatur als 850 oder 900 °C nicht gefahren werden kann. Um in solchen Fällen den Wärmeverbrauch auf 700 kcal/kg Klinker und darunter senken zu können, ist es vorteilhaft, mit höherem Luftfaktor als 1,1 zu fahren, weil man dann den Wert

$$V = W_1 + K + L$$

erniedrigt und dadurch mehr Wärme gewinnt, als man durch höheren Luftüberschuß verliert (7). Dies wurde bereits für ein Temperaturintervall von 100 °C an der Systemgrenze in Abb. 7 einer früheren Arbeit des Verfassers (8) nachgewiesen.

Tabelle 3

Die Summe der Brennzonenabgaswärme  $B$  und der Kreislaufstaubwärme  $S_1$  an der Systemgrenze des Zementdrehofens bzw. seines Vorwärmers

$\Delta t$ in °C	$t$ in °C	Gleichung der Brennzonenabgastemperatur $t$
150	700	$B + S_1 = 111 + 0,2834 X + 0,2477 X (n - 1)$
200	750	$B + S_1 = 120 + 0,3053 X + 0,2661 X (n - 1)$
300	850	$B + S_1 = 136 + 0,3482 X + 0,3050 X (n - 1)$
400	950	$B + S_1 = 157 + 0,3957 X + 0,3450 X (n - 1)$
500	1050	$B + S_1 = 176 + 0,4410 X + 0,3850 X (n - 1)$
600	1150	$B + S_1 = 196 + 0,4894 X + 0,4250 X (n - 1)$
700	1250	$B + S_1 = 216 + 0,5366 X + 0,4651 X (n - 1)$
800	1350	$B + S_1 = 236 + 0,5849 X + 0,5062 X (n - 1)$

Nachdem auf diese Weise der Wert  $(B + S_1)$  genau ermittelt worden ist, wird er in die Gleichung [4] eingesetzt, so daß nun  $X_{\text{HWS}}$  berechnet werden kann. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 4 aufgenommen worden, und zwar für die Luftfaktoren  $n = 1,1$  und  $n = 1,3$ . Die Grundgleichung (1) (2)

$$X_{\text{HWS}} = G + m \cdot V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

der Tabelle 4 enthält die Größen  $G$  (Grundwärmeverbrauch),  $m$  (Verlustmultiplikator) und  $V$  (Wärmeverluste des Hauptwärmesystems). Die linearen Gleichungen der Tabelle 4 sind in den Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt. Je geringer das Temperaturintervall  $\Delta t$  und der Wärmeverlust  $V$  sind, desto geringer ist der Wärmeverbrauch je kg Klinker.

Ein Vergleich der Abb. 3 und 4 zeigt ferner, daß der Wärmeverbrauch um so größer ist, je größer der Luftfaktor ist. Eine Ausnahme von dieser Luftfaktor-Regel ergibt sich allerdings, wenn die Sekundärluftmenge so klein ist, daß bei  $n = 1,1$  kein hoher Prozentsatz der im Klinker enthaltenen fühlbaren Wärme zurückgewonnen werden kann und

Tabelle 4

Grundgleichungen  $X_{\text{HWS}} = G + m \cdot V$   
(für Luftfaktoren 1,1 und 1,3)

$\Delta t$ in °C	Für $n = 1,1$ : $X = G + m \cdot V$	Für $n = 1,3$ : $X = G + m \cdot V$
150	$X = 381 + 1,45 V$	$X = 411 + 1,56 V$
200	$X = 409 + 1,50 V$	$X = 444 + 1,63 V$
300	$X = 465 + 1,61 V$	$X = 515 + 1,78 V$
400	$X = 544 + 1,76 V$	$X = 619 + 2,00 V$
500	$X = 632 + 1,92 V$	$X = 742 + 2,26 V$
600	$X = 745 + 2,14 V^*$	$X = 911 + 2,61 V$
700	$X = 885 + 2,40 V^*$	$X = 1139 + 3,09 V$
800	$X = 1067 + 2,74 V^*$	$X = 1478 + 3,80 V$

\*) Der Verlustmultiplikator  $m$  wird auch bei Luftfaktor 1,1 bei einem Temperaturintervall von mehr als 500 °C außerordentlich hoch, so daß es auch beim Naßdrehofen auf Vermeidung von Klinkerwärmeverlusten ganz besonders ankommt!

### III. Folgerungen aus der Wärmeverbrauchsformel des Hauptwärmesystems

Während es bei langen Naßdrehöfen leicht ist, den Luftfaktor an der Systemgrenze auf  $n = 1,1$  einzuregeln, weil in die Gase vor deren Eintritt in das Nebenwärmesystem keine Falschlufft eintritt, ist dies bei Trockendrehöfen in der Praxis kaum möglich, so daß bei Trockendrehöfen mit Vorwärmer der Luftfaktor im Vorwärmer auch dann, wenn nur mit 5 % Luftüberschuß im Drehofen gefahren wird, über 1,1 liegt. Abb. 3, die für  $n = 1,1$  gilt, ist daher praktisch nur für Naßdrehöfen und Trockendrehöfen ohne Vorwärmer von Bedeutung.

Abb. 3 zeigt mit aller Deutlichkeit, daß ein Naßdrehofen überhaupt nicht mit nur 1100 bis 1200 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker gefahren werden kann, wenn das Temperaturintervall an der Systemgrenze zu groß ist. Obwohl bei dem Naßofen N der Wärmeverlust  $V = 135$  kcal/kg Klinker nur gering ist, arbeitet er mit 1380 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker, weil er mit 770 °C Temperaturintervall an der Systemgrenze fährt. Dadurch wird die Wärmezufuhr ( $B + S_1$ ) in das Nebenwärmesystem und dadurch die Abgastemperatur des Naßofens zu groß (über 130 °C). Berechnet man bei Naßöfen, die mit mehr als 130 °C Abgastemperatur fahren, das Temperaturintervall an der System-

grenze (4), so stellt man stets fest, daß das Temperaturintervall an der Systemgrenze zu hoch ist.

Ein wirksames Gegenmittel gegen ein zu hohes Temperaturintervall an der Systemgrenze ist eine große Drehofenweite an der Systemgrenze des Naßdrehofens, also eine geringe Tagesleistung in t Klinker/m<sup>2</sup> lichtigem Drehrohrquerschnitt an der Systemgrenze, z. B. von 80 t Klinker je m<sup>2</sup> und Tag. Daher ist große Weite des Drehrohrs an der Systemgrenze besonders wichtig. Von den verschiedenen Typen des Naßdrehofens, die den gleichen lichten Durchmesser in der Sinterzone haben, ist der Typ D der Abb. 5 wärmewirtschaftlich der beste (3).

Für  $V = 135$  kcal/kg Klinker ist der Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS}$  des Nebenwärmesystems gemäß der im folgenden Abschnitt entwickelten Gleichung [14] in Abb. 3 eingesetzt worden. Diese Punkte A, B und C gelten für eine Abgastemperatur von 130 °C. Die zu diesen Punkten gehörenden Temperaturintervalle dürfen auf keinen Fall überschritten werden, weil sonst die Abgastemperatur höher als 130 °C werden würde, wie im folgenden Abschnitt durch Gleichung [10] nachgewiesen wird. Da in der Praxis etwa 32 bis 38 % Wasser im Rohschlamm sind, muß nach Abb. 3 zur Vermeidung einer überhöhten Abgastemperatur darauf geachtet werden, daß das Temperaturintervall nicht über 640 °C bis 720 °C liegt. Diese Bedingung ist in der Praxis meistens nicht erfüllt, so daß sich eine höhere Abgastemperatur als 130 °C ergibt.

Hingegen ist es ohne Nachteil statthaft, wenn mit einem niedrigeren Temperaturintervall als dem der Punkte A, B und C der Abb. 3 gefahren wird. Dann muß ein höherer Luftfaktor als 1,1 angewendet werden, um den Wärmebedarf des Nebenwärmesystems  $B + S_1$  nach Gleichung [8] zu decken. Das hat wärmewirtschaftlich sogar einen Vorteil, weil der Wert  $V$  bei Anwendung höheren Luftüberschusses sinkt. Naßöfen dieser Art sind an besonders niedriger Abgastemperatur (höchstens 130 °C), hohem Luftüberschuß (bis 55 %) und außerordentlich hohem thermischem Wirkungsgrad von etwa 80 % zu erkennen (9).

Demgegenüber haben Naßdrehöfen, die mit geringem Luftüberschuß von etwa 10 % und mit höherer Abgastemperatur als 130 °C fahren, wegen des zu hohen Temperaturintervalles an der Systemgrenze einen geringen thermischen Wirkungsgrad (oft nur 65 bis 72 %). Es wird auf Abb. 6 der zitierten Arbeit (9) verwiesen, welche Öfen der Praxis enthält, ferner auf die Zeilen 5 und 18 der Tabelle 1 der gleichen Veröffentlichung.

Abb. 4 stellt die Abhängigkeit des Wärmeverbrauches je kg Klinker vom Wärmeverlust  $V$  bei 30 % Luftüberschuß an der Systemgrenze dar. Die Punkte A und B beweisen, daß Trockendrehöfen auch bei  $n = 1,3$  mit sehr geringem Wärmeverbrauch fahren können (700 bzw. 675 kcal/kg Klinker), wenn erstens mit 200 °C bzw. 150 °C Temperaturintervall gefahren und zweitens der Wärmeverlust  $V$  auf 157 bzw. 169 kcal/kg Klinker gedrückt wird. Bei hohen Abluft-

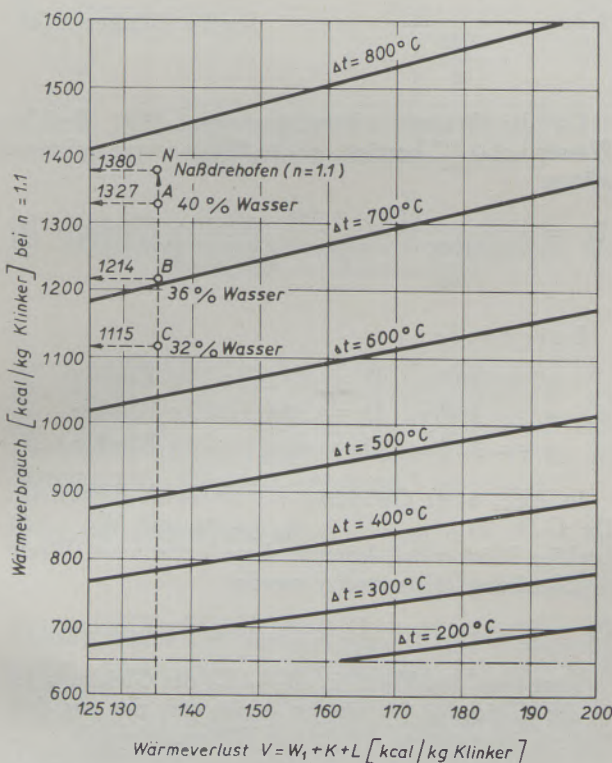


Abb. 3

Der Wärmeverbrauch  $X_{HWS}$  bei Luftfaktor 1,1 an der Systemgrenze



wärmeverlusten, wie sie beim Rostkühler auftreten, sind solch geringe Wärmeverbrauchsdaten ausgeschlossen, weil es nicht möglich ist, den Wert V so tief zu senken, sondern nur bei Verwendung eines Rohrkühlers und gleichzeitiger Anwendung hoher Drehofen- und Kühlerleistungen von mehr als 550 t Klinker je Tag (7).

Die Punkte C und D der Abb. 4 beweisen, daß man trotz 30 %igen Luftüberschusses den Naßdrehofen mit sehr geringem Wärmeverbrauch je kg Klinker (1200 bzw. sogar nur 1100 kcal/kg Klinker) betreiben kann, wenn man mit niedrigem Temperaturintervall an der Systemgrenze fährt (570 °C bzw. 520 °C). Daher ist es auch so wichtig, daß Typ D der Abb. 5 verwendet wird, weil nur dieser Typ ein besonders geringes Temperaturintervall an der Systemgrenze verbürgt.

Wenn ein Naßdrehofen mit 700 t Klinker täglicher Erzeugung 100 kcal Wärme je kg Klinker mehr als notwendig verbraucht, weil der Ofentyp falsch gewählt worden ist, so bedeutet dies einen Mehrverbrauch von etwa 11 t Steinkohle täglich und ergibt in 20 Betriebsjahren einen Mehraufwand an Brennstoff von DM 5.000.000.—, also einen Verlust, der sogar ohne Zinsen und Zinseszinsen erheblich größer ist als der Wert der Drehofenanlage. Daher ist es falsch, am Durchmesser des Drehrohres sparen zu wollen, wie es überhaupt dem Wärmefachmann nicht verständlich ist, daß in

der Praxis immer wieder die Raumleistung eines Drehofens berechnet wird, während oft erst durch geringe Raumleistung die niedrigsten Selbstkosten je t Klinker erreicht werden!

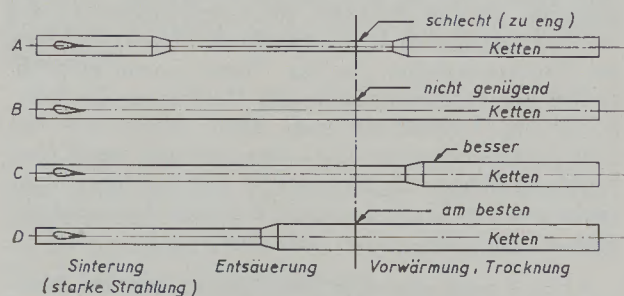


Abb. 5

Naßdrehofen-Typen mit gleichem Querschnitt der Sinterzone

#### IV. Die Wärmeaufwandsformel des Nebenwärmesystems

Für das Nebenwärmesystem gilt nach Abb. 1 die Wärmebilanzgleichung

$$(B + S_1) = (G + S_2) + R_2 + D + W_2 + A \quad [5]$$

Bei 1,56 kg trockenem Rohmehl je kg Klinker ist die Wassermenge bei w % Wassergehalt des Schlammes

$$S = \frac{1,56}{\frac{100}{w} - 1} \quad [\text{kg/kg Klinker}] \quad [6]$$

Da die Wasserverdampfungswärme 597 kcal/kg Wasser bei 0 °C beträgt, ist die Wasserverdampfungswärme

$$D = \frac{931}{\frac{100}{w} - 1} \quad [\text{kcal/kg Klinker}] \quad [7]$$

Beispiele:

- w = 40 %; D = 631 kcal/kg Klinker
- w = 36 %; D = 524 kcal/kg Klinker
- w = 32 %; D = 438 kcal/kg Klinker

In Abb. 6 ist Gleichung [7] graphisch dargestellt. Da G = 215, S<sub>2</sub> = 12, R<sub>2</sub> = 28 und W<sub>2</sub> ~ 16 kcal/kg Klinker ist, können diese konstanten Werte in Gleichung [5] eingesetzt werden:

$$(B + S_1) = 271 + D + A \quad [\text{kcal/kg Klinker}] \quad [8]$$

Setzt man den Wert für (B + S<sub>1</sub>) der Gleichung [4] in die Gleichung [8] ein, so ergibt sich der aus dem Nebenwärmesystem errechnete Wärmeverbrauch

$$X_{\text{NWS}} = 424 + V + D + A \quad [\text{kcal/kg Klinker}] \quad [9]$$

Interessant ist, daß in dieser Formel außer den für das Nebenwärmesystem typischen Werten D und A

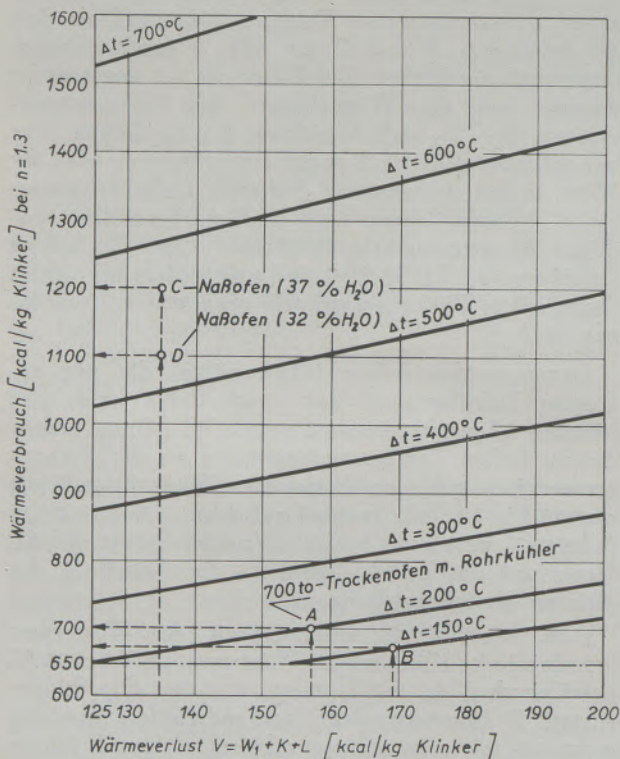


Abb. 4

Der Wärmeverbrauch X<sub>HWS</sub> bei Luftfaktor 1,3 an der Systemgrenze

auch der zum Hauptwärmesystem gehörige Wert  $V$  erscheint, auf dessen Senkung es also auch hier ankommt.

Aus der Gleichung [8] ergibt sich, daß der Abgaswärmeverlust

$$A = (B + S_1) - (D + 271) \text{ [kcal/kg Klinker]} \quad [10]$$

ist. Gleichung [10] beweist, daß die besten Einbauten der Trocknungszone keinen hohen Wärmeverbrauch

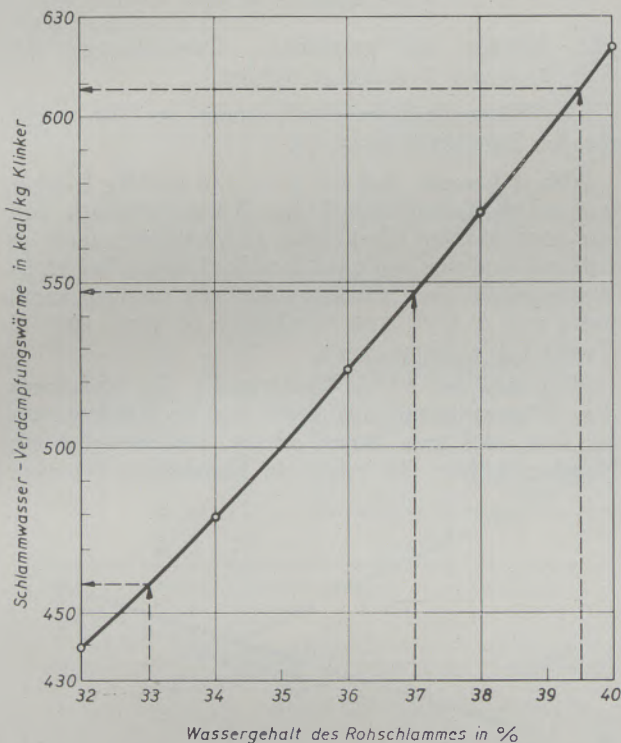


Abb. 6

Die Schlammwasserverdampfungswärme in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Rohschlammes

verhindern, wenn die Wärmezufuhr  $(B + S_1)$  ins Nebenwärmesystem zu hoch ist. Das ist auch der Grund, daß es auf eine Niedrighaltung des Temperaturintervalles  $\Delta t$  an der Systemgrenze besonders ankommt.

Da die Doppelgleichung

$$X = X_{HWS} = X_{NWS} \quad [11]$$

besteht, ergibt sich aus den Abb. 3 und 4, daß sich nichts „automatisch“ regelt, sondern daß auch beim Naßdrehofen auf Geringhaltung des Temperaturintervalles  $\Delta t$  ebenso geachtet werden muß wie beim Trockendrehofen, wenn hohe Brennstoffverluste vermieden werden sollen, die im Laufe von 20 Betriebsjahren des Drehofens viele Millionen Deutsche Mark betragen können, wie im Abschnitt III dargelegt worden ist.

Gleichung [9] erlaubt es nun, das Minimum von  $X_{NWS}$  zu berechnen, wenn die Abgastemperatur  $130^\circ\text{C}$ , also nicht höher, sein soll. Der Abgaswärmeverlust  $A$  setzt sich bei  $130^\circ\text{C}$  Abgastemperatur aus folgenden Posten zusammen:

#### 1. Fühlbare Wärme des Schlammwasserdampfes

1 kg Wasserdampf von  $130^\circ\text{C}$  enthält 58,4 kcal Wärme. Da  $S = \frac{D}{597}$ , so ist der Wärmeinhalt des Dampfes  $58,4 \cdot \frac{D}{597} = 0,0978 D$  kcal/kg Klinker.

#### 2. Fühlbare Wärme des Hydratwasserdampfes

Da 0,024 kg Wasserdampf je kg Klinker frei werden, so ist dessen Wärmeinhalt  $0,024 \cdot 58,4 = 1,4$  kcal/kg Klinker.

#### 3. Fühlbare Wärme der Karbonat-Kohlensäure

Bei  $0,27 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$  je kg Klinker ist diese Wärme 14,5 kcal/kg Klinker.

#### 4. Feuchtes Verbrennungsgas

Nach Tabelle 1 fallen bei luftsatter Verbrennung  $0,00112389 \text{ Nm}^3$  feuchtes Verbrennungsgas je kcal Heizwert an. Der Wärmeinhalt ist also  $0,00112389 \cdot 0,333 \cdot 130 = 0,0487 X$  kcal/kg Klinker.

#### 5. Luftüberschuß

Nach Tabelle 1 ist die theoretische Verbrennungsluftmenge  $0,0010816 \text{ Nm}^3$  je kcal Heizwert. Bei Luftfaktor  $n$  ist der Wärmeinhalt des Luftüberschusses

$$\begin{aligned} &0,0010816 \cdot X \cdot 0,3123 \cdot 130 (n - 1) = \\ &= 0,0439 X (n - 1) \text{ kcal/kg Klinker.} \end{aligned}$$

Bei  $130^\circ\text{C}$  Abgastemperatur ist also der Abgaswärmeverlust

$$\begin{aligned} A = &0,0978 D + 1,4 + 14,5 + \\ &+ 0,0487 X + 0,0439 X (n - 1) \quad [12] \end{aligned}$$

Setzt man diesen Wert für  $A$  in die Gleichung [9] ein, so ergibt sich der Mindestwärmeverbrauch zu

$$\begin{aligned} X_{NWS \text{ min}} = &\frac{V + 1,0978 D + 440}{0,9513 - 0,0439 (n - 1)} \\ &\text{[kcal/kg Klinker]} \quad [13] \end{aligned}$$

Für Luftfaktor  $n = 1,1$  ist

$$\begin{aligned} X_{NWS \text{ min}} = &1,056 (V + 1,0978 D + 440) \\ &\text{[kcal/kg Klinker]} \quad [14] \end{aligned}$$

Würde man eine entsprechende Rechnung für Luftfaktor  $n = 1,3$  vornehmen, so würde sich die gleiche Formel ergeben wie Gleichung [14], doch mit dem Unterschied, daß an Stelle des Wertes 1,056 die Zahl 1,066 tritt. Der Unterschied im Ergebnis ist, daß der Mindestwärmeaufwand bei  $n = 1,3$  nur 1% höher

ist als bei  $n = 1,1$ . Diese Rechnung wäre aber nicht der Wirklichkeit entsprechend, weil mit steigendem Luftfaktor der Taupunkt sinkt und damit auch die Abgastemperatur entsprechend gesenkt werden kann. Bei einem Wärmeverbrauch von z. B. 1200 kcal/kg Klinker ist die Luftmenge bei  $n = 1,3$  um  $0,26 \text{ Nm}^3$  je kg Klinker größer als bei  $n = 1,1$ , so daß der Taupunkt um  $2^\circ\text{C}$  sinkt und damit auch die Abgastemperatur um  $2^\circ\text{C}$  auf  $128^\circ\text{C}$  ermäßigt werden kann. Daher ist der Faktor 1,066 mit dem Quotienten  $\frac{128}{130}$  zu multiplizieren, und es ergibt sich der Faktor 1,049. Es ist also für Luftfaktor  $n = 1,3$

$$X_{\text{NWS min}} = 1,049 (V + 1,0978 D + 440) \quad [\text{kcal/kg Klinker}] \quad [15]$$

### V. Folgerungen aus der Wärmeaufwandsformel des Nebenwärmesystems

Die Gleichungen [14] und [15] sind in Abb. 7 graphisch dargestellt. Der Mindestwärmeverbrauch steigt stark mit zunehmendem Wärmeverlust  $V$  und sinkt etwas mit dem steigenden Luftfaktor (s. Abb. 7). Hervorzuheben ist, daß bei Erhöhung des Luftüberschusses der Wert  $V$  und damit nach Abb. 7 der Mindestwärmeaufwand je kg Klinker sinkt, da mehr Klinkerwärme zurückgewonnen wird. Da der wärmewirtschaftliche Nachteil des höheren Luftüberschusses durch entsprechend weite Bemessung des Drehofens an der Systemgrenze durchaus kompensiert werden kann, wie die Darlegungen in den Abschnitten III und VI zeigen, ist der Beweis erbracht, daß mit hohem Luftüberschuß der geringste Wärmeaufwand je kg Klinker erreicht werden kann, wenn nur bei der Konstruktion des Ofens auf große Ofenweite an der Systemgrenze geachtet wird. Auch bei nur 32% Wassergehalt des Schlammes wird man den Wärmeverbrauch nur dann von heute etwa 1220 kcal/kg Klinker auf etwa 1100 kcal/kg Klinker senken können, wenn diese Vorschläge realisiert werden (3). Allein mit Einbauten ist dieses Ziel nicht erreichbar, da jede Staubaufwirbelung auch einen zusätzlichen Staubtransport zum Ofeneinlauf hin und eine zusätzliche Abwertung von Hochtemperaturwärme bedeutet.

Die Beobachtung, daß eine Verminderung des Wassergehaltes des Schlammes zu einer gewissen Senkung des Wärmeverbrauches führt, ist ebenfalls auf die Verminderung des Temperaturintervalles  $\Delta t$  zurückzuführen. Wenn ein Drehofen bestimmter Länge statt mit Schlamm mit hohem Wassergehalt entweder mit Schlamm mit geringem Wassergehalt oder sogar mit trockenem Rohmehl beschickt wird, dehnt sich die Länge der Entsäuerungszone aus. Dadurch wird die Verweilzeit des Gases in der Kalzinierungszone länger und das Temperaturintervall an der Systemgrenze wird geringer (3). Der thermische Wirkungsgrad kann hierdurch aber nicht auf 77 bis 80% erhöht werden, sondern nur durch große Drehofenweite an der Systemgrenze.

Die Erweiterung des Drehofens ist ein viel wirksameres Verfahren, weil bei gleicher Ofenleistung die

Verweilzeit mit dem Quadrat des lichten Rohrdurchmessers wächst. Erst in Verbindung mit großer Drehofenweite an der Systemgrenze wird bei geringem Wassergehalt des Schlammes der Wärmeverbrauch auf den Mindestwärmeverbrauch  $X_{\text{NWS min}}$  der Abb. 7 vermindert (3).

### VI. Das Wärme Gleichgewicht zwischen Haupt- und Nebenwärmesystem

Da die Doppelgleichung

$$X = X_{\text{HWS}} = X_{\text{NWS}}$$

gilt, können die graphischen Darstellungen der Abb. 3, 4 und 7 vereinigt werden.

Das Wärme Gleichgewichtsdiagramm der Abb. 8 gilt für den Luftfaktor  $n = 1,3$ .

Abb. 8 beweist, daß bei  $V = 130 \text{ kcal/kg Klinker}$  und 30% Luftüberschuß ein Wärmeverbrauch von nur 1200 kcal/kg Klinker bei 36% Wassergehalt im Schlamm und von nur 1102 kcal/kg Klinker bei 32% Wassergehalt des Schlammes erreicht werden kann, wenn mit  $\Delta t = 580^\circ\text{C}$  (Punkt N) bzw.  $520^\circ\text{C}$  (Punkt Q) gefahren wird.

Will man bei 32% Wassergehalt des Schlammes den Wärmeaufwand auf 1100 kcal/kg Klinker vermindern, muß man darauf achten, daß entweder ein Duothermkühler (3) oder ein Rohrkühler (7) ver-

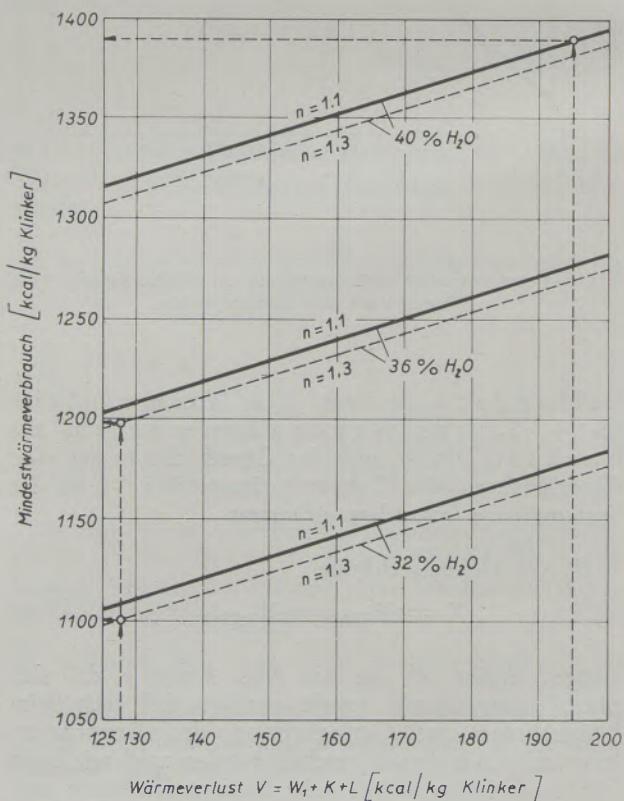


Abb. 7

Der Wärmeverbrauch  $X_{\text{NWS}}$  bei Luftfaktor 1,1 und 1,3 an der Systemgrenze

wendet wird, damit  $V = W_1 + K + L$  nicht zu groß wird (Abb. 7), wobei weitere Voraussetzung eine Drehofenleistung von über 550 t täglich ist (7).

Wird mit zu hohem Temperaturintervall  $\Delta t$  gefahren (siehe Punkt T der Abb. 8), so ergeben sich zwangsläufig Wärmeverbrauchszahlen, die über den technisch möglichen geringsten Wärmeverbrauchszahlen liegen. Die meisten Naßöfen der Praxis fahren mit zu hohem Temperaturintervall und haben daher eine höhere Abgastemperatur als 130 °C, auch wenn sie mit Luftfaktor 1,1 betrieben werden\*).

Luftüberschuß ein Wärmeverbrauch von 1293 kcal/kg Klinker, während sich der Wärmeverbrauch des Naßofens mit  $\Delta t = 500$  °C (weites Drehrohr an der Systemgrenze) trotz des 30prozentigen Luftüberschusses nur auf 1126 kcal/kg Klinker stellt! Der Unterschied im Wärmeverbrauch ist also 167 kcal/kg Klinker, also sehr groß. Er ist in Wirklichkeit aber noch viel größer, weil der mit 30 % Luftüberschuß fahrende Ofen trotz seines geringen Wärmeverbrauchs eine um 15 % größere Kühlluftmenge je kg Klinker und daher in Wirklichkeit einen geringeren Wert V hat als der mit nur 10 % Luftüberschuß fahrende Ofen.

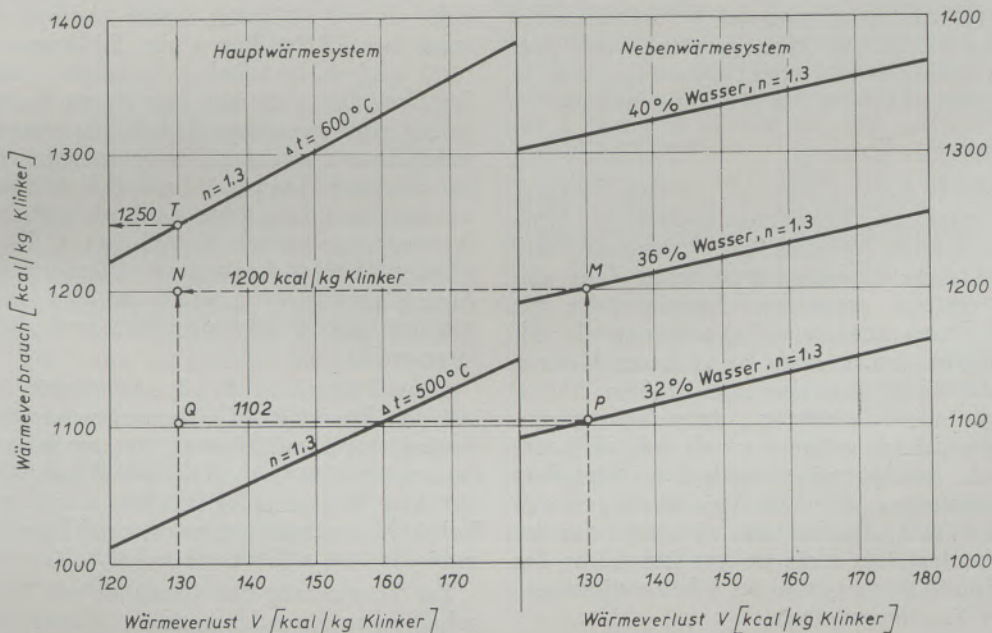


Abb. 8

Das Wärmegleichgewicht zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem bei Luftfaktor 1,3

Nach Tabelle 4 gilt für den Naßofen mit  $\Delta t = 700$  °C und Luftfaktor  $n = 1,1$  die Gleichung

$$X = 885 + 2,40 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Demgegenüber hat der Naßofen mit  $\Delta t = 500$  °C auch bei 30 % Luftüberschuß nach Tabelle 4 einen geringeren Wärmeverbrauch:

$$X = 742 + 2,26 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Ist zum Beispiel  $V = 170$  kcal/kg Klinker, so ergibt sich für den Naßofen mit  $\Delta t = 700$  °C (enges Drehrohr an der Systemgrenze) und 10 %

Zur Erzielung eines hohen thermischen Gesamtwirkungsgrades ist ein niedriges Temperaturintervall an der Systemgrenze (Abb. 5) um so notwendiger, je geringer der Wassergehalt des Rohschlammes ist (3). Während bei Trockendrehöfen mit guten Vorwärmern ( $\Delta t = 200$  °C) der Verlustmultiplikator  $m$  nur etwa 1,5 bis 1,6 ist, ist der Verlustmultiplikator  $m$  bei Naßöfen wegen ihres hohen  $\Delta t$  etwa 2,3 bis 2,8 (s. Tabelle 4). Es ist also beim Naßofen ganz besonders wichtig, durch hohe Kühlluftmenge je kg Klinker die Hochtemperaturwärmeverluste des Hauptwärmesystems durch möglichst restlose Rückgewinnung der Klinkerwärme zu vermindern.

Da bei einigen Lesern der Eindruck entstanden ist, daß der Verfasser hohen Luftüberschuß schlechthin vorgeschlagen habe, möchte er an dieser Stelle darauf hinweisen, daß er die Anwendung eines hohen Luftüberschusses stets an die Voraussetzung geknüpft hat, daß für ein niedriges Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze Sorge getragen wird.

\*) D. J. Mesurow und G. W. Pinjewitsch vom Institut für Chemiemaschinenbau in Moskau haben in Nr. 1/1959 der Silikattechnik, S. 32, gleichfalls festgestellt, daß ein zu hohes Temperaturintervall an der Systemgrenze „zu einer Überschußmenge an Niedertemperaturwärme an der Beschickungsseite des Ofens“ führt.

Es sei hier nur auf Abb. 12 und die Zusammenfassung einer früheren Veröffentlichung (9) verwiesen.

Der Lepolofen gehört eigentlich auch zu den Naßdrehöfen, da die Granalien 12 % Wasser enthalten. Da die Wasserverdampfungswärme  $D$  dann 127 kcal/kg Klinker beträgt, hat der Lepolofen nach Gleichung [15] folgende Mindestwärmeverbrauchszahlen:

$$V = 180 \text{ kcal/kg Klinker: } 796 \text{ kcal/kg Klinker}$$

$$V = 160 \text{ kcal/kg Klinker: } 776 \text{ kcal/kg Klinker}$$

### Zusammenfassung

Die Formeln zur Berechnung des Wärmeverbrauches  $X$  in kcal/kg Klinker werden, getrennt nach dem Haupt- und Nebenwärmesystem, aufgestellt und in Beziehung gesetzt (Abb. 8). Es gilt die Gleichung

$$X_{HWS} = X_{NWS} \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Der Naßofen fährt nur mit niedriger Abgastemperatur, wenn das Temperaturintervall  $\Delta t$  Gas-Gut an der Grenze zwischen der Vorwärme- und Kalzinierzone dem Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS}$  des Nebenwärmesystems entspricht. Naßöfen, die mit höherem Temperaturintervall  $\Delta t$  fahren, als sich für  $X_{NWS}$  ergibt, haben auch bei dichtem Kettenbehang in der Trocknungszone eine größere Abgastemperatur als 130 °C. Naßöfen, deren Temperaturintervall  $\Delta t$  erheblich geringer ist als sich für Luftfaktor  $n = 1,1$  ergibt, zeichnen sich durch besonders geringe Abgastemperatur und besonders geringen Wärmeverbrauch je kg Klinker aus, weil nicht nur der Abgaswärmeverlust sehr klein ist, sondern wegen des höheren Luftüberschusses auch der Klinkerwärmeverlust und der Strahlungsverlust.

Der Wärmeverbrauch des mit hoher Leistung von

Wenn Lepolöfen mit 700 t Tagesleistung oder darüber mit Rohrkühlern statt mit Rostkühlern betrieben würden, würde sich der Wärmeverbrauch bei sehr guter Isolierung der Heißkammer wohl noch auf 770 bis 780 kcal/kg Klinker vermindern lassen. Im Gegensatz zum Schwebegaswärmetauscherofen (7) stände bei Verwendung eines Rohrkühlers aber keine Abfallwärme zur Trocknung von Gut zur Verfügung, es sei denn, daß die Wärme des aus dem Rohrkühler austretenden Klinkers hierfür ausgenutzt würde.

mehr als 550 t Klinker täglich betriebenen Naßöfen kann bei 32 % Wasser des Schlammes sogar auf 1100 kcal je kg Klinker vermindert werden, wenn der Drehofen entweder mit einem Duotherm-Rostkühler oder mit einem Rohrkühler versehen ist und außerdem mit geringem Temperaturintervall  $\Delta t$  fährt. Ein niedriges Temperaturintervall  $\Delta t$  kann erreicht werden, wenn der lichte Drehrohrquerschnitt an der Systemgrenze genügend groß ist (z. B. 0,012 m<sup>2</sup>/t Klinker/24 h) und als beste Ofenform Typ D der Abb. 5 gewählt wird, welche im Laufe einer 20jährigen Betriebszeit außerordentlich große Kohlenersparnisse ergibt.

Der Trockendrehofen mit Vorwärmer, 200 °C bzw. 150 °C Temperaturintervall an der Systemgrenze und Einsatz von trockenem Rohmehl benötigt bei 30 % Luftüberschuß lediglich 700 bzw. 675 kcal Wärme je kg Klinker, sofern er mit einem Rohrkühler versehen ist und eine Tagesleistung von mehr als 550 t Klinker hat (Abb. 4).

Bei Verwendung von Granalien mit 12 % Wassergehalt kann ein solch geringer Wärmeverbrauch nicht erreicht werden, weil der Wert  $X_{NWS}$  höher ist.

### Summary

The equations for determining the amount of heat  $X$  in kcal/kg of clinker are derived separately for the main system of heat and for the auxiliary system of heat and the relations between them are established (fig. 8). This is the respective equation:

$$X_{HWS} = X_{NWS} \quad (\text{kcal/kg of clinker})$$

The wet rotary furnaces are only operated at a lower temperature of waste gases, if the difference in temperature  $\Delta t$  gas — product at the boundary between pre-heating and calcination zone corresponds to the minimum consumption of heat,  $X_{NWS}$  of the auxiliary system. Wet rotary furnaces operating at a higher difference of temperature  $\Delta t$ , than that determined for  $X_{NWS}$  have temperatures of the waste gases of over 130 °C, even if the chains hanging in the drying zone are plentiful. Wet furnaces with differences in temperature  $\Delta t$  considerably lower than should be expected for an air factor of 1.1 are characterized by a particularly low

temperature of the waste gases and a particularly low consumption of heat per kilogram of clinkers for the reason, that the losses of heat in the waste gas are very low and moreover since the loss of heat in the clinkers and the radiation losses are very low on account of the greater excess of air.

The heat consumption of the wet rotary furnace with a daily output of more than 550 tons of clinkers can be reduced to even 1100 kcal per kilogram of clinker if the sludge contains 32 % of water and if the rotary furnace is equipped either with a „DUOTHERM grate-cooler“, or with a tubular radiator with a small difference  $\Delta t$  of temperature. A small difference of temperature also can be obtained, if the clear cross-section of the rotary furnace at the boundary of the system is sufficiently large (e. g. 0.012 m<sup>2</sup>/to of clinkers/24 h) and if type D (fig. 5) is selected as the best form of furnace, which brought exceptionally big savings of coal during a twenty years period of operation.

The dry rotary furnace with pre-heater and a difference of temperature of 200 °C or 150 °C respectively at the boundary of the systems, when charging with dry crude stone powder requires only 700 to 675 kcal/kg of clinker, if operating with 30 % excess of air, provided that it is equipped

with a tubular radiator and has a daily output of more than 550 tons of clinkers (fig. 4).

When using granules with a water content of about 12 % such a low consumption of heat cannot be expected, because the value  $X_{NWS}$  is higher.

### Résumé

Les équations permettant à déterminer la consommation de chaleur  $X$  en kcal/kg de clinker seront séparées suivant le système principal et auxiliaire de chaleur et la relation entre les deux systèmes est établie (fig. 8). On a établi l'équation suivante

$$X_{HWS} = X_{NWS} \quad (\text{kcal/kg de clinker})$$

Le four rotatif au procédé humide ne marche avec une température basse des gaz brûlés que lorsque la différence de température  $\Delta t$  gaz/charge à la dépense minimum de chaleur  $X_{NWS}$  du système auxiliaire de chaleur. Les fours au procédé humide marchant à une différence de température  $\Delta t$  plus élevée que celle résultant pour  $X_{NWS}$  ont, même lorsqu'ils disposent d'un chaînage compact, une plus grande température des gaz brûlés que 130 °C dans la zone de séchage. Les fours au procédé humide dont la différence de température  $\Delta t$  sera sensiblement inférieure à celle déterminée pour le facteur d'air  $n = 1.1$  se distinguent par une température de gaz brûlés et une dépense de chaleur particulièrement basses par kg de clinker, parce que non seulement la perte de chaleur des gaz brûlés est insignifiante mais aussi la perte de chaleur du clinker et la perte par radiation à cause de l'excès d'air plus élevé.

La consommation de chaleur du four au procédé humide avec le grand rendement de plus de 550 tonnes de clinker par jour avec 32 % d'eau de la pâte, peut être réduite à 1100 kcal/kg de clinker, quand le four rotatif est muni d'un Duothermrefroidisseur par grille ou d'un refroidisseur tubulaire et en outre marche avec une différence de température  $\Delta t$  basse. Une basse différence de température  $\Delta t$  peut être obtenue lorsque la section intérieure de la tôle à la limite du système soit suffisamment large (par exemple 0.012 m<sup>2</sup>/tonne de clinker/24 heures) et en choisissant le meilleur type de four D de la figure 5; qui au cours de 20 ans de service permet d'obtenir des économies considérables en charbon.

Le four rotatif au procédé sec avec réchauffeur, à une différence de température de 200 °C ou de 150 °C respectivement à la limite du système, chargé de la matière crue (farine sèche) nécessite seulement 700 ou 675 kcal chaleur par kg de clinker lors d'un excès d'air de 30 %; condition en est toutefois que le four dispose d'un refroidisseur tubulaire et que sa production journalière s'élève à plus de 550 t de clinker (fig. 4). En utilisant des granules avec une teneur en eau de 12 %, cette faible dépense de chaleur ne sera pas atteinte, la valeur  $X_{NWS}$  étant plus élevée.

### Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Untersuchung der beiden Wärmesysteme des Drehofens für Portlandzement. Tonind.-Ztg. 77 (1953), Heft 1/2, S. 2-8 (Sonderdruck Nr. 72 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
2. Kühl, H., Zement-Chemie, Band II, VEB Verlag Technik, Berlin 1958, S. 597-599.
3. Eigen, H., Der Zementdrehofen mit 1100 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker, Tonind.-Ztg. 82 (1958), Heft 20, S. 441-445 (Sonderdruck Nr. 239 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
4. Eigen, H., Beitrag zur Thermophysik des Zementdrehofens, Tonind.-Ztg. 82 (1958), Heft 16, S. 337-341 (Sonderdruck Nr. 230 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
5. Bornschein, G., Beurteilung des Betriebes braunkohlenstaub-teilgefeuerter langer Naßdrehöfen. Silikattechnik 9 (1958), Heft 12, S. 561-566.
6. Zur Strassen, H., Die geometrische Darstellung des Wärmedurchganges durch Ofenmauerwerk Zement-Kalk-Gips 5, (1952), H. 3, S. 65-74.
7. Eigen, H., Der Zementdrehofen mit Rohrkühler und 700 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker, Radex-Rundschau 1959, Heft 1, S. 455-459.
8. Eigen, H., Betriebsbedingungen des Zementdrehofens mit 650 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker, Tonind.-Ztg. 81 (1957), Heft 11/12, S. 185-192 (Sonderdruck Nr. 199 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
9. Eigen, H., Verbesserung der Wärmewirtschaft des langen Zement-Naßdrehofens, Radex-Rundschau 1957, Heft 4, S. 655-667.
10. Ruppert, G., Lepolöfen mit einem Wärmeverbrauch von 750 kcal/kg Klinker unter Ausnützung der Abwärme, Zement-Kalk-Gips 5 (1958), Heft 5, S. 212-216.

## Basische, blechummantelte Hängesteine und deren Verwendung im Industrieofenbau

Von H. L. Steyrleithner, Radenthein

*(Entwicklung blechummantelter basischer Spezialsteine; Vorteile der blechummantelten, chemisch gebundenen Steine; Erfindung der Ferroclipaufhängung; Eigenschaften des Ferroclipsteines; maximale Materialausnützung durch Laschensteine; Wesen und Anwendung basischer Hängekonstruktionen in den USA; „suspended ends“; Ferroclip-Hängedecken und -gewölbe; Einführung und Verbreitung moderner Hängesysteme in Europa; allgemeine Haltbarkeitsangaben; verschiedene Verwendungsbeispiele.)*

*(Development of metal cased basic refractory bricks; advantages of metal cased chemically bound bricks; invention of the ferro-clip suspension; characteristics of the ferro-clip brick; wearing down of ferro-clip bricks to the utmost; principle and application of basic suspended roof construction in the USA; „suspended ends“; ferro-clip suspended roofs and arches; introduction and spreading of modern suspended systems in Europe; general data on durability; miscellaneous examples of use.)*

*(Le développement des briques spéciales basiques avec enrobage de tôle; les avantages des briques chimiquement liées avec enrobage de tôle d'acier; l'invention de la suspension ferroclip; caractéristique des briques ferroclip; l'utilisation maximale à l'aide des briques ferroclip avec patte mortaisée; méthode et utilisation des constructions basiques de suspension en USA; „suspended ends“; la voûte usuelle et la voûte suspendue ferroclip; installation et propagation des systèmes suspendues modernes en Europe; données générales sur les durées atteintes; divers exemples d'application.)*

Das Bestreben, neben einer Leistungssteigerung und Senkung des Wärmeverbrauches auch den Ausnutzungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit metallurgischer Öfen noch weiter zu verbessern, förderte in den letzten Jahren die rasche Verbreitung blechummantelter, basischer Spezialsteine. Durch ihre Verwendung konnte nicht nur eine Verlängerung der Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung erzielt werden, sondern es ergab sich auch eine wesentliche Verkürzung der Stillstandszeiten bei Neuzustellungen und Reparaturen.

An der Entwicklung dieses unbestreitbaren technischen Fortschrittes hatte vor allem R. P. Heuer maßgeblichen Anteil. Bereits im Jahre 1938 wurde die Erfindung von Blechmantelsteinen zum Patent angemeldet (1), womit eine bedeutende Verbesserung der seit langem bekannten primitiven Methode gelungen war, nach welcher magnesitische Massen erdfeucht in Blechformen gestampft und die auf solche Weise hergestellten Formlinge nach Trocknung ungebrannt, ohne weiteren Fugenbaustoff als Mauerwerk von Ofenwänden verlegt wurden. Im Gegensatz hierzu beruht jedoch der Grundgedanke der Fabrikation von SK-Steinen darauf, daß die vorgefertigte Blechhülle mit der basischen Füllmasse, die je nach Einbaustelle und Verwendungszweck in ihrer Zusammensetzung und im Kornaufbau in weiten Grenzen variiert werden kann, in der Form durch einen einzigen Preßvorgang zu einem homogenen, maßgerechten Mantelstein hoher Kaltdruckfestigkeit verbunden wird.

Gegenüber allen bisher gebräuchlichen Bauweisen von Ofenwänden, die außerhalb des Bereiches flüssigen Metalls oder Schlacke liegen, hat die Zustellung mit Blechmantelsteinen den großen Vorteil, daß man diese ohne jedweden Mörtel nur zu verschlachten braucht. Eine derartig einfache und rasche Verlegung bringt eine beachtliche Ersparnis an Zustellungszeit und Kosten, welche letztere noch dadurch günstig beeinflusst werden, daß es zufolge des dicht anliegenden, schützenden Blechmantels kaum einen Steinverlust

durch Bruch am Transport, während der diversen Manipulationen und schließlich beim Einbau gibt. Bei Betriebstemperatur kommt es zwischen dem von der Ofenatmosphäre oxydierten Blech und der magnesitischen Steinmasse zur Bildung hochfeuerfesten Magnesiaferrits, wodurch ein kompakt verfrittetes Mauerwerk entsteht, das auch gegen mechanische Beschädigungen widerstandsfähig ist.

Auf Grund der guten Bewährung dieses Spezialmaterials war es naheliegend, damit nicht nur Ofenmauern zuzustellen, sondern die Steine zusätzlich noch mit einer Hängevorrichtung zu versehen, um sie auch zum Bau basischer Hängedecken und -gewölbe, beziehungsweise auch für verankerte Wände verwendbar zu machen. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Lösung dieses Problems, die sich hinsichtlich der Steinformen vielfach an Vorbilder bekannter Schamotte- und Silikadecken anlehnten, erlangte die vollkommen neue Idee der „Ferroclipaufhängung“, welche in den USA schon im Jahre 1944 patentrechtlich geschützt wurde, weltweite Bedeutung (2).

In basischen Hängekonstruktionen wurden nämlich bislang ausschließlich nur gebrannte Formsteine verwendet, die zur Verbindung mit der Haltevorrichtung mit Vorsprüngen oder Ausnehmungen versehen waren. Der Ferroclipstein hingegen ist ein chemisch gebundener, ungebrannter basischer Stein hoher Feuerfestigkeit, der an seinem, der Feuerseite abgekehrten Ende eine Ausnehmung besitzt, welche ein in die Steinmasse eingepreßter Metallbügel nach oben abschließt.

Da dieser Bügel mit dem äußeren Stirnende des Steines bündig verläuft, bleibt für den Verschleiß mehr Steinstärke übrig, wodurch die Tragvorrichtung aus der Zone gefährlicher Temperatureinwirkung kommt. Das eine, hammerkopfförmig ausgebildete Ende des Traghakens greift gewöhnlich in zwei, mit den Ausnehmungen einander zugekehrte Steine ein, während das andere Hakenende meistens zur paar-

weisen, gleitenden Aufhängung an vorbereiteten Tragprofilen dient, die an der Ofenarmierung befestigt sind. Ferroclipsteine lassen sich auf diese Weise sehr einfach und rasch der Reihe nach verhängen, so daß ihr Einbau auch von ungeübten Arbeitskräften ohne weiteres ausführbar ist.

Die Kombination von Blechmantel und Ferroclip zum blechummantelten Hängestein ergab schließlich den idealen basischen Steintyp, dessen sinnvolle Verwendung dem modernen Industrieofenbau vollkommen neuartige Konstruktionsmöglichkeiten wies (Abb. 1).

Wegen des widerstandsfähigeren Verhaltens basischer Massen mit geringem Chromerzanteil gegen Infiltration und Bursting, finden neuerdings hochfeuer-

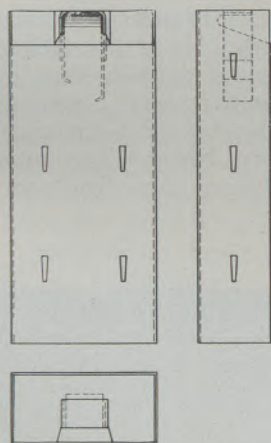


Abb. 1  
Ferroclipstein

feste Magnesit-Chromsteine in heißgehenden Öfen zunehmende Verwendung. Bei schroffem Temperaturwechsel wie er in Gewölben und Decken auftreten kann, unterliegt diese Steinqualität jedoch stärkerem Verschleiß durch Abplatzen, eine Eigenschaft, die sich naturgemäß besonders ungünstig an Hängesteinen auswirkt. Eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften und somit auch der Haltbarkeit solcher Steine gelang gleichfalls mit der Entwicklung eines in den Vereinigten Staaten von Amerika schon im Jahre 1952 zum Patent angemeldeten Ferroclip-Sondersteines (3), bei welchem die blechummantelte magnesitische Steinmasse zusätzlich noch durch zwei, beidseitig des Ferroclipbügels längslaufende Innenbleche dreigeteilt ist. Durch die Anordnung dieser mit dem Mantel verschweißten Innenarmierung entstehen gegen Temperaturschwankungen unempfindlichere Teilstücke kleineren Volumens, die dazu beitragen, daß sich die Spallingfestigkeit des ganzen Steines beträchtlich erhöht. Den festen Verband der einzelnen Hängesteine untereinander gewährleistet der verkittende Magnesiaferrit, welcher unter dem Einfluß der Betriebstemperatur und Ofenatmosphäre durch Oxydation des Mantels an den feuerseitigen Steinrändern rasch entsteht. Die von der Steinmasse dicht

umschlossenen Zwischenbleche hingegen, der Sauerstoffeinwirkung in geringerem Maße ausgesetzt, werden im Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C allmählich zu Eisenoxydul umgewandelt, welches durch Diffusion und Kapillarwirkung in die zwischen den Periklaskristallen offenen Poren einwandert und so im Steingefüge ein dasselbe verfestigendes Netzwerk bildet. Die Innenblechlamellen unterteilen demnach einerseits als Traggerüst die Steinmasse und verhindern hierdurch die Abplatz- beziehungsweise Schälneigung, weil eine eventuelle Ribbildung sich zufolge der Trennschichten nicht durch den ganzen Steinquerschnitt fortsetzen kann und andererseits bekommt das Steingefüge durch die FeO-Infiltration größere Festigkeit, die den Widerstand sowohl gegen thermische als auch gegen chemische Einflüsse bedeutend erhöht. Es konnten also fast sämtliche, basischen Hängesteinen bisher noch anhaftende Mängel mit diesem innenarmierten Stein weitgehend behoben werden.

Noch größeren Rückbrand und somit maximal mögliche Steinausnutzung läßt sich nun mit der neuesten amerikanischen Konstruktion, dem sogenannten Laschenstein erreichen (4), dessen stählerne Aufhängevorrichtung auch bei starker Abnutzung fast zur Gänze dem Bereich hoher Temperaturen entzogen ist. Bei dieser Steinart, die mit oder ohne Innenbleche (Abb. 2) hergestellt werden kann, sind sowohl der Mantel als auch die feuerfeste Masse am „kalten Ende“ mit einer, über den Stein vorragenden Traglasche aus hitzebeständigem Blech fest verbunden. Zum leichteren Transport wird die, mit einem ausgestanzten Schlitz für den Eingriff des Hängers versehene Lasche, bei der Herstellung des Steines an dessen Endfläche gepreßt, von wo man sie erst unmittelbar bei der Verlegung ohne Schwierigkeit in die richtige Stellung aufbiegt.

Zahlreiche hervorragende Betriebsergebnisse an Hochtemperaturöfen in aller Welt haben die Über-

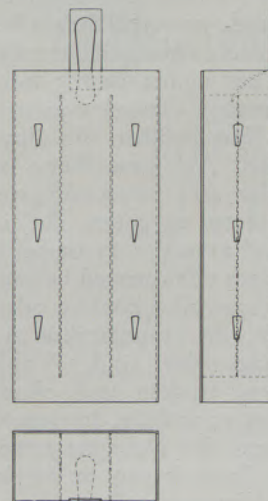


Abb. 2  
Blechmantel-Laschenstein mit Innenblechen



legenheit und wirtschaftlich vorteilhafte Verwendung basischer Hängekonstruktionen bereits hinlänglich unter Beweis gestellt. Die lange mühevoll entwickelte Entwicklungsarbeit an basischen blechummantelten Hängesteinen dürfte deshalb mit der Erfindung der innen-armierten Laschensteine vorläufig einen gewissen Abschluß gefunden haben.

Vor Erfindung der Ferroclipkonstruktionen stand der Industrieofenbau bei basischer Zustellung besonders hochbeanspruchter Ofenteile vielfach vor unlösbaren Aufgaben. Das höhere Gewicht der basischen Steine, sowie der Umstand, daß chemisch gebundene Steine bei zu niedriger Betriebstemperatur oft nicht genügend tragfähig versinterten, waren meistens die Ursachen von Minderhaltbarkeit und die Gründe gegen die Verwendung dieses, wegen seiner sonstigen guten Eigenschaften hervorragend geeigneten Ofenbaustoffes. Die Bemühungen, diesen Schwierigkeiten beizukommen, führten vorerst in Amerika zur Erkenntnis, daß ein Erfolg auf diesem Gebiete nur im Verein mit konstruktiven Maßnahmen erreicht werden könne. Das Problem, wonach neben einer wirksamen Entlastung des Mauerwerks auch gute Stabilität von senkrechten oder stark geneigten Ofenwänden anzustreben ist, wurde weitgehend von der Ferroclip-Hängekonstruktion gelöst. Diese neue Bauart setzte sich zuerst seit dem Jahre 1940 in amerikanischen Stahlwerken durch, wo sie wegen ihrer vielen Vorzüge gegenüber der bisherigen Zustellungsweise an Brennerköpfen und Schächten großer Siemens-Martin-Öfen unter der Bezeichnung „suspended ends“ raschen Eingang fand. Hierbei sind die fast zur Gänze aus Ferroclipsteinen gebildeten basischen Wände nicht mehr als ein in sich geschlossener schwerer Mauerwerkskörper zugestellt, sondern in mehrere getrennt übereinander liegende Abschnitte mit geringem Gewicht unterteilt, wodurch an der Basis des Bauwerkes keine schädlichen Belastungsdrücke auftreten können. Jede einzelne Wandpartie, die nur aus aufgehängten Streckern besteht, ruht spannungslos mit ihrem äußeren kälteren Teil zur Entlastung auf einer winkligen Tragschaukel, die an der Ofenarmierung einrastet und gleichzeitig auch zur zusätzlichen Befestigung der Ferroclipsteine mittels Haken dient. Beliebige Richtungsänderungen der Linienführung werden mit entsprechend gekrümmten Tragelementen erreicht, an denen passende Hängewölber die Bogenstücke der Auskleidung bilden. Auf diese Weise ist es möglich, gewissen Ofenteilen eine zweckmäßigere, strömungstechnisch bessere Form zu geben, die sich auch haltbarkeitsverlängernd auswirkt. Es ist bei der Ferroclipkonstruktion statisch vollkommen belanglos, ob Übergangsbogen oder -gewölbe konkav oder konvex gekrümmt verlaufen, da grundsätzlich stets sämtliche Steine hängend angeordnet sind. Weil blechummantelte Steine immer trocken und ohne Behaarbeit verlegt werden, ist es wichtig, in derartigem Mauerwerk zur Aufnahme der Dehnung sowohl in Längs- als auch in der Querrichtung in regelmäßigen Abständen richtig bemessene Fugen mit eingelegten Wellblechen oder Ausbrennstoffen anzuordnen. Erfahrungsgemäß schließen sich solche Dehnfugen feuerseitig bald nach Inbetriebnahme und es entsteht ein

genügend gasdichtes Mauerwerk, welches das Eindringen von Falschlufft unterbindet. Die Zustellung aufgehängter Wände kann, ohne Einsturzgefahr, bei nahezu restloser Ausnützung des feuerfesten Materials bis auf geringste Wandstärken verbraucht werden. Der Forderung nach rascher Ausbesserungsmöglichkeit wurde entsprochen durch die leichte Zugänglichkeit der Konstruktion von außen, wie auch durch die Einführung kürzerer Reparaturhängesteine, welche sich fast verlustlos an der Reststärke des bestehenden Mauerwerks anpassen lassen. Notwendige Ausbesserungen können sparsamst ohne Schwierigkeiten nur auf vollständig verschlissene Teile beschränkt bleiben (Abb. 3).

Noch während sich das Ferroclipprinzip bei Umstellung von der selbsttragenden Bauweise auf die Hängekonstruktion in den Spiegeln und Wänden der Brennerköpfe amerikanischer Siemens-Martin-Öfen allgemein einführt (Abb. 4), bestätigten bereits weitere Betriebsversuche, daß sich diese Steinart auch für die basische Zustellung weit gespannter Decken und Gewölbe heißgehender, starr armerter Öfen bestens bewährte. Vorerst bewogen die guten Erfahrungen an Schachtmündungen zum Bau von Hängedecken,

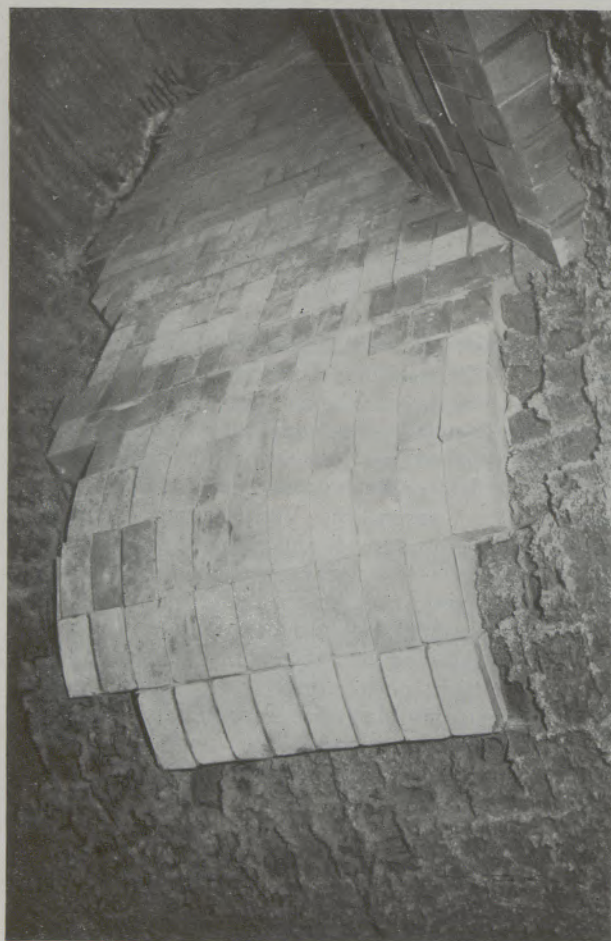


Abb. 3

Ferroclip-Reparaturstelle an Schachtübergang

wegen der Einfachheit ihrer Konstruktion und der sich daraus ergebenden statischen Vorteile. Hierbei kamen zum Unterschied gegenüber den bisher bekannten basischen Deckensystemen erstmalig nur Ferroclip-Rechtecksteine zur Verwendung, die unter Entfall von eigentlichen Widerlagern, mit oder auch ohne elastische Einspannung und ohne Lehrgerüst an entsprechend der Querschnittskontur gestalteten Profilen mittels Traghaken befestigt wurden. Anfangs hat man noch in Anlehnung an die Kreisbogenform von Stichgewölben über der Vorder- und Rückwand die Deckensteine getrept mit feuerseitig abgeschragten Kanten an Rohren parallel zur Gewölbeachse aufgehängt; doch ist man später auch zu vollkommen ebenen Decken mit einer in Ofenquerrichtung verlaufenden Hängevorrichtung übergegangen.

Mit dem Einbau solcher Decken war es vor allem möglich, durch die rasche Methode der Aufhängung ausschließlich unbehauene Steine, sowie durch Einsparung des Lehrgerüsts eine wesentliche Verkürzung der Zustellzeit zu erreichen. Im Betrieb verhindert die drucklose Einspannung unzulässige mechanische Steinbeanspruchungen, wodurch die Haltbarkeit günstig beeinflusst werden konnte. Zur weiteren Verlängerung der Ofenreise gestattet die gute Zugänglichkeit der raumsparenden Armierungsanordnung, wenn erforderlich, die Ausführung von Heißreparaturen. Schließlich vereinfacht auch bei Vorhandensein verschiedener Öfen die geringe Anzahl notwendiger

genormter Steinformate die Lagerhaltung ganz beträchtlich.

Aus konstruktiven Gründen wurden hingegen an Brennerköpfen von vornherein basische Ferroclip-Hängegewölbe verlegt, die sich an diesen Ofenteilen so gut bewährten, daß sie seither ebenfalls allgemein angewendet werden. Im weiteren Verlauf dieser Entwicklung wurden mit Ferroclip-Querwölbern auch großflächige rippenlose Herdgewölbe gebaut, deren Steine stets in Ringen aufgehängt, zwischen Widerlagerträgern, ähnlich wie in Europa schon lange üblich, elastisch eingespannt sind. Von den verschiedenen Systemen von Tragkonstruktionen hat sich folgende Anordnung in der Praxis als zweckmäßig durchgesetzt: Beweglich an der starren Ofenarmierung befestigt und in der Höhe einstellbar befinden sich in Abständen von je 4 Steinen konzentrisch zum Gewölbebogen gekrümmte Profileisen oder Rohre, an denen beidseitig die Ferroclipsteine paarweise mittels radial gerichteter Haken aufgehängt sind. Jeder dieser Rundeisenhaken ist an seinem unteren Teil mit einem T-förmigen Gußstück versehen, welches mit seinen Enden in je einen Ferroclipbügel zweier benachbarter Wölber tragend eingreift (Abb. 5). Um der Wärmedehnung und dem Wachsen der Steine im Betrieb entgegenzuwirken, kann eventuell in Ofenquerrichtung eine elastische Einspannung des Gewölbes mittels eines beweglichen und durch eine Federkonstruktion abgestützten Widerlagers über der Rückwand vorgenommen

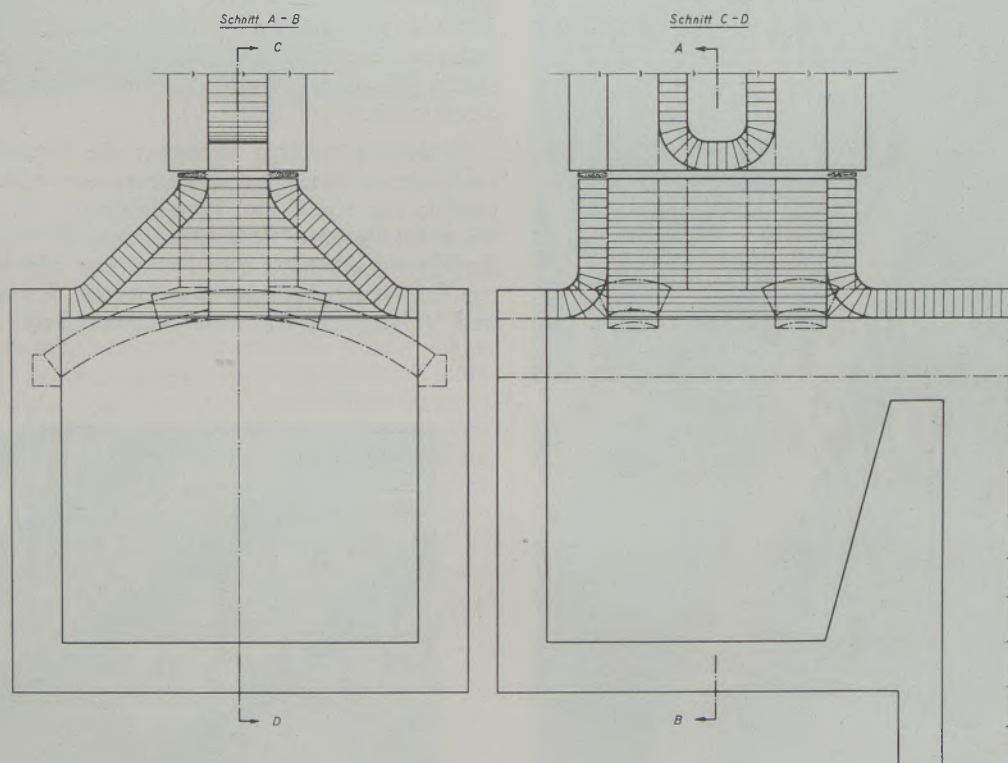


Abb. 4

Gegenüberstellung der freitragenden Bauweise und der Ferroclip-Hängekonstruktion der Schachtmündungen

werden. Da aber alle Steine aufgehängt sind, genügt eine geringe Federspannung, um den Gewölbekräften das Gleichgewicht zu halten. Man soll die Federn in gewissen Zeitabständen unter Berücksichtigung der jeweils vorhandenen Gewölbstärke nachlassen, um dem beweglichen Widerlager die Möglichkeit zu geben, allmählich in den Zwischenraum gegen die starre Ofenarmierung auszuweichen und dadurch schädliche Druckbeanspruchungen zu vermeiden. Die statisch unbestimmte Konstruktion des abgefederten Hängewölbes ist ein Mittelding zwischen Stichbogen und waagrechter Hängedecke, wobei häufig dem Hängewölbe an großen Öfen aus Sicherheitsgründen, wie auch wegen leichter Reparaturmöglichkeit, der Vorzug gegenüber den sonstigen gebräuchlichen Bauarten gegeben wird.

Seitdem jedoch die Mängel erster Versuchszustellungen behoben werden konnten, gewinnen in jüngster Zeit wieder Hängedecken und -gewölbe aus Laschensteinen auf Grund der damit erzielten überzeugenden Ergebnisse immer mehr an Bedeutung. Derartige Konstruktionen ermöglichen nämlich eine unbehinderte, sorgfältige Verlegung der Steine mit Hängelaschen auf Lehrgerüsten und gestatten in nachfolgenden Arbeitsgängen die spätere Anbringung der besonders einfachen Armierung und das Aufhängen der Steine mittels Drahtbügel (Abb. 6).

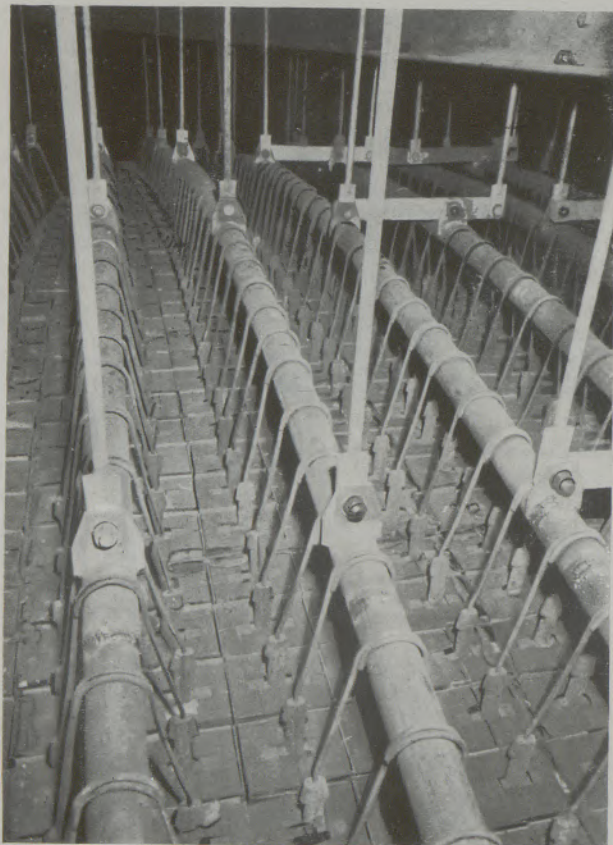


Abb. 5  
Ferroclip-Hängedecke



Abb. 6  
Laschenstein-Hängewölbe

Darüber hinaus kann noch eine weitere Vereinfachung dadurch erzielt werden, daß man von der gewölbten Bauart auf die ebene- oder trapezförmige Hängedecke übergeht, die nur mehr ein einziges Rechteck-Steinformat erfordert. Auf Grund der besonderen Vorteile und der Bewährung im Betrieb laufen bereits zahlreiche Öfen mit dieser modernsten Konstruktion (5) (Abb. 7).

Obwohl in Europa seinerzeit die Entwicklung der vollkommen basischen Zustellung von Hochtemperaturöfen der Stahl- und Metallindustrie ihren Anfang nahm und größte Verbreitung fand, konnte mit der Einführung der nach dem Kriege aus den USA kommenden Neuerungen auf dem Gebiete der Herstellung und Verwendung basischer blechummantelter Hänge-

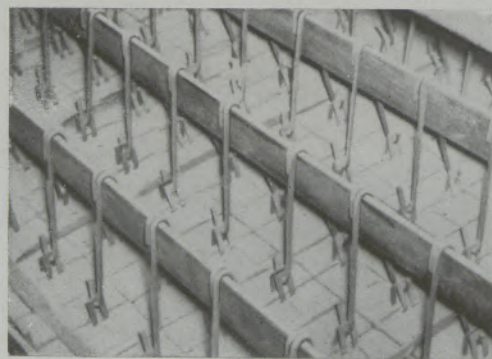


Abb. 7  
Hängedecke mit Laschensteinen

steine erst verhältnismäßig spät im Jahre 1950 begonnen werden. Seither ist aber in richtiger Erkenntnis der Vorteile eine große Anzahl bestehender Öfen, insbesondere Siemens-Martin-Öfen, auf die bewährten und in Europa noch weiter entwickelten Hängekonstruktionen umgebaut worden; Neubauten ohne dieselben wären heute ofenbautechnisch undenkbar.

Wie schon erwähnt, ist derzeit das Hauptanwendungsgebiet der basischen Hängekonstruktionen vornehmlich der SM-Ofenbau, weil diese Ofentypen in der Häufigkeit noch immer alle sonstigen Schmelzaggregate bei weitem übertrifft. Mit Ausnahme des Oberofens, wo seit einigen Jahren die neue Laschensteindecke erfolgreich das bisher übliche Hängestützgewölbe verdrängt, erstreckt sich heute die basische Zustellung mit Ferroclipsteinen auf die Schächte und ihre Mündungen in die Schlackenammern, sowie vielfach sogar auf ebene Kammerdecken zum Schutze des oftmals schon basischen Gitterwerkes (Abb. 8).

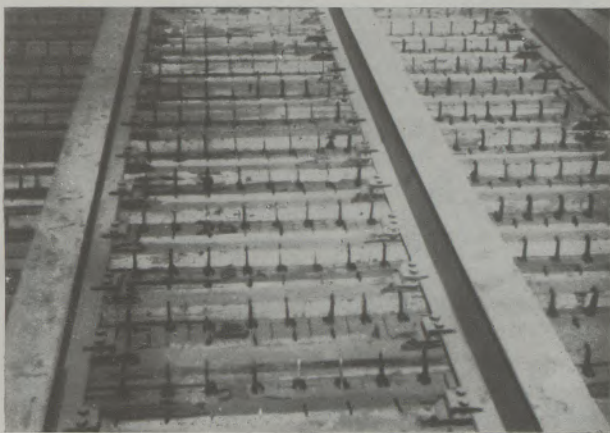


Abb. 8

Waagrechte Ferroclip-Hängedecke über Gitterkammer

An der starren Ofenarmierung befestigte schwache I-Profile dienen einer weit verbreiteten Bauweise als Hängeeisen, an denen die Ferroclipsteine mittels gestanzter oder ausgeschnittener Blechhaken, die billig herzustellen sind, aufgehängt werden. Solche Haken aus handelsüblichem Blech haben sich auch bei stärkstem Rückbrand der Steine so widerstandsfähig erwiesen, daß sie unbeschädigt mehrmals wiederverwendet werden können. Kostspielige Gußstücke und sonstige schwere Armierungsteile für die Tragkonstruktion benötigt dieses System nicht. Als bevorzugte Steinqualität kommt nach wie vor der für alle Zwecke geeignete, meistens 375 mm lange Ferroclip-Magnesitchromerzstein zum Einbau, mit welcher Sorte sich nach den bisherigen Erfahrungen beste Resultate ergeben.

Diesbezügliche neueste Haltbarkeitergebnisse von ungefähr 200 europäischen SM-Öfen mit modernen Ferroclipkonstruktionen bestätigen, daß diese fortschrittliche Bauart den auftretenden hohen Beanspruchungen und Anforderungen in Bezug auf Betriebssicherheit, Haltbarkeit und niedrige Reparaturkosten in vollem Maße gerecht wird. Ganz allgemein ist die

Lebensdauer einer Zustellung von vielen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel Güte des feuerfesten Materials, Ofengröße, Bauart, Beheizung, Einsatz, Prozeßführung, Betrieb, Erzeugung, Wartung usw., deshalb unterliegt die Haltbarkeit auch immer großen Schwankungen. Aus den verschiedenen Angaben geht hervor, daß unter Berücksichtigung vorgenannter Einflüsse die ungefähren Haltbarkeitsgrenzen bei 700 und 1700 Schmelzen liegen. Im Durchschnitt aber werden in den meisten Fällen zwischen 900 bis 1000 Chargen mit Sicherheit erreicht werden können. Ferroclip-Hängedecken über den Gitterkammern sind sozusagen „ewige Gewölbe“, denn sie erreichen bei kaum nennenswertem Verschleiß und daher ohne Reparaturen mehrere tausend Schmelzen. Einige solcher Kammerdecken sind noch als Erstaussführungen bereits schon fünf Jahre in Betrieb.

Ohne auf die Zweckmäßigkeit und Vorteile einzugehen, ist ein klassisches Anwendungsbeispiel erwähnenswert, welches alle Möglichkeiten basischer Hängekonstruktionen ausnützt, und zwar der Ofenquerschnitt für den Herdraum von Siemens-Martin-Öfen nach Maerz-Boelens (Abb. 9). Da bei dieser Bauart die Vorder- und Rückwand erstmalig zum Bad geneigt angeordnet sind, mußte das gesamte Mauerwerk des Oberofens über Badstand aufgehängt werden; ebenso die Zustellung der Herdpfeiler und der Teil über den Türen. Durch besondere Ausbildung der Armierung war es möglich, den Ofen mit einem Ferroclip-Gewölbe zu versehen, welches in einzelne Abschnitte unterteilt mittels Kran eingesetzt beziehungsweise ausgewechselt werden kann (6) (7). Derzeit befinden sich bereits 7 SM-Öfen dieses neuartigen Systems in verschiedenen Industrieländern Europas in Betrieb.

Als weiteres Anwendungsbeispiel des Ferroclipprinzips sollen aus anderen Industriezweigen, der Vollständigkeit halber noch einige Öfen genannt werden, an denen ähnliche, erfolgreiche Voraussetzungen vorliegen wie an SM-Öfen. An Kupferflamöfen käme vor

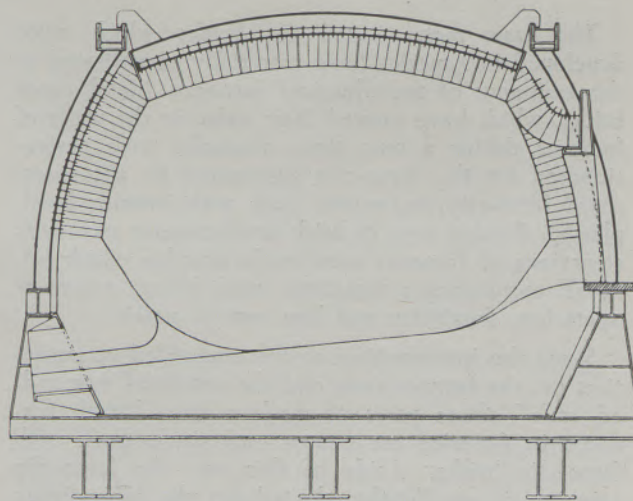


Abb. 9

Ofenprofil nach Maerz-Boelens

allein für den Einbau einer basischen Hängekonstruktion sowohl beim Erzschnmelzofen sowie Raffinierofen das hochbeanspruchte Deckenstück im Bereich des scharfkantigen Überganges zum Fuchs in Betracht. Hier könnte mit der wirksamen Entlastung des Deckenendes eine damit verbundene strömungsgünstige Bogenform wesentlich zur angestrebten Haltbarkeitsverlängerung beitragen. Auf dem Sektor der Walzwerksöfen geben in Mehrzonen-Stoßöfen oft die komplizierten, die Ofendecke belastenden Brennerwände, welche außerdem noch starken Verschleiß ausgesetzt sind, Anlaß zu Schwierigkeiten, die mit der Ferroclipbauweise einfach zu beheben sind. Basische

Hängedecken stehen übrigens auch schon seit längerer Zeit über Schweißherden von Walzwerksöfen mit hoher Leistung erfolgreich in Betrieb. Wegen der Erschütterungen hat man verschiedentlich Wände und Gewölbe von Schmiedeöfen mit Ferroclipsteinen gebaut und seit Einführung der Hängekonstruktion nun, neben anderen Vorteilen, jahrelange Haltbarkeit erreicht. Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch kurz auf die, nach dem Regenerativprinzip gebauten Glasschnmelzöfen hingewiesen, bei welchen gegebenenfalls die Anwendung von Ferroclipkonstruktionen von Nutzen sein kann.

### Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit metallurgischer Öfen haben die in Amerika entwickelten basischen Blechmantelsteine wesentlich beigetragen. Der seit langem in Wänden bewährte Blechmantelstein wurde durch die Erfindung der Ferroclipaufhängung allmählich zum blechummantelten innen-armierten Hängestein vervollkommenet. Dieser Steintyp ermöglichte umwälzend neue Ofenkonstruktionen, die den Forderungen nach rascher Zustellung, Betriebssicherheit, Haltbarkeit und niedrigen Reparaturkosten bestens gerecht wurden.

In Amerika werden seit Einführung der Hängekonstruktionen unter der Bezeichnung „suspended ends“ Brennerköpfe und Schächte moderner SM-Öfen fast nur mehr mit Ferroclipsteinen gebaut. Darüber hinaus eignet sich aber das Ferroclipprinzip auch für die basische Zustellung großer Decken und Gewölbe heißgehender, starr armerter Öfen. Aus konstruktiven Gründen fanden an Brennerköpfen stets Ferroclip-Hängegewölbe Verwendung, nach

welcher Bauart gelegentlich auch rippenlose Herd-gewölbe verlegt werden. Neuerdings gewinnen die sehr einfach zu armernden Hängedecken und -gewölbe aus Laschensteinen Bedeutung.

Seit 1950 werden auch in Europa Ferroclip-Hängekonstruktionen ihrer gravierenden Vorteile wegen in immer größerem Ausmaß in SM-Öfen angewandt. Hervorragende Haltbarkeitsergebnisse, die im Durchschnitt 900 bis 1000 Schmelzen betragen, liegen bereits vor. Im allgemeinen bevorzugen die europäischen SM-Ofenbauer das Ferroclipsystem in den Brennerköpfen und Schächten sowie im Unterofen, wo derartige Kammerdecken jahrelang halten, während sich als basischer Baustoff für Decken und Gewölbe des Oberofens der Laschenstein durchsetzt.

Weitere Anwendungsgebiete für die modernen Hängesysteme erstrecken sich unter anderem auf Kupferflamöfen, Stoßöfen, Schmiedeöfen und regenerativ-beheizte Glasöfen.

### Summary

The basic metal cased fire bricks which were developed in America have materially contributed to the economy of metallurgical furnaces. Metal cased bricks, which have proved their value in the walls of furnaces during a long time, gradually were perfected by the ferro-clip suspension to the metal cased ferro-clip suspension brick with interior steel-plating. By this type of brick revolutionary new constructions of furnaces were made possible which fulfil all requirements regarding quick lining, safety of operation, durability and low cost of repair.

Since the introduction of the suspended construction for the furnace-ends and the uptakes ("suspended ends") these parts of modern open hearth furnaces in America are almost exclusively built with ferro-clip bricks. Aside of this use, the ferro-clip principle is excellently adapted for the basic lining of large roofs and arches of furnaces with rigid armoring. For constructional reasons always suspended ferro-clip roofs are used, but occasionally roofs

of hearths without ribs also were made in this construction. Recently suspended roofs and arches with hanger tab bricks get important because they are very easy to mount.

Since 1950 the use of suspended ferro-clip construction for open hearth furnaces is growing considerably, due to its obvious advantage. Outstanding records of durability — which range between 900 and 1000 heats — have been registered. In general european construction engineers prefer the ferro-clip system for the ends, the uptakes and in the below stage part of the furnace, where such roofs will last for years, whereas for roofs and arches of the superstructure of furnaces the metal cased hanger tab brick is the preferred style of basic lining.

Modern suspension systems are furthermore used in the reverberatory copper furnaces, pusher type furnaces, hammer furnaces and for furnaces with regenerators.

## Résumé

Les briques basiques avec enrobage de tôle mises au point aux Etats Unis ont sensiblement contribué à augmenter la rentabilité des fours métallurgiques. La brique avec enrobage de tôle qui a fait ses preuves depuis longtemps dans les parois, fut perfectionnée par l'invention de la suspension ferroclip, et ce développement a conduit graduellement à la brique suspendue avec enrobage de tôle d'acier et tôles intérieures.

Ce type permettait à effectuer de nouvelles constructions de four très importantes répondant à toutes les exigences en ce qui concerne le montage rapide, la sécurité de service, la durée et les frais réduits de réparation.

Depuis l'introduction de la construction par des éléments de suspension aux Etats Unis, les têtes de brûleurs et les montées dénommées „suspended ends“ des fours Martin modernes sont réalisées presque exclusivement en briques ferroclip. En outre, le principe ferroclip convient également pour la construction basique des grandes voûtes de fours travaillant à des températures élevées et avec une armature rigide. Pour des raisons constructives, la voûte su-

suspendue ferroclip s'utilisait toujours aux têtes de brûleur, la même construction étant occasionnellement utilisée aux voûtes de laboratoire sans nervures. La construction en briques avec pattes mortaisées aux voûtes suspendues dont l'armature s'effectue facilement, prend récemment de l'importance.

A cause de ses avantages considérables, le système de construction avec des éléments des suspension ferroclip s'utilise de plus en Europe depuis 1950. Nous disposons déjà des résultats excellents de durée dont la moyenne est de 900 à 1000 coulées. Les constructeurs de four européens préfèrent en général l'utilisation du système ferroclip aux têtes de brûleur, aux montées et dans l'infrastructure du four où ces voûtes de chambres atteignent une durée de plusieurs années, tandis que la brique avec enrobage de tôle d'acier et patte mortaisée se préconise surtout pour la construction des voûtes de la superstructure.

L'utilisation des systèmes modernes de suspension s'applique entre autres aux fours à réverbère pour cuivre, fours poussant, fours de forge et fours à bassin de verrerie avec régénération.

## Literaturverzeichnis

1. Heuer, R. P., Österr. Pat. Nr. 166.906, USA Pat. 2,247.376 u. 2,289.911.
2. Heuer, R. P. Österr. Pat. Nr. 172.908, 174.074, 176.863, USA Pat. 2,517.876.
3. Heuer, R. P., Österr. Pat. Nr. 195.322, USA Pat. 2,799.233 u. 2,652.793.
4. Heuer, R. P., Österr. Pat. Nr. 201.757, USA Pat. 2,781.006.
5. Leitner, K., Radex-Rundschau 1958, S. 146—153.
6. Société Anonyme Cockerill-Ougrée (Belgien), Österr. Pat. Nr. 190.961.
7. Maerz-Industrie-Ofenbau-A.G., Zürich, Österreichisches Pat. Nr. 183.773.

## Zur Frage der Substanzermittlung bei Metallerzlagertstätten\*)

Anwendung von Photographie unter UV-Beleuchtung im Wolframerzbergbau der ÖAMAG

Von P. Weiß, Mayrhofen

*(Lagerstättenuntersuchung in Abhängigkeit von der Lagerstätte; verschiedene Arten der Probenahme im Bergbau; geologischer Abriß der Scheelitlagerstätte Tux; Beschreibung des photographischen Verfahrens und der dazu notwendigen Hilfsmittel; Auswertung der Bilder; Vorteile und weitere Anwendbarkeit des Verfahrens.)*

*(Examination of deposits in accordance with their characteristics; various methods of sampling in the mining industry; geological summary of the scheelite beds of Tux; description of the photographic method and the necessary contrivances for same; evaluation of the photos; advantages and other fields of employment of the method.)*

*(L'examen des gisements dépend des caractéristiques du gisement en question; les méthodes différentes du prélèvement des échantillons dans l'industrie minière; le résumé géologique des gisements de Scheelite à Tux; la description du procédé photographique et des ressources nécessaires; l'interprétation des photos prises; les avantages et les champs d'utilisation de ce procédé.)*

Der wirtschaftlich und technisch erfolgreiche Abbau von Lagerstätten aller Art basiert auf der genauen Kenntnis der darin vorkommenden Mineralarten, sowie der räumlichen Ausdehnung und Gestaltung der Vorkommen im Großen wie im Kleinen. Hierzu dient die montangeologische Untersuchung mit all ihren Möglichkeiten, wie Feldaufnahmen, ober- und untertägige Aufschlußarbeiten, Probenahmen, optische und chemische Untersuchungen u. dgl. m.

Als Ergebnis soll erreicht werden: eine möglichst genaue Kenntnis der räumlichen Ausdehnung und Anordnung (wie Streichen und Fallen nach Richtung und Größe, sowie die Mächtigkeit) und letztlich des mit technischen Mitteln gewinnbaren Anteiles an nutzbaren Mineralen (durch die eigentliche Substanzberechnung), aber auch die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten von Konzentration und Verwachsung der Erzminerale.

Die gesammelten Unterlagen geben Geologen und Wirtschaftlern die Möglichkeit, die Vorräte nach bestimmten Klassifikationen zu ordnen, sie bilden aber auch den Ausgangspunkt für die wichtigsten technischen und organisatorischen Überlegungen des Bergmannes, wie Wahl der Ansatzpunkte für Vorrichtung und Abbau, der Abbaumethode, der maschinellen Ausrüstung, der Aufbereitungsverfahren, usw.

Die Frage nach der objektiven Genauigkeit der Ergebnisse ist dabei ein Problem für sich, ein Problem, welches in Fragestellung und Beantwortung einem ständigen Wandel unterliegt, sowohl im Laufe der Zeit, als auch von Lagerstätte zu Lagerstätte. So werden z. B. heute vielfach Minerallagerstätten der wirtschaftlichen Nutzung zugeführt, welche man vielleicht vor wenigen Jahrzehnten noch gar nicht als nutzbare Lagerstätten bezeichnete, sei es, weil das vorkommende Mineral noch nicht technisch verwertet werden konnte, sei es, weil die geringe Konzentration des Mineralgehaltes bei den damals gegebenen technischen Möglichkeiten keinen wirtschaftlichen Erfolg versprach.

Außerdem ist die anzustrebende Genauigkeit in der Substanzermittlung von dem jeweils zu untersuchenden Mineral und dem vorliegenden Lagerstättentypus abhängig. Fragestellung und Unter-

suchungsmethoden werden z. B. von Mal zu Mal exakter werden müssen, wenn man etwa einmal eine großräumige Gipslagerstätte, das nächste Mal eine gangförmige Buntmetall-Lagerstätte und schließlich etwa ein Uranervorkommen von geringer Konzentration zu beurteilen hat.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Je wertvoller das Mineral, je komplizierter der Aufbau der Lagerstätte, je geringer deren räumliche Ausdehnung, schließlich je geringer die Mineralkonzentration, desto schärfer muß die Frage nach dem nutzbaren Inhalt formuliert werden — insbesondere im Hinblick auf die Klassifikation der Vorräte — und desto exakter Arbeitsmethoden müssen für die Untersuchung herangezogen werden. Für die Wahl der Arbeitsmethoden kann außerdem noch maßgeblich sein, ob es sich etwa um eine schon seit langer Zeit im Abbau befindliche Lagerstätte handelt, wo also schon gut fundierte Erfahrungswerte vorliegen, oder aber um eine vollkommen neu aufzuschließende Lagerstätte, von der solche Erfahrungswerte nicht vorliegen.

Zur Wahrung der Übersicht mögen einige Merkmale der gebräuchlichsten Methoden der Substanzberechnung — genauer gesagt, der Methoden zur Beschaffung der hierfür notwendigen Unterlagen — aufgezählt sein. Die Aufzählung kann auf gangförmige oder quasi gangförmige Lagerstätten beschränkt bleiben.

Die Feststellung der geologischen Daten, wie Streichen, Einfallen und Mächtigkeit, bringt keine Schwierigkeiten mit sich, die hier aufzuzählen wären. Die exakte Feststellung des Metallinhaltes einer Lagerstätte ist jedoch meist mit Problemen verbunden. Diese werden um so kritischer, je absätziger und uneinheitlicher der Metallinhalt in der Lagerstätte verteilt ist.

Das einfachste Mittel, zugleich aber auch das mit den meisten Fehlerquellen behaftete, ist der Lokalagenschein, d. h., die persönliche Beurteilung und

\*) Nach einem Vortrag des Verfassers, gehalten anlässlich der Frühjahrstagung 1958 der Fachgruppe für Mineralogie und Geologie des naturwissenschaftlichen Vereines für Kärnten in Klagenfurt.

Abschätzung des Metallgehaltes. Bei gleichzeitiger Anfertigung von kleinen Handskizzen des Ortsbildes mag dies eine Methode sein, die in erster Annäherung einen gewissen Überblick bieten kann. Allerdings ist der Kosten- und Zeitaufwand ebenfalls entsprechend gering. Für Beurteilungen untergeordneter Bedeutung (z. B. Beurteilung der Abbauwürdigkeit eines einzelnen Abbauortes) ist diese Methode gangbar und auch meist angewendet. Schätzungen auf diese Weise bedürfen aber genauester Kenntnis der Lagerstätte und reicher persönlicher Erfahrung des Beurteilenden. Auch dann bleibt das gebildete Urteil immer noch subjektiv und die Exaktheit der Aussage ist gering. Lediglich die erwähnte Anfertigung von Handskizzen wäre hier als vorteilhafte Maßnahme zu bezeichnen, stellen diese doch Unterlagen von bleibendem Werte dar.

Einen Schritt weiter zu höherer Genauigkeit wird man meist durch Schußproben gelangen. Die Methode ist bekannt. Ein Nachteil ist darin zu erblicken, daß die durch Schüsse entnommenen Proben hinsichtlich der Begrenzung der Entnahmestelle und der Menge mehr oder weniger dem Zufall überlassen sind. Nimmt man hingegen Schußproben über ein ganzes Ort oder einen ganzen Aufschluß, so erhält man zwar im Haufwerk einen wahrscheinlich repräsentativen Durchschnitt, jedoch ist die Viertelung der Probe bereits schwierig und zeitraubend. Aus diesen Gründen werden Schußproben wohl auch selten angewendet und dann auch nur bei möglichst gleichmäßiger Verteilung des Metallgehaltes.

Als Nächstes kommen Schlitzproben in Betracht. Ihre örtliche Placierung will genau überlegt und geplant sein. Die Herstellung der Schlitzte verlangt genaue, mitunter zeitraubende Arbeit. Für einen einigermaßen exakten Schlitz muß man jedenfalls möglichst homogene Gesteine voraussetzen.

Diesen Arten der Probenahme ist gemeinsam, daß die beprobten Lagerteile einen verschwindend geringen Anteil der gesamten Lagerstätte ausmachen. Es hängt dann in jedem Falle von der Engmaschigkeit des gelegten Probenetzes, der Art der Vererzung und schließlich auch vom Handelswert des Fördergutes ab, ob die erzielten Ergebnisse eine genügende Genauigkeit besitzen oder nicht.

Bei laufender Beprobung des Fördergutes aus den einzelnen Abbauorten ist man wohl in der Lage, das Ergebnis der Bemusterung zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren. Bei entsprechender großräumiger und einheitlicher Vererzung und Vorhandensein von langjährigen Erfahrungen bildet diese Methode allein sogar eine gute Grundlage zur Substanzermittlung. Aus dem mittleren Metallgehalt der Förderung des vergangenen Betriebsabschnittes schließt man auf den Gehalt der in nächster Zukunft abzubauenen Lagerteile. Die Bergbaue Mitterberg und Miß mögen hierfür als Beispiel gelten.

Die nach einem dieser Verfahren ermittelten Substanzangaben werden nun je nach Art, Ausdehnung und Beschaffenheit der Aufschlüsse, in „erkannte“ (nämlich „sichere“ und „wahrscheinliche“) und in „geschätzte“ (in diesem Falle „angedeutet mögliche“) Vorräte eingeteilt (1). Auffallend ist dabei, daß

man somit auch zu sogenannten „sicheren“ Vorräten gelangen kann, indem man einen auf die zuletzt beschriebene Art geschätzten Wert des Metallgehaltes in der Rechnung einsetzt. Abgesehen davon, daß es rein formal ein Widerspruch ist, durch Rechnung mit einer geschätzten Zahl ein „sicheres“ Ergebnis erhalten zu wollen, liegt hier doch auch eine Fehlerquelle, die erwiesenermaßen zu beträchtlichen Fehlerrechnungen führen kann. Man müßte daher bei exakter Handhabung der Einteilungsvorschriften für Lagerstättenvorräte auch den Aussagewert der Ergebnisse berücksichtigen. Das würde zumindest bedeuten, daß Substanzangaben, bei deren Errechnung geschätzte Werte (z. B. geschätzter Metallgehalt in %) verwendet wurden, niemals zur Gänze als sichere Vorräte eingesetzt werden dürfen, auch wenn die übrigen Voraussetzungen hierfür zutreffen.

Zur besseren Erläuterung der Frage, warum bei der Substanzermittlung der Tuxer Scheelitlagerstätte die Photographie als Hilfsmittel herangezogen wird, seien die dortigen Lagerstättenverhältnisse kurz skizziert:

Das Vorkommen des Wolframerzes Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) ist räumlich weitgehendst an die dortigen Magnesitlagerstätten gekoppelt, welche bereits an anderer Stelle beschrieben wurden (2).

Die Südabdachung des Rastkogels (Tuxer Voralpen, Zillertal) ist vorwiegend aus Quarzphylliten und Glanzschiefern gebildet, welche bei mittelsteilen bis steilen N-Fallen W-E streichen. Paläozoische Dolomitzüge, welche im Bereich der Glanzschiefer anstehen, sind die Träger der Magnesitlagerstätten. Die drei wichtigsten davon sind Gegenstand der bergmännischen Gewinnung, und zwar:

Lager Martha, eine konkordant in den Glanzschiefern liegende Platte von ca. 720 m bekannter Streichlänge, 40—50 m mittlerer Mächtigkeit und 130 m bekannter Teufe.

Diesem im Hangenden vorgelagert das Lager Barbara, eine tektonische Karbonatwalze etwa birnenförmiger Gestalt von ca. 90 m Teufe und 60 m Durchmesser. Es wird umgeben von zahlreichen tektonischen Splittern (Satelliten) jeder Größe von einigen  $\text{dm}^3$  bis einigen tausend  $\text{m}^3$ .

Das Lager Wiese schließlich ist als Bestandteil eines mehrere Millionen  $\text{m}^3$  umfassenden, postglacialen Bergrutsches eine oberflächennahe Sekundärlagerstätte von mehrfach muldenförmiger Gestalt. Allen Lagerstätten ist gemeinsam: Verwerfungen und tektonische Gleitbahnen haben an der endgültigen Gestaltung maßgeblichen Anteil.

Als unmittelbare Hüllschichten treten mehr oder minder mächtige Tonschiefer auf, welche je nach dem Grade tektonischer oder genetischer Beanspruchung zerdrückt oder vertalkt sind.

Für die Entstehung des Magnesites muß Metasomatose angenommen werden (3).

Was nun die Art der Scheelitvererzung betrifft, so ist zu sagen, daß der Scheelit selten im Karbonat und überwiegend in den Ton- und Glanzschiefern nahe



dem Karbonatkontakt, und zwar in „s“ liegenden Bändern, oder besser gesagt, Lagergängen auftritt, deren Mächtigkeit von praktisch weniger als 1 mm bis zu einigen dm schwanken kann. Die zahlreichen Stauchfaltungen und kleineren Verwerfungen des Schiefers macht der Scheelit getreulich mit, wobei in den Faltsätteln fast immer erhebliche Erzkonzentration infolge eben dieser Stauchung auftritt. Solche Faltsättel haben auch schon Derberze von 1 m<sup>3</sup> Inhalt und mehr geliefert. Wegen ihres Aussehens

werden Imprägnativerze und Lagergänge unterschieden, ohne allerdings damit eine beweisbare Aussage hinsichtlich der Genesis machen zu wollen.

Das Erz selbst ist sehr feinkörnig (Korngrößen bei 0,5 mm), von weißgrauer, unansehnlicher Farbe (selten auch gelb) und zeigt den bekannten, quarzähnlichen Fettglanz. Als Charakteristikum, welches die Aufsuchungs- und Gewinnungsarbeiten praktisch erst möglich macht, ist die starke hellblaue Fluoreszenz bei Bestrahlung mit sehr kurzwelligem UV-Licht

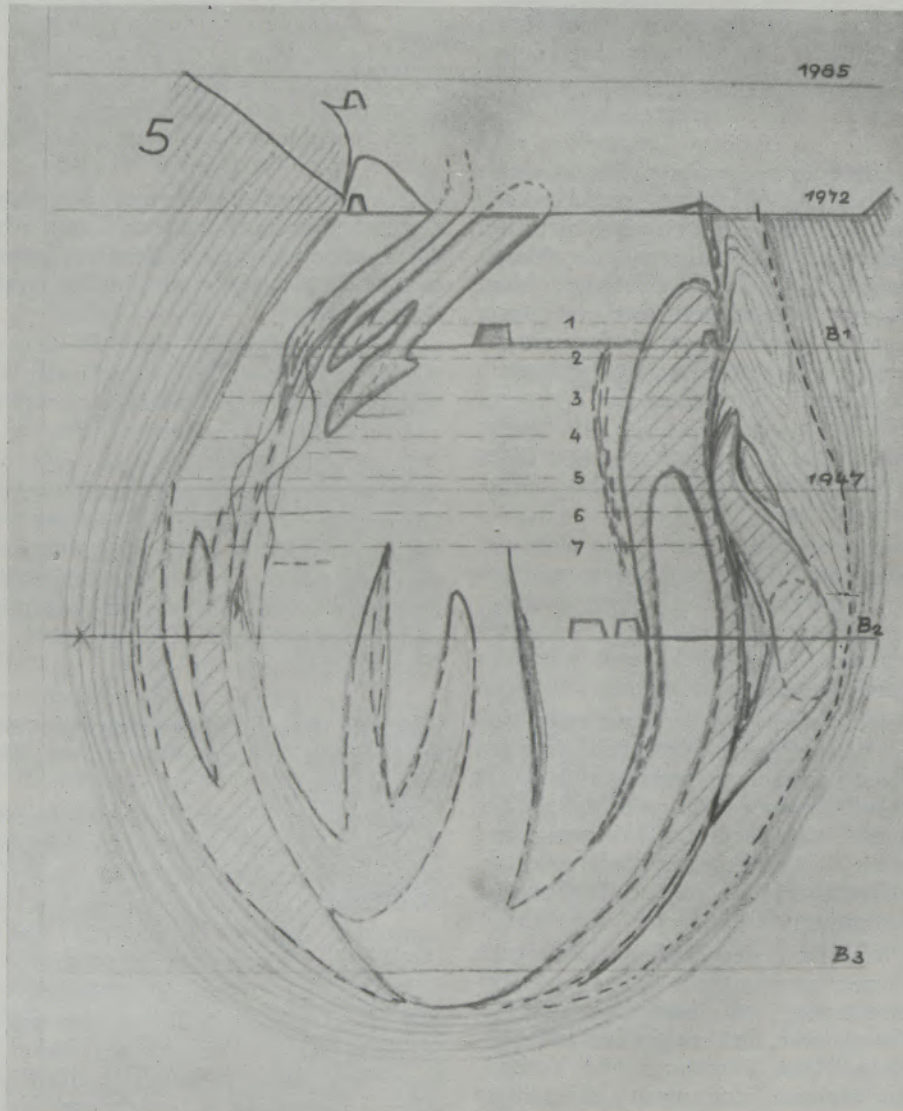


Abb. 1

unschraffiert = Magnesit

schräg schraffiert = Dolomit

unregelmäßig (im Einfallen) schraffiert = Schiefer

Die etwa birnenförmige Lagerstätte besteht größtenteils aus Magnesit mit lappenförmigen Dolomiteinlagerungen und eingefalteten Schieferzungen. An den Kontakten des Lagerstättenkörpers finden sich häufig abgespaltete Karbonatlinsen (im Bilde rechts). Die Kontakte des Lagerstättenkörpers als auch der vorgelagerten Linsen sind scheelitvererzt. (Im Bild durch schwarze Linien gekennzeichnet.)

hervorzuheben. Dieser Umstand wird auch beim Photographieren ausgenützt.

Der Scheelitabbau wird seit nunmehr etwa zwei Jahren planmäßig betrieben, und zwar auf einer Lagerstätte, von der zunächst — abgesehen von einzelnen Aufschlüssen — so gut wie nichts bekannt war, insbesondere, was die Verteilung des Erzes und den Metallgehalt betraf. Es war klar, daß ein Weg gesucht werden mußte, der die zur Substanzberechnung erforderlichen Unterlagen möglichst rasch liefern konnte.

Zum besseren Verständnis der Lagerungsverhältnisse betrachte man Abb. 1, welche einen Schnitt durch Lager Barbara darstellt (nach Aufnahmen von F. Angeli).

Zusammenfassend sei gesagt: Scheelit — ein Metallerz mit relativ hohem Marktpreis — tritt meist in mehreren nebeneinander oder übereinander liegenden Lagen mit stark schwankender Metallkonzentration auf. Die Mächtigkeit der vererzten Zonen hält sich in Größen, die durch übliche Streckenquerschnitte auf einmal aufgefahren werden können, wobei der Metallgehalt, bezogen auf den gesamten Streckenquerschnitt zwischen 0 und 3 %, manchmal aber auch beträchtlich höher — bis zu 15 %  $WO_3$  — beträgt. Die Lager sind im Streichen außerordentlich absätzig (in sich geschlossene Erzstreichen über 15 m sind selten), auch die einzelnen Teufen scheinen sich im Rahmen von Metern und wenigen Meterzehnern zu bewegen. Das Erz, das unter normaler Beleuchtung faktisch nicht zu erkennen ist, weist ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften auf. Dies alles führte dazu, photographisch hergestellte Ortsbilder als Grundlagen der Substanzermittlung heranzuziehen, wobei es als besonderer Vorteil angesehen werden konnte, daß in diesem Falle

- a) der zu beprobende Aufschluß nicht nur zu einem geringen Teil — wie etwa bei einer Schuß- oder Schlitzprobe — sondern über seine ganze Fläche beurteilt werden kann;
- b) somit die durch die stark schwankenden Erzkonzentrationen auftretenden Fehlerquellen auf ein Minimum herabgesetzt werden,
- c) das Objektiv der Kamera unbestechlich ist und keinen „seelischen“ Beeinflussungen unterliegt und schließlich
- d) das Bild jederzeit reproduzierbar und das Ergebnis jederzeit kontrollierbar ist, ein Vorteil, der allein schon sehr für sich spricht.

Für besonders Interessierte sei die in Tux verwendete technische Ausrüstung aufgezählt: Als Aufnahmeapparat dient die Varex-Exacta II a, Blende 1:2,8,  $f = 5$  cm, Format 24x36 mm, in der bekanntesten modernen Ausführung, samt UV-Sperrfilter und einem stabilen Leitz-Stativ. (Trotz der Vorteile, die für diesen speziellen Zweck eine Großformatkamera geboten hätte, fiel die Wahl auf eine Kleinbildkamera, nachdem durch Versuche klargelegt war, daß sich die Aufnahmen ohne störende Auswirkungen des Kornes auf natürliche Größe projizie-

ren lassen. Für die Kleinbildkamera sprach schließlich ihre Handlichkeit und vielseitige Verwendbarkeit, sei es für anderweitige Außenaufnahmen im Betrieb, sei es als Aufnahmegerät für mikroskopische Arbeiten.)

Zur Beleuchtung dienen UV-Lampen amerikanischer Provenienz, ausgestattet mit 1—3 Quecksilberdampflampen, UV-Filter für Lichtdurchlaß von 2280 Å bis 4400 Å (Spitze bei 2537 Å). Betriebsspannung 110 V Gleichstrom aus Netz oder Batterie. (Jeder Scheelitabbau verfügt über eine Lampe.)

Nachdem die Vorversuche ferner gezeigt hatten, daß an die Feinkörnigkeit des Filmmaterials keine allzu hohen Ansprüche gestellt werden müssen, konnten mit Rücksicht auf die schlechte Beleuchtung hochlichtempfindliche Filme verwendet werden. Benutzt wird der Ilford-ASP mit 27/10 DIN, Negativfilm, weil die Umkehrung von Schwarz in Weiß bei der Projektion keine Rolle spielt und außerdem die fallweise Anfertigung von Papierkopien doch auf einfachere Weise möglich ist.

Ferner waren erprobt worden:

Kodak, Panatomic X 16/10 DIN,  
Adox K 21 21/10 DIN.

Der Pa X lieferte zwar die kontrastreichsten Bilder, verlangte aber Belichtungszeiten von 8 bis 15 min. Der Adox K 21 war fast ebenso kontrastreich, im Korn eher etwas unempfindlicher, die erforderlichen Belichtungszeiten aber ebenso ungünstig. Der Ilford-ASP hingegen erlaubt es, mit den Belichtungszeiten bis auf 2 min herunterzugehen, die Kontraste wurden allerdings schwächer.

An Hilfsmitteln wird außerdem benötigt:

Eine Leuchtpaste, mit welcher die mitzuphotographierenden Bildnummern angeschrieben werden. Bildverwechslungen werden hiemit vermieden.

Ein Zollstab, dessen cm-Teilung durch Schwarz- und fluoreszierende Weißfelder gegeben ist, wird als Vergleichsmaßstab mitphotographiert.

Ein Leitz-Projektor, Prado 500, Objektiv 1:25,  $f = 8,5$  cm, welcher die Projektion von Bildern in natürlicher Größe schon auf Distanzen von 3—4 m gestattet, dazu einige Dia-Wechselröhchen.

Schließlich ein Arbeitstisch mit aufgestellter Platte, einem Zeichentisch in Konstruktionsbüros etwa ähnlich, nur ist in die Arbeitsfläche eine Glasplatte von Bildgröße eingefügt. Auf der dem Auswerter zugewendeten Seite wird über die Glasplatte ein Millimeterpapier mit hervorgehobener 5-mm-Teilung gespannt, während das Bild von der anderen Seite projiziert wird. Der Auswerter kann so direkt vor dem Bild sitzen, ohne in seiner Arbeit durch seinen eigenen Schatten gestört zu werden.

Der Arbeitsvorgang, kurz beschrieben, ist folgender: Die vererzten Zonen, deren Mächtigkeit durchschnittlich bei 2 m, maximal bis 4 m hinausgehend, liegt, werden im Firstenstoß abgebaut. Jedesmal, wenn in der Lagerstätte umgehende Vorrichtungsstrecken oder die Abbaustöße um 1 m vorgetrieben wurden, wird photographiert. Dadurch, daß immer die ganze

Mächtigkeit freigelegt und fotografiert wird, erhält man naturgetreue Profilschnitte. Einheitliche Erzkörper werden dadurch in Profilschnitte zerlegt, deren Abstand etwa der halben Mächtigkeit oder  $1/10$  bis  $1/30$  der Streichlänge entspricht. Fehlt in der fortlaufenden Profilerie ein Bild, so bedeutet das automatisch, daß hier mangels Erzführung nicht fotografiert wurde. Hier ist also eine Lücke bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Da die Strecken allgemein im Streichen aufgeföhren werden, zeigt das Bild der Ortsbrust jeweils die wahre Mächtigkeit, schleifende Schnitte kommen nur selten vor.

Die Ortsbrust wird zunächst mit Spülwasser abgespröhht, um sie sowohl von etwa vorhandenen losen Scheelitkörnern und ebenso leuchtendem Schmierölbelag (von den Gesteinsbohrmaschinen herröhrend) zu befreien. Durch das Abspröhhen wird aber auch ein auf dem Schiefer meist vorhandener Schmant und Lettenbelag beseitigt, der, wenn er bleibt, den Kontrastreichtum des Bildes stark herabsetzt. Die Aufstellung des mitzuphographierenden Maßstabes muß genau in der Bildebene erfolgen, da sonst Größerverzerrungen eintreten. Die Belichtung des Bildes erfolgt bei UV-Beleuchtung (jede andere Lichtquelle muß also entfernt werden). Die Belichtungsdauer betrug ursprünglich bis 15 min, während derzeit dank des höher empfindlichen Filmmaterials je nach Abstand zwischen 2 und 4 min belichtet wird.

Im Format 6x9 ist bereits ein noch höher lichtempfindlicher Film auf dem Markt, der Kodak Panroyal 34/10 DIN. Er soll demnächst auch in Kleinformat herauskommen. Er soll ebenfalls erprobt werden. Sofern das Korn keine Schwierigkeiten macht und die Hebung der Kontraste durch einen geeigneten Entwickler vollzogen werden kann, dürfte dieser Film eine weitere Verkürzung der Belichtungszeit und somit der Arbeiten vor Ort bringen.

Es wäre zwar möglich, durch Vorschalten geeigneter Filter (z. B. je eines hellgelben und eines hellgrauen oder blauen Filters), die dunkelviolette Rückstrahlung der tauben Schiefer, welche eben den Kontrast vermindert, im Bild zu unterdrücken, man könnte dadurch zu extrem kontrastierten Bildern kommen, bei denen das Erz allein hervortritt. Wegen der damit verbundenen Vervielfachung der Belichtungszeit läßt sich dies jedoch noch nicht realisieren.

Zur Entwicklung der Filme wird wahlweise „Neofin rot“ oder „Mikrodol“ verwendet.

Die fertigen Negative werden katalogisiert und in Steckalben aufbewahrt.

Zur Auswertung der Bilder bedient man sich der von Mineralogen gerne gebrauchten Rosival-Methode. Sie dürfte im Prinzip bekannt sein: Man legt über das Bild eine möglichst zahlreiche Schar von parallelen Meßlinien. Entlang dieser Meßlinien wird der Linearanteil der einzelnen Mineralkomponenten, in unserem Falle nur Scheelit, ausgemessen und dem Flächenanteil gleichgesetzt. Die Auszählung erfolgt nach zwei aufeinander senkrecht stehenden Meßlinienscharen. Die Meßlinien sollen bei eindimensional gelängten Bildern möglichst unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur dargestellten Längsachse der Vererzung liegen. Man wählt im allgemeinen Meßlinienabstände von 5 mm im Bild, was Abständen

von 5—8 mm in der Natur entspricht. Die Ergebnisse der Auszählung nach beiden Richtungen werden gemittelt. Bei einem geübten Auswerter differieren die Einzelergebnisse voneinander um selten mehr als 5 %.

Mit Hilfe dieser Methode ist es nun möglich, entweder den Prozentanteil des Erzes an der gesamten Fläche zu errechnen oder aber den tatsächlichen Flächenanteil (z. B. in  $\text{cm}^2$ ) zu suchen. Da ja letztlich die Vorräte in fm oder to gesucht werden, muß immer die tatsächlich vererzte Fläche in  $\text{cm}^2$  in der Natur berechnet werden. Dazu muß man allerdings bei jedem einzelnen Bild an Hand des mitphotographierten Maßstabes auf natürliche Größe umrechnen. Die zwischen zwei Bildebenen liegenden Kubaturen erhält man nun auf einfache Weise durch Mittelung der beiden Profilflächen und Multiplikation mit dem Profilabstand.

Nun entspricht die ermittelte Kubatur allerdings noch nicht der tatsächlichen Reinscheelitkubatur. Sehr reine Scheelitkörner sind nämlich mit einer Art Fluoreszenzhof umgeben, so daß auch Gesteinspartikelchen aufleuchten, die in Wirklichkeit eine Ver-



Abb. 2

Stollen 1985, ein etwa 10 cm mächtiger, steil stehender Lagergang von Scheelit, in dessen Liegendem ein zweiter, etwas geringmächtiger, doppelt gefalteter Lagergang. Darunter Haufwerk. Film Panatomic X 16/10 DIN, Belichtung 12 min, Blende 4, Obj.-Entfernung 2 m.

Aufnahmetechnischer Fehler: Maßstab und Haufwerk verdecken teilweise Vererzung, ungünstige Aufstellung der Lichtquelle, daher Beeinträchtigung durch Schatten. Scheelitfläche  $162 \text{ cm}^2$

wachung von Scheelit mit einem anderen Mineral darstellen. Es ist also nicht alles reiner Scheelit, was ausgemessen wird. Man muß daher einen Reduktionsfaktor einführen, um auf den effektiven Scheelitgehalt zu kommen. Dieser wird gefunden, indem die zwischen zwei benachbarten Profilschnitten liegenden Massen getrennt hereingewonnen, geviertelt und beprobt werden. Der Faktor ergibt sich dann aus dem Vergleich der Resultate der Bildauswertung und der chemischen Untersuchung. In unserem Falle liegt er bei 0,8.



Abb. 3

Barbara III, Abbau Ost III, Südflügel. Typische Stauchfältelung eines Scheelitlagerganges. Film Panatomic X 16/10 DIN, Belichtung 12 min, Blende 2,8, Obj.-Entfernung 2,15 m. Aufnahmetechnischer Fehler: zu große Blendenöffnung, daher zu geringe Tiefenschärfe. (Linker Bildteil unscharf.) Scheelitfläche 59,6 cm<sup>2</sup>

Bei den wiederholt durchgeführten Bemusterungen aufgetretene Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten haben bewiesen, wie richtig der Gedanke war, die Substanzermittlung möglichst ohne derartige Bemusterungen durchzuführen.

Nach dem gebotenen Überblick über das Verfahren der Substanzermittlung mit Hilfe von Photographien mag zusammenfassend eine kurze Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile sowie der verschiedenen

Möglichkeiten, die dieses Verfahren bietet, am Platze sein:

1. Die gegebenen Verhältnisse, insbesondere die Unregelmäßigkeit und geringe räumliche Erstreckung in sich geschlossener Vererzungen, lassen eine „händische“ Probenahme nach einem der herkömmlichen Verfahren nicht erfolgversprechend erscheinen, hingegen erscheint das Erz durch seine ausgezeichneten Fluoreszenzeigenschaften geradezu für eine optische Methode prädestiniert.

2. Bei sachgemäßer Abnahme und sorgfältiger Ausarbeitung des Bildes erreicht man mühelos eine vollkommen objektive Wiedergabe der Ortsverhältnisse.

3. Das Ergebnis der Auswertung ist jederzeit wiederholbar und kontrollierbar.

4. Geologische Lagerstättenaufnahmen und quantitative Untersuchung lassen sich in einem Arbeitsgang erledigen.

5. Die gewonnenen Ortsbilder können auch Grundlage zu andersartigen Überlegungen sein, wie z. B. Rückschluß auf die im nächsten Abbaustoß zu erwartenden Verhältnisse, Überlegungen zur Koordinierung der Abbauführung, um z. B. trotz verschieden hohen Metallgehaltes der Förderung der einzelnen Abbauorte ein möglichst gleichmäßiges Roherz zur Aufbereitung zu bringen.

6. Obleich die erreichbare Genauigkeit der quantitativen Bestimmung nach der Rosivalmethode geringer sein mag als die einer exakt durchgeführten chemischen Analyse, muß man das beschriebene Verfahren im Ganzen doch hinsichtlich seiner Genauigkeit den herkömmlichen Methoden (Bemusterung und chemische Analyse) vorziehen. Die bei händischer Beprobung der Orte gegebenen subjektiven und objektiven Fehlerquellen sind nämlich weitgehend ausgeschaltet. Die Ergebnisse sind daher exakter und deshalb von höherem Aussagewert, als dies bei gleichen Lagerstättenverhältnissen und anderen Ermittlungsverfahren erreichbar wäre. Die eingangs erhobene Forderung, zur Errechnung „sicherer“ Vorräte auch die einzusetzenden Metallgehaltswerte mit der höchst erreichbaren Genauigkeit zu ermitteln, erscheint hiemit weitgehend erfüllt.

Zur Kostenseite dieser Methode wäre schließlich zu sagen, daß die Abnahme, Ausarbeitung und Auszählung eines Bildes bei einer gut eingearbeiteten Arbeitskraft im Durchschnitt mit 90 bis 120 Minuten anzusetzen ist. Das wird in den meisten Fällen weniger sein, als man für die händische Beprobung eines Ortes und die dazugehörige chemische Analyse benötigt. Auch die Materialkosten sind verhältnismäßig gering, wenn man sie etwa mit den Chemikalienkosten vergleicht, die gerade im Falle der Wolframbestimmung auf chemischem Wege sehr hoch sind.

Was nun weitere Anwendungsmöglichkeiten betrifft, so wird die Photographie als Hilfsmittel der Substanzberechnung sicherlich immer nur in besonders

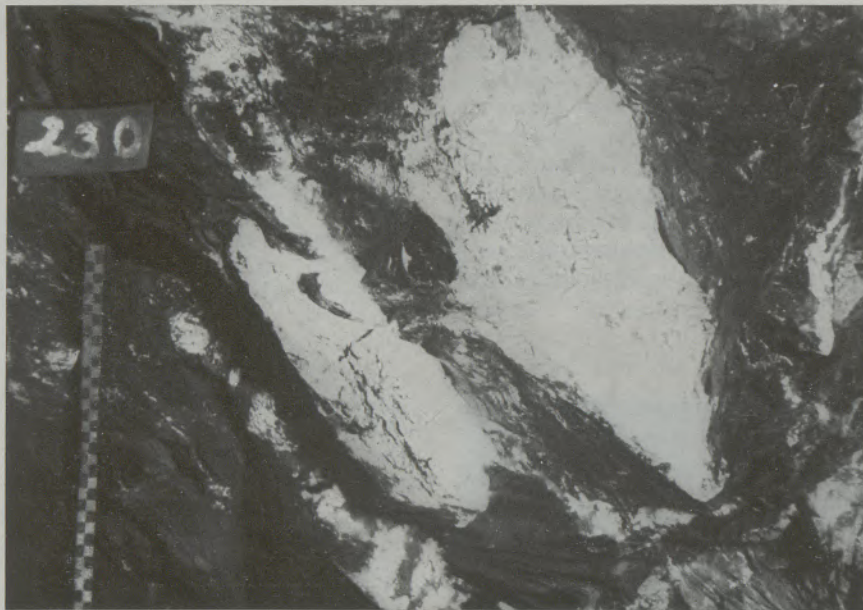


Abb. 4

Derberzknoten im Schiefer, nahe Kontakt, daneben Imprägnationserze (Stollen 1985), Film Tri X 25/10 DIN, Belichtung 3 min, Blende 4, Obj.-Entf. 1.40 m. Aufnahmetechnisch kein Fehler, guter Kontrast. Scheelitfläche 345 cm<sup>2</sup>

gelagerten Fällen mit Vorteil angewendet werden können, aber auf der anderen Seite sind deren technische Möglichkeiten durch das hier dargelegte Beispiel noch lange nicht erschöpft. Zunächst gibt es noch eine ganze Reihe von Mineralen, bei denen, gleich dem Scheelit, die Fluoreszenz unter UV-Beleuchtung ausgenutzt werden kann (z. B. Flußspat, Zirkonminerale, verschiedene Uranminerale usw.), aber auch die Farbphotographie scheint für spezielle Fälle Möglichkeiten zu bieten. Viele Metallerze, vor allem auch Buntmetallerze, sind ja gerade durch ihre Farbunterschiede aus dem Nebengestein hervorgehoben, Farbunterschiede, die sich mit den heute zur Verfügung stehenden Mitteln sicher ohne übergroße

Schwierigkeiten photographisch verdeutlichen und festhalten lassen.

So hat z. B. A. Awerzger die aufgeschlossenen Substanzvorräte einer in Serpentin anstehenden Lagerstätte von dichtem Magnesit durch Ausmessung systematisch angefertigter Farbphotos ermittelt.

Daneben wird es sicher auch Fälle geben, wo man mit der gewöhnlichen Schwarz-Weiß-Photographie auskommt.

Der Zweck vorstehender Ausführungen sollte es sein, die verschiedenen Möglichkeiten der Photographie als Hilfsmittel bei montangeologischen Arbeiten in Erinnerung zu bringen und an Hand eines konkreten Beispiels zu verdeutlichen.

#### Zusammenfassung

Die herkömmlichen Verfahren der Substanzermittlung bieten in geologisch komplizierten Fällen keine Gewähr für ausreichende Genauigkeit. Bei der Beurteilung einer Scheelitlagerstätte, deren Lagerungsverhältnisse kurz beschrieben wurden, benützt man daher systematisch angefertigte Photographien der Aufschlüsse als Unterlage. Zum Photographieren wird die Fluoreszenz des Scheelites unter UV-Beleuchtung

ausgenutzt. Die Flächenanteile des Erzes werden nach der Rosivalmethode ausgezählt. Die richtige Auswahl von Filmmaterial und Entwickler gewährleistet kurze Belichtungsdauer und gute Bildqualität trotz photographisch ungünstiger Verhältnisse. Die Vor- und Nachteile des beschriebenen Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Methoden wurden hervorgehoben.

#### Summary

The traditional methods for determination of substances do not warrant sufficient accuracy in geologically intricate cases. Therefore, in judging an ore-

body of scheelite, the characteristics of which were briefly described, photographs of the discovery, which were taken systematically, were used as a basis. Ad-

vantage is taken of the fluorescence of the scheelite in UV-light in taking photographs. The portion of the area of the ore is counted according to Rosival's method. A proper selection of the sensitive film and of the developer results in good pictures despite

short exposure and generally unfavourable conditions for picturework. The advantages and disadvantages of the described methods are pointed out in comparison with the traditional methods.

### Résumé

Les méthodes traditionnelles pour déterminer les substances ne garantissent pas une exactitude suffisante dans les cas géologiques complexes. Par conséquent, à l'évaluation d'un gisement de Scheelite dont les caractéristiques sont brièvement décrites, on prend pour base des photographies prises méthodiquement.

En photographiant on utilise la fluorescence du Scheelite sous lumière ultraviolette. Les parties de

surface du minerai seront comptées suivant la méthode de Rosival.

Le choix approprié des films et du révélateur assurent une courte durée de pose et une bonne qualité des photos malgré des conditions photographiquement défavorables.

L'auteur précise les avantages et les inconvénients du procédé décrit vis-à-vis des méthodes traditionnelles.

### Literaturverzeichnis

1. Petrascheck, W. E. jr., „Diskussion über die Lagerstättenvorräte“, Zeitschrift „Erzmetall“, 1957, Nr. 3.
2. Angel, F. (Graz), und P. Weiß (Lanersbach), „Die Tuxer Magnesitlagerstätten“, Radex-Rundschau, Heft 7/8, 1953.
3. Angel, F., und F. Trojer, „Der Ablauf der Spatmagnesit-Metasomatose“, Radex-Rundschau, Heft 7/8, 1953.

## Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen

Von Géza Balázsovičs, Budapest

(Ergänzung der von J. Wuhrer und G. Radermacher erstellten Formel; die Differenz zwischen Rauchgas- und Reaktionstemperatur als Rechnungsbasis; Temperaturdifferenz konstant; Temperaturdifferenz linear veränderlich; Berechnungsgang.)

(Complement of the formula compiled by J. Wuhrer and G. Radermacher; difference of temperature between furnace gas and temperature of reaction as a basis of calculation; difference of temperature constant; difference of temperature linear variable; method of calculation.)

(Complément des formules établies par J. Wuhrer et G. Radermacher; la différence entre la température des gaz de fumée et celle de la réaction comme base de calcul; la différence de la température constante; la variation de température linéaire; la méthode de calcul.)

Die rechnerische Erfassung des sich im Ofen abspielenden, sehr verwickelten Kalkbrennvorganges, ist ein ziemlich langes Verfahren. Die auf theoretischen Überlegungen basierende Lösung (1) bestimmt nur solche Augenblickswerte, die in der Umgebung des rechnerisch erfaßten Ausbrenngrades ihre Gültigkeit haben. Zur Berechnung der Gesamtheit des Kalkbrennvorganges muß man also aus sehr vielen Reaktionstemperatur- und Oberflächenwärmebelastungs-Zwischenwerten durch Mittlung den nötigen  $q_M$ -Wert bestimmen. Die Vielzahl der hierzu nötigen Detailrechnungen ist nicht nur deswegen nachteilig, weil sie sehr viel Arbeit erfordert, sondern auch deshalb, weil die Berechnung so außerordentlich unübersichtbar wird.

Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, die Berechnung auf solche Fundamente zu legen, mit deren Hilfe die Brennzeit auch auf kürzerem Weg bestimmbar ist. Für die speziellen Laboratoriumsversuche (2) ist die von J. Wuhrer und G. Radermacher abgeleitete Formel (3) bekannt. Die Versuche haben gezeigt, daß die Temperatur  $\vartheta_D$  an der Grenze der CaO-Hülle und des CaCO<sub>3</sub>-Kernes, also in der sogenannten Grenzschicht, wo die Reaktion stattfindet, praktisch konstant bleibt, wenn die Kalksteinoberflächentemperatur  $\vartheta_0$  auf einem konstanten Wert gehalten wird. Das heißt, daß

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \text{konstant ist.}$$

Für den Sonderfall, bei dem eine Platte mit unendlich großer Ausbreitung von beiden Seiten erhitzt wird, ist der gültige Zusammenhang für die gesamte Brenndauer, falls der Wärmebedarf der während des Brennens entstehenden Reaktionsprodukte vernachlässigt wird, auf folgende Weise ausdrückbar:

$$T = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot b^2}{2 \cdot \lambda \cdot \Delta\vartheta} \quad \dots h \dots [1]$$

W ist hierbei die zur Zerlegung von 1 kg CaCO<sub>3</sub> nötige Wärmemenge in kcal/kg,

$\varrho_2$  die Wichte des Kalksteines in kg/m<sup>3</sup>,

$\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des gebrannten Kalkes in kcal/m. h. °C und

2 b die Plattenstärke.

Die Abweichung bei Bestimmung der Brennzeiten verschiedener, regelmäßiger Körper von praktisch vorkommenden Steinformen, wird von den Autoren durch einen entsprechenden Formfaktor berücksichtigt. Dieser Formfaktor ist theoretisch ableitbar, wurde aber von den Autoren nach Auswertung der Versuche zweckentsprechend korrigiert.

Die Gültigkeit der oben beschriebenen Formel der Gesamtbrenndauer muß man mit gewissem Vorbehalt betrachten. Die Versuche haben gezeigt, daß bei konstanter Oberflächentemperatur auch die Reaktionstemperatur als konstant betrachtet werden kann. Die Dissoziation des CaCO<sub>3</sub> an der Steinoberfläche beginnt aber schon ungefähr bei 800 °C, entsprechend dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck der umgebenden Gase und den Stoffübergabeverhältnissen. In der sich nach der Steinmitte zurückziehenden Grenzschicht muß der CO<sub>2</sub>-Dissoziationsdruck des CaCO<sub>3</sub> demnach größer sein als der CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Rauchgase, damit das Reaktionsprodukt CO<sub>2</sub> an die Oberfläche diffundieren kann. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn die Dissoziationstemperatur höher ist als die anfängliche Oberflächentemperatur. Das bedeutet, daß die Erreichung einer entsprechenden Brenngeschwindigkeit eine größere Oberflächentemperatur erfordert, als zu Beginn des Entsäuerungs Vorganges vorhanden ist.

Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Oberflächentemperatur des Steines erst nach Beginn des Zerfallvorganges auf den Wert  $\vartheta_0 = \text{konstant}$  gehoben wird, also zu Beginn der Dissoziation, wenn die Reaktion an der Oberfläche vor sich geht und  $\vartheta_0 = \vartheta_D$  und  $\Delta\vartheta = 0$  ist.

Bei dieser anfänglichen Periode des Brennens wächst die Temperaturdifferenz zwischen der Oberflächen- und Grenzschichttemperatur in der Zeit  $t_1$  vom Wert  $\Delta\vartheta = 0$ , unter den der Berechnung vorausgesetzten Verhältnissen, auf den entsprechenden, konstanten Wert. Die genannte Formel ist im Intervall  $t = 0 \sim T$  demnach nicht einmal für die Versuchsbedingung gültig, sondern nur für den Zeitpunkt anwendbar, zu dem  $t \geq t_1$  ist.

Das oben Gesagte ist aus der Abb. 1 zu entnehmen, welche aus zwei Beispielen nach Meßdaten von J. Wuhrer zusammengestellt wurde.

In einem Fall (Versuch 3), während

$$\frac{t_1}{T} \cdot 100 = \frac{3,5}{7,8} \cdot 100 = 45 \%$$

der Gesamtbrennzeit, im anderen Fall (Versuch 5), während

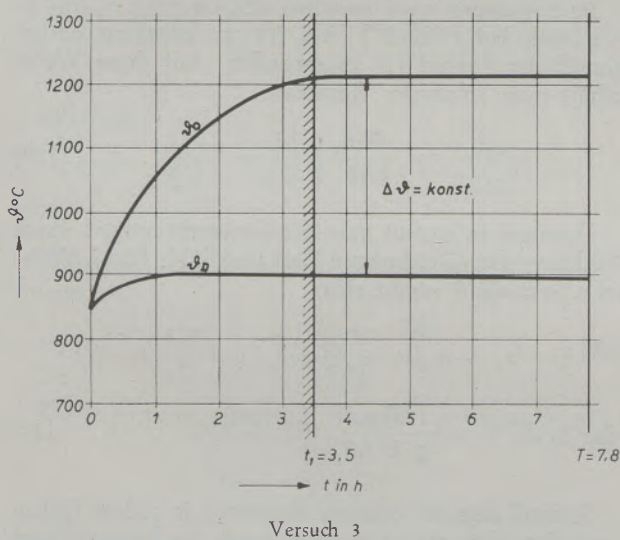
$$\frac{t_1}{T} \cdot 100 = \frac{2,6}{10,3} \cdot 100 = 25 \%$$

der Gesamtbrennzeit, bestehen die von der Rechenmethode geforderten Verhältnisse nicht.

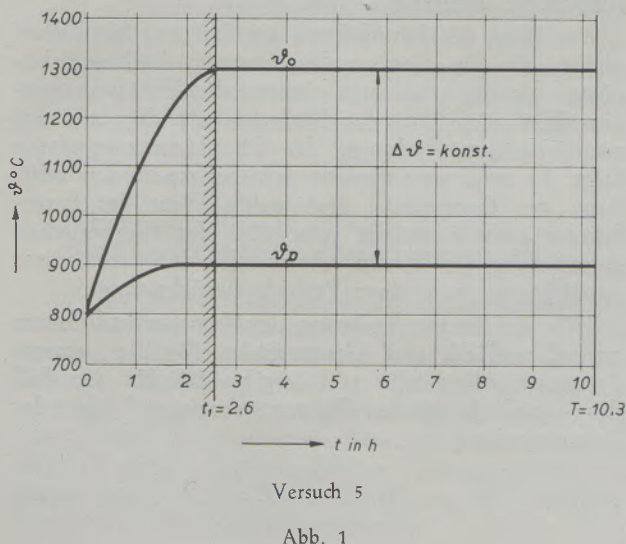
Die Gestaltung der Brennzeit bei linear veränderlicher Temperaturdifferenz

Mit Hilfe der Angaben der obigen Untersuchung wird in Abb. 2 die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Grenzschicht als Funktion der Stärke der ausgebrannten Schicht dargestellt:

$$\vartheta_o - \vartheta_D = \Delta\vartheta = f(\xi)$$



Versuch 3



Versuch 5

Abb. 1

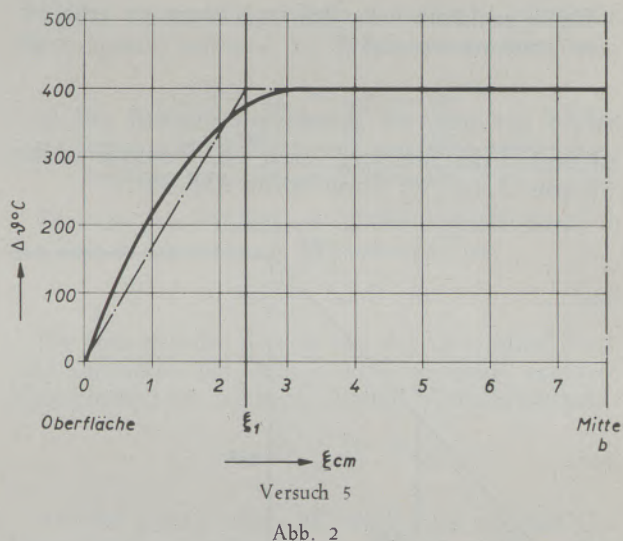
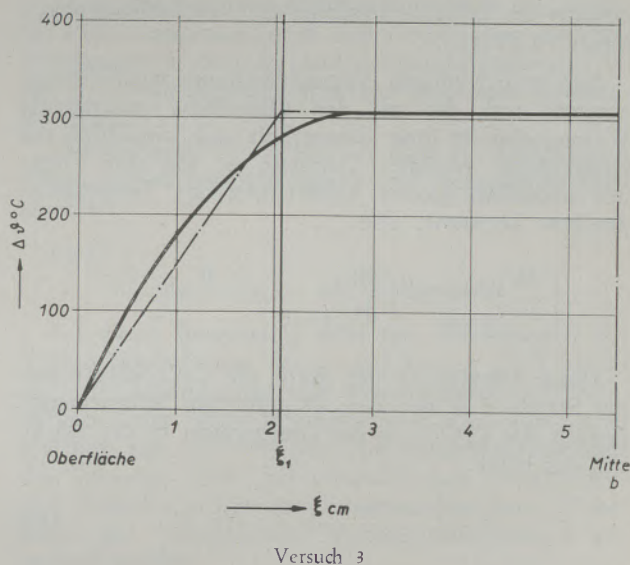


Abb. 2

Hierbei gelten folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad \Delta\vartheta = 0 & \quad \text{und} & \quad \xi = 0 \\ t = t_1 & \quad \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_1 & \quad \text{und} & \quad \xi = \xi_1 \end{aligned}$$

Um die anfängliche Periode des Brennens bestimmen zu können, müssen vereinfachende Voraussetzungen in Kauf genommen werden. Nach den genannten Autoren (3), wie auch nach Angaben der übrigen Fachliteratur (4), kann der Wärmebedarf für die Überhitzung der Reaktionsprodukte, falls Oberflächen- und Reaktionstemperatur konstant sind, vernachlässigt werden. Aber zu Beginn des Brennens kann weder die Oberflächen-, noch die Reaktionstemperatur als konstant betrachtet werden. Die zu dieser Zeit entstandene Menge an Reaktionsprodukten ist aber gering, so daß auch der zu deren Überhitzung nötige Wärmebedarf, auch im Fall veränderlicher Oberflächentemperatur, im Verhältnis zum Gesamtwärmebedarf vernachlässigbar ist. Während des Brennens im Bereich der üblichen Temperaturgrenzen



erreicht der Fehler (5) infolge der Vernachlässigungen kaum 10 Prozent.

Infolge der obigen Vernachlässigung wird vorausgesetzt, daß die an der Oberfläche eintretende Wärmemenge in ihrer Gesamtheit auch tatsächlich die Grenzschicht erreicht. Demnach ist für eine Platte mit unendlich großer Ausbreitung der Temperaturgradient konstant, also:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)_{x=\xi} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\xi}$$

Durch Einwirkung der durch die CaO-Schicht von der Stärke  $\xi$  in der Zeit  $dt$  geführten Wärmemenge zerfällt das  $\text{CaCO}_3$  in der Grenzschicht in der Stärke  $d\xi$ ; das heißt:

$$\lambda \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\xi} dt = W_{O_2} d\xi \quad \dots [1a]$$

Um eine leicht behandelbare Lösung zu erhalten, setzt man voraus, daß

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \Delta\vartheta = f(\xi)$$

zu Beginn des Brennens linear ist. Demnach wächst  $\Delta\vartheta$  von 0 auf  $\Delta\vartheta_1$  linear (siehe Abb. 2a).

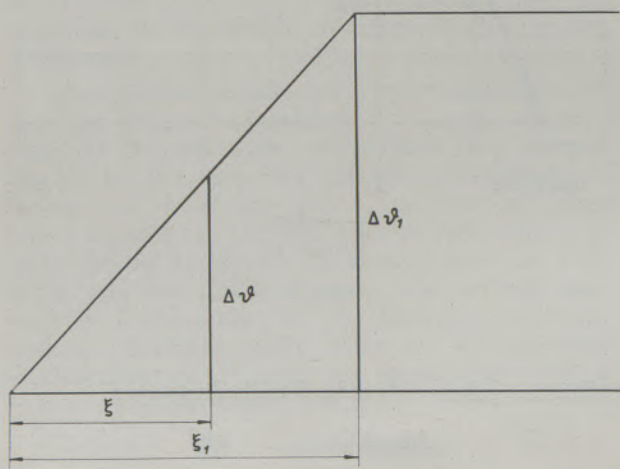


Abb. 2a

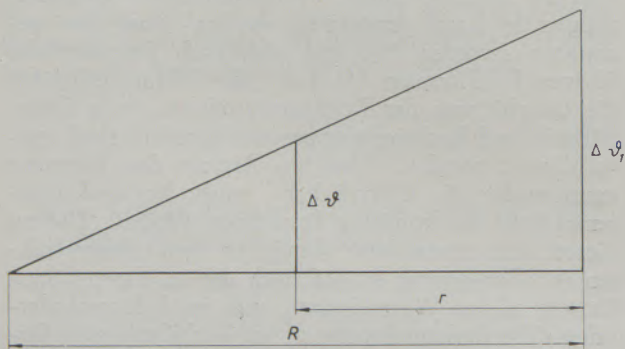


Abb. 2b

Nach Abb. 2a ist:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_1 \frac{\xi}{\xi_1} \quad \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

Hieraus den Wert  $\vartheta_0 - \vartheta_D$  in Gleichung [1a] eingesetzt, ergibt:

$$\lambda \cdot \frac{\Delta\vartheta_1}{\xi_1} dt = W_{O_2} d\xi \quad \dots [1b]$$

Integriert man die beiden Seiten der Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Grenzen

$$t = 0 \sim t_1 \text{ und } \xi = 0 \sim \xi_1$$

so erhält man:

$$t_1 = \frac{W \cdot Q_2}{\lambda \cdot \Delta\vartheta_1} \cdot \xi_1^2 \quad \dots \text{h} \dots [2a]$$

Demnach ist zum Ausbrand einer Schicht von der Stärke  $\xi_1$  in der anfänglichen Periode des Brennens etwa zweimal soviel Zeit erforderlich, wie bei einem konstanten Wert von  $\Delta\vartheta$ .

Im Folgenden wird zwischen den Grenzen  $\xi_1$  und  $b$ , wie auch bei  $t_1$  und  $T$ , bei  $\Delta\vartheta = \text{konstant}$  naturgemäß der Formel [1] angewendet. Auf diese Weise erhält man folgendes Resultat:

$$T - t_1 = \frac{W_{O_2}}{\lambda \Delta\vartheta_1} \left( \frac{b^2}{2} - \frac{\xi_1^2}{2} \right) \dots \text{h} \dots [2b]$$

Demnach bekommt man die Gesamtbrennzeit durch Addition der Gleichungen [2a] und [2b]. Für J. Wuhrer's Spezialfall ergibt sich:

$$T - t_1 + t_1 = \frac{W_{O_2}}{\lambda \Delta\vartheta_1} \left( \frac{b^2}{2} - \frac{\xi_1^2}{2} + \xi_1^2 \right)$$

$$\text{das heißt } T = \frac{W_{O_2}}{2 \cdot \lambda \cdot \Delta\vartheta_1} (b^2 + \xi_1^2) \quad \dots \text{h} \dots [2c]$$

So muß also die gesamte Brennzeit in jedem Fall in zwei Perioden geteilt werden, wenn die Brennzeit aus der Differenz zwischen Oberflächen- und Grenzschichttemperatur bestimmt werden soll.

Der Wert des Formfaktors ist aber nur für Zeiten gültig, die für einen vollkommenen Ausbrand benötigt werden und setzt einheitliche Erhitzung voraus. Weil sich aber das Brennen, wie dies aus der zwangsläufigen Änderung der Oberflächentemperatur folgt, in zwei verschiedene Erhitzungsperioden teilt, kann der theoretische und wahre Wert des Formfaktors nicht identisch sein. (Bei der theoretischen Bestimmung des Formfaktors wurden die Verhältnisse nämlich nur von einer Periode berücksichtigt.)

Falls die lineare Änderung der Temperaturdifferenz von Oberfläche und Grenzschicht für die gesamte Brennzeit gültig sein soll, ergibt sich für den Fall der unendlich großen Plattenausbreitung folgender Zusammenhang:

$$T = \frac{W \cdot Q_2 \cdot b^2}{\lambda \cdot \Delta\vartheta_1} \quad \dots \text{h} \dots [2d]$$

Da die lineare Änderung der Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  zwischen 0 und  $\Delta\vartheta_1$  eine Voraussetzung darstellt, die tatsächlich verwirklicht ist, lohnt es sich den Wert des Formfaktors für den der tatsächlichen Steinform nächstliegenden regelmäßigen Körper, also für die kugelförmige Steinform, zu bestimmen.

Durch die Einwirkung der Wärmemenge, welche durch die CaO-Hülle geführt wird, die sich zwischen R und r erstreckt, zerfällt vom  $\text{CaCO}_3$ -Kern mit dem Radius R nur eine Schicht der Stärke dr.

Daraus ergibt sich folgende Beziehung:

$$4\pi\lambda \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} dt = W_{Q_2} 4\pi r^2 dr$$

Die Temperaturdifferenz ändert sich nach Abb. 2b:

$$\vartheta_0 - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_1 \frac{R - r}{R} \dots \text{°C}$$

Der so erhaltene Wert  $\vartheta_0 - \vartheta_D$  in obige Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$\lambda\Delta\vartheta_1 \frac{R - r}{R} dt = W_{Q_2} r^2 dr$$

Hieraus:

$$dt = \frac{W_{Q_2}}{\lambda\Delta\vartheta_1} \frac{Rr - r^2}{R - r} dr = \frac{W_{Q_2}}{\lambda\Delta\vartheta_1} r dr$$

Zwischen den Grenzen  $0 \sim T$  und  $0 \sim R$  integriert:

$$T_k = \frac{W_{Q_2}}{\lambda\Delta\vartheta_1} \cdot \frac{R^2}{2} \dots h \dots [2e]$$

Der hierdurch erhaltene Formfaktor (wenn  $R = b$ )

$$F_K = \frac{T_K}{T_P} = \frac{1}{2}$$

weicht aber vom Formfaktor für konstante Temperaturdifferenz ab.

Das vollkommene Brennen setzt sich jedoch nach J. Wuhrer und G. Radermacher aus zwei Perioden zusammen. So ergibt sich aus den Messungen bei konstanter Oberflächentemperatur ein Formfaktorwert, der zwischen  $\frac{1}{3}$  und dem hier erhaltenen Wert von  $\frac{1}{2}$  liegt.

### Temperaturdifferenz zwischen Rauchgas- und Reaktionstemperatur als Rechnungsgrundlage

Im Normalfall bleibt natürlich die Temperatur der Steinoberfläche weder konstant, noch ändert sie sich im Laufe des Brennens linear. Wenn man aber der Tatsache Beachtung schenkt, daß in der Praxis nicht die Temperatur der Steinoberfläche, sondern die Temperatur der Rauchgase kontrollierbar ist, dann liegt es nahe, allgemein gültige Zusammenhänge zu suchen, durch die auch die Gestaltung der Rauchgas-temperatur Berücksichtigung findet.

Bei Betrachtung der Meßergebnisse von V. J. Azbe (6) wird es augenscheinlich, daß die Differenz zwischen Rauchgastemperatur  $\vartheta_R$  und Reaktionstemperatur  $\vartheta_D$  für die Gesamtheit des Brennens annähernd konstant ist (Abb. 3).

Untersuchung des Falles, bei dem die Temperaturdifferenz zwischen Rauchgasen und Grenzschicht konstant ist.

Fall 1:

$$\vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \text{konstant.}$$

Bei dieser Berechnung wird der Wärmebedarf der Temperaturänderung der ausgebrannten CaO-Schicht und der Überhitzung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  vernachlässigt. Diese Wärmemengen, wie schon vorher erwähnt, sind im Verhältnis zum Gesamtwärmebedarf des Brennens auch bei veränderlichen Oberflächen- und Reaktionstemperaturen vernachlässigbar. Daher kann mit beharrlichem Wärmeleitungszustand gerechnet werden.

Es sei vorausgesetzt, daß der Wert der Wärmeübergangszahl während des Brennens konstant ist.

a) Die Brenzeitbestimmung für eine von beiden Seiten erhitze Platte mit unendlich großer Ausbreitung und mit der Stärke 2b.

Die von den Rauchgasen auf die Steinoberfläche in der Zeit dt übergehende Wärmemenge ist:

$$Q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) F \cdot dt \dots \text{kcal}$$

Die während der Zeit dt von der Oberfläche durch eine Kalkschicht der Dicke  $\xi$  zur Grenzschicht geleitete Wärmemenge ist bei beharrlichem Wärmeleitzustand:

$$Q = \lambda \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\xi} F \cdot dt \dots \text{kcal}$$

An der Grenze der CaO-Hülle und des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes findet infolge der zugeführten Wärme die Dissoziation in einer Schichtstärke von  $d\xi$  statt:

$$Q = W_{Q_2} F \cdot d\xi \dots \text{kcal}$$

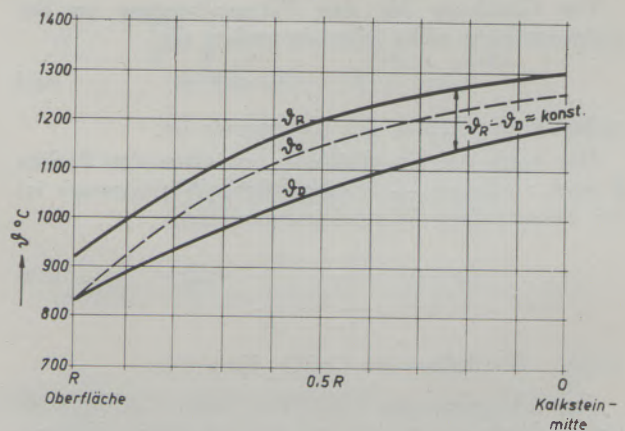


Abb. 3

Rauchgas- und Kalktemperatur als Funktion des Radius des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes (nach V. J. Azbe)

Nachdem der Wärmeinhaltszuwachs der Reaktionsprodukte vernachlässigt werden kann, können die obigen drei Wärmemengen einander gleichgesetzt werden. Die so entstandene Doppelgleichung sieht dann folgendermaßen aus:

$$\alpha(\vartheta_R - \vartheta_0)dt = \lambda \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\xi} dt = W_{Q_2} d\xi \quad [3]$$

Aus der Gleichheit der Wärmemenge, die durch Wärmeleitung übertragen wird und der für die Dissoziation benötigten Wärmemenge wird die Oberflächentemperatur ausgedrückt:

$$\vartheta_0 = \vartheta_D + \frac{W_{Q_2}}{\lambda} \xi \frac{d\xi}{dt}$$

Setzt man nun diesen Wert  $\vartheta_0$  in die Gleichung des Wärmeüberganges und der Dissoziationswärmemenge ein, dann erhält man:

$$\alpha \left( \vartheta_R - \vartheta_D - \frac{W_{Q_2}}{\lambda} \xi \frac{d\xi}{dt} \right) = W_{Q_2} \frac{d\xi}{dt}$$

Hieraus:

$$dt = \frac{W_{Q_2}}{\alpha(\vartheta_R - \vartheta_D)} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{\xi}{\lambda} \right) d\xi$$

Nach Trennung der Veränderlichen, integriert zwischen den Intervallen  $t = 0 \sim T$  und  $\xi = 0 \sim b$ , ergibt sich die Brennzeit:

$$T_P = \frac{W_{Q_2}}{\alpha(\vartheta_R - \vartheta_D)} \left( \frac{b}{\alpha} + \frac{b^2}{2\lambda} \right) \dots h \dots [3a]$$

Damit die Gültigkeit der in der Literatur (3) angegebenen Formfaktoren auch für diesen Fall festgestellt werden kann, muß man auch für den kugelförmigen Stein die Abhängigkeit der Brennzeitdauer ableiten. Dies ist auch deshalb nötig, weil die in der Literatur (1) dargestellten Zusammenhänge zur Bestimmung der Reaktionstemperatur auch für den kugelförmigen Stein Gültigkeit haben. Die schon früher erwähnten Meßergebnisse von V. J. Azbe beziehen sich ebenfalls auf einen kugelförmigen Stein.

**b) Brennzeitbestimmung für den kugelförmigen Stein**

Die Gleichung für den Wärmeübergang an der Steinoberfläche sieht folgendermaßen aus:

$$Q = \alpha (\vartheta_R - \vartheta_0) 4\pi R^2 dt \quad \dots kcal$$

wobei R der Radius des Kalksteines ist.

Die durch die Kugelhülle — zwischen den Radien R und r gelegen — durchgeführte Wärmemenge ist bei beharrlichem Wärmeleitungszustand:

$$Q = \lambda \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} 4\pi r^2 dt \quad \dots kcal$$

wobei r der Radius des  $CaCO_3$ -Kernes ist.

Am Übergang der CaO-Hülle zum  $CaCO_3$ -Kern findet durch die in der Zeit dt hingeleitete Wärmemenge die Dissoziation in der Tiefe dr statt:

$$Q = W_{Q_2} 4\pi r^2 dr \quad \dots kcal$$

Aus der Gleichheit obiger Wärmemengen ergibt sich folgende Doppelgleichung:

$$\alpha(\vartheta_R - \vartheta_0)4\pi R^2 dt = 4\pi \lambda \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} dt = W_{Q_2} 4\pi r^2 dr \quad [3b]$$

Hieraus ergibt sich, wie am vorangegangenen Beispiel gezeigt, die Brennzeit mit:

$$T_K = \frac{W_{Q_2}}{\alpha(\vartheta_R - \vartheta_D)} \left( \frac{R}{3\alpha} + \frac{R^2}{6\lambda} \right) \dots h \quad [3c]$$

Der Formfaktor bei Kugelform ist:

$$F_K = \frac{T_K}{T_P} = \frac{1}{3}$$

entspricht also dem von J. Wuhrer und G. Radermacher bestimmten Formfaktor.

**Fall 2:**

**Die Temperaturdifferenz  $\vartheta_R - \vartheta_D$  ändert sich linear mit der CaO-Schichtstärke bzw. mit dem Radius des  $CaCO_3$ -Kernes**

Als Sonderfall kann es vorkommen, daß sich während des ganzen Brennens die Temperaturdifferenz  $\vartheta_R - \vartheta_D$  linear verändert. Zur Bestimmung des Formfaktors ermittelt man auch in diesem Fall die effektive Brenndauer für eine Platte mit unendlich großer Ausdehnung. Die Temperatur ändert sich nach Abb. 4.

$$\vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi + \Delta\vartheta_1 \dots ^\circ C$$

Aus den Gleichungen der Wärmeübergabe und der Wärmeleitung wird der Wert  $\vartheta_0$  eliminiert; es ergibt sich die Gesamtwärmemenge mit:

$$Q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\xi}{\lambda}} F \cdot dt \quad \dots kcal$$

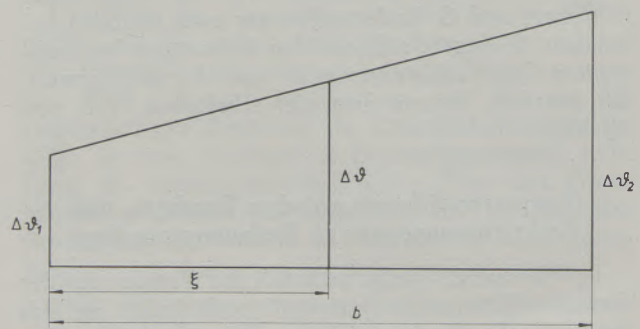


Abb. 4

Aus Abb. 4 wird der entsprechende Wert für die Temperaturdifferenz  $\vartheta_r - \vartheta_D$  entnommen.

In obige Gleichung eingesetzt, erhält man

$$Q = \frac{\frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi + \Delta\vartheta_1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\xi}{\lambda}} \cdot F \cdot dt \quad \dots \text{ kcal}$$

Diese Wärmemenge deckt den Wärmebedarf der am Übergang der CaO-Hülle zum CaCO<sub>3</sub>-Kern stattfindenden Reaktion:

$$\frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi + \Delta\vartheta_1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\xi}{\lambda}} \cdot F \cdot dt = W_{Q_2} F \cdot d\xi \quad [4]$$

Nach Trennung der Veränderlichen erhält man:

$$dt = W_{Q_2} \left[ \frac{1}{\alpha \left( \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi + \Delta\vartheta_1 \right)} + \frac{\xi}{\lambda \left( \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi + \Delta\vartheta_1 \right)} \right] d\xi \quad [4a]$$

Nach Durchführung der Integration wird:

$$t = W_{Q_2} \left[ \frac{b}{\alpha(\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1)} \cdot \ln \left( \Delta\vartheta_1 + \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi \right) + \frac{b^2}{\lambda(\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1)^2} \left\{ \Delta\vartheta_1 + \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi - \Delta\vartheta_1 \ln \left( \Delta\vartheta_1 + \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{b} \xi \right) \right\} \right]$$

$t = 0 \sim T$  und  $\xi = 0 \sim b$  als Grenzen eingesetzt, ergibt:

$$T_P = \frac{W_{Q_2} b}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \left[ \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + \frac{b}{\lambda} \left( 1 - \frac{\Delta\vartheta_1}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} \right) \right] \dots h \dots [4b]$$

Für den Fall des kugelförmigen Steines ändert sich die Temperaturdifferenz nach Abb. 4a:

$$\vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_2 - \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{R} \cdot r$$

Aus den Gleichungen der Wärmeübergabe und der Wärmeleitung wird der Wert  $\vartheta_0$  eliminiert; es ist nun die vom Stein aufgenommene Wärmemenge:

$$Q = \frac{\vartheta_R - \vartheta_D}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} 4\pi R^2 dt \quad \dots \text{ kcal}$$

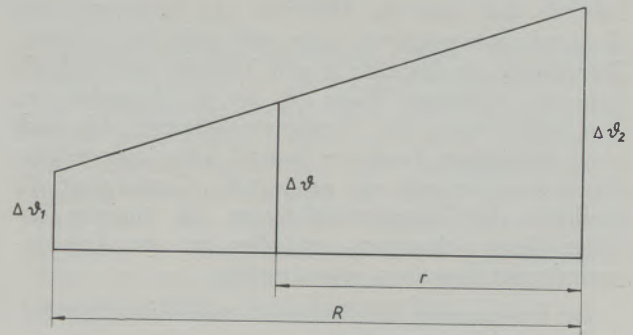


Abb. 4 a

Nach Abb. 4a den entsprechenden Wert für  $\vartheta_R - \vartheta_D$  eingesetzt ergibt:

$$Q = \frac{\Delta\vartheta_2 - \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{R} \cdot r}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} 4\pi R^2 dt \quad \dots \text{ kcal}$$

Durch diese Wärmemenge wird der Wärmebedarf für die an der Grenze der CaO-Hülle und des CaCO<sub>3</sub>-Kernes stattfindenden Reaktion gedeckt.

$$\frac{\Delta\vartheta_2 - \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{R} \cdot r}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} 4\pi R^2 dt = W_{Q_2} 4\pi r^2 dr$$

Hieraus:

$$dt = \frac{W_{Q_2}}{R^2} \left[ \frac{r^2}{\alpha \left( \Delta\vartheta_2 - \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{R} r \right)} + \frac{R(Rr - r^2)}{\lambda \left( \Delta\vartheta_2 - \frac{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1}{R} r \right)} \right] dr$$

Integriert und die Grenzen eingesetzt, ergibt:

$$T_K = \frac{W_{Q_2}}{(\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1)^2} \left\{ \left[ \frac{R}{\alpha} - \frac{R^2}{\lambda} \right] \left( \frac{-\Delta\vartheta_2^2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + 2 \Delta\vartheta_2 + \frac{1}{2} (\Delta\vartheta_2 + \Delta\vartheta_1) \right) - \frac{R^2}{\lambda} \cdot \left( \Delta\vartheta_2 \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} - (\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1) \right) \right\} \dots h \dots [4c]$$

In diesem Fall ist ein von den Abmessungen des Steines unabhängiger Formfaktor nicht feststellbar.

Es ist natürlich nicht in jedem Fall möglich, während der ganzen Brennzeit das stetige oder linear veränderliche Kriterium für  $\vartheta_R - \vartheta_D$  zu sichern, doch ist dies in Bezug auf die Ofenleistung auch nicht notwendig. Es ist jedoch möglich, wie dies aus dem vorhin angeführten Meßergebnis von V. J. Azbe ersichtlich ist, daß man die Differenz aus Rauchgas- und Grenzschnitttemperatur, wenn auch nicht für die ganze Brenndauer, so doch für je eine Periode, praktisch als konstant annimmt. Wenn  $\vartheta_R - \vartheta_D$  konstant ist, das heißt, wenn die Temperaturdifferenz sich nach einer beliebigen Funktion ändert, kann man wieder für je eine Periode mit genügender Genauigkeit die Funktion der Temperaturdifferenz als linearen Zusammenhang einsetzen, wie dies bei der Anfangsperiode des Brennens getan wurde.

Bei Bestimmung der Brennzeit muß also folgendermaßen verfahren werden:

1. Zunächst wird der Verlauf der Rauchgastemperatur  $\vartheta_R$  als Funktion des Kalksteinradius oder als Funktion des Ausbrenngrades dargestellt.

2. Im selben Koordinatensystem bestimmt man den Verlauf der Reaktionstemperatur  $\vartheta_D$  mit Hilfe der Formeln, die bei der Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge abgeleitet wurden (1).

3. Das so erhaltene Kurvenpaar wird in solche Strecken unterteilt, in denen die Temperaturdifferenz  $\vartheta_R - \vartheta_D$  für die Praxis mit ausreichender Genauigkeit als konstant oder linear veränderlich zu betrachten ist.

4. Hernach bestimmt man die für die einzelnen Brennperioden erforderlichen Zeiten durch die nachstehend ausgearbeiteten Formeln.

5. Schließlich addiert man die Zeiten der einzelnen Brennperioden.

Nachdem der Formfaktor für die einzelnen Teilzeiten keine Gültigkeit besitzt, ist es überflüssig, für die vorher beschriebenen beiden Fälle (Platte, Kugel) die entsprechenden Formeln abzuleiten. Deswegen leitet man nur für die der praktischen Steinform nächstliegende Kugelsteinform die Formel der Teilbrennzeiten ab, und zwar für konstante und linear veränderliche Werte von  $\vartheta_R - \vartheta_D$ .

$$\vartheta_R - \vartheta_D = \text{konstant.}$$

Aus der Doppelgleichung [3b] kann folgende Differentialgleichung entnommen werden:

$$dt = \frac{W_{O_2}}{\vartheta_R - \vartheta_D} \left( \frac{r^2}{\alpha \cdot R^2} + \frac{r - \frac{r^2}{R}}{\lambda} \right) dr \quad [3d]$$

Zwischen den Grenzen  $t_1 - t_2$  und  $r_1 - r_2$  integriert, erhält man:

$$\Delta t = \frac{W_{O_2}}{\vartheta_R - \vartheta_D} \cdot \left( \frac{r_1^3 - r_2^3}{3\alpha R^2} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2\lambda} - \frac{r_1^3 - r_2^3}{3R\lambda} \right) \dots h \dots [3e]$$

Der Zeitbedarf sieht als Funktion des Ausbrenngrades  $\varphi$  folgend aus:

$$\Delta t = \frac{W_{O_2}}{\vartheta_R - \vartheta_D} \left[ \frac{R}{3\alpha} (\varphi_2 - \varphi_1) + \frac{R^2}{6\lambda} \cdot \left\{ 3[(1 - \varphi_1)^{2/3} - (1 - \varphi_2)^{2/3}] - 2(\varphi_2 - \varphi_1) \right\} \right] \dots h \dots [3f]$$

$\vartheta_R - \vartheta_D$  linear veränderlich

Die Temperaturdifferenz innerhalb der Grenzen  $r_1$  und  $r_2$  ist nach Abb. 4b:

$$\Delta \vartheta = \Delta \vartheta_1 + \frac{\Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_1}{r_1 - r_2} (r_1 - r) \dots ^\circ C$$

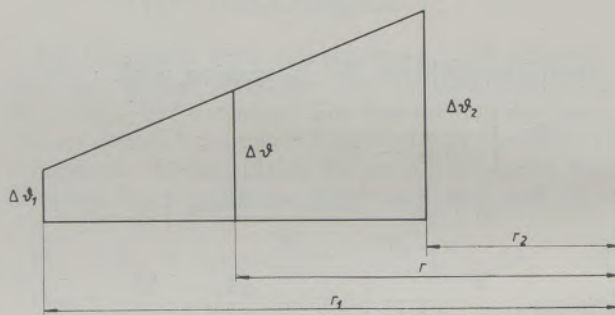


Abb. 4b

Die vom Stein aufgenommene Wärmemenge wird zur Deckung der in der Grenzschnitt stattfindenden Reaktion verbraucht.

$$Q = \frac{\Delta \vartheta_1 + \frac{\Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_1}{r_1 - r_2} (r_1 - r)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{R}{\lambda} \left( \frac{R}{r} - 1 \right)} \cdot 4\pi R^2 dt = W_{O_2} 4\pi r^2 dr \quad [4d]$$

Hieraus folgt:

$$dt = \frac{W_{O_2}}{R^2} \left\{ \frac{r^2}{\alpha \left[ \Delta \vartheta_1 + \frac{\Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_1}{r_1 - r_2} (r_1 - r) \right]} + \frac{R(Rr - r^2)}{\lambda \left[ \Delta \vartheta_1 + \frac{\Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_1}{r_1 - r_2} (r_1 - r) \right]} \right\} dr$$

Zwischen den Grenzen  $t_1 - t_2$  und  $r_1 - r_2$  integriert:

$$\Delta t = \frac{WQ_2}{R^2} \cdot \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \left\{ \left( \frac{1}{z} - \frac{R}{\lambda} \right) \cdot \left[ -r_1^2 \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + 2r_1(r_1 - r_2) \left( 1 - \frac{\Delta\vartheta_1}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} \right) - \left( \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \right)^2 \left( \frac{\Delta\vartheta_2^2 - \Delta\vartheta_1^2}{2} - 2\Delta\vartheta_1(\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1) + \Delta\vartheta_1^2 \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} \right) \right] + \frac{R^2}{\lambda} \left[ \left( -r_1 - \Delta\vartheta_1 \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \right) \cdot \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + r_1 - r_2 \right] \right\} \dots h \dots [4e]$$

Natürlich kann man gegebenenfalls eine Lösung ausarbeiten, die der Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Rauchgasen und der Grenzschicht näherkommt, als die beiden obigen Fälle, also  $\vartheta_R - \vartheta_D =$  konstant, beziehungsweise  $\vartheta_R - \vartheta_D =$  linear veränderlich. Eine solche Lösung ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach wesentlich komplizierter und kann den Konstrukteur durch eventuell auftauchende Integrationschwierigkeiten vor eine unlösbare Aufgabe stellen.

Die praktischen Ergebnisse zeigen, daß auch die lineare Änderung der Temperaturdifferenzen zu einer sehr verwickelten Formel führt. Daher ist es in vielen Fällen zweckmäßiger, wenn man beim Brennvorgang die Temperaturdifferenz-Zonen möglicherweise in engeren Grenzen festlegt. So kann man innerhalb einer Zone das Mittel des veränderlichen Temperaturwertes als Basis benutzen und mit geringfügigen Fehler ist dann die für konstante Temperaturdifferenz geltende einfache Formel anwendbar.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit, welche die Untersuchungen von J. Wuhrer und G. Radermacher auswertet, zeigt, daß die Einhaltung einer konstanten Oberflächentemperatur selbst unter Versuchsbedingungen nur nach einer gewissen Anfangsperiode möglich ist. Daher teilt sich die Gesamtheit des Brennens auf zwei grundsätzlich verschiedene Erhitzungsperioden auf.

Wenn man bei veränderlicher Oberflächen- und Reaktionstemperatur den Überhitzungswärmebedarf der Reaktionsprodukte vernachlässigt, ergeben sich verhältnismäßig einfache Formeln, durch die sogar die Temperaturveränderungen des Rauchgases berücksichtigt werden können. Unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz zwischen den Rauchgasen und der Grenzschicht erhält man die nachstehenden allgemeinen Formeln für eine Teilzeit des Brennens eines kugelförmigen Steines, zwischen den Radien  $r_1$  und  $r_2$ .

a)  $\vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta =$  konstant.

$$\Delta t = \frac{WQ_2}{\vartheta_R - \vartheta_D} \left( \frac{r_1^3 - r_2^3}{3\alpha R^2} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2\lambda} - \frac{r_1^3 - r_2^3}{3R\lambda} \right) \dots h \dots [3e]$$

b)  $\vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta$  zwischen  $\Delta\vartheta_1$  und  $\Delta\vartheta_2$  linear veränderlich.

$$\Delta t = \frac{WQ_2}{R^2} \cdot \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \left\{ \left( \frac{1}{z} - \frac{R}{\lambda} \right) \cdot \left[ -r_1^2 \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + 2r_1(r_1 - r_2) \left( 1 - \frac{\Delta\vartheta_1}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} \right) - \left( \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \right)^2 \left( \frac{\Delta\vartheta_2^2 - \Delta\vartheta_1^2}{2} - 2\Delta\vartheta_1(\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1) + \Delta\vartheta_1^2 \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} \right) \right] + \frac{R^2}{\lambda} \left[ \left( -r_1 - \Delta\vartheta_1 \frac{r_1 - r_2}{\Delta\vartheta_2 - \Delta\vartheta_1} \right) \cdot \ln \frac{\Delta\vartheta_2}{\Delta\vartheta_1} + r_1 - r_2 \right] \right\} \dots h \dots [4e]$$

Die Funktion, welche diese Differenz beschreibt, kann man während des Brennens für die Praxis mit ausreichender Genauigkeit auf linear veränderliche, bzw. auf konstante Perioden aufteilen. Mit Hilfe obiger Formeln kann man für die einzelnen Perioden die Zeitintervalle beim Brennen bestimmen und durch Summierung dieser Teilzeiten erhält man die Gesamtbrennzeit.

Die obigen Gleichungen sind nach entsprechender Korrektur nicht nur für die Berechnung der Kalkbrennvorgänge, sondern auch für die Berechnung sonstiger Karbonat-Zerfallsvorgänge anwendbar.

### Summary

The present investigation, which evaluates the research work of J. Wuhrer and G. Radermacher shows,

that the maintenance of a constant surface temperature — even under experimental conditions — is

only possible after a certain initial period. Therefore the entire calcining process consists of two entirely dissimilar periods of heating.

If the demand of heat for overheating the products of reaction is left out of account, — at varying surface temperature and varying reaction temperature — comparatively simple formulae are obtained, by which even the variation of temperature of furnace gas can be taken into account. By making allowance for the difference of temperature between the furnace gases and the boundary layer, the following general formulae for a partial time of the calcining of a spheric stone between the radii  $r_1$  and  $r_2$  is derived:

$$a) \vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \text{constant}$$

See equation [3e]

$$b) \vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta \text{ between } \Delta\vartheta_1 \text{ and } \Delta\vartheta_2 \text{ linear variable}$$

See equation [4e]

The function which indicates this difference can be subdivided for practical purposes during the calcining process with sufficient accuracy in a linearly variable and a constant period respectively. By means of the above formulae it is possible to calculate the time intervals of calcination for the individual periods and by addition of these partial intervals the total duration of calcination is obtained.

After appropriate corrections the above equations are not only valid for the calculation of the lime burning process, but also for other processes of desintegration of carbonates.

### Résumé

La présente étude, interprétant les recherches faites par J. Wuhrer et G. Radermacher, montre qu'une température de surface constante, même s'il s'agit des conditions expérimentales, ne pourrait être maintenue qu'après une certaine période initiale. Par conséquent, tout le processus de calcination se divise en deux périodes de chauffage absolument différentes.

En négligeant la demande de chaleur pour surchauffer les produits de réaction lors des températures variables des surface et de réaction, il en résultent des formules relativement simples qui peuvent prendre en considération même les variations de température du gaz de fumée. En tenant compte de la différence de température entre les gaz de fumée et celle de la limite on obtiendra les formules générales suivantes pour un temps partiel de la calcination d'une pierre sphérique, entre les rayons  $r_1$  et  $r_2$

$$a) \vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta = \text{constant}$$

voir équation [3e]

$$b) \vartheta_R - \vartheta_D = \Delta\vartheta \text{ entre } \Delta\vartheta_1 \text{ et } \Delta\vartheta_2 \text{ linéaire variable}$$

voir équation [4e]

La fonction indiquant la différence peut être subdivisée assez exactement pendant le processus de calcination dans des périodes linéairement variables et des périodes constantes. A l'aide de ces formules on calculera l'intervalle de temps de la calcination pour les périodes individuelles et, en les additionnant on obtiendra la durée totale de la calcination.

Après des corrections convenables ces équations peuvent être appliquées non seulement pour le calcul du processus de calcination de la chaux, mais également pour les autres processus de désintégration des carbonates.

### Literaturverzeichnis

1. Balázsovcics, G., Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen. Radex-Rundschau 1 (1959) S. 434—454.
2. Wuhrer, J., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Branntkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen. Zement-Kalk-Gips 6 (1953), S. 354—368.
3. Wuhrer, J., und G. Radermacher, Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Carbonaten, insbesondere von Kalkstein. Chemie-Ingenieur-Technik 5 (1956), S. 328—336.
4. Gröber/Erk/Grigull: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung (1955), S. 131—135.
5. Balázsovcics, G., Die wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens. Radex-Rundschau (1958), S. 72—81.
6. Azbe, V. J., Vorgänge beim Kalkbrennen. Abb. IV/16. Anhaltzahlen für Wärmewirtschaft 1947, S. 41.

# Die Methodik der Texturbestimmung an blechförmigen Proben

Von H. Müller, Wien

(II. Physikalisches Institut der Universität Wien)

*(Überblick über die Methoden zur Bestimmung von Texturen blechförmiger Proben unter besonderer Berücksichtigung der dem heutigen Stand der Meßtechnik entsprechenden Verfahren; als Beispiel eines Zählrohrtexturgoniometers wird das vom Autor entwickelte Gerät besprochen.)*

*(Review of the method for determining the texture of sheet samples with particular consideration of the latest cognition in the technics of measurement; an instrument, developed by the author is described, which is an example of a goniometer with a tubular counter of texture.)*

*(Résumé des méthodes pour déterminer la texture des échantillons de tôle, prenant en considération les procédés actuels de mesurage; comme exemple de goniomètre au compteur tubulaire des structure, le dispositif mis au point par l'auteur est décrit.)*

## I. Begriff der Textur; Darstellung der Textur als stereographische Polfigur

Unter der Textur eines polykristallinen Gefüges versteht man die Lagenmannigfaltigkeit der Kristallite, unabhängig davon, ob deren Orientierungen über alle Richtungen statistisch gleichmäßig verteilt sind oder aber bestimmte Lagen häufiger als die übrigen auftreten. Im ersten Fall spricht man von einem regellosen Gefüge bzw. einer unregelmäßigen Textur, im letzteren Fall von einer Gefügeregelung oder geregelten Textur.

Geregelte Texturen treten in der Praxis verhältnismäßig häufig auf. Gußstücke, gezogene Drähte, Walzbleche, elektrolytische Niederschläge, vor allem aber auch natürliche und künstliche Faserstoffe zeigen meist ein mehr oder minder geregeltes Gefüge. Bei metallischen Werkstoffen führt eine Gefügeregelung wegen der Anisotropie, die der Metallkristall hinsichtlich vieler physikalischer und technologischer Eigenschaften aufweist, vielfach auch zu einer Anisotropie im gesamten Material. Diese wirkt sich bei der Verarbeitung und im Gebrauch oft störend aus, führt aber auch in einigen Fällen (z. B. Magnetwerkstoffe, Transformatorbleche) zu besonders hochwertigem Material. Die Kenntnis der Textur eines Werkstückes ist daher von technischem und wissenschaftlichem Interesse.

Zur Ermittlung von Texturen sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Verfahren angegeben worden, die teils tatsächlich eine vollständige Texturbestimmung ermöglichen, teils aber bloß das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Gefügeregelung nachweisen (z. B. Reißlängenversuch, magnetischer Drehscheibenversuch usw., siehe auch unter a) im Literaturnachweis). Im folgenden sollen nur jene Verfahren besprochen werden, die als Endergebnis eine vollständige Texturbestimmung, etwa in Form einer stereographischen Polfigur, liefern und dem heutigen Stand der Meßtechnik entsprechen.

Die vollständigste und derzeit fast ausschließlich angewandte Darstellung einer Textur ist die stereographische Polfigur, die man auf folgende Art erhält: Man denke sich einen aus genügend viel Kriställchen bestehenden, für das Gesamtgefüge typi-

schen Bereich aus der Probe (z. B. einem Walzblech) herausgegriffen und in den Ursprung eines orthogonalen Koordinatensystems mit den Achsen: Walzrichtung (WR), Querrichtung (QR), Normalrichtung (NR) gelegt. Um den Ursprung denke man sich weiters eine Kugel — die Lagenkugel — geschlagen. Eine bestimmte Richtung im Raum möge durch den Durchstoßpunkt des Radiusvektors mit der Lagenkugel gekennzeichnet sein. Man kann nun die Orientierung eines Kristallits in bezug auf das Koordinatensystem WR, QR, NR zumeist dadurch eindeutig festlegen, daß man eine niedrig indizierte Gitterebene willkürlich vorgibt und die Flächenlote aller in der Probe vorkommenden Netzebenen besagten Typs mit der Lagenkugel zum Durchstoß bringt.\* Die Lagenkugel wird im Falle eines regellos orientierten Gefüges gleichmäßig mit den Ausstichen der Lote — den Flächenpolen — überdeckt sein, im Falle einer Gefügeregelung hingegen, an bestimmten, symmetrisch gelegenen Stellen, Anhäufungen von Flächenpolen aufweisen (Abb. 1). Projiziert man die Lagenkugel samt den Flächenpolen in geeigneter Weise (z. B. stereographisch, da diese Projektion winkeltreu ist) auf die Zeichenebene (Abb. 2), so erhält man an sich schon die Textur in der stereographischen Polfigurdarstellung.

Meist ist die Anzahl der vermessenen Kristallite hinreichend groß, so daß man die „Flächenpoldichte“ (Anzahl der Flächenpole pro Flächeneinheit der Lagenkugel) definieren kann. Die Darstellung der Textur in der Polfigur wird nun nicht mehr durch Einzeichnen diskreter Punkte erfolgen, sondern man stellt die Verteilung der Flächenpoldichte mit Hilfe von Niveaulinien dar und erhält so die bekannten Texturdiagramme (Abb. 1c, 13, 14).

Scharf ausgeprägte, einfachere Walztexturen werden oftmals in tabellarischen Zusammenstellungen durch die Angabe der zur Walzebene parallelen Netzebenen und der in die Walzrichtung weisenden Git-

\* Die Eindeutigkeit der Lagenbeschreibung ist nicht erfüllt, wenn man die hexagonale Basis (0001) vorgibt, da eine Verdrehung der Kristalle um die hexagonale Achse dabei nicht erfaßt wird. Die Beschreibung der Orientierungen mittels (1010)- oder (1011)-Loten ist jedoch eindeutig.



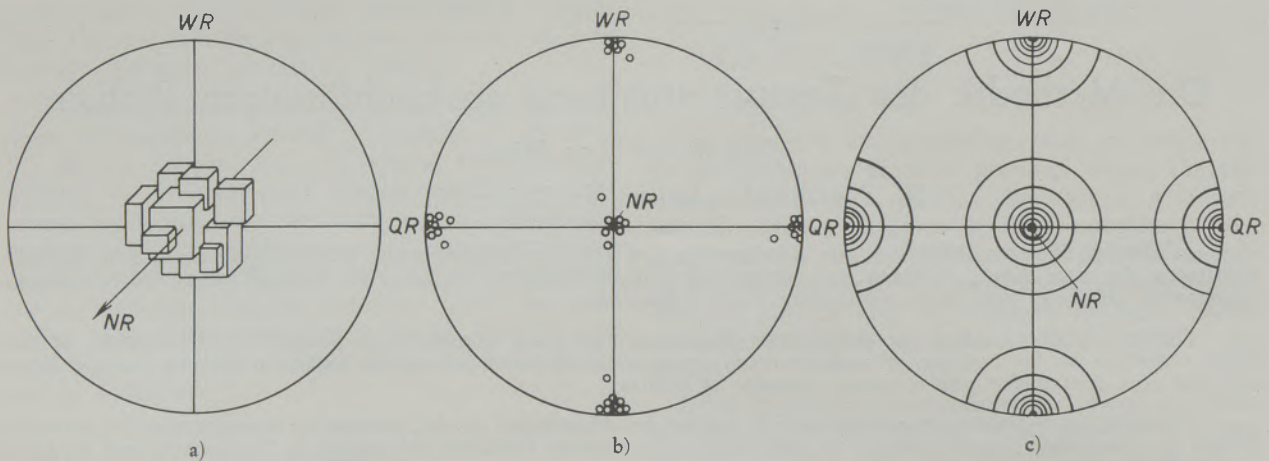


Abb. 1

Darstellung einer Textur in der stereographischen Polfigur

- Schema eines geregelten, aus kubischen Kristalliten bestehenden Gefüges („Würfellage“).
- Stereographische Projektion der Lagenkugel. Die Kreise bezeichnen die Ausstiche (Flächenpole) der Flächennormalen des in a dargestellten Kristallhaufwerks.
- An Stelle der einzelnen Flächenpole wird die Flächenpol-dichte (Anzahl der Flächenpole pro Flächeneinheit der Lagenkugel) in Niveauliniendarstellung eingezeichnet.

terrichtungen — den Hauptlagen — charakterisiert. So praktisch diese Darstellung zur raschen Orientierung ist, stellt sie eine mehr oder minder starke Idealisierung der tatsächlichen Texturverhältnisse dar und kann keinesfalls eine stereographische Polfigur ersetzen.

## II. Texturbestimmung an blechförmigen Proben

Zur Texturbestimmung an blechförmigen Proben bedient man sich bei feinkörnigem und mäßig grobkörnigem Material röntgenographischer Methoden, bei Körnern in der Größenordnung von mehreren Millimetern und darüber, sind die optischen Verfahren der Röntgenfeinstrukturuntersuchung derzeit noch überlegen.

### 1. Röntgenographische Verfahren; Texturbestimmung mit einem Zählrohrtexturgoniometer

Die röntgenographischen Verfahren benützen die Tatsache, daß gemäß dem Bragg'schen Gesetz, ein Kristall monochromatisches Röntgenlicht nur in bestimmten Lagen zum einfallenden Röntgenstrahl reflektieren kann. Man ermittelt die Textur entweder durch Auswertung einer Reihe von Debye-Scherrer-Aufnahmen, bei denen die Lage der Probe zum Röntgenstrahl jeweils zweckentsprechend geändert wird oder man vermißt neuerdings die Röntgeninterferenzen in geeigneter Weise mit einem Zählrohrgoniometer. Die Intensität der Röntgeninterferenzen, die man als Schwärzung auf dem Röntgenfilm bzw. als Impulsrate des Geiger-Müller-Zählrohrs mißt, ist proportional der vorhin erwähnten Flächenpol-dichte.

Der Idealfall einer Texturbestimmung wäre also der, daß man systematisch die Verteilung der Reflexintensität einer bestimmten Netzebene über die ganze

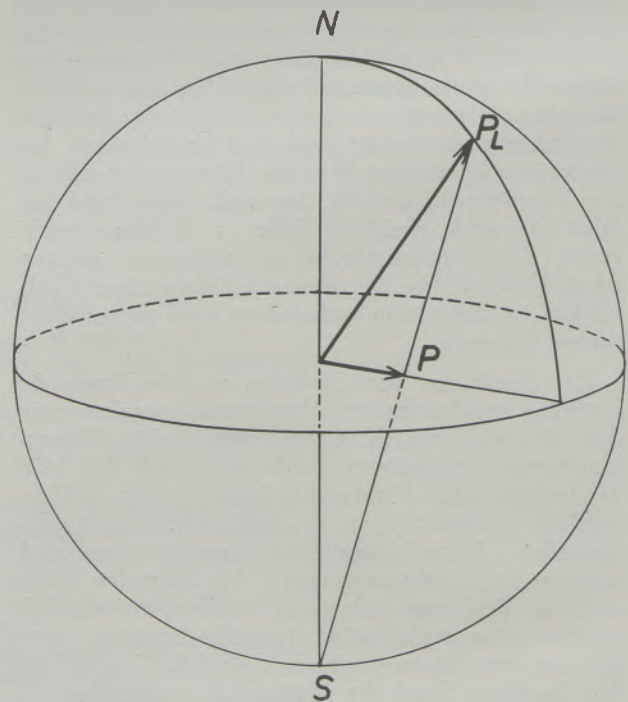


Abb. 2

Stereographische Projektion. Projektion eines Punktes  $P_2$  der Lagenkugel. Projektionsebene ist die Äquatorebene, Projektionszentrum für die obere Hälfte der Lagenkugel S, für die untere Hälfte N

Lagenkugel abtastet und die gefundenen Meßwerte in die stereographische Polfigur einträgt. Aus experimentellen Gründen begnügt man sich jedoch damit, die Lagenkugel mit einem hinreichend engmaschigen Netz von Meßpunkten zu bedecken.

Das photographische Verfahren, bei dem die Lage und Intensität der Röntgenreflexe mittels Röntgenfilm nachgewiesen wird, war bis vor kurzem die

quantitative Polfiguren zu bestimmen, in der Praxis nur qualitative Polfiguren aufgenommen wurden, bei denen man sich mit einer visuellen Abschätzung der Schwärzungen in den Aufnahmen begnügen konnte.

Erst die Verwendung der Zählrohtexturgoniometer ermöglicht in verhältnismäßig einfacher Weise die Aufnahme halbquantitativer und quantitativer Polfiguren.

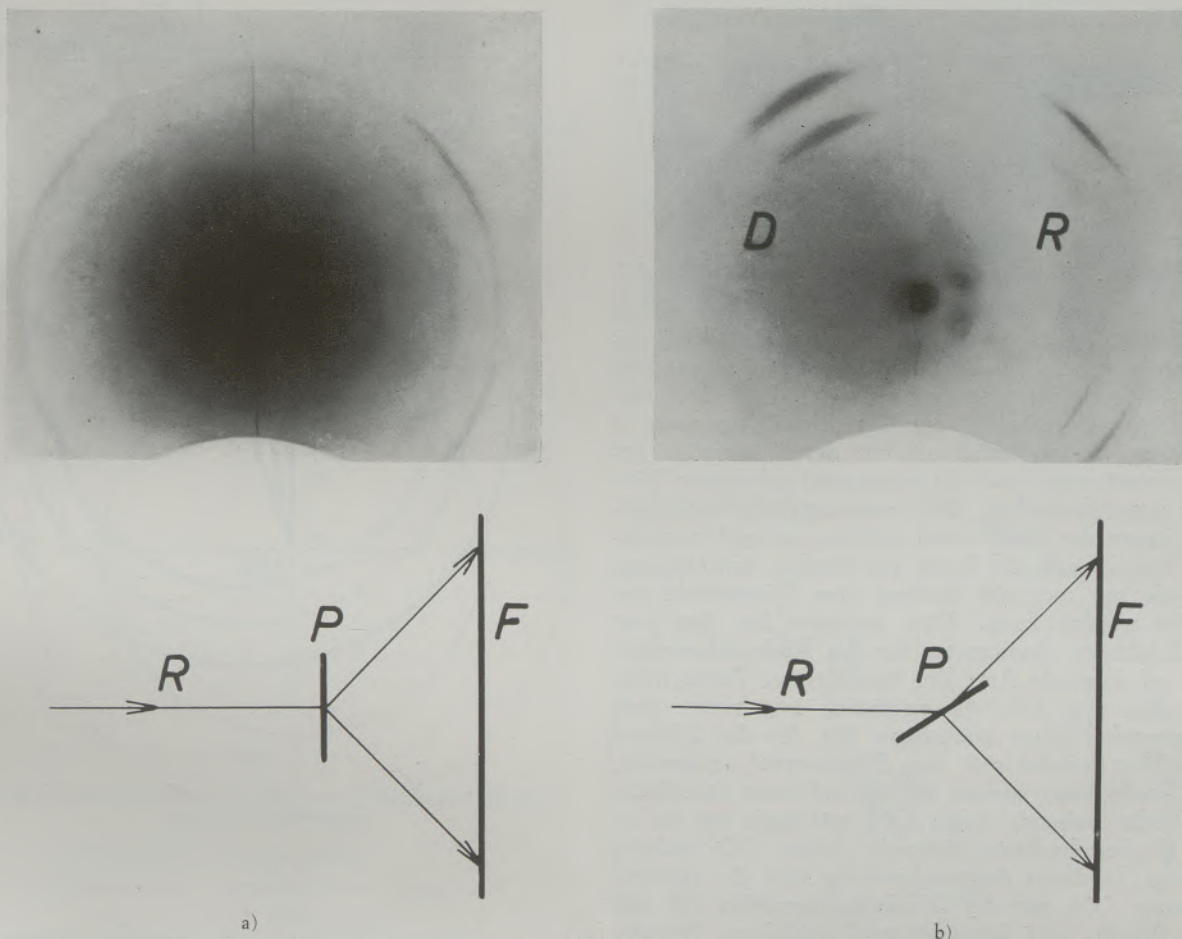


Abb. 3

Debye-Scherrer-Aufnahmen (Durchstrahlung) eines Federstahls. Die Geometrie der Aufnahmen ist aus den beigefügten Skizzen ersichtlich. Aufnahme b setzt sich aus einem in der Durchstrahlung erhaltenen Anteil D und einem in der Rückstrahlung erhaltenen Anteil R zusammen. Dazwischen ein Gebiet starker Absorption für die Röntgenstrahlung

R Röntgenstrahl, P Probe, F Film

exakteste Methode zur Texturbestimmung.\*) Es weist jedoch einige sehr entscheidende meßtechnische Mängel auf, wie z. B. stark unterschiedliche und nur schwierig quantitativ erfassbare Absorptionsverhältnisse in ein und derselben Debye-Scherrer-Aufnahme (Abb. 3), die Notwendigkeit der Photometrierung von meist sehr verschiedenen Schwärzungen u.ä.m. Dies hat dazu geführt, daß, obwohl es mit dem photographischen Verfahren grundsätzlich möglich ist,

\*) Aufnahmetechnik sowie Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen zur Ermittlung von Texturen wird eingehend in a) und d) erörtert. Röntgentexturgoniometer mit photographischer Registrierung bei (1-6).

#### α) Prinzip der Texturbestimmung mit dem Zählrohtexturgoniometer

Aus prinzipiellen Gründen kann man eine komplette stereographische Polfigur weder allein im Durchstrahlverfahren, noch allein im Rückstrahlverfahren vermessen. Bei Verwendung eines Zählrohtexturgoniometers wird daher die Messung in der Regel in zwei Schritten durchgeführt: der innere Bereich der Polfigur von  $0^\circ$  bis etwa  $70^\circ$  kann mit dem Rückstrahlverfahren abgetastet werden, der periphere Bereich zwischen  $70^\circ$  und  $90^\circ$  ist dem Durchstrahlverfahren vorbehalten. Hierbei geht letzteres

auf Decker, Asp und Harker (7), das Rückstrahlverfahren entweder auf die Anordnung von Schulz (8) oder jene von Field und Merchant (9) zurück. Alle derzeit gebräuchlichen Zählrohrgoniometer zur Texturbestimmung sind daher im Prinzip der Probenabtastung äußerst ähnlich und unterscheiden sich nur in den technischen Details.

Das im folgenden als Prototyp eines Zählrohrtexturgoniometers näher beschriebene Gerät\*) benützt für Rückstrahlmessungen das in (8), für Durchstrahlmessungen das in (7) angegebene Verfahren.

Die Zuordnung von Reflex und Orientierung der reflektierenden Netzebene ist durch das Bragg'sche Gesetz

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2d},$$

in dem  $\frac{\vartheta}{2}$  den Glanzwinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlten Röntgenlichts und  $d$  den Abstand benachbarter Netzebenen bedeutet, möglich. Wird das Zählrohr unter dem Winkel  $\vartheta$  zum Primärstrahl aufgestellt, so reflektieren von allen in der Probe vorhandenen Netzebenen mit der Identitätsperiode  $d$  nur jene, deren Ebenenlote mit der Symmetrale des von Primärstrahl und Sekundärstrahl gebildeten Winkels zusammenfallen. Will man sämtliche vorhandenen Lagen der Netzebenen erfassen, so muß man dafür sorgen, daß die Probe im Verlauf der Messung in jede nur mögliche Stellung zum Primärstrahl gebracht werden kann. Dies geschieht bei dem hier beschriebenen Goniometer für das Rückstrahlverfahren auf folgende Art: Die blechförmige Probe wird, wie dies aus Abb. 4a ersichtlich ist, unter dem Glanzwinkel jener Netzebene, für die die Polfigur gezeichnet werden soll, zum Primärstrahl aufgestellt. Die Probe kann sowohl um die auf ihrer Oberfläche senkrecht stehende Achse ON, wie auch um die in der Probenoberfläche liegende Achse OQ gedreht werden. In dieser Ausgangsstellung fällt die Flächennormale ON mit der Winkelhalbierenden OS des von Primär- und Sekundärstrahl gebildeten Winkels zusammen. Die Intensität des Sekundärstrahls rührt infolgedessen von der Reflexion an jenen Netzebenen her, die zur Probenoberfläche parallel liegen; es wird das Zentrum der Polfigur vermessen.

Bei einer Drehung der Probe von  $\alpha^{\circ}$  um die Achse OQ gelangen nacheinander die Reflexe jener Netzebenen in das Zählrohr, die mit der Probenoberfläche Winkel zwischen  $0^{\circ}$  und  $\alpha^{\circ}$  einschließen. In der Polfigur wird dadurch, vom Zentrum ausgehend, ein Radius bis zu einer Entfernung von  $\alpha^{\circ}$  abgetastet (Abb. 4b). Eine Verdrehung der Probe von z. B.  $10^{\circ}$  um die Achse ON bewirkt nun, daß bei der vorhin beschriebenen Drehbewegung um die Achse OQ nunmehr auf einem Halbmesser abgetastet wird, der gegenüber dem vorhergehend vermessenen, um  $10^{\circ}$

verdreht ist. Ganz allgemein kann man durch entsprechende Kombination der Drehbewegungen um ON und OQ jeden beliebigen Punkt der Polfigur erfassen.

Wegen der Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe ist aber das Rückstrahlverfahren nur bis etwa

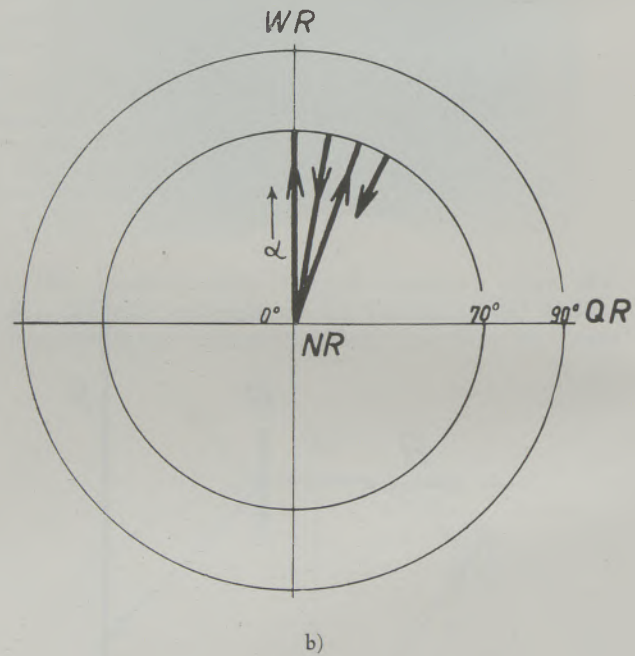
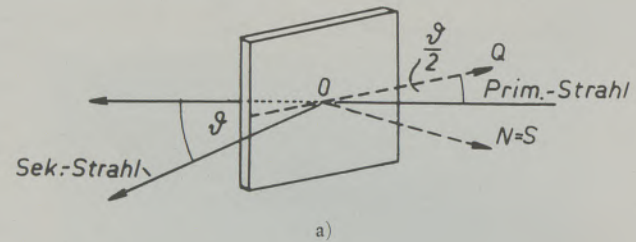


Abb. 4

Prinzip der Texturbestimmung mit dem Zählrohrgoniometer im Rückstrahlverfahren

- a) Geometrie der Probenabtastung
- b) Abtastung der stereographischen Polfigur

$\alpha = 70^{\circ}$ , vom Zentrum der Polfigur ausgehend, anwendbar, da dann die Probenoberfläche schon zu schleifend vom Primärstrahl geschnitten wird. Die äußeren Bereiche der Polfigur zwischen  $70^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  werden im Durchstrahlverfahren (Abb. 5) untersucht. Hierbei wird das Probenblättchen von der Röntgenstrahlung durchsetzt. Eine Rotation um ON bewirkt das Abtasten eines konzentrischen Kreises mit dem Abstand  $\beta^{\circ}$  vom Zentrum der Polfigur.  $\beta$  ist der Winkel zwischen der Flächennormalen ON und der Symmetrale OS des von Primär- und Sekundärstrahl gebildeten Winkels. Im Durchstrahlverfahren ist es ohne weiteres möglich, auch die Peripherie der Polfigur abzutasten. Während jedoch das Rückstrahl-

\*) Das Gerät wurde vom Autor entwickelt und im II. Physikalischen Institut der Universität Wien gebaut. Weitere Beispiele von Zählrohrtexturgoniometern unter (10–12), Texturzusatz-einrichtungen zu normalen Zählrohrgoniometern unter (13), (14).

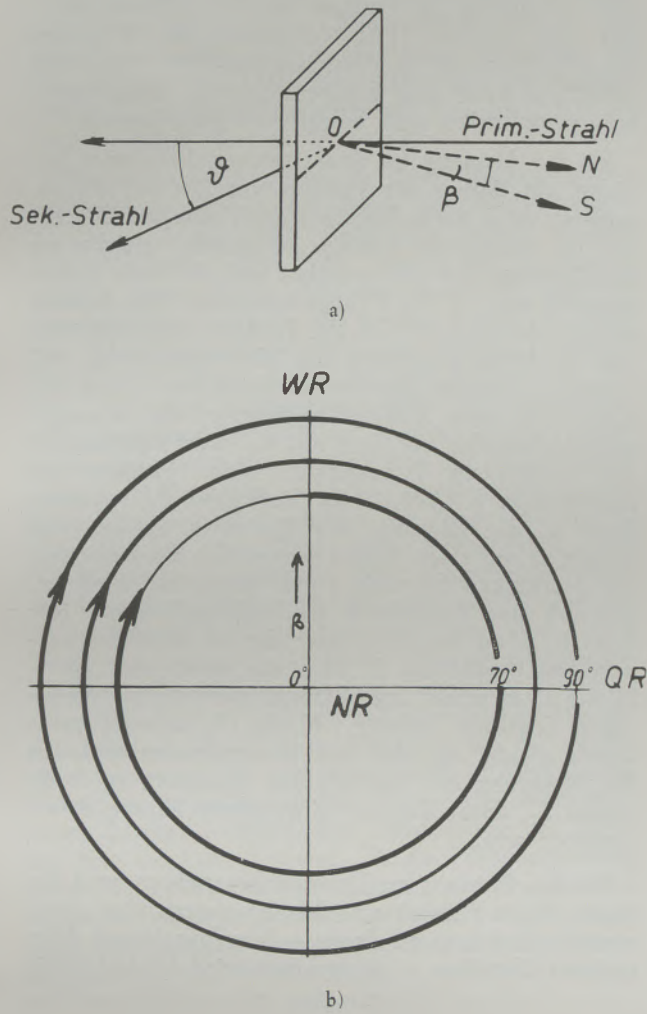


Abb. 5

Prinzip der Texturbestimmung mit dem Zählrohrgoniometer im Durchstrahlverfahren

- a) Geometrie der Probenabtastung
- b) Abtastung der stereographischen Polfigur

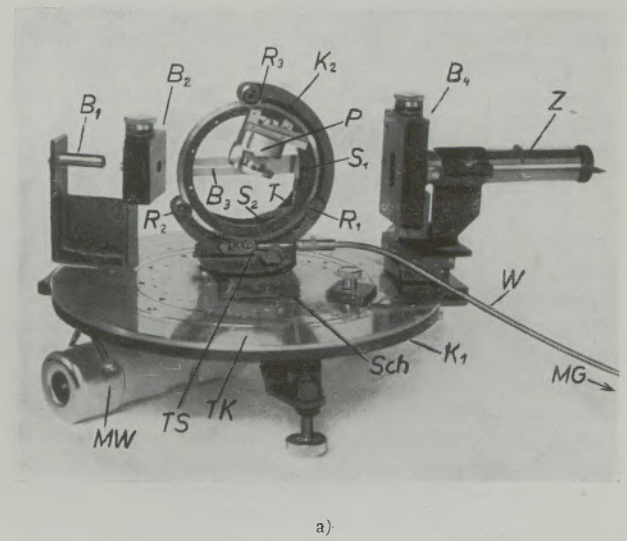
verfahren innerhalb des oben angegebenen Winkelbereichs praktisch absorptionsfrei arbeitet, ist beim Durchstrahlverfahren die Absorption der Röntgenstrahlung beim Durchsetzen der Probe durch eine entsprechende Korrektur zu berücksichtigen. Ein weiterer Vorteil des Rückstrahlverfahrens besteht darin, daß es strahlenfokussierend arbeitet, sofern man nur dafür sorgt, daß die Eintrittsblende des Primärstrahls, der Zählrohrspalt und der Auftreffpunkt des Primärstrahls auf der Probe auf dem Seemann-Bohlin-Kreis liegen.

β) Das Zählrohrgoniometer

Das Goniometer ist in Abb. 6 dargestellt. Es ist auf einer kreisförmigen Grundplatte von 240 mm Durchmesser aufgebaut und besteht im wesentlichen aus dem horizontalen Goniometerkreis  $K_1$ , dem vertikalen Goniometerkreis  $K_2$ , dem pilzförmigen Pro-

ben-träger  $P$  und dem Blendensystem  $B_1, B_2, B_3, B_4$ . Die Registrierung der Röntgenreflexe geschieht mit dem Geiger-Müller-Zählrohr  $Z$ .

Beim Rückstrahlverfahren erfolgt die vorhin erwähnte Rotation der Probe um  $OQ$  durch Drehung



a)

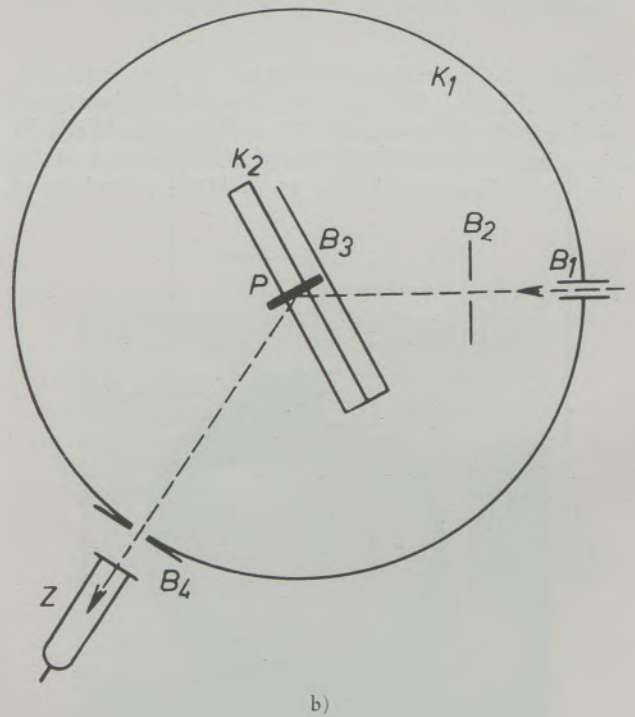


Abb. 6

Zählrohrtexturgoniometer mit Proben-träger für Rückstrahlmessungen (Gesamtansicht (a) und schematische Darstellung (b))

$K_1, K_2$  horizontaler und vertikaler Goniometerkreis,  $P$  Proben-träger,  $B_1, B_2, B_3, B_4$  Strahlenbegrenzungsblenden,  $R_1, R_2, R_3$  Lagerrollen für  $K_2$ ,  $TS$  Trieb-schnecke für  $K_2$ ,  $W$  flexible Antriebswelle,  $S_1, S_2$  Schaltklinken,  $Sch$  Schlitten,  $MW$  Wackelmotor,  $TK$  Zählrohrteilkreis,  $T$  Trägerblech

Um die Abb. a übersichtlich zu halten, befindet sich das Goniometer nicht in der unter b skizzierten Reflexionsstellung

von  $K_2$ , die Rotation um ON durch Drehung des Tellers des Probenhalters P um die eigene Achse. Der mit einer 180-teiligen Außenverzahnung ver-

einer Abtastung der Polfigur mit einer Geschwindigkeit von 0,5°/sec. Die Verdrehung des Präparats um ON geschieht in Schritten von 10°. Sie wird selbsttätig durch eine Klinkenschaltung, deren Funktion unten noch beschrieben wird, besorgt.

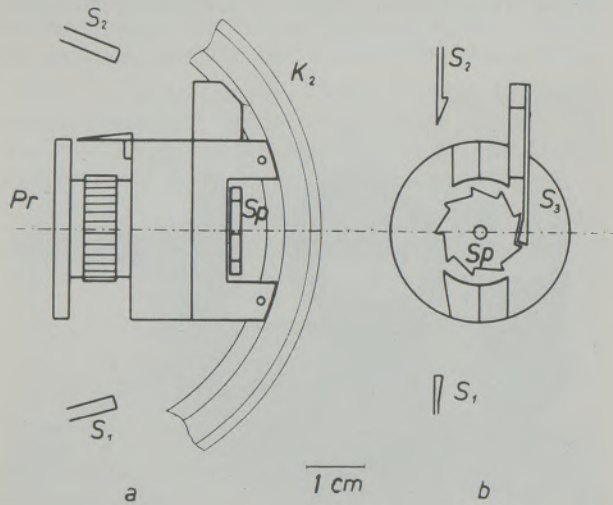


Abb. 7

Probenträger für Rückstrahlmessungen  
(Seitenriß a und Kreuzriß b)

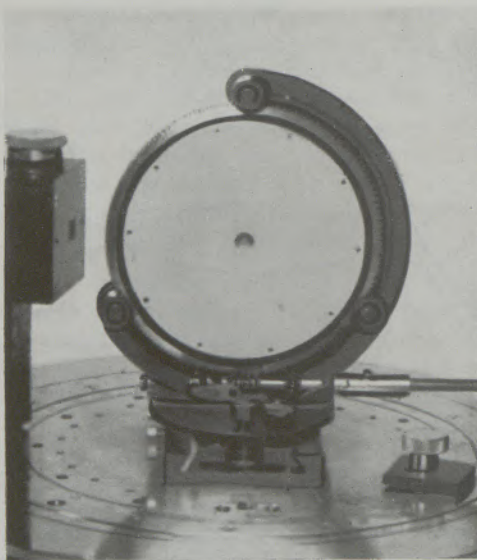
$S_1, S_2$  Schaltklinken,  $S_3$  Sperrklinke, Sp Sperrrad, Pr Probenteller,  $K_2$  vertikaler Goniometerkreis

Bei der Messung im Rückstrahlverfahren wird zunächst ein Radius der Polfigur von 0° bis 70° abgetastet, dann durch Rotation der Probe um ON ein um 10° verdrehter Radius eingestellt, gleichzeitig der Drehsinn von MG geändert und der neue Radius nunmehr von 70° bis 0° abgetastet usw. Man bedeckt dadurch den inneren Teil der Polfigur strahlenförmig, von der Mitte ausgehend, mit Meßwerten (Abb. 4b).

Die Verdrehung des Probenhalters bei 0° und 70° wird durch zwei Stoßklinken besorgt, die in geeigneten Abständen auf dem mit  $K_2$  nicht mitrotierenden Trägerblech T angebracht sind. Passiert der Probenträger P (Abb. 7) die Stoßklinke  $S_1$ , so rastet diese in die Zähnung des Sperrades Sp ein und schiebt es um einen Schritt weiter. Da die Bewegung des 9-zähligen Sperrads 4-fach untersetzt wird, ergibt sich eine Verdrehung des Probentellers von 10°. Beim Rücklauf von  $K_2$  gleitet die als Blattfeder ausgebildete Stoßklinke  $S_1$  über das durch eine Sperrklinke  $S_3$  in seiner Lage fixierte Sperrrad ohne neuerlichen Schalttakt hinweg. Klinke  $S_2$  arbeitet prinzipiell gleich, nur daß aus konstruktiven Gründen die Bewegung des Sperrads im Gegensatz zu Stoßklinke  $S_1$ , durch Zug der eingehakten Klinke  $S_2$  erzwungen wird.

sehene vertikale Goniometerkreis  $K_2$  ist auf drei Rollen ( $R_1, R_2, R_3$ ) gelagert. Seine Drehbewegung wird mittels Triebsschnecke TS und flexibler Welle W von einem Motor (MG) bewirkt. Sie erfolgt stetig mit einer Tourenzahl von 15 U/Min., entsprechend

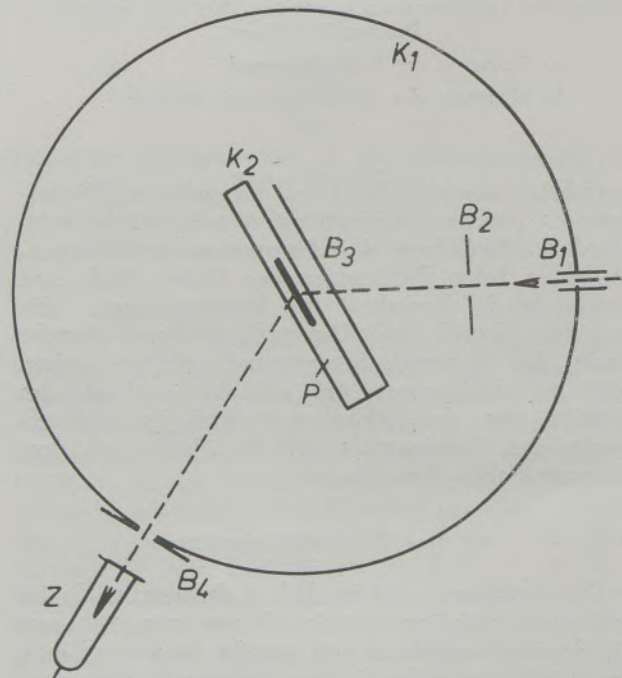
Bei der Messung im Durchstrahlverfahren wird der Probenträger P durch eine Scheibe ersetzt, über deren zentraler Bohrung die Probe — ein hinreichend dünn geätztes Blättchen — aufge kittet wird (Abb. 8). Die



a)

Abb. 8

Probenträger für Durchstrahlmessungen (a) und schematische Darstellung des Strahlengangs in der Durchstrahlung (b)



b)

Drehung des vertikalen Goniometerkreises  $K_2$ , dessen Ebene unter jedem gewünschten Winkel zum Primärstrahl eingestellt werden kann, entspricht nun die Drehung um ON. Die Abtastung der Polfigur erfolgt beim Durchstrahlverfahren kontinuierlich auf konzentrischen Kreisen (Abb. 5b).

Erfahrungsgemäß macht die Texturbestimmung an grobkörnigen Proben, bei denen nur wenige Kristallite vom Primärstrahl gleichzeitig erfaßt werden, Schwierigkeiten. Man hilft sich in der Röntgenographie meist damit, daß man die Probe während der Aufnahme wackelt und so die Anzahl der Körner, die zur Interferenz beitragen, erhöht. Während bei den üblichen Debye-Scherrer-Aufnahmen, die man etwa zur Bestimmung von Gitterkonstanten oder Interferenzintensitäten benützt, keine besonderen Anforderungen an die Art der Wackelbewegung gestellt werden, sind bei Texturmessungen nur reine Translationsbewegungen der Probe zulässig, da Verdrehungen gegenüber dem Primärstrahl auch Verdrehungen gegenüber dem Koordinatensystem der Lagenkugel bedeuten. Bei dem am Goniometer vorgesehenen Wackelmechanismus wird die Translation der Probe in der Ebene ihrer Oberfläche dadurch erreicht, daß der vertikale Goniometerkreis  $K_2$  auf einem in einer Schwalbenschwanzführung gleitenden Schlitten Sch (Abb. 6a) montiert ist, der mittels einer Exzenterocke vom Motor MW in oszillierende Bewegung versetzt werden kann. Die Wackelfrequenz beträgt 1 Hertz, die Verschiebung der Probe aus dem Zentrum  $\pm 5$  mm. Da die Probenoberfläche beim Rückstrahlverfahren normal, beim Durchstrahlverfahren hingegen parallel zur Ebene von  $K_2$  liegt, kann der vertikale Goniometerkreis, je nach Bedarf, ebenfalls normal oder parallel zur Wackelrichtung auf den Schlitten Sch aufgeschraubt werden.

Das Blendensystem besteht aus der Eintrittsblende  $B_1$ , den beiden Strahlenbegrenzungsblenden  $B_2$ ,  $B_3$ , und dem Zählrohrspalt  $B_4$ . Das Interferenzzählrohr Z sitzt auf dem konzentrisch drehbaren Teilkreis TK auf. Es sind  $\vartheta$ -Winkel bis zu  $150^\circ$  möglich.

Die durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Zählrohrimpulse werden verstärkt, in Rechteckimpulse definierter Breite und Höhe umgewandelt und mittels eines RC-Gliedes integriert. Den Integrationsstrom, der ein Maß für die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit darstellt, registriert ein Linienschreiber. Die Antriebsschnecke des Goniometerkreises  $K_2$  trägt auf ihrem Umfang zwei diametral gegenüberliegende elektrische Kontakte. Da eine volle Umdrehung der Schnecke eine Rotation von  $K_2$  um  $2^\circ$  bewirkt, wird je  $1^\circ$  Verdrehung ein Kontakt geschlossen. Dieses Winkelsignal kann durch ein zusätzlich im Linienschreiber eingebautes Zeitmarkenrelais zusammen mit der Messung niedergeschrieben werden. Dadurch ist eine von der Synchronisationstreue sowohl des Goniometerantriebs, als auch des Schreiberantriebs unabhängige Zuordnung von Messung und Präparatstellung erreicht.

Das Goniometer wird mit einem Kreuzschlitten, der eine Justierung in horizontaler wie auch in vertikaler Richtung ermöglicht, am Kopf der Röntgen-

röhrenhaube befestigt und durch Verstellen zweier Schraubfüßchen genau in den Strahlengang gebracht.

### γ) Die Programmsteuerung

Zur Aufnahme einer vollständigen Polfigur mit obigem Goniometer, sind 36 Messungen im Rückstrahlverfahren (mit einer reinen Meßzeit von je 140 Sekunden) und 3 bis 4 Messungen im Durchstrahlverfahren (je 2 Minuten) notwendig. Beim Rückstrahlverfahren wird der nach jeder Einzelmessung erforderliche Schalttakt durch eine Programmsteuerung getätigt, so daß die einmal eingestellte Apparatur während der fast zweistündigen Meßzeit sich selbst überlassen bleiben kann.

Bei der Automatisierung des Meßvorganges ist es vor allem wichtig, daß die Röntgenapparatur zuverlässig konstant arbeitet. Erfahrungsgemäß wird eine mit Gleichspannung betriebene Röntgenröhre, deren Heizspannung stabilisiert ist, den Anforderungen einer Texturbestimmung durchaus gerecht, sofern sie nur vor Beginn der Messung genügend Zeit zum Einbrennen hatte. Die trotzdem noch auftretenden Schwankungen in den Betriebsdaten der Röhre bleiben in ihrer Auswirkung auf das Meßergebnis weit innerhalb der durch die statistische Natur der Zählrohrmessung gegebenen Fehlergrenzen.

Die Programmsteuerung erfüllt folgende Funktionen: 1. Schwenken der Probe um einen vorwählbaren

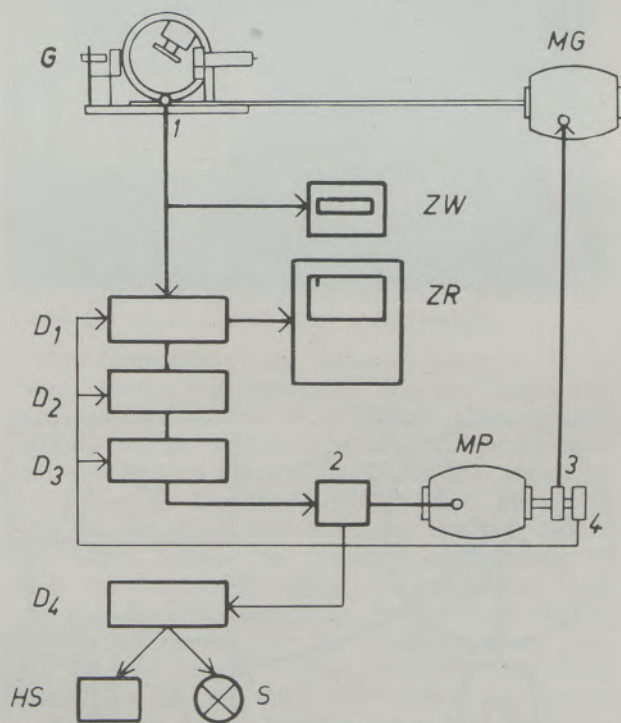


Abb. 9

Schema der Programmsteuerung

G Goniometer, MG Goniometerantriebsmotor, ZW Zählwerk, ZR Linienschreiber mit Zeitmarkenrelais,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  Drehwählerrelais, MP Servomotor der Programmsteuerung, 1 Goniometerkontakt, 2 Selbsthaltekontakt, 3 Schaltwalze zur Steuerung von MG, 4 Rückstellkontakt, HS Apparaturhauptschalter, S Signal

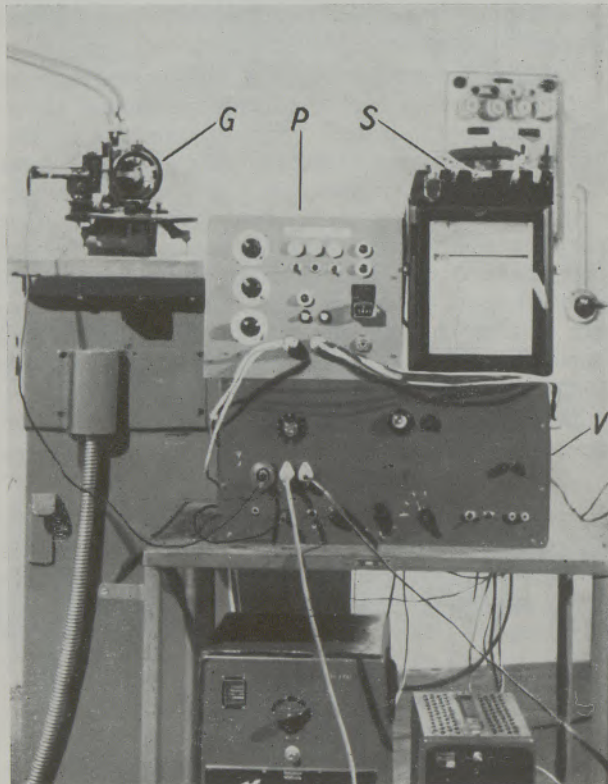
Winkelbetrag, 2. Änderung des Drehsinns des Goniometermotors jeweils nach Erreichen der Endstellung, und 3. Abstellen der Apparatur nach Beendigung einer wählbaren Anzahl von Meßzyklen (in der Regel 36).

Aus Gründen der geringeren Störanfälligkeit wurde die Programmsteuerung nicht als elektronische Schaltung, sondern als magnetische Relaiskombination entwickelt (Abb. 9). Durch eine Serienschaltung von drei Telephondrehwählerrelais mit je 10 Kontaktstel-

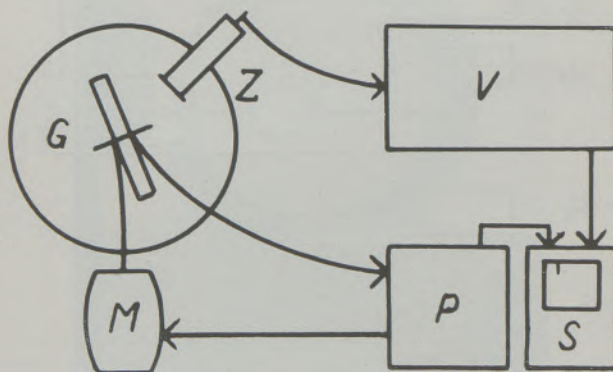
lungen ( $D_1, D_2, D_3$  in Abb. 9) können maximal 999 Schritte vorgewählt werden. Die vom Goniometerkontakt (1) herrührenden Stromimpulse schalten pro Grad Verdrehung des Goniometerkreises  $K_2$  die Drehwählerkombination solange um je einen Schritt weiter, bis die vorgewählte Schrittzahl — entsprechend der gewünschten Verdrehung von  $K_2$  — durchgeführt ist. Bei Erreichen der gewählten Kontaktstellung wird der Goniometermotor MG ausgeschaltet und gleichzeitig ein mit einer Schaltwalze versehener Servicemotor MP in Bewegung gesetzt. Dieser besorgt neben der Kommutierung des Drehsinns von MG gleichzeitig auch die Rückstellung der Drehwähler auf Null. Ein Selbsthaltekontakt (2) stoppt nach erfülltem Programm den Servicemotor, schaltet gleichzeitig wieder den Goniometermotor MG ein und ein neuer Durchlauf beginnt.

Zur Kontrolle werden die vom Goniometer ankommenden Schaltimpulse auch noch einem Stoßklinkenzählwerk ZW zugeführt, welches den jeweiligen Stand der Messung abzulesen erlaubt. Ein weiteres Drehwählerrelais  $D_4$  bewirkt das Abschalten der Apparatur nach Beendigung der Messung. Es wird jedesmal, wenn der Servicemotor in Aktion tritt, um einen Schritt weitergedreht und schaltet bei Erreichen der vorgewählten Kontaktstellung die gesamte Apparatur aus; gleichzeitig ertönt ein Signal.

Die gesamte Anlage ist in Abb. 10a zu sehen, sie ist in Abb. 10b als Blockschaltbild schematisch dargestellt. Von einer Automatisierung des Durchstrahlverfahrens wurde abgesehen, da die nach jeder Teilmessung notwendige Verdrehung der Goniometerkreisebene  $K_2$  gegenüber dem Primärstrahl einen unverhältnismäßig großen konstruktiven Aufwand erfordert hätte. Im Durchstrahlverfahren sind nur 3 bis 4 Teilmessungen, deren jede 12 Minuten dauert, erforderlich. Selbstverständlich wird auch hier die Programmsteuerung dazu benützt, um nach einer Drehung von  $K_2$  um  $360^\circ$  die Apparatur abzuschalten und das Ende der Messung zu signalisieren.



a)



b)

Abb. 10

Gesamtansicht der Anlage (a) und Blockschema (b)

G Goniometer, V Verstärker, P Programmsteuerung,  
M Antriebsmotor, Z Zählrohr

#### d) Einige meßtechnische Fragen zur Texturbestimmung mit Zählrohrgoniometern

Durch mangelhafte Justierung der Apparatur, insbesondere der Probe, können beträchtliche Meßfehler auftreten. Ist z. B. beim Rückstrahlverfahren die Probenoberfläche 0,5 mm aus dem Zentrum von  $K_2$  herausgerückt, so verursacht dies bei einem Glanzwinkel von  $10^\circ$  und einer um  $70^\circ$  zur Ausgangsstellung geschwenkten Probe an der Zählrohrblende bereits eine horizontale Verschiebung der Interferenz um 2,0 mm. Berücksichtigt man, daß bei einem Glanzwinkel von  $10^\circ$  aus geometrischen Gründen in dieser Stellung die Breite der Interferenz bei Verwendung einer 0,5 mm breiten Schlitzblende  $B_3$  um 4,0 mm gegenüber der Interferenzbreite in der Ausgangsstellung zugenommen hat (Abb. 11), hingegen die maximale Breite der Zählrohrblende 6,0 mm beträgt, so ist es erklärlich, daß auch geringfügig erscheinende Dejustierungen der Probe, namentlich bei

der Vermessung der äußeren Parallelkreise der Polfigur, zu merklichen Fehlern führen können. Es ist daher sehr zweckmäßig, die Justierung des Goniometers von Zeit zu Zeit auf der optischen Bank zu überprüfen und, falls sehr exakte Messungen erforderlich sind, die Montage der Probe unter dem Meßmikroskop (etwa einem Fraunhofer'schen Mikrometer) vorzunehmen. Für Routinemessungen genügt das Anlegen einer passenden Schablone, die als Anschlag für die Probenoberfläche dient (15).

Eine weitere Kontrolle der Justierung besteht darin, daß man die montierte Probe mit einer dünnen Schicht von Zaponlack, dem gepulvertes Platincyanür beigemischt wurde, überzieht, und den Leuchtfleck des Röntgenstrahls auf der Probenoberfläche bei verschiedenen Präparatstellungen beobachtet. Dies bietet zunächst eine sehr praktische Möglichkeit, die Strahlenbegrenzungsblende rasch und verläßlich einzustellen. Vor allem kann man sich aber vergewissern, daß der Primärstrahl in allen Meßstellungen auch wirklich auf der Probe bleibt. Zur Messung ist der Lack mit Azeton zu entfernen, da der Schwermetalle enthaltende Leuchtstoff eine Absorption der Röntgenstrahlung verursacht.

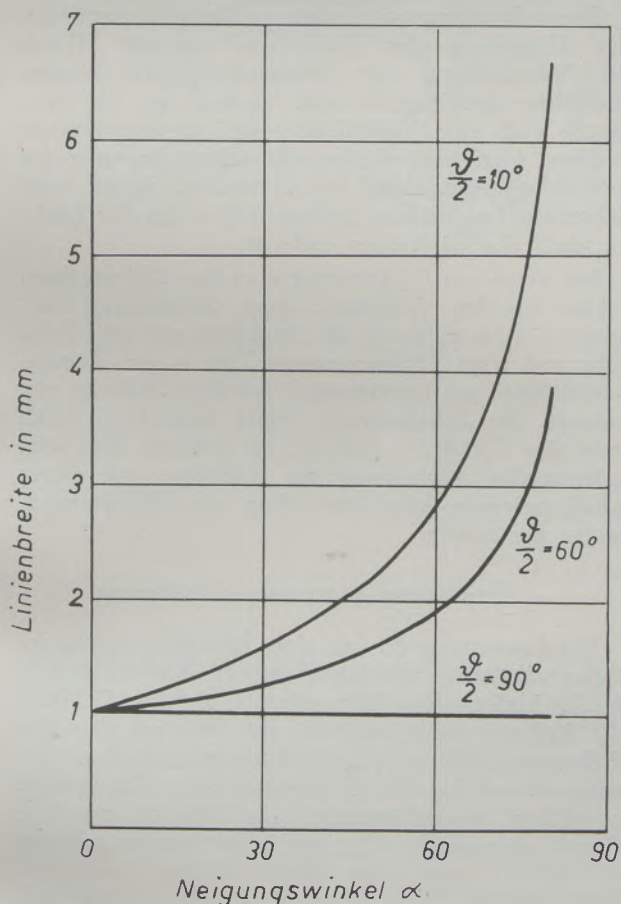


Abb. 11

Änderung der Interferenzbreite beim Rückstrahlverfahren als Funktion des Glanzwinkels und des Neigungswinkels  $\alpha$ . (Ausgangsinterferenzbreite 1 mm, Breite des Blendenschlitzes  $B_3$  0,5 mm)

Die Einstellung des Zählrohrs und der Zählrohrlende  $B_4$  ist verhältnismäßig unkritisch, besonders wenn die einzelnen Interferenzringe genügend weit auseinander liegen. Trotzdem können bei Rückstrahl-aufnahmen Schwierigkeiten auftreten, da, wie schon vorhin erwähnt, mit zunehmender Neigung der Probenoberfläche gegen die von Primär- und Sekundärstrahl gebildete Ebene eine Verbreiterung der Interferenz eintritt (Abb. 11), die allerdings zu einem gewissen Betrag durch die strahlenfokussierende Blendenanordnung wieder kompensiert wird. Sicherem Aufschluß darüber, ob die Blendeneinstellung hinsichtlich der Trennung benachbarter Interferenzen und Erfassung der gesamten Breite der Interferenzlinie befriedigend ist, gibt eine Testaufnahme, bei der ein Streifen Röntgenfilm vor das Zählrohrfenster geschoben und belichtet wird.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die unvermeidliche Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe dar. Theoretisch müßte das Rückstrahlverfahren nach (8) absorptionsfrei arbeiten. Trifft jedoch der Primärstrahl schief auf die Probe auf, wie dies bei starker Kippung des Präparats der Fall ist, so verursacht die Rauigkeit der Probenoberfläche bereits eine merkliche Schwächung des Sekundärstrahls. Wie die Erfahrung zeigt, braucht man bis zu Schwenkungen von etwa  $70^\circ$  keine Absorptionskorrektur an der Messung anbringen, sofern die Probenoberfläche makroskopisch glatt erscheint. Im Zweifelsfall wird man eine Testmessung an einer äquivalenten, aus regellos orientiertem Material gefertigten Probe, etwa in Form eines Pulverpreßlings, durchführen.

Beim Durchstrahlverfahren läßt sich eine Absorptionskorrektur nicht umgehen. Man nimmt entweder an einer regellos orientierten Probe gleichen Materials und gleicher Dimension eine Absorptionskurve auf, die die Grundlage für die an den Messungen anzubringenden Korrekturen bildet, oder man berechnet die Absorptionskorrektur. In (7) ist hierzu ein Verfahren angegeben, Hilfstabellen zur Ermittlung der Absorptionskorrektur wurden von Van Dijk Beatty (16) veröffentlicht.

Die Genauigkeit der Intensitätsmessung hängt unter anderem sehr wesentlich von der „Linearität“ der Registrierapparatur ab. Oberhalb einer gewissen Zählrate werden nämlich nicht mehr alle in das Zählrohr einfallenden Röntgenquanten einzeln registriert, die gemessene Impulszahl bleibt daher hinter der Zahl der tatsächlich ankommenden Quanten zurück. Eine obere Grenze der linearen Registrierung ist durch die Totzeit des Zählrohrs\*) gegeben. Diese liegt bei für Röntgenstrahlen empfindlichen Geiger-Müller-Zählrohren in der Größenordnung von 100 bis 200  $\mu$  sec.\*\*\*) Dem entspricht eine obere lineare Zählrate von etwa  $3 \cdot 10^4$  Stößen pro Minute für statistisch ankommende Teilchen, vorausgesetzt,

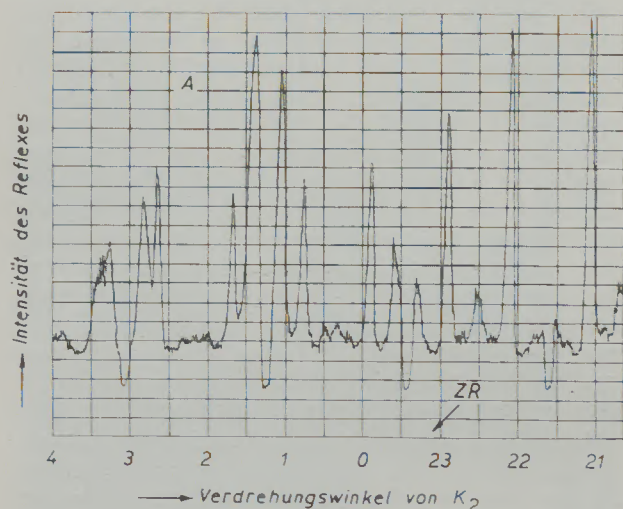
\*) Als Totzeit bezeichnet man jenes Zeitintervall, in der das Zählrohr unmittelbar nach einem Zählereignis für neu ankommende Teilchen oder Quanten unempfindlich ist.

\*\*) Neuerdings werden auch Proportionalzählrohre, die eine wesentlich geringere Totzeit (etwa 1–10  $\mu$  sec) aufweisen, zur Registrierung der Röntgenstrahlung verwendet.

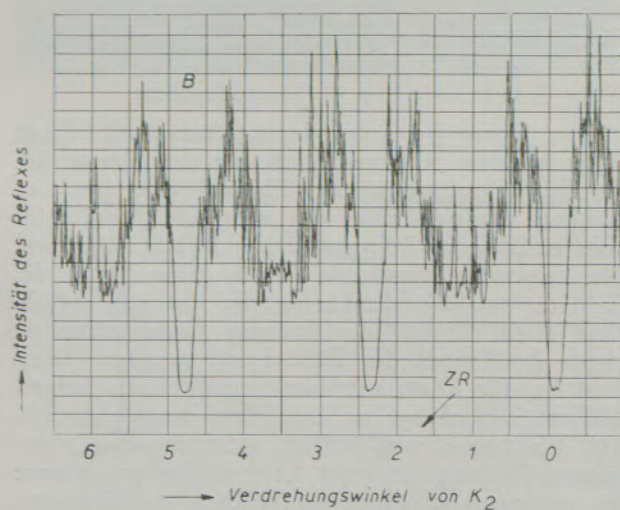


daß durch die Verstärker- und Integriereinheit keine zusätzliche Verschlechterung des Auflösungsvermögens verursacht wird. Bei höheren Zählraten müssen entsprechende Korrekturen an den Meßwerten angebracht werden. Diese Korrekturen kann man entweder experimentell ermitteln oder aber theoretisch berechnen (17). In der Praxis wird man meist den experimentellen Methoden, nämlich (a) sukzessive Schwächung der Röntgenstrahlung durch Filter bekannter Absorption, (b) „Zweistandard“-Methode oder (c) Messung des Abklingens einer radioaktiven Substanz („Jodkurve“), den Vorzug geben.

Bei Methode (a) wird das in das Zählrohr einfallende Röntgenlicht durch Verwendung eines Sat-



A



B

Abb. 12

Registrierkurve einer feinkörnigen Probe (A) und einer grobkörnigen Probe (B). Bei Kurve B ist bereits die Auflösung in eine Vielzahl von Einzelmaxima zu erkennen. Am unteren Rand der Registrierstreifen ist die mäanderartige Markierung des Zeitmarkenrelais ZR zu sehen

zes von Metallfiltern definierter Absorption bis auf eine Intensität geschwächt, bei der die Zählapparatur noch sicher ohne Korrektur arbeitet. Durch allmähliches Verringern der Filterung kann man die Intensität der Röntgenstrahlung, die in das Zählrohr gelangt, um wohldefinierte Beträge steigern und überprüfen, inwieweit die Zählrate im gleichen Maße zunimmt. Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine genaue Kenntnis des Absorptionswertes der Filtersubstanz und gleichmäßige Dicke des Filters, die man bei Verwendung gewalzter Metallfolien nicht ohne weiteres voraussetzen darf. Eine wesentliche Fehlerquelle dieses Verfahrens ist durch den Umstand gegeben, daß die Röntgenstrahlung einer Feinstrukturrohre nicht völlig homogen ist ( $\beta$ -Linien, grauer Untergrund), sich daher bei Veränderung des Filtergrades auch die qualitative Zusammensetzung der Strahlung zu einem gewissen Grad ändert und somit die errechneten Filterfaktoren nicht mehr genau stimmen.

Bei der „Zweistandard“-Methode (b) wird die Zählrate allmählich durch passende Veränderung der Entfernung zweier radioaktiver Präparate konstanter Emission in kontrollierbarer Weise vergrößert. Werden  $\gamma$ -strahlende Präparate verwendet, so fällt der Umstand, daß die Eichmessung nicht mit Röntgenstrahlung durchgeführt wird, kaum ins Gewicht.

Die  $\gamma$ -Strahlung wird auch an den Gegenständen der Umgebung des Zählrohres gestreut. Durch die Verschiebung der Standardpräparate können Meßfehler entstehen, da eine Veränderung der Geometrie auch eine Veränderung der Streuverhältnisse bedingt. Man kann die unvermeidbare Streuung der  $\gamma$ -Strahlung weitgehend heruntersetzen, indem man Substanzen mit hohem Streuvermögen aus der Nachbarschaft des Zählrohres entfernt.

Bei Verfahren (c) ermittelt man die Zählratenkorrektur aus dem Abklingen einer radioaktiven Substanz. Man registriert die Strahlung mit dem Zählrohr und trägt Zählrate versus Zeit in ein Koordinatensystem mit logarithmisch geteilter Ordinate ein. Solange die Zählapparatur linear registriert, erhält man eine Gerade.\*\*) Aus der bei höheren Zählraten auftretenden Abweichung der Meßkurve von dieser Abklinggeraden kann man dann die Zählratenkorrektur bestimmen.

#### e) Ermittlung quantitativer Polfiguren

Die Auswertung der mit dem Zählrohtexturgoniometer erhaltenen Meßergebnisse ist relativ einfach. In die Meßstreifen (Abb. 12), die auf der Ordinate die Reflexintensität und auf der Abszisse die Verdrehungswinkel von  $K_2$  aufgetragen haben, werden entsprechend den für die Darstellung in der Polfigur gewählten Intensitätsstufen zur Abszisse parallele Gerade eingezeichnet, deren Schnittpunkte mit der

\*) Sehr brauchbar ist Jod, welches mit langsamen Neutronen bestrahlt wurde. Die Halbwertszeit des dabei entstehenden radioaktiven Isotops  $J^{128}$  beträgt 24,99 Minuten.

\*\*) Die Strahlung einer radioaktiven Substanz klingt nach der Formel  $I = I^0 \cdot e^{-\lambda t}$  ab.  $I^0$  bzw.  $I^0$  ist die Intensität der Strahlung zur Zeit  $t$ , bzw. Null,  $\lambda$  die Zerfallskonstante und  $t$  die Zeit.

Registrierkurve nach Anbringen der nötigen Absorptionskorrekturen sofort in die stereographische Polfigur übertragen werden können. Verbindet man die Punkte gleicher Intensität durch Kurven, so erhält man unmittelbar die Niveauliniendarstellung der Textur. Obwohl in der Praxis in den meisten Fällen diese halbquantitative Polfigur, bei der die Intensität in willkürlich gewählten Einheiten eingetragen wird, ausreicht, ist das Endziel einer Texturbestimmung die quantitative Polfigur, bei der die gemessenen Intensitäten auf die Streuintensität einer regellos orientierten Probe gleicher Beschaffenheit bezogen wird.

daß die Extinktion des Materials in die Messung eingeht.\*) Um die Streuintensität verschiedener Proben vergleichen zu können, müßte man in allen Fällen gleiche Extinktion fordern, ein Umstand, der sich in der Praxis nur schwer realisieren läßt. Bei dem Verfahren nach (14) wird diese Schwierigkeit umgangen.

### c) Beispiele von Texturbestimmungen

Im folgenden werden einige Beispiele für Texturbestimmungen an Walzblechen gebracht. Zur Messung wurde das oben beschriebene Texturzählrohr-goniometer benützt.

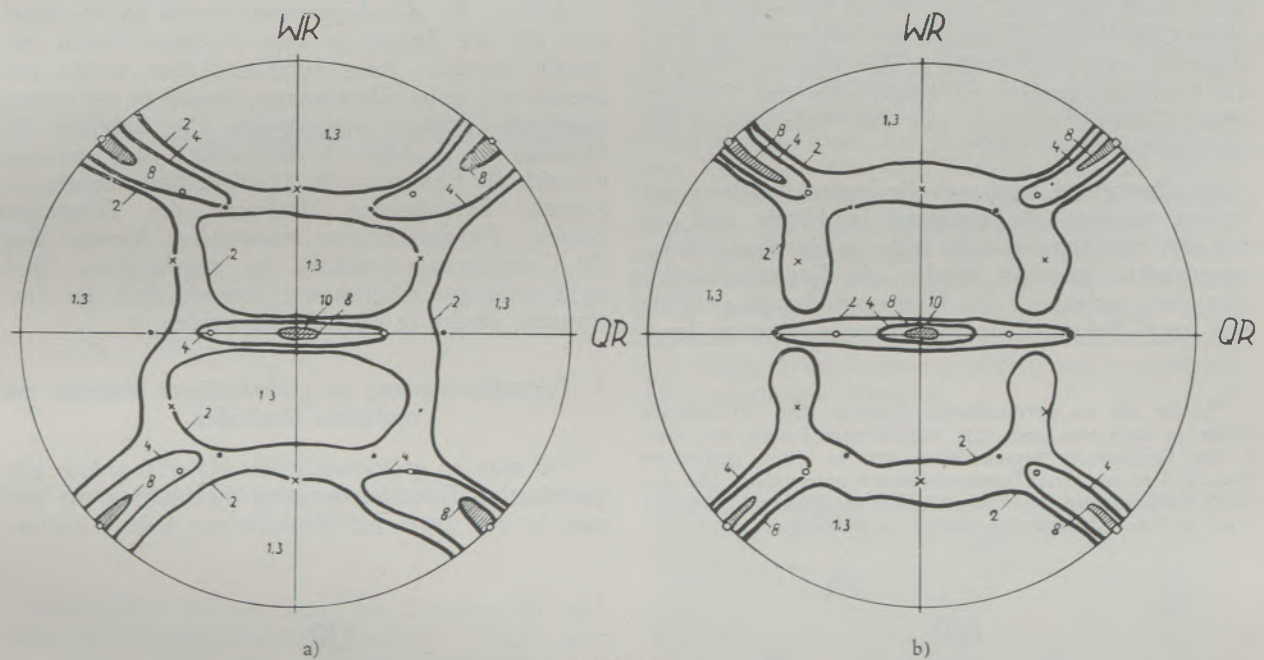


Abb. 13

(200)-Polfiguren von Tantal

- a) kaltgewalzt
- b) rekristallisiert
- = (100) [011] -Ideallagen
- = (112) [110] „
- = (111) [110] „
- × = (111) [112] „

Zur Ermittlung der Bezugsintensität gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder man stellt eine regellos orientierte Probe aus gleichem Material her und mißt deren Streuintensität (18), oder man geht nach (14) so vor, daß man die totale, über die ganze Polfigur integrierte Streuintensität der textierten Probe bestimmt und durch die Fläche der Polfigur dividiert. Dadurch erhält man einen Intensitätsnormalwert, der der Streuung einer regellos orientierten Probe mit gleichem Gesamtstreuvermögen, wie es die textierte Probe aufweist, entspricht. Das Verfahren, regellos orientierte Vergleichsproben als Bezugsnormal zu verwenden, hat neben der Herstellungsschwierigkeit solcher Proben den Nachteil,

In Abb. 13a ist die Textur einer kaltgewalzten Tantalfolie zu sehen (19). Das Material hatte einen Reinheitsgrad von 99,97 %, der Verformungsgrad betrug etwa 90 %. Abb. 13b zeigt die Rekristallisationstextur dieser Folie nach einer 20-minütigen Glühung bei 1200°C im Hochvakuum.

Abb. 14 bringt die Textur eines kaltgewalzten Hafniumbleches (20). Hafnium absorbiert in sehr hohem Maße die bei Feinstrukturuntersuchungen gebräuchliche Röntgenstrahlung. Messungen im Durch-

\*) Die Intensität einer Röntgeninterferenz hängt neben anderen Faktoren auch von der Größe der kohärent streuenden Gitterbereiche ab. Dies wird in der Extinktion berücksichtigt.

strahlverfahren sind daher nicht gut möglich. Im Rückstrahlverfahren kann aber die Polfigur zunächst nur im inneren Bereich von  $0^\circ$  bis  $70^\circ$  aufgenommen werden. Interessant ist jedoch vor allem die an der Peripherie der Polfigur liegende Walzrichtung. Mueller und Knott (21) haben ein Verfahren angegeben, das es ermöglicht, unter Verwendung einer besonders präparierten Probe, auch jene Bereiche der stereographischen Polfigur in der Rückstrahlung zu erfassen, die bei Verwendung normaler Proben nur mit dem Durchstrahlverfahren zugänglich sind: Hierbei werden Streifen des zu untersuchenden Materials derart zu einem Blechpaket vereinigt, daß die Walzrichtungen in den einzelnen Streifen zueinander parallel liegen. Aus diesem Blechpaket wird nun eine neue Probe herausgearbeitet, deren Oberfläche z. B. normal zur Walzrichtung liegt. Montiert man diese Probe in der üblichen Weise in das Texturgoniometer, so erhält man eine Polfigur, deren Zentrum nunmehr mit der Walzrichtung zusammenfällt (Abb. 14b)\*).

Im allgemeinen wird man die besten Resultate mit Proben erhalten, die genügend feinkörnig sind, so daß die Interferenzen nicht mehr in einzelne Schwärzungspunkte aufgelöst werden, die Registrierkurven also glatt verlaufen. Die Kornvergrößerung, wie sie z. B. nach Rekristallisationsglühungen eintritt, kann

sich manchmal schon recht unangenehm auf die Auswertung der Meßergebnisse auswirken. Eine gewisse Abhilfe bildet das Wackeln der Probe während der Aufnahme. Aber selbst von grobkristallinem Material, welches keine glatten Registrierkurven liefert, kann man noch durchaus befriedigende Texturbestimmungen mit dem Zählrohrgoniometer durchführen. Als Beispiel sei eine Untersuchung an einem Eisen-Silizium-Blech mit Gosstextur angeführt (23). Der mittlere Korndurchmesser betrug etwa 3 mm. Während der Messung wurde die Probe gewackelt, die vom Röntgenstrahl bestrichene Probenoberfläche war etwa  $0,8 \text{ cm}^2$  groß. Die Registrierkurve bestand nur mehr aus diskreten scharfen Zacken über dem Streuuntergrund, entsprechend den Reflexen der einzelnen Kristallite. Bei der Auswertung wurde so vorgegangen, daß die Reflexe in zwei Intensitätsstufen eingeteilt wurden. Jeder einzelne Reflex wurde vermessen und seiner Orientierung gemäß in die stereographische Polfigur eingetragen. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 15 dargestellt. Man erkennt, wie sich die Reflexe in der  $(110)$ -Polfigur um die mit Kreuzen bezeichneten Ideallagen der Gosstextur häufen. Wenngleich eine quantitative Aussage über die Orientierungsverteilung im angelieferten Blech nicht mehr gut möglich war, konnte doch der Texturtypus eindeutig identifiziert werden.

\*) Hat das zu untersuchende Material eine hinreichende Dicke, so kann man nach (22) kugelförmige Proben von etwa 5 mm Durchmesser herausarbeiten und in einem geeigneten Probenhalter mit dem Texturgoniometer untersuchen. Die gesamte Polfigur wird dabei ausschließlich im Rückstrahlverfahren ohne jegliche Absorptionskorrektur aufgenommen.

## 2. Texturbestimmung an grobkörnigem Material mit optischen Methoden

Will man an grobkristallinem Material jedoch eine quantitative Texturbestimmung durchführen, so muß man in der Regel die Orientierung jedes einzelnen

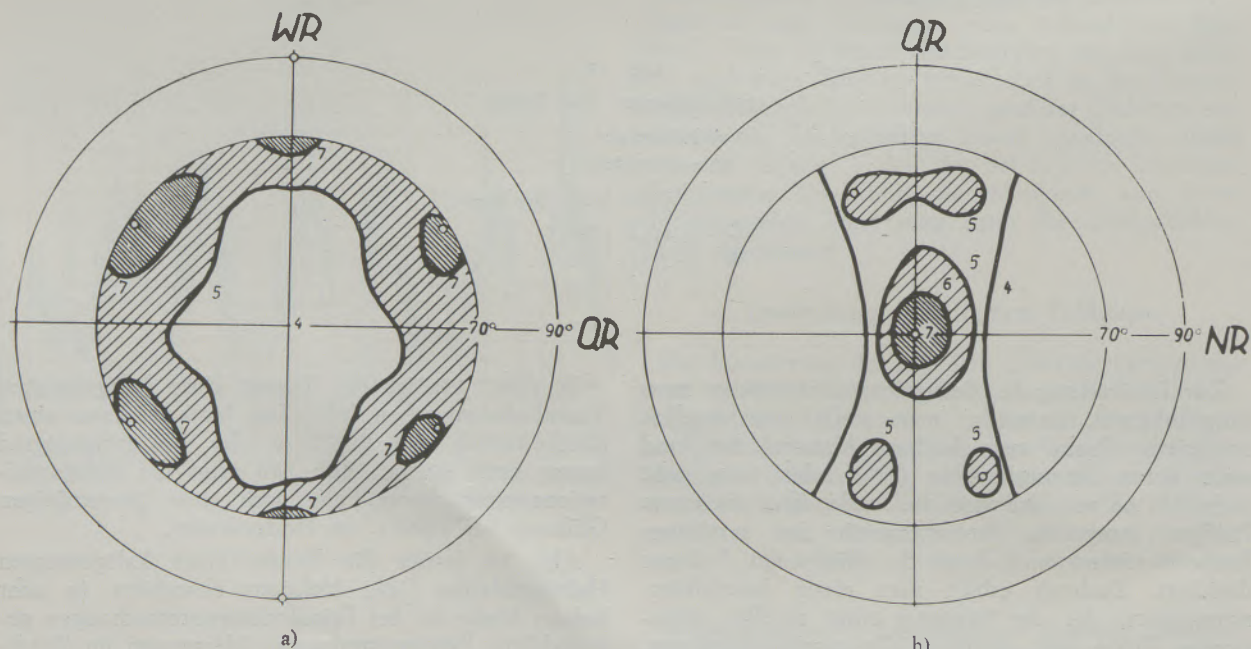


Abb. 14

Textur eines kaltgewalzten Hafniumblechs

a)  $(10\bar{1}0)$ -Polfigur mit NR als Zentrum

b)  $(10\bar{1}0)$ -Polfigur mit WR als Zentrum

Kristallits in bezug auf ein vorgegebenes Koordinatensystem (bei Blechen das System WR, QR, NR) bestimmen und in die stereographische Polfigur eintragen. Vermißt man eine entsprechend große Anzahl von Kristalliten — etwa 100 bis 200 — so erhält man einen von Zufallsschwankungen schon weitgehend freien Überblick über die Gefügeregelung.

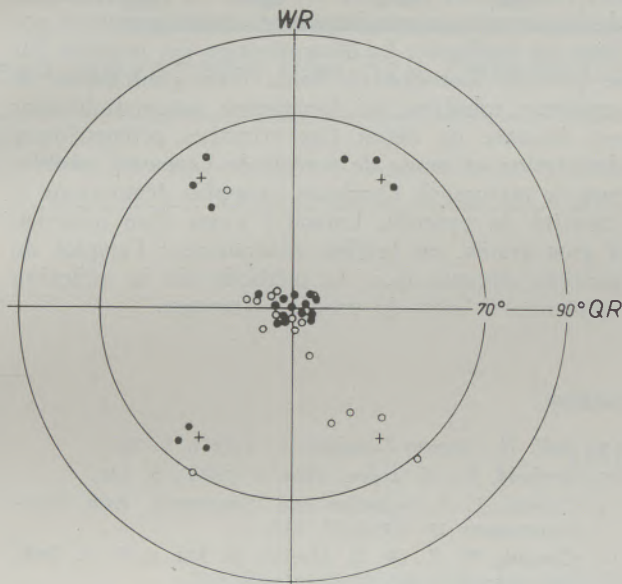


Abb. 15

(110)-Polfigur eines grobkörnigen Eisenblechs mit Gosstruktur (nach Stangler)

Grundsätzlich könnte man die Orientierung der Kristallite röntgenographisch ermitteln, indem man von jedem Korn eine Laue-Rückstrahlaufnahme macht. Dieses Verfahren wäre aber sehr umständlich und zeitraubend. Wesentlich schneller kommt man mit optischen Orientierungsbestimmungen ans Ziel. Sie beruhen darauf, daß die in der Metallographie angewandten Ätzmittel bestimmte Kristallflächen bevorzugt angreifen. Die Oberfläche eines angeätzten Metallkorns besteht aus lauter kleinen Facetten gleicher kristallographischer Natur (z. B. Würfelflächen), deren jede als Spiegel wirkt. Ein auffallender paralleler Lichtstrahl wird daher, entsprechend der jeweiligen Orientierung des Kornes, in eine ganz bestimmte Richtung reflektiert. Aus dieser Richtung betrachtet, leuchtet der Kristall hell auf. Czochralski (24) und Tammann (25) haben dieses Verhalten erstmals zur optischen Orientierungsbestimmung benützt (Methode des „maximalen Schimmers“). Eine etwas modifizierte praktische Ausführung dieses Verfahrens wäre etwa folgende: Die mit einem passenden Ätzmittel (z. B. Würfelflächenätzung) angeätzte Probe wird durch ein Auflichtmikroskop betrachtet, dessen Objektstisch sowohl um eine horizontale wie auch vertikale Achse verschwenkt werden kann. Man sucht nun bei jedem Kristallit die — im Falle einer Würfelätzung — jeweils  $90^\circ$  voneinander entfernt liegenden drei

Stellungen maximalen Schimmers auf und trägt die an den beiden Teilungen des Objektstisches abgelesenen Winkeln, die die Lage der angeätzten Netzebene in bezug auf die Probenoberfläche angeben, in die stereographische Polfigur ein.

Die von Bridgman (26) („Bridgman-Kugel“) bzw. von Baker und Mitarbeiter (27) angegebenen Verfahren zur Orientierungsbestimmung sind zur Ermittlung von Texturen weniger geeignet, da sie erst bei relativ großen Kristallen einwandfrei funktionieren.

Methodisch interessant ist noch das Verfahren von Tucker und Murphy (28). Bei vorsichtigem Anätzen der polierten Oberfläche eines Metallkristalls erhält man geometrisch wohlausgebildete Ätzgruben, deren Begrenzungsflächen entsprechend dem verwendeten Ätzmittel bei kubischen Kristallen Würfel- oder Oktaederflächen sind (Abb. 16). Als Schnitte dieser Ätzgruben mit der Metalloberfläche erhält man, je nach der Kornorientierung, Dreiecke oder Vierecke. Aus den Winkeln, den die Seitenkanten der Schnittfiguren miteinander einschließen, kann man die Kornorientierung berechnen. Tucker und Murphy haben nach dieser Methode Texturbestimmungen an rekristallisiertem Aluminium mit Erfolg durchgeführt. Man erhält allerdings schön begrenzte Ätzfiguren, welche die Voraussetzung für eine exakte Winkelmessung bilden, nur an plastisch nicht verformtem Material.

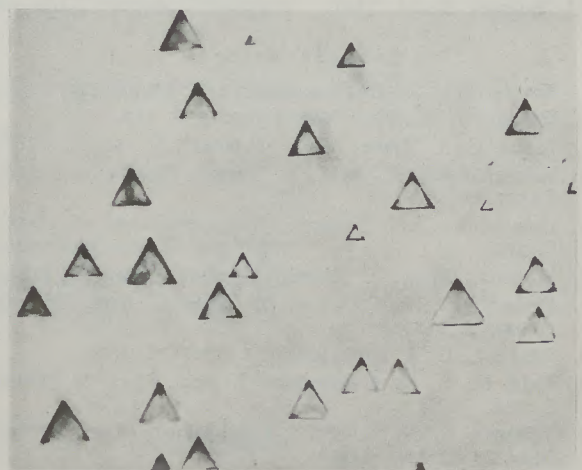


Abb. 16

Ätzgruben einer auf Würfelflächen angeätzten Aluminiumoberfläche (nach Tucker und Murphy)

### Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die Meßverfahren zur Bestimmung der Gefügeregelung (Textur) von blechförmigen Proben gegeben. Die Darstellung der Textur als stereographisches Polfigurdigramm wird erläutert. Von den röntgenographischen Verfahren wird die Texturbestimmung mittels eines automatisch arbeitenden Zählrohrgoniometers eingehender bespro-

chen (geometrische Grundlagen, Beschreibung und Arbeitsweise der Apparatur, meßtechnische Fragen). Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird an einigen Beispielen demonstriert. Wenn das zu untersuchende Material sehr grobkörnig ist, sind im allgemeinen die optischen Verfahren (zum Beispiel „Methode des maximalen Schimmers“) den röntgenographischen Verfahren vorzuziehen.

### Summary

Survey of the methods for determining the laws of texture of samples taken from sheets. Description of the graphic representation of this texture as a photostereographic pole figures diagram. Determination of texture by roentgenographic methods is described at length for the use of an automatic recording-tube goniometer (geometric principles, description and principle of working of the apparatus, technics of measurement). Capacity of method is elucidated on

a few examples. If sample is extremely coarse-grained, optical methods (like e.g. the method of „maximum brightness“) in general are preferable to roentgenographic methods.

### Résumé

L'auteur de la présente étude donne un aperçu sur les méthodes de mesurage pour déterminer la texture des échantillons prélevés des tôles. La représentation de la texture comme diagramme stéréographique polaire est expliquée. La détermination des textures par le procédé Roentgen à l'aide d'un goniomètre au compteur tubulaire qui fonctionne automatiquement est discutée en détail (les principes géométriques, description et mode de travail de l'appareil, problèmes de mesurage). Quelques exemples démontrent la capacité du procédé. Lorsqu'il s'agit d'un matériau à gros grains, on préfère généralement l'emploi du procédé optique (p.e. la méthode de la réflexion maximum) à celui du procédé Roentgen.

### Literaturverzeichnis

#### Monographien und Lehrbücher

- a) Wassermann, G., „Texturen metallischer Werkstoffe“. J. Springer, Berlin, 1939.
- b) Glocker, R., „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen“. J. Springer, Berlin, 1949.
- c) Regler, F., „Grundzüge der Röntgenphysik“. Urban und Schwarzenberg, Berlin und Wien, 1937.
- d) Schmid, E., u. W. Boas, „Kristallplastizität“. J. Springer, Berlin, 1935.

#### Einzelarbeiten

1. Kratky, O., Z. Kristallographie 72 (1930), S. 529.
2. Dawson, W. E., Phil. Mag. 5 (1927), S. 756.
3. Barrett, C. S., Trans. AIME 93 (1931), S. 75.
4. Smoluchowsky, R., u. R. W. Turner, Physika 16 (1950), S. 397.
5. Guinier, A., u. J. Tennevin, Rev. metallurgie 45 (1948), S. 277.
6. Wooster, W. A., J. Scientif. Instr. 25 (1948), S. 129.
7. Decker, B. F., E. T. Asp u. D. Harker, J. Appl. Phys. 19 (1948), S. 388.
8. Schulz, L. G., J. Appl. Phys. 20 (1949), S. 1030.
9. Field, M., u. M. E. Merchant, J. Appl. Phys. 20 (1949), S. 741.
10. Williams, D. N., u. D. S. Eppelsheimer, Rev. Scientif. Instr. 23 (1952), S. 229.
11. Bunke, W., K. Lücke u. G. Masing, Z. Metallkunde 45 (1954), S. 269.
12. Neff, H., Siemens-Zeitschrift 31 (1957), S. 23.
13. Berthold, R., Z. angew. Phys. 7 (1955), S. 443.
14. Grewen, J., A. Segmüller und Wassermann, Arch. Eisenhüttenwesen 29 (1958), S. 115.
15. Chenoek, W. P., M. H. Mueller, H. Fish u. P. A. Beck, Rev. Scientif. Instr. 24 (1953), S. 925.
16. Dijk Beatty, S. Van, General Electric Research Report R-94 602-10-7.
17. Leroy, A., E. Kummer u. H. P. Klug, J. Appl. Phys. 20 (1949), S. 735.
18. A. S. T. M. Standard E 81-49 T, „Preparing quantitative pole figures of metals“.
19. Müller, H., Z. Metallkunde, im Druck.
20. Müller, H., Z. Metallkunde, im Druck.
21. Mueller, M. H., u. H. W. Knott, Rev. Scientif. Instr. 25 (1954), S. 1115.
22. Jetter, L. K., und B. S. Borie, jr., Rev. Scientif. Instr. 24 (1953), S. 532.
23. Stangler, F., Z. Metallkunde, im Druck.
24. Czochralski, J., Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), S. 131.
25. Tammann, G., Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), S. 293.
26. Bridgman, P. W., Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci. 60 (1925), S. 306.
27. Baker, J. H., B. B. Betty u. H. F. Moore, Metals Techn. 5 (1938), Nr. 3, Techn. Publ. Nr. 906.
28. Tucker, G. E. G., u. P. G. Murphy, J. Inst. Metals 8 (1952/53), S. 235.

424,70

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM MAI 1959

### INHALT

	Seite
Die Entkohlung der Teerdolomitauskleidung beim Thomas- konverter und ihre Bedeutung für die Haltbarkeit <i>Von J. N. Klärting (†), A. Latour und L. Heinen, Völklingen</i>	517
Zum Thema Sauerstoff im SM-Ofen (Aus Schrifttum u. Praxis)	
I. Teil: Die heutigen Verfahren <i>Von E. Füssli, Zürich</i>	533
II. Teil: Vergleiche und Auswertung von Vorgängen bei den Sauerstoff-Stahlerzeugungsverfahren für die Anwendung von Sauerstoff im SM-Ofen <i>Von W. Schreiber, Mailand</i>	546
Ein ferngesteuertes Mikroskop für die „heiße“ Metallographie <i>Von F. Gabler, Wien</i>	557



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

# Die Entkohlung der Teerdolomitauskleidung beim Thomaskonverter und ihre Bedeutung für die Haltbarkeit

Von J. N. Klär ding (†), A. Latour und L. Heinen\*), Völklingen

(Einführung und Stand der Erkenntnisse; Zusammenhang zwischen entkohlter Zone und Haltbarkeit; Abhängigkeit der Entkohlungstiefe von der Zusammensetzung der Teerdolomitmischung; Verkokungsbedingungen, untersucht an Laboratoriumsproben; Anwendungen der Ergebnisse im Konverterbetrieb; Verminderung bzw. vollständiger Ausschluß der Entkohlung; Haltbarkeit der Magnesitdüsenböden und der Zustellung; Einfluß der Haltbarkeit auf den Thomasstahlbetrieb.)

(Introduction and present state of cognition; relations between decarburized zone and durability; dependency of depth of decarburization upon the composition of the tar-dolomite mixture; coking conditions examined on laboratory specimens; application of the results for operation of converters; diminution of the decarburization or its complete elimination respectively; durability of converter bottoms with magnesite tuyeres and of converter lining; effect of durability on the basic Bessemer process.)

(L'introduction et les connaissances actuelles; la relation entre la zone décarburée et la durée atteinte; la profondeur de la décarburation est fonction du mélange de dolomie goudron; les conditions de cokéation examinées au laboratoire; l'interprétation des résultats obtenus au convertisseur; la décarburation réduite ou éliminée complètement; la durée des tuyères en magnésie aux fonds de convertisseurs et de la construction; l'influence de la durée sur le rendement de l'aciérie Thomas.)

## 1. Einführung und Stand der Erkenntnisse

Eingehende Beobachtungen im laufenden Stahlwerksbetrieb haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Entkohlung der Auskleidung durch den Sauerstoff der Luft beziehungsweise des Frischwindes während der Liegezeit des Konverters eine größere Bedeutung besitzt, als man ihr allgemein beimißt.

Es ergeben sich bei der Auswertung der Betriebszahlen des Völklinger Thomasstahlwerkes überraschende Zusammenhänge zwischen der Haltbarkeit der Zustellung einerseits und der Tiefe der entkohlten Zone andererseits, sowohl beim Konvertermauerwerk als auch beim Konverterboden.

Durch zahlreiche Laboratoriumsversuche, nach Möglichkeit bei den im Konverter herrschenden Bedingungen, sollen die Betriebsergebnisse überprüft und erhärtet werden.

Das Ziel dieser Arbeit liegt somit in dem Versuch, die Entkohlung der Teerdolomitzustellung im Konverter in ihrer Bedeutung für die Haltbarkeit herauszustellen und Wege für die weitere Entwicklung der feuerfesten Auskleidung aufzuzeigen.

Die Steigerung der Stahlproduktion in einem Thomasstahlwerk ist eng verknüpft mit der Haltbarkeit des Konvertermauerwerks und der Konverterböden. Überall dort, wo nur wenig Konverterraum zur Verfügung steht, spielt aus wirtschaftlichen Gründen das Problem der Steigerung der Haltbarkeit eine führende Rolle.

K. Schröder (1953) (1) gibt eine Darstellung (Abb. 1), wie die Erzeugung einer Konverteranlage von vier Konvertern mit je 17 t Roheiseneinsatz

von der Haltbarkeit abhängig ist; eine Erhöhung der Konverterhaltbarkeit von rund 120 auf rund 200 Schmelzen zum Beispiel bringt etwa eine Verdoppelung der verblasbaren Roheisenmenge mit sich.

Das Gebiet der Haltbarkeit der Auskleidung ist jedoch ziemlich umfangreich und verwickelt, so daß

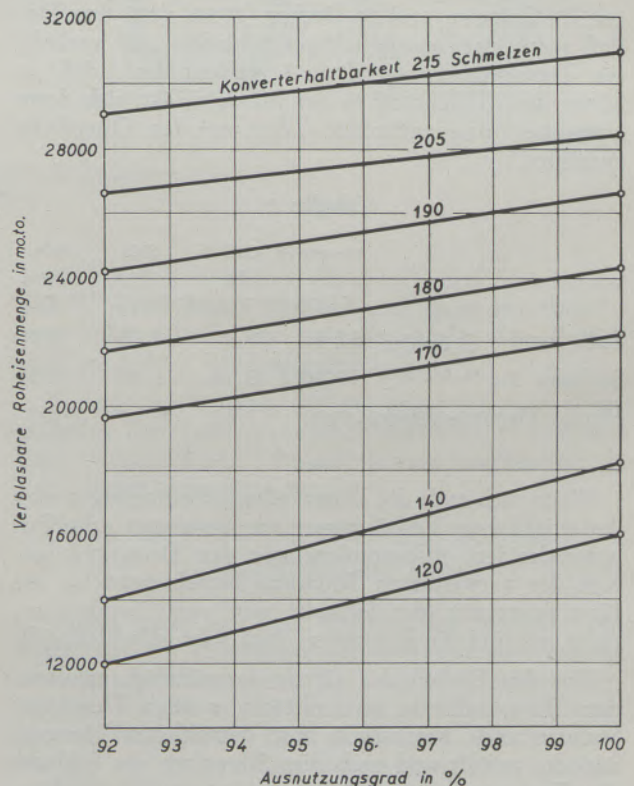


Abb. 1

Abhängigkeit der verblasbaren Roheisenmenge einer 4-Konverter-Anlage (17 t) von der Haltbarkeit (nach K. Schröder)

\*) Auszug aus der Dr. rer. nat. Dissertation des Instituts für Hüttenkunde der Universität des Saarlandes des zuletzt genannten Verfassers. Vorgetragen auf der Sitzung der EISENHÜTTE SÜDWEST am 6. 5. 1958 in SAARBRÜCKEN-BURBACH und auf der Sitzung des Arbeitsausschusses für den Thomasstahlbetrieb des VDEh am 12. 9. 1958 in DÜSSELDORF.



auch heute noch viele wichtige Fragen offen sind und auf eine Beantwortung warten. Mit der Haltbarkeit einer Auskleidung ist der Begriff der Widerstandsfähigkeit der feuerfesten Stoffe eng verknüpft. Unter der Widerstandsfähigkeit des Teerdolomitmaterials, mit der sich eine ganze Reihe von Stahlwerkern beschäftigt hat (2 bis 8), versteht man die Fähigkeit, allen, das heißt thermischen, mechanischen und chemischen Beanspruchungen im Konverter zu genügen. Thermische Beanspruchungen erfolgen durch Einwirkung der hohen Temperaturen und der Temperaturwechsel. Während der mechanische Verschleiß durch Reibung des Bades und der Schlacke am Mauerwerk eintritt, erfolgt der chemische Verschleiß teilweise durch Bestandteile der Schlacke. Dabei muß unterschieden werden zwischen der Wirkungsweise von Siliziumdioxid und Phosphorpentoxid einerseits und von Eisenoxidul und Manganoxidul andererseits.

Je höher der Silizium- und Phosphorgehalt des Roheisens, um so größer ist der Anteil an Siliziumdioxid und Phosphorpentoxid in der Schlacke und um so höher ist auch der Verschleiß durch Verschlackung.

Diese unmittelbare chemische Reaktion mit dem Calciumoxid des Dolomits macht nur einen Teil des Gesamtverschleisses aus, da man immer wieder beobachten kann, daß das Dolomitmikorn vorsteht und weniger als das Bindemittel, der Teerkoks, zwischen den Körnern angegriffen wird.

Auf Anregung von P. Metz (1954) (9) untersuchten R. Grégoire und A. Decker (1954) (10) den Einfluß stark eisenoxidulhaltiger Schlacken auf verkohltes Teerdolomitmaterial und stellten fest, daß, je höher der Kohlenstoff in der Mischung ist, sich desto langsamer eine entkohlte Zone an der Oberfläche ausbildet.

Tabelle 1

	Gesamt-Fe %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
Schlacke 1 } Grégoire	36,40	28,40	4,13	9,86
Schlacke 2 } u. Decker	57,40	13,18	1,90	4,38
Eigene Thomasschlacke	9,90	52,70	6,30	19,00

Wenn sich auch die Untersuchungsbedingungen von den wirklichen Verhältnissen im Konverter erheblich unterscheiden, insbesondere was den Eisenoxidulgehalt der verwendeten Schlacken beziehungsweise die Einwirkungszeit der Schlacke von vier Stunden anlangt, so sind die Ergebnisse doch sehr aufschlußreich.

Um den Einfluß der eigenen gewöhnlich anfallenden Thomasschlacke zu ermitteln, wurden Tiegel aus Steinausbruch hergestellt, mit gemahlener Thomasschlacke gefüllt und nach dem Schmelzen der Schlacke die Temperatur eine Stunde auf 1600 °C gehalten. Nach Abkühlung der Schlacke wurden die Tiegel durchgeschnitten. Die Tiegelhälften zeigten weder eine merkliche Entkohlung, noch eine ausgeprägte Reaktion mit der Schlacke.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen in unserem Konverterbetrieb überein, wonach die Thomasschlacke mit der angegebenen Zusammensetzung nur einen geringen Einfluß auf die Haltbarkeit der Auskleidung ausübt.

Von größerer Bedeutung dürfte die „Auslaugung“ der Teerdolomitauskleidung durch den Sauerstoff der Luft sein. Nach J. Postinett (1932) (7) gilt es als wahrscheinlich, daß die in der Liegezeit den Konverter durchströmende Luft die Teerdolomitauskleidung „auslaugt“, das heißt den Kohlenstoff als Bindemittel der Dolomitmikorn herausbrennt und zu einer Haltbarkeitsminderung führt.

H. Lehmann und Th. Hartmann (1957) (6) stellen ebenfalls als Ursache für einen auffällig starken Bodenverschleiß ein Ausbrennen der obersten Bodenschichten im Bodenbrennofen fest.

Die Ausbrennung oder „Auslaugung“ der Teerdolomitauskleidung wurde nach Literaturangaben beobachtet, jedoch bisher keiner eingehenden Untersuchung unterworfen.

## 2. Die entkohlte Zone im Zusammenhang mit der Haltbarkeit beziehungsweise dem Verschleiß

Wenn Sauerstoff mit glühendem Teerdolomit der Konverterauskleidung in Berührung kommt, findet an der Oberfläche eine Reaktion mit dem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxid beziehungsweise Kohlendioxid statt. Entsprechend der Einwirkungszeit bildet sich eine mehr oder weniger tiefe entkohlte Zone. Das Material der entkohlten Zone wird durch das Ausbrennen des Kohlenstoffs weiß und läßt sich gut von dem nicht entkohlten Teerdolomitmaterial unterscheiden. Eigene Untersuchungen zeigen, daß der Restkohlenstoff des entkohlten Teerdolomitmaterials zwischen 0,1 bis 0,3 % schwanken kann.

Unterteilt man den Arbeitsvorgang des Konverters in eine Schmelzenliegezeit und Schmelzenblasezeit, so ergeben sich im Hinblick auf die Bildung der entkohlten Zone folgende merkwürdige Zusammenhänge.

Während der Schmelzenliegezeit mit etwa 25 bis 30 min. hat der Luftsauerstoff zu allen Teilen des Konvertermauerwerks Zutritt und kann mit dem Kohlenstoff der Auskleidung reagieren. Dabei ausgenommen ist die Bauchseite des Mauerwerks, die bis zum Konverterboden hin fast vollständig durch das Stahlbad beziehungsweise die Schlacke abgedeckt ist und lediglich die Badwärme erfährt. Wenn sich eine entkohlte Zone während der Schmelzenliegezeit bildet, dann dürfte sie im Bauchmauerwerk weniger tief als im Rücken beziehungsweise im Flankenmauerwerk sein, das der Strahlungswärme von Schlacke und Bad und der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt ist. Die Konverterbodenoberfläche hingegen dürfte im Hinblick auf die Kaminwirkung im Konverter zwischen Mündung, Boden, Windkasten und Explosionsklappe, vornehmlich jedoch das Bodenmaterial in der Umgebung der Blaslöcher, am stärksten von dem Sauerstoff der vorbeiströmenden Luft angegriffen und entkohlt werden.

Konverter-Mauerung	Stärke d. Stein-Mauerwerks (mm)		Verschleiß (mm)	φ Chg. Zahl bis zum Absetzen	spez. Verschleiß (mm/Chg.)	es werden erneuert (mm)
	Anfang	Ende				
<b>1.</b> Reisebeginn bis Flicken:	(A)					
im Rücken:	600	0	600	400	1,5	600
im Bauch:	800	600	200	400	0,5	0
i.d. Flanken:	800	400	400	400	1,0	400
<b>2.</b> Vom Flicken bis Reiseende	(B) bis (C)					
im Rücken:	600	0	600	400	1,5	600
im Bauch:	600	400	200	400	0,5	400
i.d. Flanken:	800	400	400	400	1,0	400
<b>3.</b> Reisebeginn bis Reiseende	(A) bis (C)					
im Rücken:	1200	0	1200	800	1,5	1200
im Bauch:	800	400	400	800	0,5	400
i.d. Flanken:	800 +400	400	800	800	1,0	800
Konverter-Boden:	Gesamtlänge des Bodens (mm)					
	900		900	65	-15	900

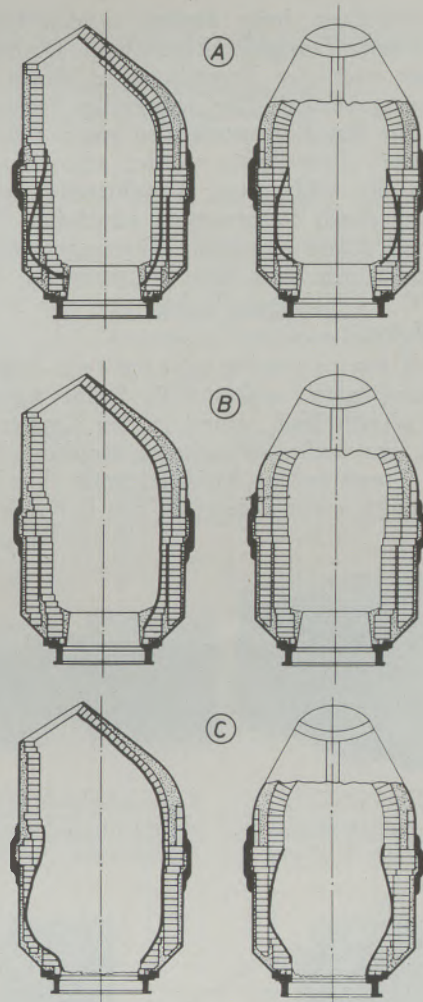


Abb. 2

Der spezifische Verschleiß beim Konvertermauerwerk und Nadelboden

Dieser Angriff wird fortgesetzt durch die Sauerstoffeinwirkung während der Schmelzenblasezeit. Es steht wohl ebenso außer Zweifel, daß von der Konverterauskleidung während des Blasens der Boden am stärksten von dem Sauerstoff des Frischwindes angegriffen wird. Es wechselt die Entkohlung des Bodens mit der Abtragung der gebildeten entkohlten Zone durch die chemischen, mechanischen und thermischen Beanspruchungen ab, so daß der Verschleiß des Bodens stets größer als der des Mauerwerks sein muß.

Betrachtet man in Abb. 2 den spezifischen Verschleiß des Konverterbodens im Vergleich zu dem des Konvertermauerwerks, so stellt man einen großen Unterschied fest. Das Bauchmauerwerk verschleißt je Schmelze durchschnittlich 0,5 mm, die Flanken 1,0 mm und das Rückenmauerwerk 1,5 mm, während der Boden einen spezifischen Verschleiß von 15 mm aufweist.

Zur Klärung der Ursache für diesen Unterschied wurden einige Laboratoriumsversuche durchgeführt. Übliche Bodenmischung wurde in eine Würfelform

von 50 mm Kantenlänge gestampft, drei Stunden bei 800 °C unter Argon verkocht und dann bei 1000 °C eine halbe Stunde mit Luft behandelt. Die Proben sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Es zeigt sich hiermit, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Tiefe der entkohlten Zone in mm und dem Verschleiß pro Schmelze in mm gegeben ist. Es kann daher formuliert werden:

$$\text{Tiefe der entkohlten Zone/Schmelze [mm]} \approx \text{Verschleiß/Schmelze [mm]}.$$

Daraus kann gefolgert werden, daß ungefähr nur soviel von der Oberfläche der Konverterauskleidung, sowohl vom Mauerwerk als auch vom Boden, verschleißt, wie die entkohlte Zone reicht. Das darunter liegende Material der nicht entkohlten Zone ist offenbar den vielfältigen Ansprüchen gewachsen.

Welches sind die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten?

Beim bodenblasenden Konverter ist es unbedingt notwendig, daß der die Blaskanäle tragende Kon-

verterboden beim Einsatz in den Konverter eine bestimmte Festigkeit haben muß. Deshalb wird der Boden nach der Herstellung in einem Bodenbrennofen „gebrannt“. Der notwendige Brennvorgang bedeutet für den Konverterboden einen entscheidenden Nachteil. Dem Boden werden schon im Bodenbrennofen die wichtigsten Abwehrstoffe gegen die Entkohlung durch Verbrennung sämtlicher Öle entzogen. Bei einem normalen Teerzusatz von etwa 10 % findet sich nach dem Brennvorgang bei 700 bis 800 °C ein Kohlenstoffgehalt von nur 3 bis 4 % im Teerdolomit.

Beim Konvertermauerwerk liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Steine werden mit 300 atü gepreßt und „grün“ in den Konverter eingemauert, das heißt, sie nehmen sämtliche Bestandteile des Teeres in den Konverter mit. Ein Teil der Öle verkrackt, unter anderen in den Poren des Dolo-



Abb. 3

Tiefe der entkohlten Zone in [mm]      Proben: 50 × 50 × 50 [mm<sup>3</sup>]  
Behandlung: Verkok. Temp. 3 h N<sub>2</sub> / 1000 °C 1/2 h Luft

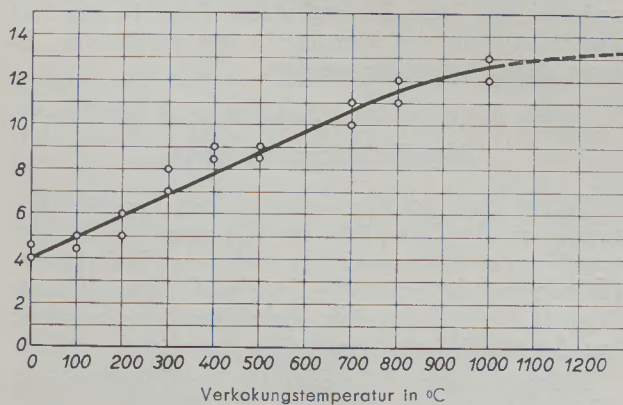


Abb. 4

Die Abhängigkeit der Tiefe der entkohlten Zone von der Verkokungstemperatur

Gewöhnliche Mischung

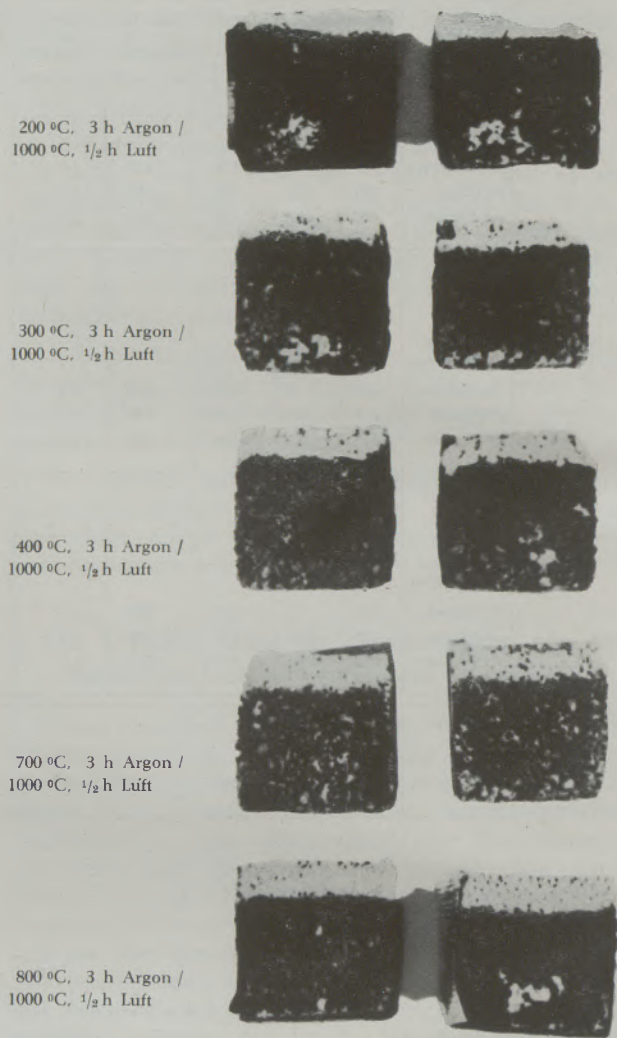


Abb. 5

Die entkohlte Zone bei Laborproben 50x50x50 mm<sup>3</sup> aus gewöhnlicher Teerdolomitmischung bei verschiedenen Temperaturen unter Argon verkokt und bei 1000 °C 1/2 h mit Luft behandelt

mitkorns, erhöht den Kohlenstoffgehalt und damit die Widerstandsfähigkeit gegen Entkohlung. Untersuchungen ergaben einen Kohlenstoffgehalt zwischen 8 und 14 %, wobei der Kohlenstoffanreicherung durch Zumischung von Steinausbruch besondere Bedeutung zukommt.

Wenn „grün“ eingesetztes Teerdolomitmaterial bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Entkohlung zeigt, so müßte auch schon bei niedriger Temperatur nicht „gebrannt“, sondern verkokte Teerdolomitmischung eine solche Tendenz zeigen.

3. Die Abhängigkeit der Entkohlungstiefe von der Zusammensetzung der Teerdolomitmischung und deren Verkokungsbedingungen bei Laboratoriumsversuchsproben

Um die im praktischen Konverterbetrieb erzielten Ergebnisse zu erhärten, werden mehrere Versuchs-

reihen mit Teerdolomitmischung unter anderen mit verschiedenen Zusätzen im Tamman-Ofen sowie NH-Muffel durchgeführt. Nach Möglichkeit werden dabei konverterbetriebsähnliche Bedingungen, wie zum Bei-

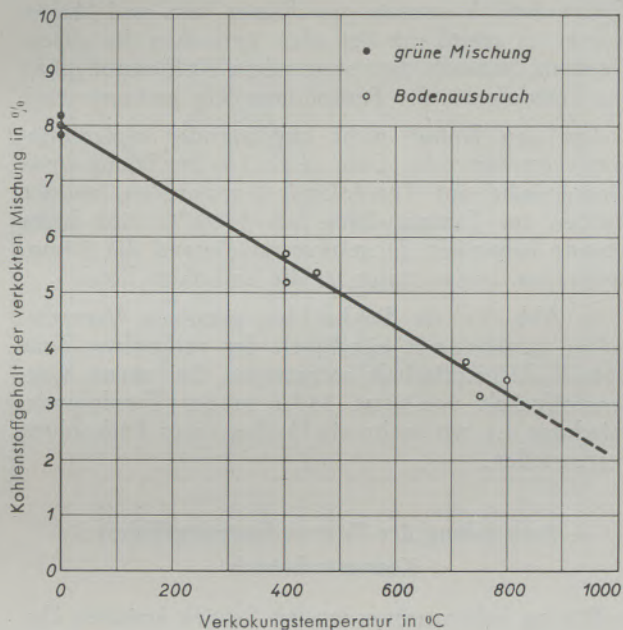
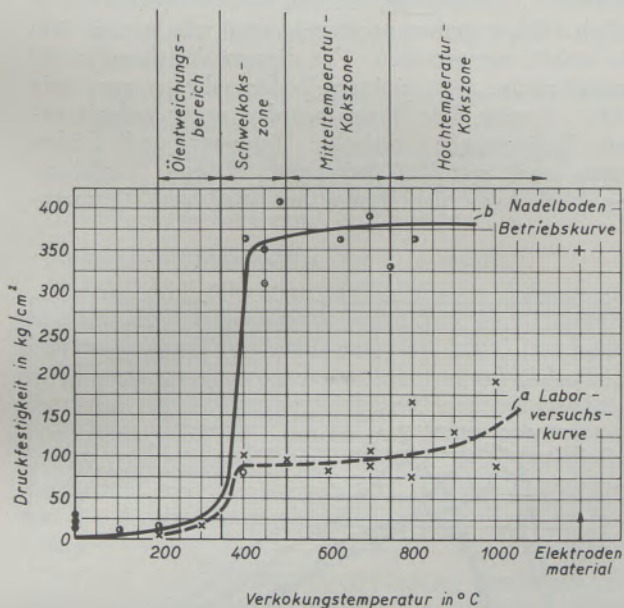


Abb. 6

Die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von Bodenausbruch mit 10,3% Teer von der Verkokungstemperatur



- × Laborversuchsproben
  - 2x Teerzugabe, 2x verkocht
  - Bodenausbruch
  - Steinausbruch
  - grüne gepresste Steine
  - + Elektrodenmaterial
- } Proben: 100x100x100 (mm<sup>3</sup>)

Abb. 7

Die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur

Probenabmessung: 50 x 50 x 50 mm<sup>3</sup>  
 Behandlung: 400 °C 2 h N<sub>2</sub>/Teer-Zusatz/400 °C 2 h N<sub>2</sub>/100 °C 1/2 h Luft  
 Behandlung:  
 400 °C 1 1/2 h N<sub>2</sub>/Teer-Zusatz/  
 400 °C 1 1/2 h N<sub>2</sub>/Teer-Zusatz/  
 400 °C 1 1/2 h N<sub>2</sub>/1000 °C 1/2 h Luft

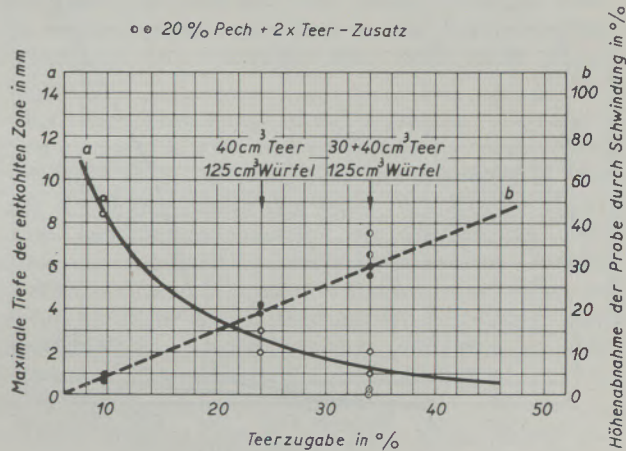


Abb. 8

Die Abhängigkeit der max. Entkohlungstiefe von der Teerzugabe und wiederholter Tieftemperaturverkokung

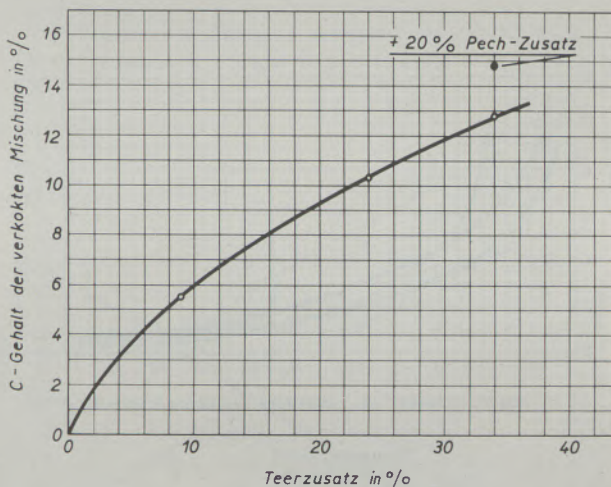


Abb. 9

Der Kohlenstoffgehalt der verkokten Mischung in Abhängigkeit vom mehrmaligen Teerzusatz

spiel Temperatur, Atmosphäre, Einwirkungszeit usw. angestrebt. Die Verkokung des Teerdolomits wird in allen Fällen unter Abwesenheit von Sauerstoff, das heißt unter Argon oder Stickstoff durchgeführt.

Abb. 4 und 5 zeigen das Ergebnis einer Laboratoriumsversuchsreihe zur Kennzeichnung des Einflusses der Verkokungstemperatur auf die Tiefe der entkohlten Zone. Mit fallender Verkokungstemperatur nimmt die Tiefe der entkohlten Zone ab.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von der Verkokungstemperatur. Der Kohlenstoffgehalt steigt mit abnehmender Verkokungstemperatur.

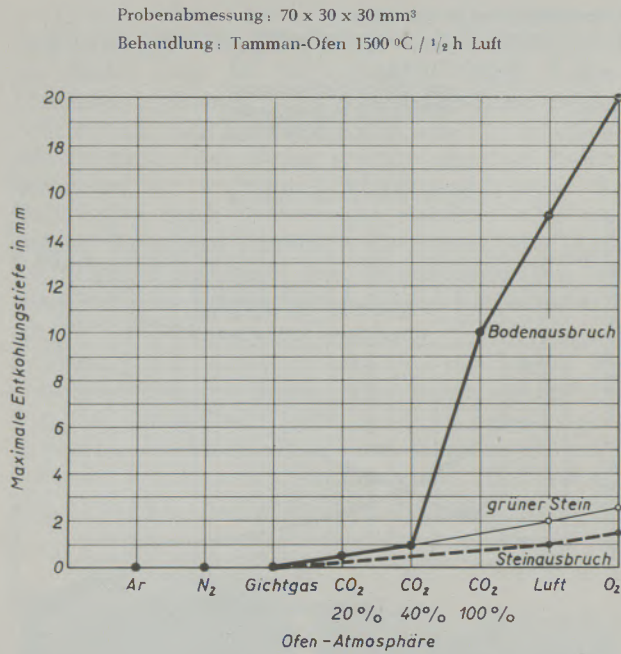
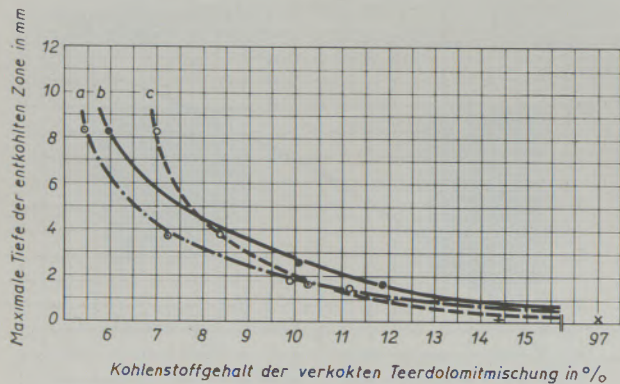


Abb. 10

Die max. Entkohlungstiefe in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre bei 1500 °C und 1/2 h Einwirkungszeit



- Pechzusatzkurve a
- Teerzusatzkurve b
- Weichpechzusatzkurve c
- x Elektrodenmaterial
- + Pech- und Teerzusatz

Probenbehandlung: 400 °C 3 h N<sub>2</sub>/1000 °C 1/2 h Luft

Abb. 11

Tiefe der entkohlten Zone in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

In Abb. 7 ist die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur aufgetragen. Oberhalb 400 °C werden praktisch konstante Kaltdruckfestigkeiten erzielt.

Den folgenden Laboratoriumsversuchen liegt die Überlegung zugrunde, die Widerstandsfähigkeit des verkokten Teerdolomitmaterials gegen Oxydation durch systematische Anreicherung des Kohlenstoffs zu erhöhen.

Abb. 8 und 9 zeigen das Ergebnis bei mehrfachem Teerzusatz nach wiederholter Tieftemperaturverkokung.

Weitere Versuche wurden mit Zusatz von Pech beziehungsweise Weichpech durchgeführt, ferner mit Elektrodenkohlenstaub, gemahlener Fett- und Magerkohle. Es zeigte sich bei allen Versuchen die gleiche Tendenz, wonach mit steigendem Kohlenstoffgehalt im Teerdolomit die Entkohlungstiefe geringer wird.

Um den Einfluß nicht oxydierender beziehungsweise oxydierender Gase (Abb. 10) beziehungsweise Gasmische auf Teerdolomit festzustellen, wurden Proben im Tamman-Ofen bei 1500 °C eine halbe Stunde behandelt. Je stärker oxydierend die Atmosphäre ist, um so tiefer ist die entkohlte Zone.

In Abb. 11 ist die bei den einzelnen Versuchsreihen ermittelte Abhängigkeit der entkohlten Zone vom Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 15 % in der Teerdolomitmischung ist nur mehr ein Anflug einer Entkohlung festzustellen.

#### 4. Anwendung der Untersuchungsergebnisse im Konverterbetrieb

Die im Laboratorium wie im Betrieb erzielten Untersuchungsergebnisse haben zu mehreren Anwendungen im praktischen Konverterbetrieb geführt.

Nach H. Wübbenhorst (1955) (11) finden heute in allen Stahlwerken nur relativ hohe Bodenbrenntemperaturen Anwendung. Bei dieser Brennweise ist es üblich, Ofenraumtemperaturen von mindestens 700 bis 800 °C anzustreben. Von diesem Verfahren wurde versuchsweise bei einigen Böden abgegangen, wie Abb. 12 zeigt. Die Böden wurden unter reduzierenden Bedingungen verkocht; Kammer und Böden waren stark mit Ruß behangen. Dieses Verfahren des Verkokens der Böden bei niedrigen Tempera-

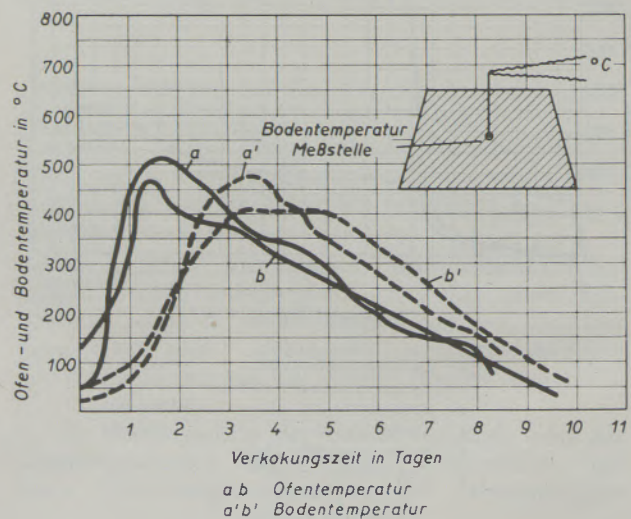


Abb. 12

Temperaturverlauf der ersten tieftemperaturverkokten Böden

turen hat sich bewährt und wird seit März 1956 für alle Böden angewandt.

Mit der Tieftemperaturverkokung der Konverterböden im Bereich um 400 °C gemessener Bodentemperatur ist eine ganze Reihe von Vorteilen verbunden:

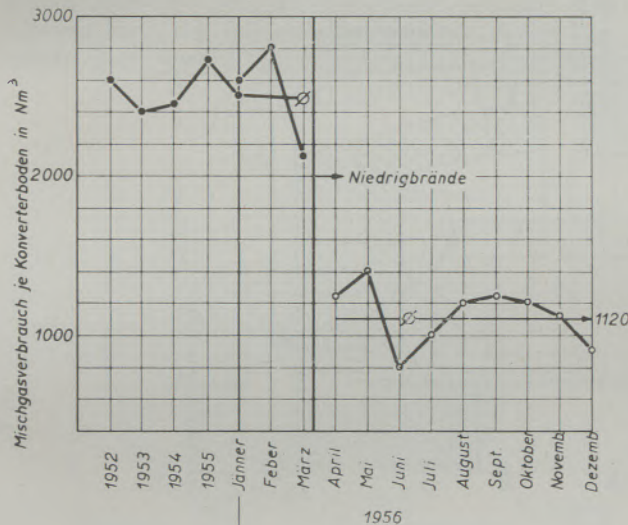


Abb. 13  
Mischgasverbrauch je Konverterboden

- Eine Gasersparnis von rund 56 % (Abb. 13);
- Kürzere Gesamt-Verkokungszeit;
- Geringerer Bodenschablonen- und Bodenplattenverschleiß;
- Praktisch rißfreie Böden, dadurch keine Verdichtungsschwierigkeiten;
- Annähernd gleiche Druckfestigkeit, sowie
- bei den Versuchsböden eine Haltbarkeitssteigerung von rund 26 %.

Nachteile wurden bisher keine festgestellt.

Wie die Abb. 14 zeigt, ergibt sich im Zusammenhang mit der Tieftemperaturverkokung eine Haltbarkeitssteigerung. Die Gerade zeigt bei 20 °C, das heißt bei grünem Einsatz von Teerdolomit eine Haltbarkeit von rund 100 Schmelzen je Boden. Wie die Arbeitsweise von Coquerille in Belgien zeigt, wird beim Einsatz von grünen Böden in den Konverter eine Haltbarkeit von annähernd 100 Schmelzen erreicht, was die Ergebnisse der Tieftemperaturverkokung bestätigt.

Für die einwandfreie Durchführung der Tieftemperaturverkokung wurden besonders geeignete Verkokungsöfen\*) entwickelt. Sie gewährleisten vor allem eine sichere Temperaturführung beim Verkoken der Böden durch Trennung der Heizgase von den abziehenden Teerdämpfen. Die Versuchsanlage ist in Abb. 15 zu erkennen.

Wie die Laboratoriumsversuche erkennen lassen, kann eine Entkohlung des Teerdolomits verhindert

\*) Patentanm. R 24 104 VI/18 b vom 26. 9. 1958.

werden, wenn Schutzgase, wie Stickstoff, Argon usw. mittels einer besonderen Anlage in den Konverter eingeblasen werden\*\*). In Abb. 16 ist die Versuchsanlage aufgezeigt, die zum Einblasen von Industrieabgasen benutzt wurde. Während der Liegezeit des Converters, ob mit oder ohne Schmelze, wird das Industrieabgas eingeführt, um die Entkohlung zu verhindern. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Bei der Trocknung beziehungsweise Verkokung des Konverterfutters nach Neuzustellung wird die Oberfläche des Mauerwerks wie auch des Bodens durch den meist in kräftigem Überschuß eingeführten Sauerstoff des Windes, wie auch durch die zwangsläufig auftretenden hohen Gehalte an Kohlendioxyd sehr stark entkohlt. Dies führt zu einem Abfall in der Haltbarkeit der Zustellung. Eine Berechnung des Sauerstoffbedarfs, und zwar so, daß kein zeitweiliger Sauerstoffüberschuß auftritt, ist bei Holz- und Koksfeuerung nicht möglich.

Unter Berücksichtigung der durch diese Arbeit ermittelten Bedingungen zur Verminderung der Entkohlungstiefe beim Teerdolomit wurde ein einfaches und billiges Verfahren\*\*\*) zum Trocknen und Verkokten des Mauerwerks nach Neuzustellung bzw. des Teerdolomitschlammes nach Bodenwechsel entwickelt.

\*\*\*) Patentanm. A 24 608 VI/18 b vom 22. 3. 1957, Patentiert in Österreich unter Nr. 198 777 Kl. 18 b, 8.  
\*\*\*) Patentanm. R 21 508 VI/18 b vom 16. 7. 1957.

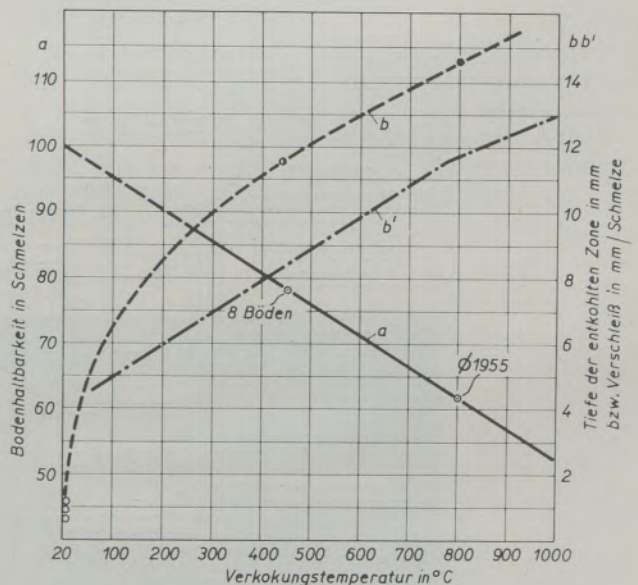


Abb. 14  
Einfluß der Verkokungstemperatur auf die Entkohlungstiefe bzw. Bodenhaltbarkeit

Kurve a Bodenhaltbarkeit in Schmelzen  
○ Ø aller Nadelböden 1955 bzw. Ø von 8 Versuchsböden (Niedrigbrand)  
Kurve b Betriebskurve Entkohlungstiefe bzw. Verschleiß  
● Ø aller Nadelböden 1955  
○ Ø von 8 Versuchsböden (Niedrigbrand)  
○ Ø grüne gepresste Steine  
Kurve b' Laborversuchsproben bei 1000 °C, ½ h Luft, NH-Muffel

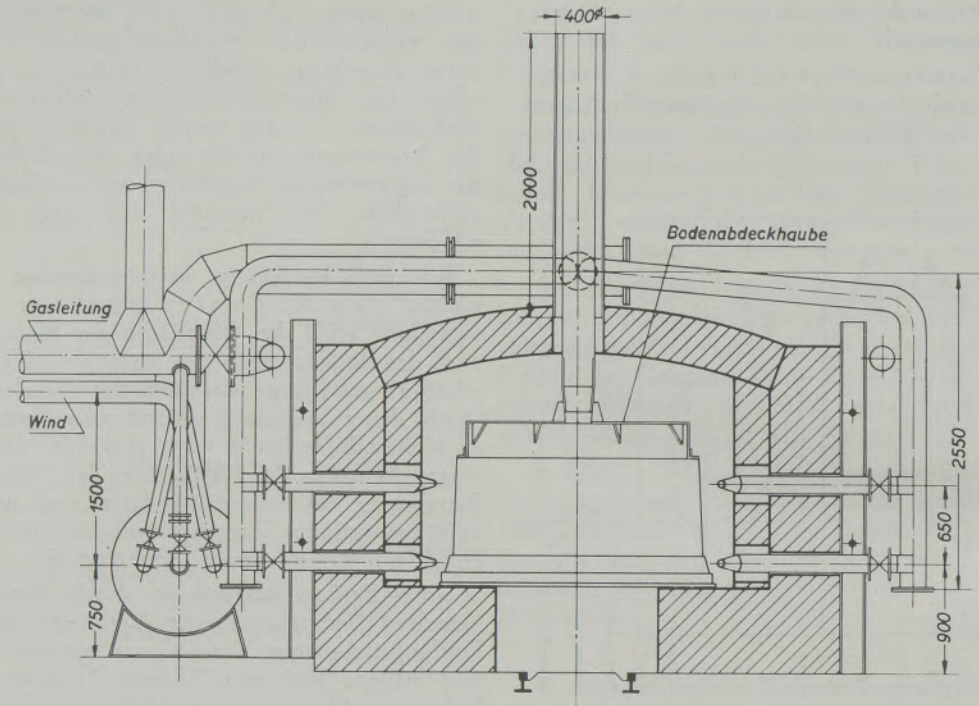


Abb. 15

Versuchsanlage zur Tieftemperaturverkokung von Converterböden

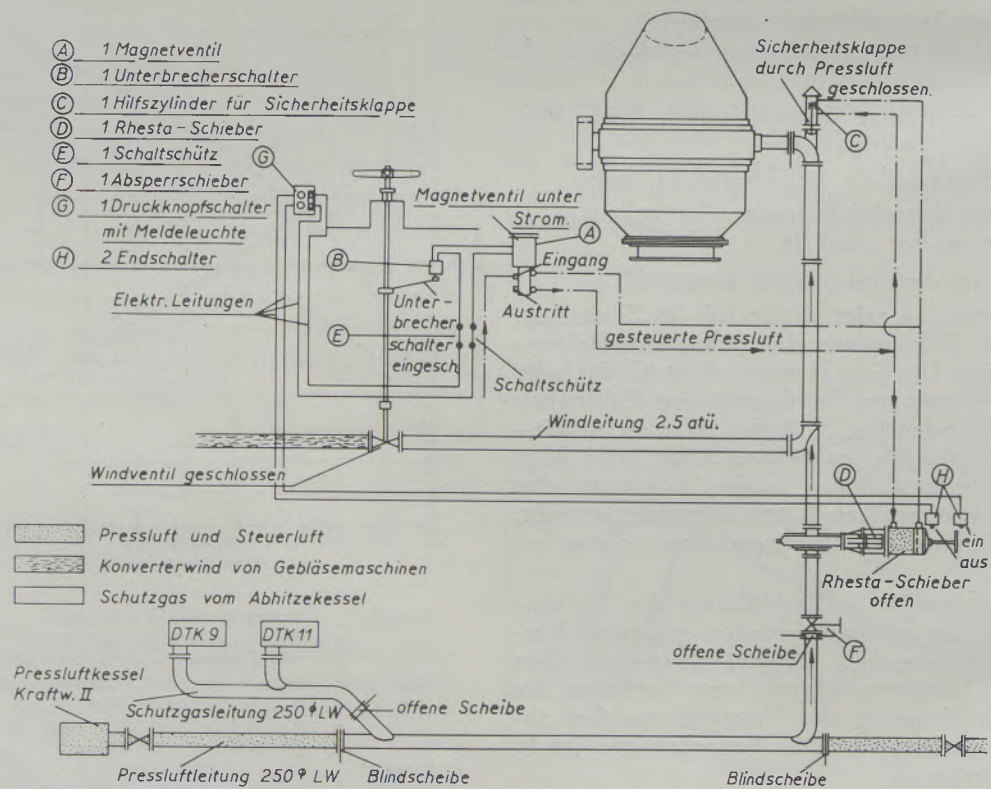


Abb. 16

Anordnung und Wirkungsweise einer Versuchseinrichtung zum Einblasen von Abgasen

Der Konverterboden mit seinen Blaskanälen wird dabei als Brenner benutzt. Brennbar Gase, wie zum Beispiel Koks- oder Mischgas, werden mit Luft oder Sauerstoff entweder nach Art der Versuchsanlage, Abb. 17, oder im Bereich des Windkrümmers in die Konverterwindleitung beziehungsweise den Windkasten eingeführt. Das Gemisch tritt durch die Blaskanäle und wird oberhalb des Bodens gezündet. Die Flamme kann sich frei entfalten und verkocht in kürzester Zeit sowohl den Verdichtungsschlamm nach

Bodenwechsel als auch das Mauerwerk nach Neuzustellung.

Das Verfahren zeigt folgende Vorteile:

- Wegfall der beschwerlichen Koksheizung;
- Einfache Handhabung mit Regelung der Gas- und Windzufuhr;
- Sicherheit in der Tieftemperaturführung;
- Weitgehende Unterbindung der Entkohlung während des Warmblasens;
- Konverter ist sauber und nicht mit Aschenresten usw. verunreinigt;
- Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung
  - a) des Preisunterschiedes zwischen Koks und Gas,
  - b) der Produktionserhöhung von 6 % durch Zeitersparnis,
  - c) der Lohnersparung.

Das Verfahren hat sich bewährt. Die Trockenanlage für alle Konverter ist seit Anfang 1958 mit Erfolg in Betrieb. Nachteile wurden bis heute keine festgestellt.

Weiterhin wurde die Beständigkeit der gepreßten grünen Teerdolomitsteine im Sommer an Luft in Abhängigkeit von dem Teer- beziehungsweise Pechzusatz geprüft. Wie die Abb. 18 erkennen läßt, sind die Teerdolomitsteine mit normalem Teerzusatz im Sommer schon nach sechs Tagen unbrauchbar, während die mit fetter Mischung noch keine Zerfallserscheinungen zeigen.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde zur üblichen Teerdolomitmischung 5, 10 beziehungsweise 15 % Pech zugesetzt. Nach fünf Tagen zeigten diese Steine noch keine Zerfallserscheinungen, wie Abb. 19 zeigt. Die Steine mit normalem Teerzusatz waren nach der gleichen Zeit vollständig zerfallen.

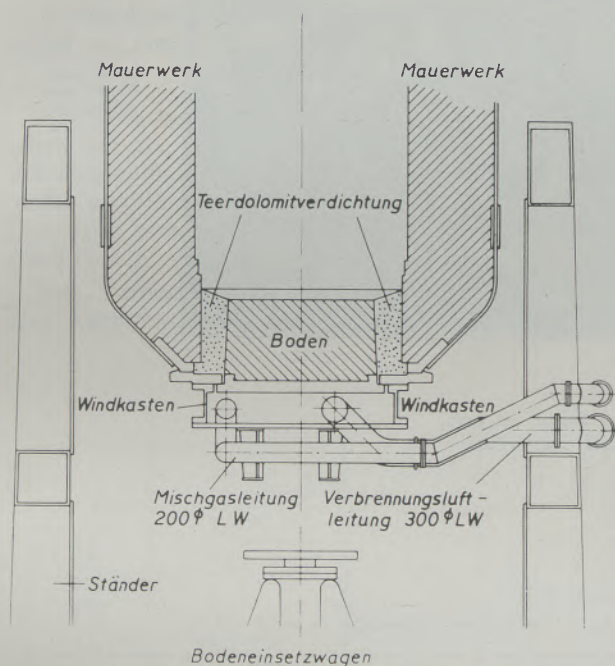


Abb. 17

Versuchsanlage zum Trocknen bzw. Verkoken der Teerdolomitzustellung

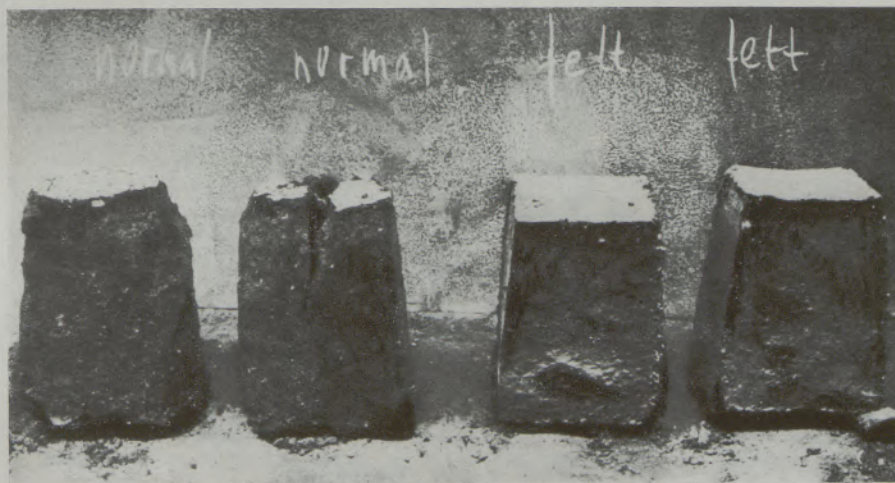


Abb. 18

Teerdolomitsteine mit normaler (links) und fetter (rechts) Mischung, 6 Tage nach Herstellung





Hinterer Reihe:  
(von links nach rechts)  
Teerdolomit-  
mischung + 5,  
10, 15 % Pech,  
warm gepreßt

Vordere Reihe:  
gewöhnliche  
Teerdolomit-  
mischung

Abb. 19  
Beständigkeit gepreßter Steine an Luft.  
Aussehen 5 Tage nach Herstellung

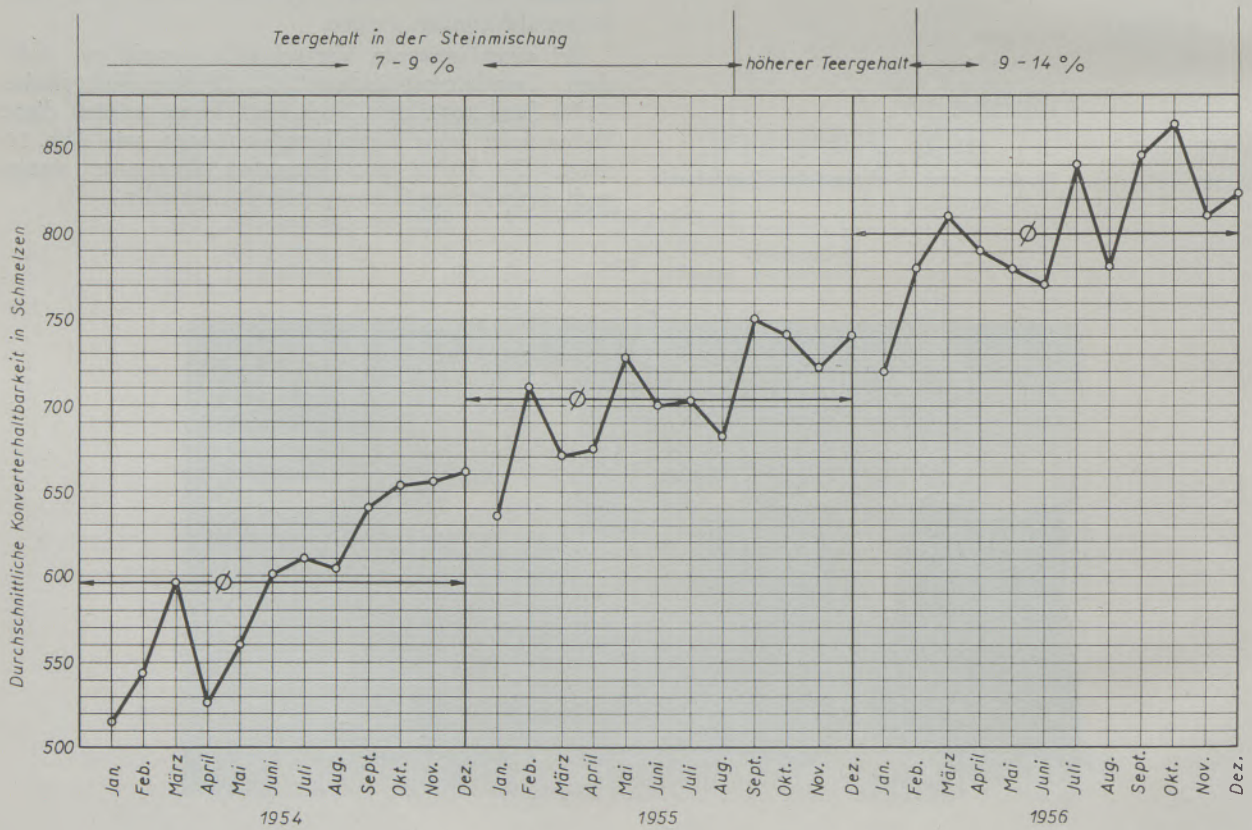


Abb. 20  
Haltbarkeit der Konverter-Mauerung 1954 — 1956

Aus diesen Anwendungen der Versuchsergebnisse kann gefolgert werden, daß auch im Hinblick auf die Steigerung der Widerstandsfähigkeit der Steine an Luft, insbesondere im Sommer, ein höherer Teergehalt nützlich ist. Die systematische Steigerung des Teergehaltes beziehungsweise die Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes in der Steinmischung hat unter Verwendung des teeraufnahmefreudigen Wellener Dolomits, wie die Abb. 20 zeigt, eine merkliche Steigerung der Haltbarkeit der Zustellung erbracht.

**5. Verminderung beziehungsweise vollständiger Aus-schluß der Entkohlung im Bereich der Blaskanäle des Konverterbodens**

Alle oben besprochenen Maßnahmen, die entweder schon bei der Herstellung der Böden und Steine in der Dolomithalle oder nach der Zustellung im Konverter getroffen werden, können die Entkohlung der Zustellung nicht vollständig verhindern, sondern nur einschränken.

Eine Verbesserung der Haltbarkeit kann am ehesten eintreten, wenn an den besonders der Entkoh-

lung ausgesetzten Stellen feuerfestes Material, zum Beispiel Magnesit, Verwendung findet, das den Beanspruchungen im Konverter entspricht, jedoch keine

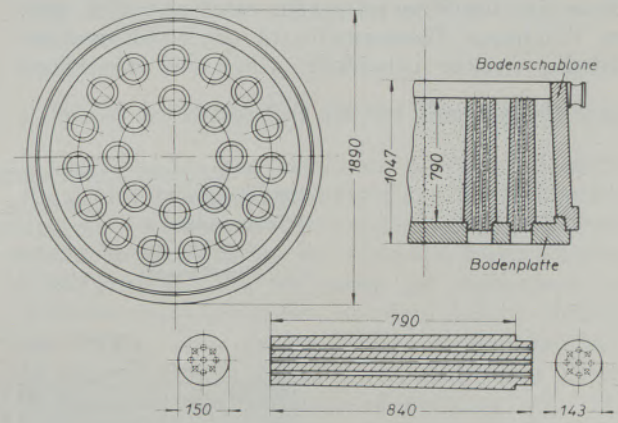


Abb. 21  
Vöcklinger Magnesitdüsensboden

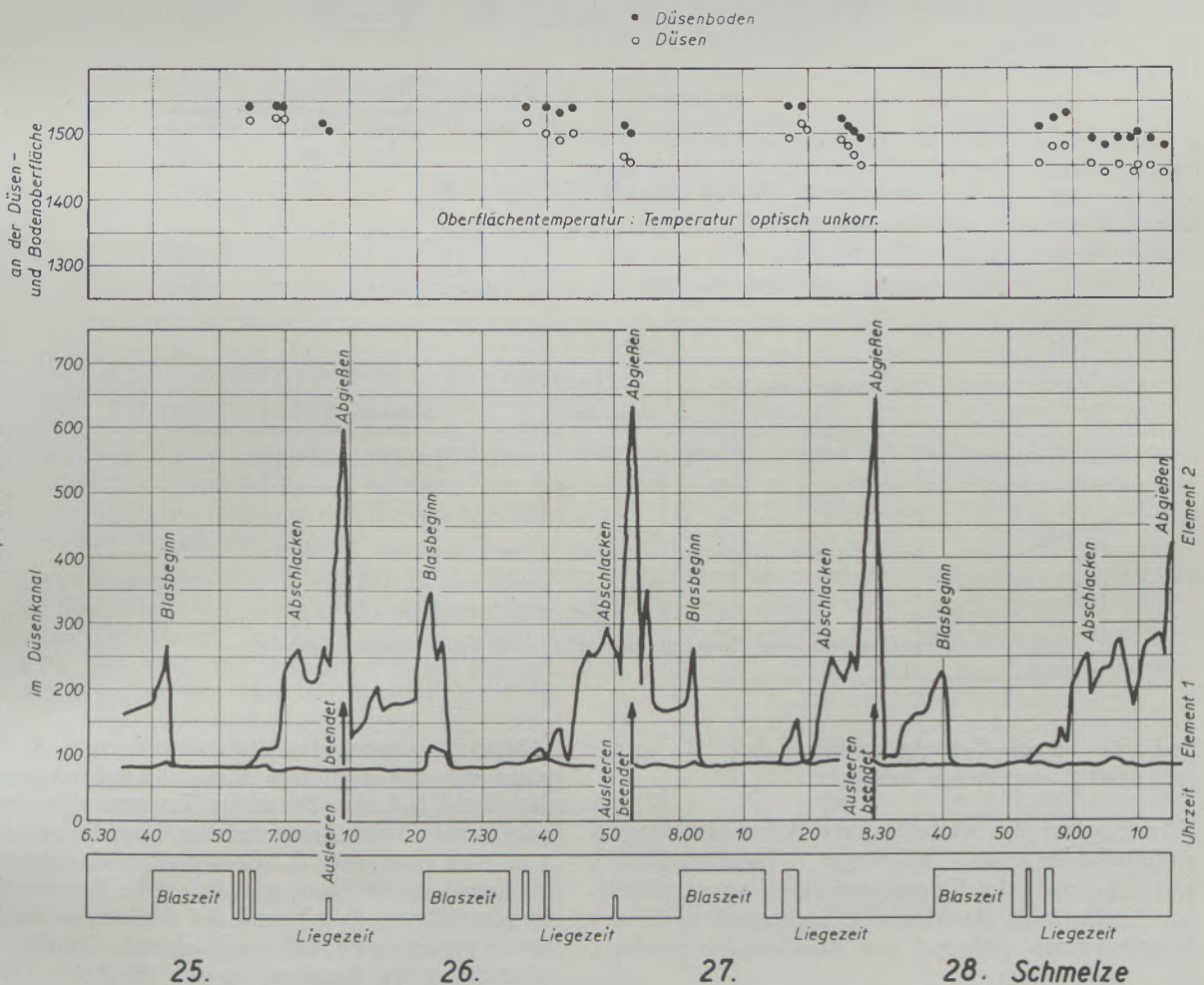
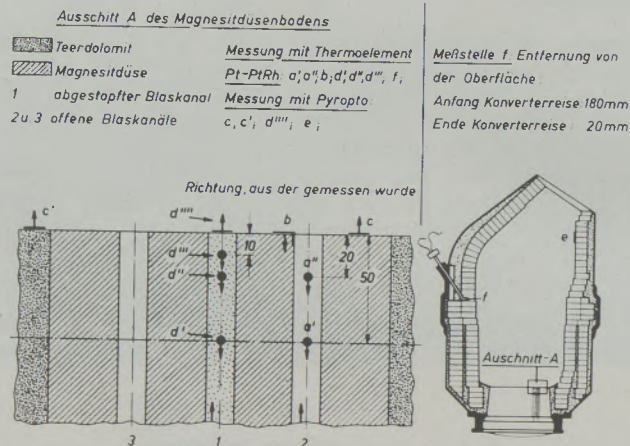


Abb. 22

Großaufnahme der gemessenen Temperaturen im Magnesitdüsenskanal (abgestopft = 1, offen = 2) und an der Bodenoberfläche von der 25. bis zur 28. Schmelze

kohlenstoffhaltigen Bindemittel enthält. Die Entkohlung entfällt dann, und es muß eine Haltbarkeitssteigerung bei diesen Böden zu verzeichnen sein. In Abb. 21 erkennt man den Aufbau eines Magnesitdüsensbodens und die Anordnung der Magnesitdüsens. Diese Art der Konverterböden wird seit Mai 1954 im Völklinger Thomasstahlwerk angewandt und inzwischen weiter entwickelt. Über die Herstellung

das heißt zu Beginn der Liegezeit, steigt die Temperatur im Blaskanal, offenbar durch die Kaminwirkung im Konverter beziehungsweise durch die Strahlung der Schlacke und des Bades an. Vor dem Abschlackvorgang werden zum Beispiel bei der 27. Schmelze schon 250 °C gemessen. Zu diesem Zeitpunkt ist das Element im offenen Blaskanal etwa 50 mm von der Bodenoberfläche entfernt.



min		Blaskanal 1				Blaskanal 2		Blaskanal-kante b	Magnesitdüsensoberfläche c	Teerdolomitoberfläche c'
		d'	d''	d'''	d''''	a'	a''			
0	Beginn Blasezeit	80°	150°	430°	1420 °C	260 °C 80 °C	220 °C	—	1400 °C	1440 °C
14	Ende Blasezeit Anfang Liegezeit	80°	170°	—	1460 °C	80 °C	410 °C	1380 °C	1460 °C	1480 °C
40	Ende Liegezeit	80°	210°	810°	1410 °C	650 °C 220 °C	1380 °C 1160 °C	1450 °C	1400 °C	1440 °C

Mauerwerk						
Mündg. Bereich e	Tragring-Bereich f					
		Konv. Reise	Bodenreise			
1100 °C	Beginn	20 °C	50	620	850	800 °C
1450 °C						
1100 °C	Ende	1200 °C	900	950	1080	1250 °C

Abb. 23

Übersicht über Temperaturmeßstellen und Temperaturmeßergebnisse

und die ersten Betriebsergebnisse hat A. Latour (12) (1955) ausführlich berichtet.

Im Verlauf der weiteren Entwicklung der Magnesitdüsensböden im Völklinger Thomasstahlwerk wurde erstmals der Temperaturverlauf an verschiedenen Stellen der Auskleidung, insbesondere in den Magnesitdüsens während des Blasbetriebes studiert.

Wie die Großaufnahme in Abb. 22 erkennen läßt, sinkt während der Blasezeit die Temperatur im offenen Blaskanal stets auf die Windtemperatur von etwa 80 °C ab. Erst nach Beendigung der Blasezeit,

Nach Beendigung des Abschlackvorganges, das heißt wenn sich nur noch eine kleine Schlackenmenge auf dem Stahl befindet, steigt die Temperatur weiter an und erreicht beim Ausleeren der Schmelze ein Maximum von etwa 650 °C. Dieses plötzlich auftretende Maximum ist wiederum auf die starke Kaminwirkung zurückzuführen, da während des Ausleerens der Konverter geneigt wird und die Blaskanäle beinahe senkrecht zu stehen kommen, so daß die heiße Luft im Konverter schneller durch die Blaskanäle in Richtung Explosionsklappe abziehen kann.

Das Temperaturmaximum ist sehr spitz ausgebildet, die Temperatur fällt sofort wieder steil auf 90 °C ab,

da die Schmelze ausgeleert ist und der Konverter anschließend, indem etwas Wind durch die Blaskanäle durchgeblasen wird, zur Kalkaufnahme an den Trichter fährt.

Dann folgt das Einleeren des Roheisens in den Konverter für die 28. Schmelze, was sich sofort durch Ansteigen der Temperatur auf 220 °C bemerkbar macht.

Mit Beginn der Blasezeit sinkt die Temperatur sofort wieder auf die Windtemperatur von etwa 80 °C ab und bleibt während des gesamten Frischprozesses konstant.

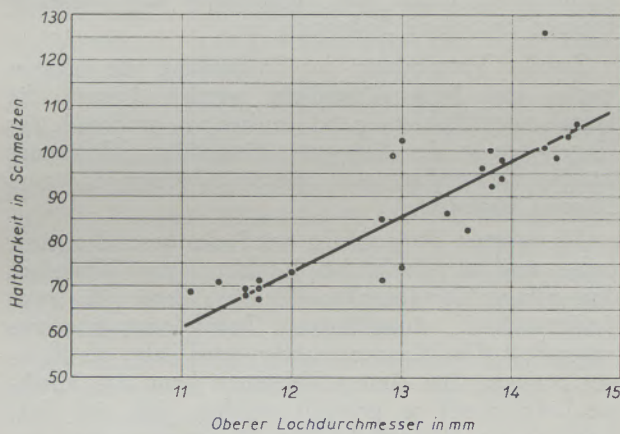


Abb. 24

Haltbarkeit der Magnesitdüsenböden in Abhängigkeit vom oberen Lochdurchmesser der Magnesitdüse

Die Abb. 23 gibt eine Übersicht über weitere Meßstellen und Meßergebnisse. Die festgestellten, zum Teil starken und örtlich sehr verschiedenen Temperaturwechsel in der Konverterauskleidung während des Blasbetriebes beeinflussen das Verhalten der im Boden eingesetzten temperaturwechselempfindlichen Magnesitdüsen in starkem Maße.

Wie die Messungen zeigen, werden in der Liegezeit des Converters mit Schmelze die Magnesitdüsen unmittelbar im Bereich der Blaskanäle oberflächlich aufgeheizt, während die Düsenoberfläche abkühlt. Während der Blasezeit wird der Bereich des Blaskanals bis zur Austrittsöffnung durch den kalten Frischwind wieder abgekühlt, so daß diese beiden Teile der Magnesitdüse in der Temperaturbewegung gegenläufig sind und sicherlich starke Spannungen verursachen. Es zeigt sich auch, daß der Verschleiß der Magnesitdüse nicht durch Abtragung durch das Bad, sondern vielmehr sprunghaft, entsprechend den schnell aufeinander folgenden Temperaturwechseln erfolgt. In diesem Zusammenhang muß dem Blaslochdurchmesser ganz besondere Beachtung beigemessen werden. Es zeigt sich in Abb. 24, daß mit zunehmendem Blaslochdurchmesser die Haltbarkeit der Magnesitdüsenböden ansteigt. Es ist anzunehmen, daß mit dem größeren Lochdurchmesser einmal die Blasezeit

je Schmelze verkürzt wird, zum andern die mechanischen Beanspruchungen durch den Wind infolge Abbau der Windgeschwindigkeit geringer werden.

Aus weiteren umfangreichen Untersuchungen bei Magnesitdüsen ergeben sich für die weitere Entwicklung bemerkenswerte Hinweise, worüber später berichtet wird.

### 6. Einfluß der Haltbarkeit auf den Thomasstahlbetrieb

Die Abb. 25 gibt Auskunft über die Betriebsstundenleistung in Abhängigkeit von der Haltbarkeit und der Anzahl der verwendeten Magnesitdüsenböden beziehungsweise der Haltbarkeit des Konvertermauerwerks. Die Steigerung der Haltbarkeit der Konverterauskleidung hat mit dem dadurch bedingten Wegfall eines großen Teiles der Bodenwechselbeziehungsweise Zustellzeit wesentlich dazu beigetragen, daß die Betriebsstundenleistung seit 1954 von 97 t/h auf rund 122 t/h im Jahre 1958 (bis einschließlich September), das heißt um rund 25 % gestiegen ist.

Als weitere unmittelbare Kennzahl für die Haltbarkeit ist der Dolomitverbrauch aufgetragen, der von durchschnittlich 9,5 kg je t Rohstahl im Jahre 1953 auf rund 6 kg je t Rohstahl im Jahre 1958 gesunken ist.

Darüber hinaus brachte die Haltbarkeitssteigerung eine größere Sicherheit in der gleichmäßigen Herstellung und in der Belieferung des dem Thomasstahlwerk nachgeschalteten Walzwerkes mit Rohstahl, was auch nicht ohne günstigen Einfluß auf die Qualität des Thomasstahls bleiben konnte.

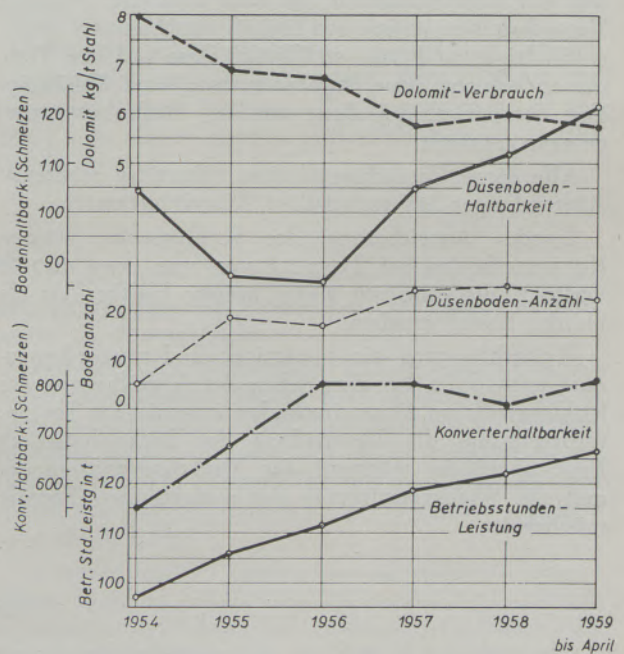


Abb. 25

Betriebsergebnisse des Thomasstahlwerkes seit 1954

Den Röchling'schen Eisen- und Stahlwerken G.m.b.H in Völklingen/Saar, insbesondere dem Werkdirektor, Herrn Dipl.-Ing. A. Holschuh, sei für die Genehmigung zur Durchführung der vorliegenden Arbeit im Thomasstahlwerk und ihre Verwendung als Dissertation gedankt.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche sowie bei der Fertigstellung der Arbeit sei den Herren Dr. E. Piper, Dr. W. Heiligenstaedt, Dipl.-Ing. K. O. Borchers, Ing. B. Conrad, Ing. B. Anton, H. Hermann, H. Müller, F. Richter und G. Neubrecht auf diesem Wege gedankt.

### Zusammenfassung

Beobachtungen wie auch Betriebsergebnisse im Völklinger Thomasstahlwerk führen zu dem Ergebnis, daß der Entkohlung der Teerdolomitzustellung des Konverters eine große Bedeutung im Hinblick auf deren Haltbarkeit zukommt.

Die Bildung der entkohlten Zone kann gezeigt, die unterschiedliche Tiefe und damit die unterschiedliche Haltbarkeit im Bereich Konverterrücken, den Flanken, im Konverterbauch sowie im Boden mit Hilfe von Haltbarkeitszahlen geklärt werden. Weiter wird gefolgert, daß mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft die Zustellung, vorwiegend während der Liegezeit des Konverters mit Schmelze, entkohlt wird. Je kleiner die entkohlte Zone, um so größer ist die Haltbarkeit. Diese Ergebnisse werden durch mehrere im Laboratorium unter konverterbetriebsähnlichen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihen geprüft und erhärtet.

Dabei werden Kohlenstoffträger, wie Teer, Pech, Weichpech, Elektrodenkohlenstaub sowie Kohlenstaub in ein- und mehrfachem Zusatz, bei der Herstellung der Mischung verwendet. Die Tiefe der entkohlten Zone ist stark vom Kohlenstoffgehalt der Mischung abhängig.

Die Druckfestigkeit der verschiedenen Proben nach Verkokung wird in Abhängigkeit von der Zusatzmenge der Kohlenstoffträger untersucht und der Einfluß der Einwirkungszeit der Luft ermittelt. Weitere Versuchsreihen zeigen den Einfluß verschiedener sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Gase auf die Tiefe der entkohlten Zone. Außerdem wird eine Abhängigkeit der entkohlten Zone von der Verkokungstemperatur ermittelt.

Alle diese Versuchsergebnisse führen zu mehreren Anwendungen im praktischen Konverterbetrieb.

Zwecks Anreicherung des Kohlenstoffs werden Konverterböden bei Temperaturen von etwa 400 °C verkocht, die eine um 25 % höhere Haltbarkeit als übliche Böden ergeben.

Weiterhin wird ein neuartiger Bodenverkokungs-ofen entwickelt, bei dem neben der Anreicherung des Kohlenstoffs im Konverterboden eine sichere Temperaturführung, die Vermeidung der Entkohlung der Bodenoberfläche während des Verkokungsvorganges und die Wiedergewinnung der austretenden Teeröle möglich ist.

Die Anreicherung des Kohlenstoffs durch erhebliche Erhöhung des Teergehaltes bei der Steinmischung wird durchgeführt und über längere Zeit hin beobachtet. Die Haltbarkeit des Mauerwerks steigt um etwa 30 % an. Dabei kommt der Anreicherung des Kohlenstoffs durch die Zumischung von Schwarzbrocken besondere Bedeutung zu.

Zwecks Vermeidung der Entkohlung der Mauerwerks- und Boden-Oberfläche werden Abgase, die jedoch noch Kohlendioxyd enthalten, während der Liegezeiten in den Konverter eingeführt. Wirksamer ist die Verwendung von inerten Abgasen, wie zum Beispiel Stickstoff.

Als weitere Anwendung wird ein besonders einfaches und wirtschaftliches Verfahren zum Verkoken der grünen Teerdolomitauskleidung sowie des nach Bodenwechsel eingeführten Teerdolomitschlammes entwickelt. Der Konverterboden wird dabei als Brenner benutzt. Bei diesem Verfahren kann das Mischgas-Luftgemisch so geregelt werden, daß eine Entkohlung der Oberfläche des Mauerwerks und des Bodens beim Verkokungsvorgang weitgehend vermieden wird. Die Zeitersparnis führt zu einer Produktionssteigerung.

Der vollständige Ausschluß der Entkohlung an der Bodenoberfläche während des Blasbetriebes und damit die Beseitigung des Nachteils der Haltbarkeitsminderung ist erst möglich durch Verwendung feuerfester Stoffe im Bereich der Blaskanäle, die keine kohlenstoffhaltigen Bindemittel enthalten.

Die Erfahrungen mit Magnesitdüsen im Völklinger Thomasstahlwerk werden in diesem Zusammenhang erörtert und unter anderen der Temperaturverlauf im abgestopften und offenen Blaskanal, an der Blaskanalkante, auf der Bodenoberfläche, im Konvertermauerwerk sowie auf dessen Oberfläche während des Blasbetriebes untersucht. Es zeigt sich, daß die starken Schwankungen in der Haltbarkeit bei Magnesitdüsenböden vorwiegend auf die häufigen Temperaturwechsel zurückzuführen sind, denen der Magnesit nicht voll gewachsen ist.

Eingehende Untersuchungen haben zu einer wesentlichen Verbesserung und einer konstanten Haltbarkeit der Magnesitdüsenböden geführt. Die Verbesserung der Haltbarkeit der Auskleidung hat eine merkliche Steigerung der Stahlproduktion gebracht.

### Summary

Observations as well as the operating results at the Völklingen basic Bessemer Steel Works led to the conclusion, that the decarburization of the tar-

dolomite lining of the converter is of first importance, regarding the durability.

The formation of the decarburized zone can be

demonstrated, the varying depth and in connection with same the varying durability in the neighbourhood of the back, the sides, the belly and the bottom of the converter can be made clear by figures obtained in the operation. It is furthermore concluded, that the lining is also decarburized by the oxygen of the air, and in particular during the horizontal position of the converter after blowing. The smaller the decarburized zone, the greater the durability. These results were examined and corroborated in a series of laboratory tests under conditions similar to those of the operation of a converter.

For these experiments carbonaceous material, such as tar, pitch, soft pitch, pulverized electrodes as well as coal dust were added to the mixture once or several times. The depth of the decarburized zone is dependent to a large extent upon the carbon contents of the mixture.

The compressive strength of the various specimens after coking is examined in connection with the dependency of the quantity of carbonaceous material added, also taking into account the influence of the time of action of the air. Further investigations showed the influence of various gases containing oxygen and gases free of oxygen upon the depth of the decarburized zone and the temperature of coking were ascertained.

The results of all these experiments lend themselves to several applications for the actual operation of converters.

For the purpose of increased carburization the converter bottoms are coked at about 400 °C, thus obtaining 25 % more durability compared to the conventional bottoms.

Furthermore a novel furnace for coking the converter bottoms was developed. This furnace permits a perfect control of temperature, avoids the surface decarburization of the converter bottom during the coking process and provides for the recovery of the developed tar-oils.

The enrichment in carbon by considerably enlarged contents of tar in the mixture of the lining increases the durability of the lining by about 30 %.

Regarding the enrichment in carbon, the admixture of carbonaceous chunks is of particular importance.

In order to avoid decarburization of the surfaces of the sides of the vessel and of the bottom, waste gases which however still contain carbon dioxide are introduced in the converter while the converter is not blowing. The use of inert gases — like e.g. nitrogen proves more efficient.

A particularly simple and economic process of coking the green lining of tar-dolomite and of the sludge of tar-dolomite which is introduced after changing bottoms is a further application of the previously described investigation. The converter bottom is used as a burner. During this process the mixture of mixed gas with air can be regulated in such a manner, that a decarburization of the surface of the lining and of the bottom can practically be prevented. The saving of time leads to an increase in production.

The complete elimination of decarburization of the surface of the bottoms during the blowing operation and thereby abolishing the disadvantage of reducing the durability only is possible by the use of refractory material in the neighbourhood of the tuyeres which does not contain carbonaceous binders.

The experience with magnesite tuyeres in the Völklingen basic Bessemer steel mill is discussed in this connection, and amongst others the variations of temperature are investigated in a closed and in an open tuyere, on the edge of a tuyere, on the surface of the bottom, in the lining of the converter and also on its surface during the blowing operation. It appears that the considerable fluctuations in the durability of the magnesite bottoms with tuyeres are principally caused by the frequent change of temperature to which magnesite is not entirely adequate.

Exhaustive investigation has resulted in a material improvement and in a constant durability of the magnesite tuyere bottoms. The improvement of the lining's durability gave a noticeable increase in the output of steel.

### Résumé

Les expériences de service à l'Acierie Thomas de Völklingen (Sarre) mettent en évidence du point de vue durée l'importance de la décarburation du garnissage construit en dolomie avec addition de goudron.

L'auteur montre la formation de la zone décarburée et explique, à l'aide des chiffres sur la durée, la profondeur différente, et par conséquent la durée variable des différentes parties du revêtement de la cuve du convertisseur. Puis on conclut que le revêtement est décarburé surtout durant la position horizontale du convertisseur après le soufflage, par l'oxygène de l'air. Plus petite la zone décarburée plus grande en est la durée atteinte. Les résultats ont été examinés et vérifiés par une série d'essai au

laboratoire dans des conditions analogues au processus du convertisseur.

Pour faire ces expériences, une ou plusieurs additions de matériaux comme p. e. du goudron, de la poix, des électrodes pulvérisées, ainsi que du charbon pulvérisé furent utilisées lors de la préparation du mélange dolomie-goudron. La profondeur de la zone décarburée dépend fortement de la teneur en carbone de mélange.

La résistance à la compression de différents échantillons après la cokéfaction dépendant de l'addition en matériaux carbonés est examinée, l'influence du temps de l'action de l'air est déterminée.

Des séries d'essais ultérieures montrent l'influence des gaz oxygènes et ceux d'exemptés d'oxygène sur

la profondeur de la zone décarburée. En outre on détermine une fonction de la zone décarburée de la température de cokéfaction.

Pour enrichir la teneur en carbone les soles de convertisseurs sont cokéfiées à une température d'environ 400 °C; il en résulte une durée supérieure de 25 % à celles des soles habituelles.

De plus on a mis au point un nouveau type de four à chambre pour cokéfier les soles, qui à part de l'enrichissement du carbone au convertisseur, permet non seulement de contrôler exactement la température, mais aussi d'éliminer la décarburation de la surface des soles pendant le processus de la cokéfaction et de récupérer l'huile de goudron développée. Le carbone est enrichi par une augmentation considérable de la teneur en goudron de mélange pour le revêtement. Après l'examen il résultait que la durée en augmentait de 30 %.

Pendant la position horizontale du convertisseur on y introduit des gaz brûlés contenant pourtant du dioxyde de carbone, éliminant de cette façon de décarburation des surfaces de la maçonnerie et du fond. Toutefois l'utilisation des gaz d'échappement inertes p.e. de l'azote est plus efficace.

Un processus particulièrement simple et économique pour cokéfier le revêtement vert en dolomie-goudron, ainsi que la pâte de dolomie-goudron introduite après avoir changé le fond, présente une

autre application de procédé mis au point. Le fond du convertisseur est alors utilisé comme brûleur. Pendant ce processus le mélange de gaz mixte et air peut être réglé de manière que la décarburation des surfaces du garnissage et du fond sera pratiquement supprimée. L'économie du temps obtenue permet d'augmenter la production.

La suppression complète d'une décarburation des surfaces du fond pendant le soufflage et, par conséquent la possibilité d'éliminer une réduction de la durée, ne peut être atteinte que par l'emploi des réfractaires près de tuyères; ces réfractaires ne doivent pas contenir les liants carbonés.

L'auteur discuté également les résultats obtenus avec les tuyères réalisées en magnésie à l'aciérie Thomas à Völklingen et examine la variation de température aux tuyères, ouvertes et fermées, à la surface du fond, au revêtement du convertisseur et à sa surface pendant de soufflage. Il paraît que les fluctuations considérables de la durée des fonds de tuyères réalisés en magnésie doivent être attribuées principalement aux variations de températures auxquelles la magnésie ne résiste pas complètement.

Des recherches intenses ont contribué à améliorer sensiblement la durée des fonds de tuyères de magnésie. L'amélioration de la durée du revêtement était accompagnée d'une augmentation évidente de la production.

#### Literaturverzeichnis

- Schröder, K., Steigerung der Kapazität im Thomasstahlwerk durch die Erhöhung der Konverter- und Bodenhaltbarkeiten. Metallurgie u. Gießereitechnik, August 1953, S. 315—323.
- Herzog, E., G. Naeser, H. Grewe, Vertraul. Bericht VDEh Nr. 82 (1944), S. 1—14.
- Trömel, G., Die Auswahl der Korngrößen bei der Verarbeitung von Dolomit zu feuerfesten Baustoffen. Arch. Ehw. 21 (1950), S. 153—157.
- Massinon, J., Rev. Techn. Luxembourg 43 (1951), Nr. 1, S. 13—30.
- Eilender, W., J. Schoop, Die Beeinflussung der Haltbarkeit basischer Konverterauskleidungen. St. u. E. 72 (1952), S. 1513—1521.
- Latour, A., J. Schoop, Vibrationsverfahren zur Herstellung von Konverterauskleidungen. St. u. E. 73 (1953) S. 81—84.
- Lehmann, H., Th. Hartmann, Der Einfluß der Herstellung und Betriebsbedingungen auf die Haltbarkeit der Böden von Thomaskonvertern. Tonindustrie-Ztg. und Keramische Rundschau Nr. 19/20 (1957), S. 336—343 u. 376—381.
- Postinett, J., Über den Verschleiß der Ausmauerung und Änderung der Betriebsverhältnisse einer Konverterreise. St. u. E. 52 (1932), S. 406.
- Metz, P., Beitrag zur Verbesserung der Haltbarkeit basischer Konverterauskleidungen. St. u. E. 74 (1954), S. 10—24.
- Grégoire, R., Decker, A., Der günstigste Einfluß des Kohlenstoffs auf die Haltbarkeit der verkokten Teerdolomitmassen. St. u. E. 74 (1954), S. 24—26.
- Wübbenhorst, H., Das Brennen von Konverterböden. St. u. E. 75 (1955), S. 1310—1317.
- Latour, A., Herstellung und Betriebsergebnisse von Konverterböden mit Magnesitdüsen. St. u. E. 76 (1956), S. 882—886.

# Zum Thema Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen

Aus Schrifttum und Praxis

I. Teil

## Die heutigen Verfahren

Von E. F ü s s l, Zürich

*(Arten der Sauerstoffanwendung im SM-Ofen; Sauerstoffdüse; Sauerstofflanze; Auswirkungen auf Leistung, Wärmeverbrauch und feuerfeste Zustellung; Einfluß auf Investitionskosten von Stahlwerken.)*

*(Kinds of oxygen application in the open-hearth furnace; oxygen nozzle; oxygen lance; effects on output, heat consumption and refractories; influence on investment costs of steelplants.)*

*(Modes d'utilisation d'oxygène dans le four Martin; buse d'oxygène; lance d'oxygène; effets sur le rendement, la consommation calorifique et le revêtement réfractaire; influence sur les frais d'investissement des aciéries.)*

Die Anwendung von Sauerstoff im SM-Ofen gewinnt immer mehr an Bedeutung, seitdem es möglich ist, Sauerstoff zu verhältnismäßig niedrigen Preisen herzustellen. Vielfach hört man aber den Einwand, daß die feuerfeste Zustellung bei Anwendung von Sauerstoff zu stark angegriffen würde und daher die Selbstkosten je Tonne Stahl anstiegen. Es soll anhand des neueren Schrifttums und auf Grund von Erfahrungen gezeigt werden, daß diese Befürchtungen nicht zutreffen, sondern daß die Selbstkosten durch Anwendung von Sauerstoff gesenkt werden und darüber hinaus ganz erhebliche Leistungssteigerungen erzielt werden können.

Das Schrifttum über das Thema Sauerstoff im SM-Ofen ist außerordentlich umfangreich. Es sollen in diesem Rahmen einige Arbeiten herausgegriffen werden, die sich mit verschiedenen Arten der Sauerstoffanwendung befassen, weiters soll versucht werden, diese zu gliedern und zu beurteilen.

### A) Arten der Sauerstoffanwendung:

1. Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff vor den Gitterkammern;
2. Sauerstoffdüse im Brenner, bzw. separate Sauerstofflanze unterhalb oder seitlich der Brenner;
3. Wassergekühlte Sauerstofflanze im Gewölbe oder in der Rückwand;
4. Ungekühlte Sauerstofflanze.

### B) Leistung und Wärmeverbrauch.

### C) Auswirkungen auf die feuerfeste Zustellung.

### D) Staubprobleme.

### E) Erhöhte Leistung und Investitionskosten von Stahlwerken.

Einige technische Ausdrücke, die in der Literatur noch nicht eindeutig definiert sind, seien vorerst erläutert.

Die Sauerstoffdüse ist die Mündung einer Lanze oder die Mündung eines im Brennerkühlmantel eingebauten Sauerstoffrohres.

Die Sauerstofflanze ist ein Rohr zur Zufuhr von Sauerstoff; sie kann ein ungekühltes einfaches Rohr sein, das beim Gebrauch zurückrennt, oder sie kann mit einem Wasserkühlmantel versehen sein. An der Mündung kann eine spezielle Sauerstoffdüse angesetzt sein, die verschieden gestaltet werden kann.

### A) Arten der Sauerstoffanwendung

#### 1. Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff vor den Gitterkammern

Der Sauerstoff kann in die Luftleitung oder in die Gitterkammern eingeführt werden. Nach dieser Methode wird nur in wenigen Stahlwerken gearbeitet. Sie hat sich nicht allgemein durchgesetzt, obwohl Leistungssteigerungen bis zu 20 % erzielt worden sind. Ein Nachteil dieser Anwendungsweise besteht auf alle Fälle darin, daß in den Gitter- und Schlacken-kammern und auch in den Luftschächten Luft-, und damit Sauerstoffverluste auftreten, der Sauerstoff also nicht 100%ig ausgenützt werden kann. Die erreichbare Leistungssteigerung wird sehr davon abhängen, ob es sich um SM-Öfen handelt, die an und für sich schon eine gute Leistung aufweisen, oder um schlechter gehende Öfen, die unzulängliche Nebeneinrichtungen besitzen, wie zum Beispiel zu kleine Ventilatoren für Verbrennungsluft und unzureichende Zugverhältnisse. Im letzteren Falle wird mit Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft vor den Gitterkammern eine Leistungssteigerung erreicht werden, doch wird diese sicherlich nicht so hoch sein wie bei Zufuhr des Sauerstoffes unmittelbar am Brenner oder Gaszug.

#### 2. Sauerstoffdüse im Brenner bzw. separate Sauerstofflanze unterhalb oder seitlich der Brenner

In Ölbrennern oder kombinierten Kaltgas/Ölbrennern wird die Sauerstoffdüse meistens unterhalb der Öldüse oder auch zwischen Öl- und Gasdüse angeordnet. Eine bessere Wirkung wird jedoch erreicht, wenn der Sauerstoff mittels einer oder mehrerer sepa-



rater Lanzen — die dann wassergekühlt sind — zugeführt wird. Solche Lanzen werden bei Beheizung der SM-Öfen mit kalten Brennstoffen unterhalb der Brenner in die Ofenköpfe eingeführt, wobei die Mündungen der Sauerstofflanzen zweckmäßig weiter in den Ofen hineinragen als die Mündungen der Öl- oder kombinierten Gas/Ölbrenner. Bei warmgasbeheizten SM-Öfen werden Sauerstofflanzen an den Gaszug-Seitenwänden installiert oder auch zentrisch im Gaszug.

Für 70-t- teergefeuerte SM-Öfen im Stahlwerk der Dillinger Hüttenwerke AG, Dillingen/Saar, geben W. Gerling und K. O. Zimmer (1) bei einem Sauerstoffverbrauch von  $11 \text{ Nm}^3/\text{t}$  Stahl eine Leistungssteigerung von 8 % und eine Verminderung des Wärmeverbrauches von  $200.000 \text{ kcal/t}$  Stahl an. Der Durchmesser der Sauerstoffdüse im Teerbrenner beträgt 16 mm. Je Stunde können  $400 \text{ Nm}^3$  Sauerstoff zugesetzt werden.

An dieser Stelle sei auch über die Untersuchungen von C. J. Lifschitz und J. F. Sotchane, Rußland (2), berichtet:

2x250 t feststehende SM-Öfen, ganzbasisch zuge stellt, beheizt mit Dreigas,  $H_u = 2240 - 2470 \text{ kcal/m}^3$ , max. Wärmezufuhr  $29,7 \text{ Mill kcal/h}$ ;

50—55 % flüssiges Roheisen im Einsatz;

bei Erzeugung von halbhartem Stählen, 4—6 % Erz und 7—9 % Kalkstein, bei weichen Stählen 7—8 % Erz und 7,5—8,5 % Kalkstein;

Sauerstoff: Druck in der Hauptleitung 5—11  $\text{kg/cm}^2$ ;

Mengen 750—1600  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

Verbrauch 8,6—26,5  $\text{m}^3/\text{t}$ , im Mittel 16,6  $\text{m}^3/\text{t}$ , entsprechend einer Anreicherung der Verbrennungsluft bis auf 25 % Sauerstoff.

Die Anordnung der Sauerstofflanzen ist in Abb. 1 dargestellt. Die Versuche sind ausgeführt worden mit gewöhnlichen Lanzen (KF)  $\phi 25 \text{ mm}$  ohne besonderen Düseninsatz, je eine Lanze an den Schenkeln der Gaszüge, Neigung gegen die Horizontale 8—9°, Neigung gegen die Ofenlängsmittelle zu etwa 4°, und mit Lanzen (K) mit Laval-Düsen an den Mündungen. Diese Lanzen waren ebenfalls seitlich an den Gaszug-Seitenwänden eingebaut, Neigung gegen die Horizontale 15—18°,  $\phi$  der Lanzen 25 mm. Die Laval-Düsen bestanden aus hitzebeständigem Stahl, Länge des Diffusors 34,5 mm,  $\phi$  an der Mündung 27 mm,  $\phi$  im Hals 21 mm.

Zunächst werden die Ergebnisse betrachtet, die mit gewöhnlichen Lanzen, ohne Düseninsatz, ermittelt worden sind. Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Gesamtdauer von der Dauer der Sauerstoffzufuhr, unter der Voraussetzung, daß die Gesamtdauer für Einsetzen des Schrottes, Aufwärmen des Schrottes und Einleeren des flüssigen Roheisens 3 Stunden 35 Minuten bis 4 Stunden beträgt.

Dauer der Sauerstoffzufuhr	1h00'	1h05'—2h00'	2h05'—3h00'	3h05'—4h00'	4h05'—5h00'	5h00'
Chargendauer	9h40'	9h18'	9h00'	8h39'	8h30'	8h30'

Die Sauerstoffzufuhr über eine Dauer von 4 Stunden hinaus brachte keinen Gewinn mehr. Ähnlich lagen die Verhältnisse, wenn die Einsetzzeit des Schrottes 3 Stunden überschritt.

Interessant sind auch die Ergebnisse bei einer Sauerstoffzufuhr von  $1300 \text{ m}^3/\text{h}$ , beginnend am Ende des Einschmelzens, wobei während des Einsetzens und Niederschmelzens bei allen untersuchten Chargen die Sauerstoffzufuhr durch die Lanzen gleich lang gedauert hat, und auch die Sauerstoffmengen gleich groß waren.

Dauer der Sauerstoffanwendung, Minuten	—	30	35—60	60
Dauer der Sauerstoffanwendung i. Mittel, Minuten	0	24	33	85
Chargendauer	8h42'	8h36'	8h24'	8h17'
Entkohlgeschwindigkeit	0,38	0,45	0,45	0,49

Der Zeitgewinn durch Anwendung von Sauerstoff nach dieser Methode während des Fertigmachens war gering.

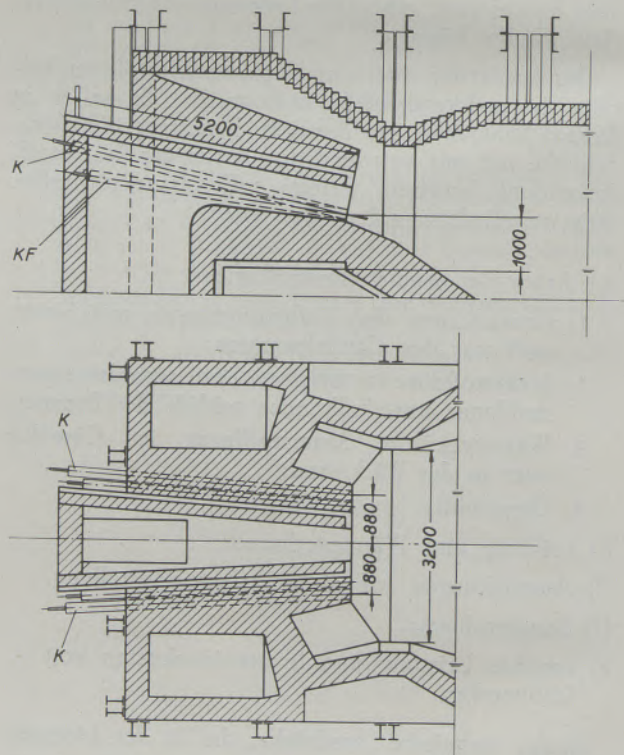


Abb. 1

Anordnung der Sauerstoff-Lanzen  
 KF = Lanzen ohne Düseninsatz  
 K = Lanzen mit Lavaldüsen

Nun noch einige metallurgische Angaben:

	FeO-Gehalt der Schlacke		Basizität der Schlacke	
	mit O <sub>2</sub>	ohne O <sub>2</sub>	mit O <sub>2</sub>	ohne O <sub>2</sub>
Ende Einschmelzen	11,2	10,2	1,84	1,87
Vor der Desoxydation	8,1	8,2	2,07	2,15

Die Ergebnisse der von C. F. Lifschitz und J. F. Sotchane durchgeführten Versuche lassen sich in Stichworten wie folgt zusammenfassen:

Die Chargendauer wird um 12,0 — 14,4 % verkürzt, vorwiegend durch Verkürzung der Einschmelzzeit.

Der Mangengehalt vermindert sich beim Einschmelzen und vor der Desoxydation nicht.

Der FeO-Gehalt der Schlacke steigt während des Einschmelzens an, bleibt aber vor der Desoxydation praktisch gleich.

Die Entkohlgeschwindigkeit wird größer.

Die Temperatur des Bades wird erhöht.

Beträgt die Chargierzeit mehr als 3 Stunden, so ist die Wirkung des Sauerstoffes gering.

Mit zunehmender Sauerstoffmenge verringert sich die Chargendauer, doch ist der Einfluß der Sauerstoffzufuhr über 4 Stunden hinaus unwesentlich.

Sobald sich die Schlackendecke gebildet hat, wird die Wirkung des Sauerstoffes geringer.

Weitere Versuche mit den oben beschriebenen Laval-Düsen, durch die Sauerstoff nach Einleeren des flüssigen Roheisens bis Ende Einschmelzen zugeführt worden ist, haben gezeigt, daß die Einschmelzzeit, unter sonst gleichen Bedingungen, um 29 Minuten verkürzt werden kann. Das bedeutet also, daß Lanzen mit einer Laval-Düse eine bessere Sauerstoffausnützung gewährleisten als gewöhnliche Lanzenrohre ohne besondere Düsenausbildung. Es wird eine höhere Badtemperatur erreicht, ebenso wird der Oxydationsgrad der Schlacke erhöht. Gleichzeitig ist der Sauerstoffverbrauch natürlich geringer.

Wichtig ist noch, festzuhalten, daß bei dieser Art der Sauerstoffanwendung keine Eisenverbrennung auftritt und daher auch kein roter Rauch.

Über ähnliche Versuche im russischen Stahlwerk Novo Taguilsk berichten I. A. Chmonine und A. Klioutcherov (3).

Charakteristik der Öfen und Betriebsweise:

370 t feststehende SM-Öfen mit 2 Luftsächten, ganzbasisch zugestellt mit aufgehängten und abgestützten Chrommagnesitgewölben.

Einsatz: 65 % flüssiges Roheisen, Schrott und Erz.

Erzeugungsprogramm: 50 % unberuhigte,  
50 % beruhigte Stähle.

Beheizung:

Mischgas mit  $H_u = 2200-2800$  kcal/Nm<sup>3</sup>.

Karburierung mit 7,5—10 kg Teeröl oder Anthrazenöl durch die Schlackenammergewölbe. Zur Verbesserung der Flammenführung werden noch 750 m<sup>3</sup> Preßluft/h durch die Brenner eingeblasen.

Gitterung in den Luftkammern oben 10—15 Lagen Forsteritsteine.

Das Gitterwerk wird regelmäßig mit Preßluft oder Preßluft und Wasser gereinigt.

Sauerstoff: Druck 6—12 kg/cm<sup>2</sup> im Behälter; Zufuhr durch 2 Lanzen je Gaszug,  $\phi$  25 mm, seitlich an den Schenkeln der Gaszüge 200 mm über der Gaszugssole, Neigung 8°.

Reinheit des Sauerstoffes: 97 %.

Verbrauch im Mittel: 9100 m<sup>3</sup>/Schmelze, entsprechend einer Anreicherung der Verbrennungsluft auf 24,5 % Sauerstoff.

In der folgenden Tabelle sind die Betriebsergebnisse mit und ohne Sauerstoff angeführt:

	ohne O <sub>2</sub>	mit O <sub>2</sub>
Chargendauer, h	11,77	10,05
in %	100,0	85,4
Abstichgewicht, in t, gute Blöcke	373,1	370,5
in %	100,0	99,3
Mittlere Leistung pro Betriebsstunde, in t/h	31,7	36,86
in %	100,0	116,2
Brennstoffverbrauch (einschließlich Karburierungsteer) in kg/t	120,9	101,8
in %	100,0	84,2
Gesamtwärmezufuhr, 10 <sup>6</sup> kcal/h	26,2	26,3
in %	100,0	98,3

Die Gesamtchargendauer ist durch die Anwendung von Sauerstoff um 1,72 Stunden oder 24,6 % verkürzt worden. Die Leistungssteigerung beträgt 16,2 %, der Wärmeverbrauch ist um 15,8 % herabgesetzt worden.

Bemerkenswert ist, daß der Verschleiß des Gewölbes bei Betrieb mit Sauerstoff geringer und gleichmäßiger war.

Die Ofenreise mit Sauerstoffzufuhr erstreckte sich auf 399 Schmelzen, ohne Sauerstoff auf 314. Die Herdreparaturen machten vorher 3,33 % aus, bei Sauerstoffanwendung nur 3,14 %, bezogen auf Kalendertage.

Die Basizität der Schlacke stieg an von 1,8—2,0 auf 2,4—2,6. Die Schlackenbildung erfolgte besser und rascher, vor allem war die Bildung des (FeO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schon nach 10 Minuten abgeschlossen, gegenüber vorher 20—30 Minuten.

Der Kalkverbrauch sank von 6 % auf 4—5 %.

Spitzenleistungen lagen bei 50 t/h.

In diese Gruppe der Sauerstoffanwendung fällt auch ein europäisches Stahlwerk mit 200 t ganzbasisch zugestellten Kippöfen, das eine vom Ölbrenner ge-

trennte Sauerstofflanze mit Laval-Düse verwendet, die unterhalb des Brenners und flacher gestellt angeordnet ist und weiter in den Ofen hineinragt als der Ölbrenner (4). Die Stellung der Sauerstofflanze kann verändert und auf einzelne Schrottberge gerichtet werden. Man hat den Ausdruck „gezielte Verbrennung“ geprägt. Dadurch, daß der Sauerstoffstrahl unter dem eigentlichen Brennstoffstrahl liegt, wird die Flammentemperatur unmittelbar über dem Bad erhöht, während die darüber liegende Brennstoffflamme eine niedrigere Temperatur aufweist und das Gewölbe schützt. Außerdem wird das während des Frischens aus dem Bad aufsteigende CO größtenteils mittels Sauerstoff verbrannt und so das Wärmeangebot an das Bad vergrößert.

Es tritt keine direkte Frischwirkung des Bades durch den Sauerstoff ein, wohl aber wird die Schlacke

oxydreicher, die Bad- und Schlackentemperatur erhöht und der Frischvorgang durch Erz beschleunigt.

Wesentlich ist wiederum, daß bei dieser Art der Sauerstoffanwendung kein roter Rauch entsteht.

Einsatz: etwa 50 % flüssiges Roheisen.

Max. Wärmezufuhr etwa 25 Mill. kcal/h = etwa 400.000 kcal/m<sup>2</sup>, h.

Sauerstoffzufuhr: 700—1000 m<sup>3</sup>/h während des Einsetzens und Einschmelzens. Während des Fertigmachens wird die Sauerstoffmenge stark reduziert.

Verbrauch etwa 25 Nm<sup>3</sup>/t Stahl.

Kosten: etwa 0,1 DM/Nm<sup>3</sup> x 25 Nm<sup>3</sup> = etwa 2,5 DM/t.

Diese Kosten werden vollkommen ausgeglichen durch die Einsparung an Öl. Die Mehrleistung beträgt etwa 25 %.

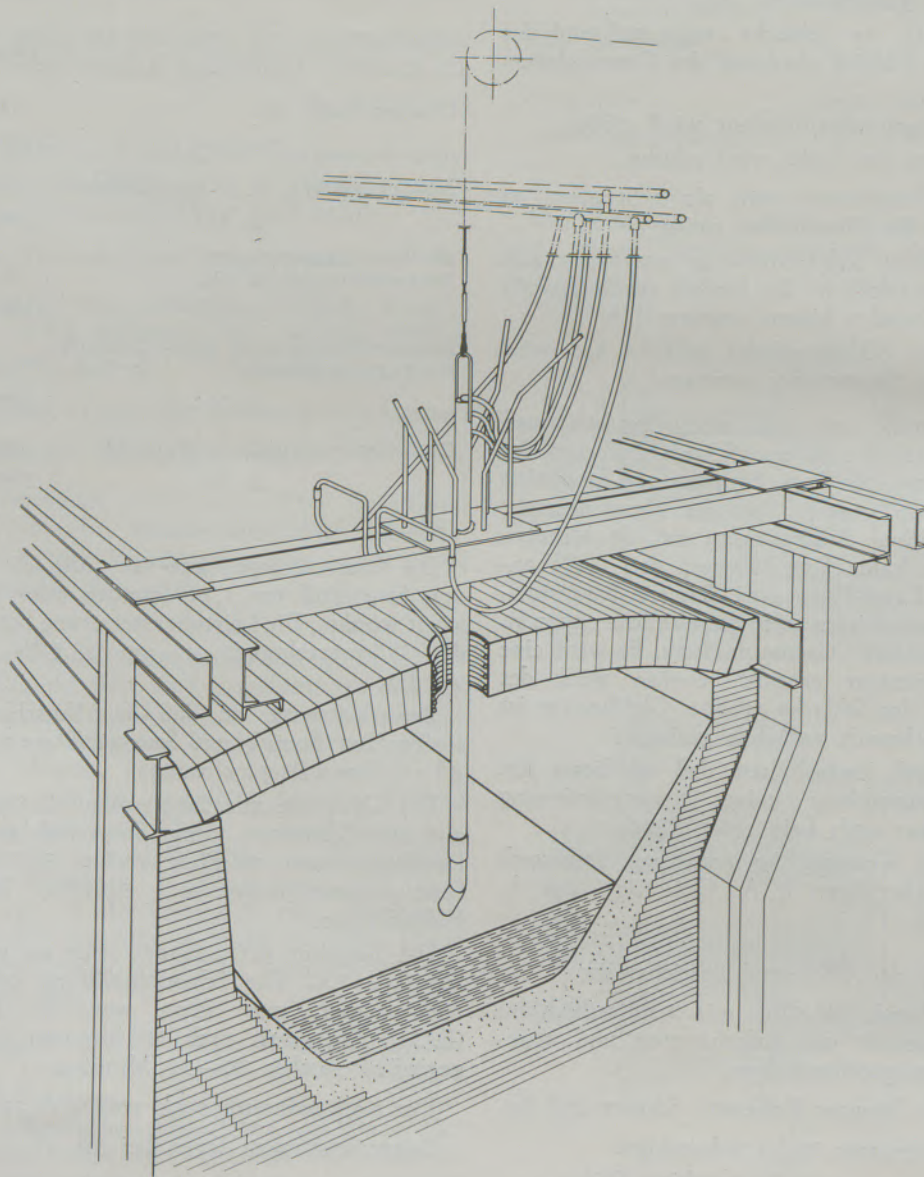


Abb. 2

Wassergekühlte Gewölbelanze 200-t-SM-Ofen, Abbey-Werke

Übereinstimmend mit den russischen Versuchen ist festgestellt worden, daß die Haltbarkeit der ganzbasischen Zustellung durch die Sauerstoffanwendung nicht leidet. Die erste Ofenreise mit regelmäßiger Sauerstoffanwendung hat vielmehr die bisher beste Haltbarkeit gebracht. Das Chrommagnesit-Hängestützgewölbe kam auf über 400 Schmelzen und eine Erzeugung von etwa 100.000 t Stahl.

Bei Maerz-Öfen werden auch zwei Sauerstofflanzen verwendet, die unmittelbar über den Luftschächten liegen und über die innere Luftschachtbreite in den Ofen hineinragen. Der erzielte Effekt ist etwa derselbe wie bei Anordnung einer Sauerstofflanze unterhalb des Ölbrenners.

Zusammenfassend kann über die Sauerstoffzufuhr im Brenner, bzw. mittels separater Lanzen unterhalb der Brenner gemäß einer Anreicherung der Verbrennungsluft auf 25 % Sauerstoff gesagt werden, daß die Leistung und der Wärmeverbrauch von SM-Öfen um etwa 15—25 % verbessert werden können, ohne daß die Haltbarkeit der ganzbasischen Zustellung darunter leidet. Vielfach ist sogar eine bessere Haltbarkeit erzielt worden. Bemerkenswert ist, daß die Rauchgase keinen lästigen roten Staub mit sich führen.

Die Sauerstoffanwendung nach dieser Praxis ist besonders wirkungsvoll während des Niederschmelzens, weil während dieser Periode die Wärmeübertragung bis um 63 % erhöht wird im Vergleich zu Schmelzen ohne Sauerstoff (5). Allerdings mußte dann die Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft bis auf 30 % getrieben werden.

### 3. Sauerstofflanzen im Gewölbe und in der Rückwand von SM-Öfen

Die Steel Company of Wales hat über diese Arbeitsmethoden eingehende Studien ausgeführt. In der Literatur ist darüber verschiedentlich berichtet worden (6), (7), (8).

Die Anordnung der wassergekühlten Gewölbelanzen zeigt Abb. 2. Der untere Teil der Lanze, also die Düse, ist mit 25° gegen die Vertikale geneigt — darin besteht auch das Hauptmerkmal des betreffenden Patentes — damit die Reaktionszone nicht unmittelbar unterhalb der senkrechten Lanzenachse liegt. Der Innendurchmesser der Lanzen beträgt 25 mm. Der Düsenkopf ist in einer Länge von etwa 400 mm aus Kupfer hergestellt, Haltbarkeit etwa fünf Blastunden, Wasserverbrauch einschließlich Kühlung im Gewölbe etwa 600 l/Min., Kühlverluste bei eingefahrener Düse 2500 kcal/Min + 600 kcal/Min. für die Gewölbekühlung, bei ausgefahrener Düse 400 kcal/Min.

Die günstigste Einfahrtiefe wird mit etwa 100 mm über dem Bad angegeben. Bereits bei einem Abstand der Düse von 225—250 mm vom Bad wird das Gewölbe von den Reaktionsprodukten erreicht.

Die Versuche, über die nachstehend berichtet wird, sind an 200-t- feststehenden SM-Öfen ausgeführt worden.

Herdfläche: etwa 75 m<sup>2</sup>.

Max. Wärmezufuhr: 2300—2800 l Öl/h.

Einsatzverhältnisse: etwa 50—55 % flüssiges Roh-eisen.

S-Gehalt des Öles: 1,6 %.

Die Sauerstoffzufuhr beginnt nach restlosem Einschmelzen bei max. 0,5 % C mit einer Sauerstoffmenge von etwa 1130 m<sup>3</sup>/h.

Bei niedrigem C-Gehalt wird die Sauerstoffmenge gesteigert auf etwa 1700 m<sup>3</sup>/h. Die Entkohlungsgeschwindigkeit wird damit verdreifacht. Von 0,40 % C an wird die Fertigmachzeit um 95 Min. verkürzt und von 0,10 % C an um 40 Minuten, bei Schmelzen mit einem Endkohlenstoffgehalt von 0,05 %. Die Entschwefelung wird verbessert.

In Abb. 3 ist der Sauerstoffbedarf angegeben, der zur Entkohlung von 0,1 % C notwendig ist, in Abhängigkeit vom C-Gehalt bei Beginn des Blasens.

Der gesamte Sauerstoffbedarf für eine Schmelze mit einem Endkohlenstoffgehalt von 0,05 % in Abhängigkeit vom C-Gehalt des Bades bei Beginn der Sauerstoffzufuhr ist in folgender Tabelle angegeben:

C-Gehalt bei Beginn der Sauerstoffzufuhr %	Gesamtsauerstoffverbrauch m <sup>3</sup>	Sauerstoffverbrauch m <sup>3</sup> /t
0,45	1200	5,70
0,40	1100	5,24
0,35	1000	4,75
0,30	910	4,34
0,25	825	3,93
0,20	750	3,57
0,18	725	3,45
0,16	700	3,33
0,14	680	3,24
0,12	650	3,10
0,10	625	2,98

Die Ölmenge wird entsprechend der erreichten Badtemperatur im Verlauf des Frischvorganges reduziert bis zur Hälfte der normalen Ölmenge. Es kann aber auch vorkommen, daß die Ölzufuhr ganz abgesperrt wird. Das Verhältnis Verbrennungsluft/Öl wird erheblich vergrößert, um das CO in der Reaktionszone zu verbrennen und die entstehende Wärmeenergie auf das Bad übertragen zu können.

Man hat auch Versuche mit zwei Sauerstofflanzen gemacht, je eine am Anfang und am Ende des Bades, die mit der Umsteuerung automatisch gekoppelt waren, so daß immer nur eine Sauerstofflanze in Betrieb war, und zwar diejenige am einziehenden Kopf. Auf diese Weise standen 80 % der Badlänge für die Verbrennung des CO zur Verfügung, allerdings für Verbrennung mit Luft und nicht mit Sauerstoff. Es ist jedoch keine Einsparung an Öl festzustellen gewesen. Man ist daher von der Anordnung von zwei Lanzen wieder abgekommen und blieb bei einer einzigen Lanze, die in Ofenmitte senkrecht eingeführt wird.

Die Diagramme der Abb. 4, 5 und 6 zeigen den Einfluß der Sauerstoffmenge auf die Fertigmachzeit und die Entkohlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom C-Gehalt des Bades.

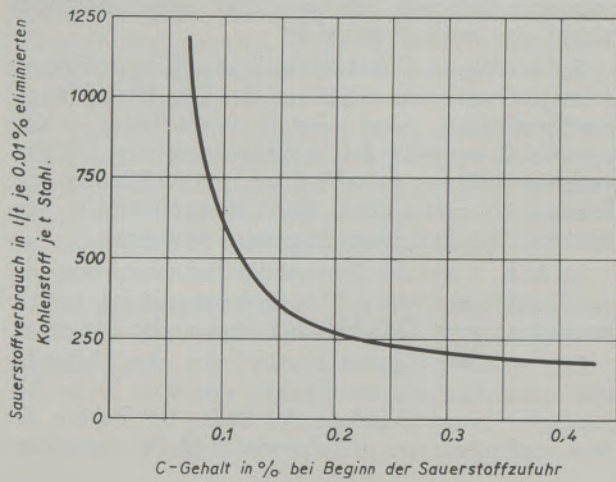


Abb. 3

Sauerstoffverbrauch je t Stahl zur Frischung von 0,01 % Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Bades bei Beginn der Sauerstoffzufuhr für unberuhigte Schmelzen mit max. 0,07 % C

Beginnt man zum Beispiel bei 0,35 % C mit Sauerstoff zu blasen, so wird die Zeit für die Entkohlung von 140 Minuten auf 48 Minuten verkürzt, wenn man 22 m<sup>3</sup> Sauerstoff/Min. aufwendet.

Von gewissem Interesse sind sicherlich noch die Schlackenzusammensetzungen. Die folgende Tabelle gibt die verschiedenen Analysenwerte der Endschlacken wieder bei der Erzeugung von unberuhigten Stählen mit 0,07 % C.

Auffallend ist noch, daß die Zeit für Herd Reparaturen bei den Sauerstoffschmelzen nur etwa 55 Min. beträgt, hingegen bei den Schmelzen ohne Sauerstoff etwa 78 Minuten.

Die Steel Company of Canada verwendet dieselbe Einrichtung bei einem 250-t-SM-Ofen (9). Bei einem Sauerstoffverbrauch von 4,3 m<sup>3</sup>/t ist die Gesamtschmelzzeit von Abstich zu Abstich um 45 Minuten, der Wärmeverbrauch von 0,928 auf 0,900 Mill. kcal/t reduziert worden.

Über ähnliche im Gewölbe eingebaute Sauerstofflanzen in SM-Öfen in Zaporozhstal wird in der bereits zitierten Arbeit von Evans et al. (8) berichtet. Die beiden Lanzen sind in Höhe der zweiten und

vierten Tür im Gewölbe eines 185-t-SM-Ofens eingebaut. Die Düsenmündungen sind während 25 Schmelzen in einer Höhe von 250 mm über der Schlacke gehalten worden und während 4 Schmelzen 100—200 mm über der Schlacke. Über einem C-Gehalt von 0,8 % beträgt die optimale Sauerstoffzufuhr, die noch eine kontrollierbare Reaktion hervorruft,

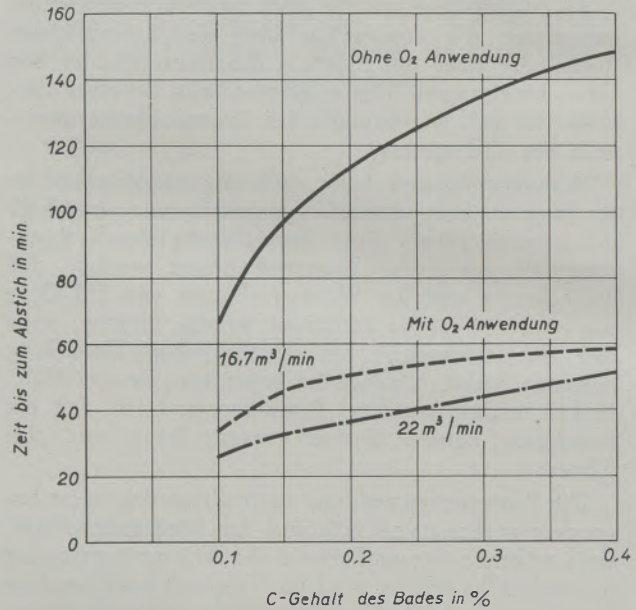


Abb. 4

Vergleich der Fertigmachzeit für unberuhigte Schmelzen bis zu max. 0,07 % Kohlenstoff mit und ohne Sauerstoffanwendung

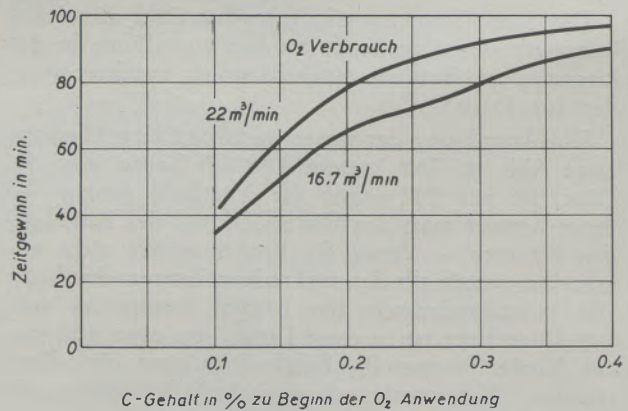


Abb. 5

Verkürzung der Zeit für das Fertigmachen bedingt durch die Zufuhr von O<sub>2</sub>

	Anzahl der Schmelzen	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
Schmelzen mit O <sub>2</sub>	51	42,92	8,22	4,65	4,38	6,24	3,14	0,23	19,71	9,81	22,11
Schmelzen ohne O <sub>2</sub>	72	41,00	7,89	4,47	4,47	6,19	2,74	0,21	22,28	10,56	24,60

25 m<sup>3</sup>/Min. bei einem Druck von 5,5 kg/cm<sup>2</sup>. Die Entkohlungsgeschwindigkeit kam auf 1,8 ‰/h. Bei Kohlenstoffgehalten von 0,15—0,09 ‰ stieg die optimale Sauerstoffmenge an auf 35 m<sup>3</sup>/h bei einem Sauerstoffdruck von 7,5 kg/cm<sup>2</sup>. Der Staub in den Rauchgasen stieg stark an mit dem C-Gehalt des Bades. Wenn jedoch die Lanzen etwa 100 mm in das Bad eingetaucht wurden, war der Staubanfall wesentlich geringer, und zwar 2,8 g/m<sup>3</sup> gegenüber 7 g/m<sup>3</sup> bei einem C-Gehalt von 0,25 ‰. Die mittlere Erhöhung der Badtemperatur/h wird mit 125 °C genannt.

Die Versuche mit Sauerstoffanwendung in großen 200/300-t-Kippöfen bei der Appleby-Frodingham Steel Company, England (10), müssen in die Gruppe „Sauerstofflanze im Gewölbe“ eingereiht werden, obwohl die Sauerstofflanzen aus betrieblichen Gründen durch die Brennerköpfe eingeführt werden. Der Bericht über den „Ajax“-Ofen umfaßt 29 Seiten, er muß daher an dieser Stelle stark zusammengedrängt werden.

Appleby-Frodingham stand vor der Aufgabe, mit Rücksicht auf das neue Walzwerk, die Stahlproduktion zu erhöhen, und zwar etwa um die Produktion entsprechend eines neuen 300-t-Kippofens. Zu diesem Zwecke hat man das Rotor- und Kaldoverfahren an Ort und Stelle genau studiert. Das Ergebnis war, daß die Kosten des Kippfenstahles nahe den Kosten der reinen Sauerstoffverfahren liegen, aber eben doch etwas höher. Eine Rotor- oder Kaldoanlage hätte aber für eine größere Kapazität von mindestens 100 t, also mehr als benötigt wurde, gebaut werden müssen. Daher hat man dieses Projekt wieder aufgegeben und hat die Sauerstoffversuche in den Kippöfen aus dem Jahre 1950 wieder aufgegriffen. Damals hat man Versuche mit zwei ungekühlten Sauerstofflanzen unternommen, die durch die zweite und vierte Tür eingeführt worden sind. Die angewandten Sauerstoffmengen betragen 50/75 m<sup>3</sup>/t Stahl. Man ist zur Auffassung gekommen, daß der Unterofen und die Brennerköpfe zweckmäßig umgebaut werden sollen, außerdem daß diese beiden Lanzen den normalen Ofenbetrieb arbeitsbühnenseitig stark behindern. Das Ergebnis war schließlich der „Ajax“-Ofen.

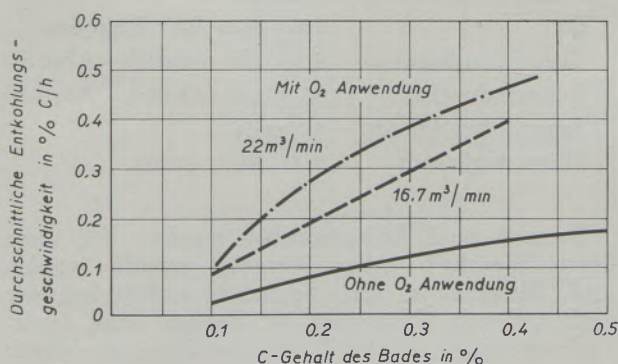


Abb. 6

Durchschnittliche Entkohlungsgeschwindigkeit für Schmelzen von unruhigem Stahl zu 0,07 ‰ C-Gehalt im Max.

Je Ofenkopf ist nur eine einzige Sauerstofflanze eingebaut. Die neuen Köpfe besitzen im Trennspace des Luftschachtes eine Wasserabdichtung, können hydraulisch gehoben und so gegen die Chills des Kippgefäßes angepreßt werden. Schlackenammern und Gitterammern — je zwei je Ofenseite — haben kreisrunden Querschnitt bekommen. Sie können intermittierend in Betrieb genommen werden durch Auswechseln der Köpfe. Nach dem Abhitzekegel ist eine Sack-Filteranlage (Terylene, Orlon) installiert worden. Die Ergebnisse des „Ajax“-Ofens im Vergleich zum normalen Betrieb der Kippöfen mit 300 t Abstichgewicht sind auf der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

## Materialverbrauch und Produktionszahlen

8. März bis 17. Mai 1958

	Sauerstoff SM-Ofen	normaler SM-Ofen
t/Betriebswoche	4070	3210
Betriebsstunden/Woche	168	168
Stillstände/Woche, h	15,1	10,0
t/h, brutto	24,23	19,11
t/h, netto	26,63	20,32
Ausbringen: Blöcke ‰	87,30	90,00
metallisch ‰	91,31	94,15
Roheisen aus Mischer, kg/t	1067,86	864,65
aus Hochofen, kg/t	11,68	—
Schrott, kg/t	18,29	190,51
Oxyde, kg/t	101,60	113,29
Total metallischer Einsatz, kg/t	1199,43	1168,45
Gutschrift: Gießgrubenabfälle, kg/t	43,18	46,74
Rücklaufschrott, kg/t	3,56	—
Metallischer Einsatz, netto, kg/t	1152,69	1121,71
Zuschläge: gebrannter Kalk, kg/t	32,51	10,16
Kalkstein, kg/t	12,19	73,15
Dolomit, kg/t	30,48	32,51
Sauerstoff: Lanzen, m <sup>3</sup> /t	25,67	—
Verbrennung, m <sup>3</sup> /t	14,80	4,25
Brennstoff: Koksgas, x 10 <sup>3</sup> kcal/t	342	—
Koksgas + Pech-Kreosot, x 10 <sup>3</sup> kcal/t	—	1159
Analyse des Mischerroheisens: ‰ C	3,32	
P	1,05	
Mn	0,57	
Si	0,29	
S	0,057	
Schlacke, kg/t	142,25	121,92

Die Leistungssteigerung betrug etwa 30 ‰, der Wärmeverbrauch ist von etwa 1,1 Mill. kcal/t auf 360.000 kcal/t gesunken.

Über die Wirtschaftlichkeit dieser Betriebsweise liegen noch keine abschließenden Ergebnisse vor. Es

wird aber gesagt, daß die Blockkosten niedriger sind infolge des wesentlich niedrigeren Brennstoffverbrauches, dem jedoch ein geringeres Ausbringen von 91,31 % gegenüber 94,15 %, ein höherer Roheisenverbrauch und die Kosten des Sauerstoffes gegenüberstehen. Andererseits wird wieder festgestellt, daß die Eisenverluste viel höher sind, daß man sie aber nicht reduzieren kann, ohne den Prozeß zu verlangsamen, was wiederum zu größeren Kosten führen würde als die Ersparnis an Eisen wert ist. Über den Steinverbrauch enthält die vorstehende Tabelle keine Vergleichswerte. Im Bericht wird jedoch erwähnt, daß

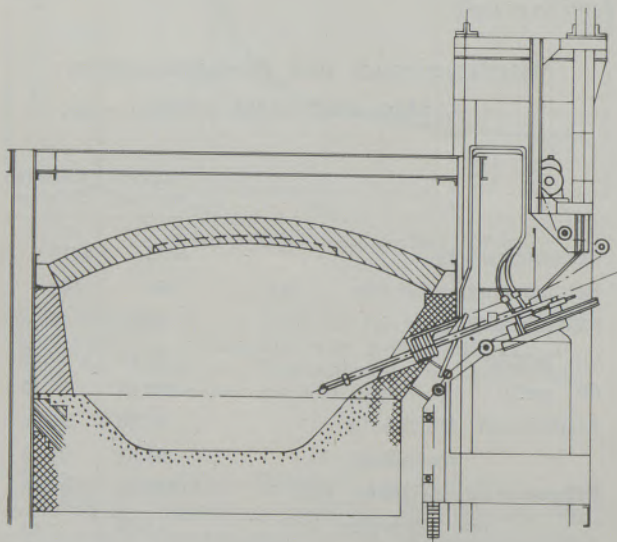


Abb. 7

Wassergekühlte Sauerstofflanze eingeführt, durch die Rückwand eines 100-t-SM-Ofens

das basische Gewölbe bereits nach vier Wochen über der zweiten und vierten Tür repariert werden mußte. Diese Beobachtung erstaunt nicht, wenn man bedenkt, daß zum Einblasen der großen Sauerstoffmenge je Zeiteinheit nur eine einzige Lanze verwendet wird, und die Reaktion daher nicht kontrolliert werden kann. In einem SM-Ofen wird man daher kaum einen Konverter- oder Rotorprozeß durchführen können.

#### Sauerstofflanzen durch Rückwand

Mr. Kesterton von der Steel Company of Wales berichtet über dieses Verfahren im Rahmen der Evans-Arbeit (8).

Abb. 7 zeigt den Einbau einer Sauerstofflanze in der Rückwand eines 100-t-SM-Ofens der Steel Company of Wales. Die wassergekühlte Düse hält bis 400 Schmelzen bei maximaler Sauerstoffzufuhr von 850 m<sup>3</sup>/h. Das Verfahren wird als besonders günstig bezeichnet für die Erzeugung von Trafoblechen mit 0,025—0,030 % C. Die Fertigmachzeit wird bei unberuhigten Schmelzen mit 0,05 bis 0,06 % C um 35 Minuten verkürzt und bei Erzeugung von Trafoblechen sogar um 75 Minuten. An Teer werden bei

diesen Stahlqualitäten 1530 l/Schmelze, beziehungsweise 810 l/Schmelze eingespart.

Der große Nachteil der Zufuhr des Sauerstoffes mit einer einzigen Lanze durch das Gewölbe, bzw. die Rückwand, besteht darin, daß die Reaktion, zumindest solange der C-Gehalt noch über 0,4 % beträgt, so heftig wird, daß das Gewölbe und auch die Wände mit Schlacke und Stahl bespritzt werden und deren Verschleiß übermäßig ansteigt. Die Steel Company of Wales hat daraus die Lehre gezogen und stellt das Zebragewölbe im Umkreis von etwa 1 m im Bereich der Lanze basisch zu, obwohl man erst bei etwa 0,4 % C mit der Sauerstoffzufuhr beginnt. Vermutlich wird auf diese Weise die Haltbarkeit der übrigen Teile des Zebragewölbes erreicht. Japanische Stahlwerker haben uns berichtet, daß sie diese Methode des Frischens aufgegeben haben wegen zu großen Verschleißes des Gewölbes im Düsenbereich. Man verwendet dort Gewölbelanzen, und zwar bis zu vier Stück, vielfach zum Niederschmelzen des Schrottes.

Will man große Entkohlungsgeschwindigkeiten erreichen, so müssen je Zeiteinheit große Sauerstoffmengen mit dem Bad und der Schlacke in Berührung gebracht werden. Steht hierfür jedoch nur eine einzige Lanze zur Verfügung, so ist es verständlich, daß die Reaktion im unmittelbaren Düsenbereich zu heftig wird.

Den richtigen Weg schlägt ein modernes europäisches Stahlwerk ein, das mit einer Sauerstofflanze im Brenner und zwei Sauerstofflanzen im Gewölbe arbeitet. Die Sauerstoffstrahlen der Gewölbelanzen werden kurz vor dem Austritt aus den Düsen noch unterteilt. Darüber liegen noch keine Veröffentlichungen vor. Es kann aber berichtet werden, daß bei kontinuierlicher Sauerstoffverwendung, nämlich Zufuhr von Sauerstoff durch die Brenner während des Einsetzens und „lime boiling“ und Sauerstoffzufuhr mittels zwei Gewölbelanzen während des Fertigmachens — also Kombination der in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Methoden — außergewöhnliche Leistungen erzielt worden sind, die in der folgenden Aufstellung wiedergegeben werden:

Abstichgewicht:	etwa 230 t
Flüssiges Roheisen:	etwa 60 %
Erz:	etwa 200 kg/t Roheisen
Tagesrekordleistung:	50,5 t/h (Abstich—Abstich)
Rekordschmelze:	55,5 t/h (Abstich—Abstich)
Sauerstoffverbrauch:	28 m <sup>3</sup> /t
Wärmeverbrauch:	0,55 Mill. kcal/t

Es muß noch hervorgehoben werden, daß diese Werte innerhalb einer Ofenreise erreicht worden sind, die genau so viele Schmelzen umfaßt hat, wie vorhergehende Ofenreisen bei Betrieb ohne Sauerstoffanwendung. Natürlich war der Ofen ganzbasisch zugestellt. Die Gitterung war am Ende dieser Ofenreise noch in einem einwandfreien Zustand. Besonders zu beachten ist der hohe Erzsatz von etwa 30—33 t/Schmelze.

#### 4. Ungekühlte Sauerstoffanlagen

Man muß unterscheiden zwischen der Anwendung während des Niederschmelzens des Schrottes („cutting“ oder auch „burning“) und des Fertigmachens („bessemerizing“). Japanische Stahlwerker haben schon frühzeitig die Erfahrung gemacht, daß der Effekt der Sauerstoffzufuhr mittels einer Lanze im oder unterhalb des Brenners der aufgewendeten Sauerstoffmenge nicht voll entspricht. Man ist daher dazu übergegangen, den Sauerstoff direkt auf den Schrott zu blasen, und zwar gleichzeitig mit 2—4 Lanzen, und hat dafür die Sauerstoffzufuhr im Brenner, insbesondere während des Niederschmelzens, reduziert oder überhaupt unterbunden. Die Sauerstoffanlagen, Stahlrohre ohne Düsenansatz, mit einem Durchmesser von etwa 18 mm brennen beim Aufblasen auf den Schrott nicht zurück, da die zugeführte Sauerstoffmenge eine genügend große Kühlwirkung hervorbringt. Solche Sauerstoffanlagen sind vielfach mit einem keramischen Mantel umgeben, da sie auch zum Frischen des Bades dienen.

Die Chiba-Werke, Japan (11), haben im Laufe der letzten Jahre zahlreiche Versuche mit Sauerstoff durchgeführt. Man ist von der Zufuhr des Sauerstoffes durch den Brenner im Laufe der Zeit ganz abgekommen und arbeitet nur mehr mit durch die Einsatztüren eingeführten Sauerstoffanlagen, trotz der am Boden laufenden Chargiermaschinen.

Ofen- und Betriebskennzahlen:

3x140 t feststehende SM-Öfen.

Herdfläche =  $13,0 \times 4,5 = 58,1 \text{ m}^2$ .

Gewölbehöhe = 2550 mm.

Gittervolumen =  $252 \text{ m}^3 = 4,35 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Herdfläche.

Essenhöhe = 55 m.

Abhitzeessel sind vorhanden.

Beheizung: Koksgas und Öl, Zerstäubung mittels Preßluft.

Anteil flüssiges Roheisen: etwa 50 %, P-Gehalt etwa 0,35 %.

In Abb. 8 sind für den Zeitraum von März 1954 bis Dezember 1956 Stundenleistung und Wärmeverbrauch dargestellt.

Um diese beachtlichen Verbesserungen sowohl in der Leistung als auch im Wärmeverbrauch beurteilen zu können, muß man nachstehende Tabelle durchsehen.

#### Anmerkung:

- I Januar 1954 — August 1954, Abgießen von nur kleinen Blöcken, kein Sauerstoff.
- II September 1954 — November 1954, große Blöcke für Blockstraße, kein Sauerstoff.
- III Dezember 1954 — August 1955, kleine Sauerstoffmengen.
- IV Oktober 1955 — Februar 1956, Inbetriebnahme der eigenen Sauerstoffanlage für 70 t/Tag.
- V März 1956 — Dezember 1956, verbesserte Ausnutzung des aufgewendeten Sauerstoffes.

Dezember 1954 ist das Abstichgewicht von 111 t auf 133 t und später auf 138 t erhöht worden. Be-

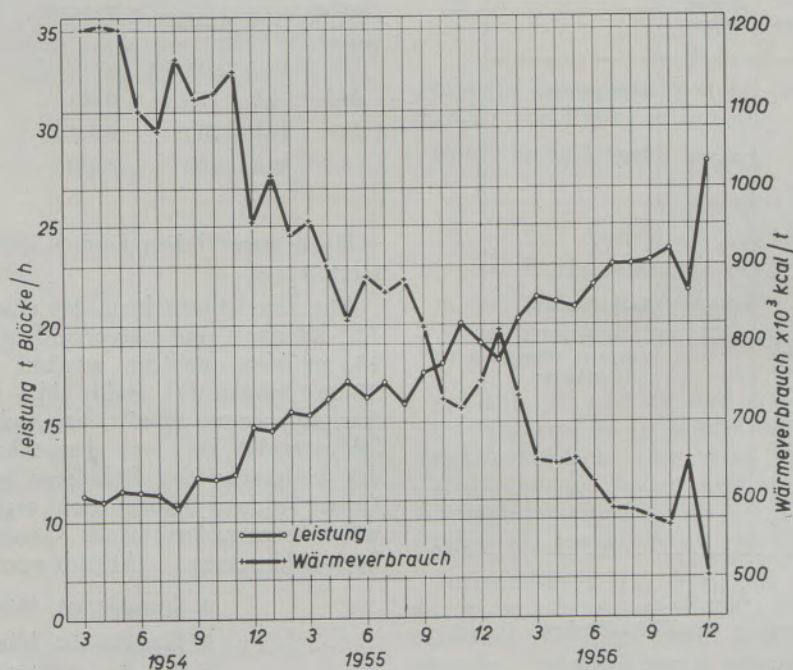


Abb. 8

Entwicklung von Leistung und Wärmeverbrauch



			I	II	III	IV	V
Chargenzeit							
Abstich — Abstich	h, Min.		10—03	9—40	8—20	7—17	6—09
	%		104	100	96	75	64
Leistung/Betriebsstunden							
Abstich — Abstich	t/h		11,2	12,5	16,1	19,0	22,6
	%		90	100	129	152	181
Wärmeverbrauch/t g. Bl.	$\times 10^6$ kcal/t		1,153	1,122	0,917	0,763	0,610
	%		103	100	88	74	54
Gesamtsauerstoffverbrauch/t g. Bl.	$m^3/t$		0	0	2,2	31,6	32,2
	%				7	100	102
Sauerstoffzufuhr mittels Lanze je t g. Bl.	$m^3/t$		0	0	2,2	6,0	14,3
	%				37	100	247
Chargengewicht g. Bl.	t		111	111,6	133,7	138,0	138,5
	%		91	100	110	113	114

trachtet man die Sauerstoffzufuhr, so stellt man fest, daß während den uns interessierenden Perioden IV und V etwa  $32 m^3$  Sauerstoff/t insgesamt aufgewandt worden sind, und davon für „bessemerizing“, also Einblasen von Sauerstoff mittels Rohren in das Bad, 6 beziehungsweise  $14,3 m^3$ . Es ist deutlich der bessere Effekt der Sauerstoffanwendung erkennbar, sobald man mehr Sauerstoff durch die ungekühlten Lanzen schickt und dafür den Brennersauerstoff reduziert.

Daraus hat sich eine Praxis entwickelt, die in Abb. 9 dargestellt ist.

Diese Aufstellung entspricht jedoch nicht mehr den heutigen Verhältnissen, da auf die Zufuhr von Sauerstoff durch den Brenner ganz verzichtet und dieser nur noch mittels vier Lanzen durch die Einsetztüren geblasen wird.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über den Einfluß der Art der Sauerstoffzufuhr.

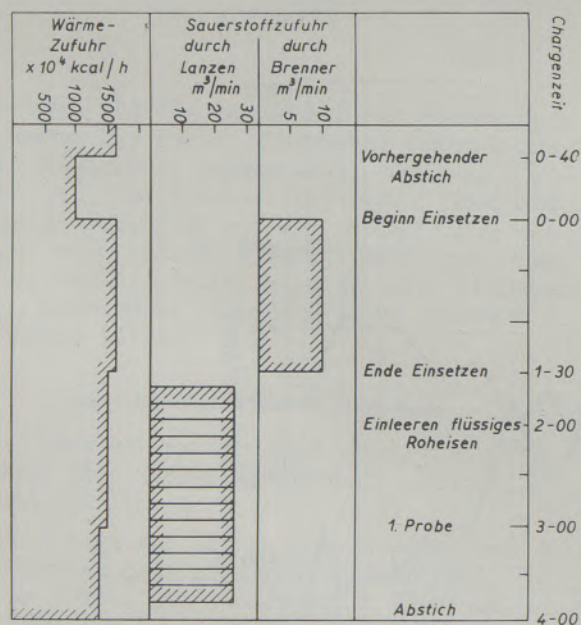


Abb. 9

Standardpraxis in den Chiba-Werken  
 Abstichgewicht 138 t, gute Blöcke  
 Wärmeverbrauch 0,470 Mill. kcal/t  
 Sauerstoffzufuhr durch Brenner  $7 m^3/t$   
 Sauerstoffzufuhr durch Lanzen  $23 m^3/t$

Sauerstoff $m^3/t$			Wärmeverbrauch $\times 10^6$ kcal/t	Gesamteinsetzzeit h	Reine Schmelzzeit h
O <sub>2</sub> -Düse im Brenner	Lanzen d. Türen	Summe			
29,1	6,5	35,6	0,681	2h58'	6h07'
18,8	15,5	34,2	0,511	2h43'	4h55'
6,7	18,4	25,1	0,440	1h48'	4h01'(!)

Einen wesentlichen Einfluß übt wie immer die Einsetzzeit aus.

Mit vier Lanzen kann bei einem Druck von etwa  $10 kg/cm^2$  eine Sauerstoffzufuhr von maximal  $35 m^3/Min.$  erreicht werden, entsprechend etwa  $25 m^3$  Sauerstoff/t Stahl. Mit den Lanzen beginnt man zu arbeiten unmittelbar nach dem Einsetzen des Schrottes bis kurz vor dem Abstich; auch während des Einleerens des Roheisens wird weitergeblasen. Unter solchen Bedingungen ergeben sich beispielsweise aufeinanderfolgende Gesamtschmelzzeiten von Beginn Einsetzen — Abstich von:

4 Stunden 05 Minuten  
 3 Stunden 50 Minuten  
 3 Stunden 45 Minuten  
 4 Stunden 05 Minuten  
 3 Stunden 40 Minuten

mit Stundenleistungen von  $\frac{140}{4} = \text{etwa } 35 \text{ t g. Bl./Schmelzstunde}$ , oder bezogen auf Abstich — Abstich  $\frac{140}{4,7} = \text{etwa } 30 \text{ t/h}$ .

Außergewöhnlich ist folgende Rekordschmelze:

Abstichgewicht	141,6 t
Sauerstoffverbrauch	28,1 m <sup>3</sup> /t
Einsetzzeit	45 Min.
Schmelzzeit	35 Min. (!)
Fertigmachen	45 Min.
Summe der Chargendauer	2 h 10 Min. von Beginn Einsetzen bis Abstich
Leistung	65,3 t/h (!)
Wärmeverbrauch	0,248 Mill. kcal/t (!)

Über den Steinverbrauch liegen keine Vergleichszahlen vor. Die großen Sauerstoffmengen haben das Werk gezwungen, zur ganzbasischen Zustellung des Oberofens und zur basischen Gitterung des Unterofens überzugehen. Der Steinverbrauch beträgt etwa 10 kg basische Steine/t Stahl und etwa 6 kg Silika- und Schamottesteine/t Stahl.

Der Wärmeverbrauch liegt bei der Standardpraxis mit etwa 25 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t Stahl bei etwa 550.000 kcal/t. Ohne Sauerstoff kann man mit 1,1 Mill kcal/t rechnen. Die Ersparnis an Öl macht dann aus:

$$50 \text{ kg/t} = \text{etwa } 50 \times 0,12 \text{ DM/t} = \text{etwa } 6 \text{ DM/t.}$$

Die Kosten für den Sauerstoff betragen:

$$25 \text{ m}^3/\text{t} \times 0,1 \text{ DM/m}^3 = 2,5 \text{ DM/t.}$$

Die Differenz dieser beiden Kostenfaktoren beträgt also etwa DM 3,5/t. In Summe kann man für den Betrieb mit Sauerstoff mit um etwa 10 DM/t niedrigeren Kosten rechnen, da die allgemeinen Ver-

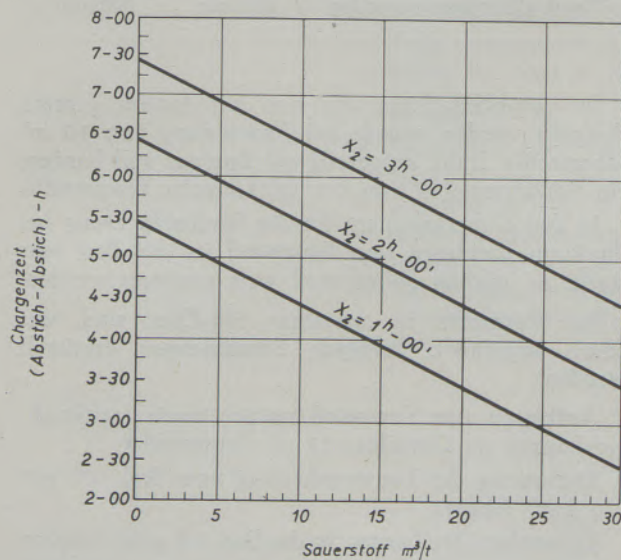


Abb. 10

arbeitungskosten je Tonne Stahl infolge der wesentlich höheren Stundenleistung, also höheren Produktion, stark gesenkt werden konnten.

### B) Leistung und Wärmeverbrauch

M. Katajama et al. (11) haben auf Grund der Betriebsergebnisse bei den Chiba-Werken folgende Formeln für Schmelzdauer und Wärmeverbrauch aufge-

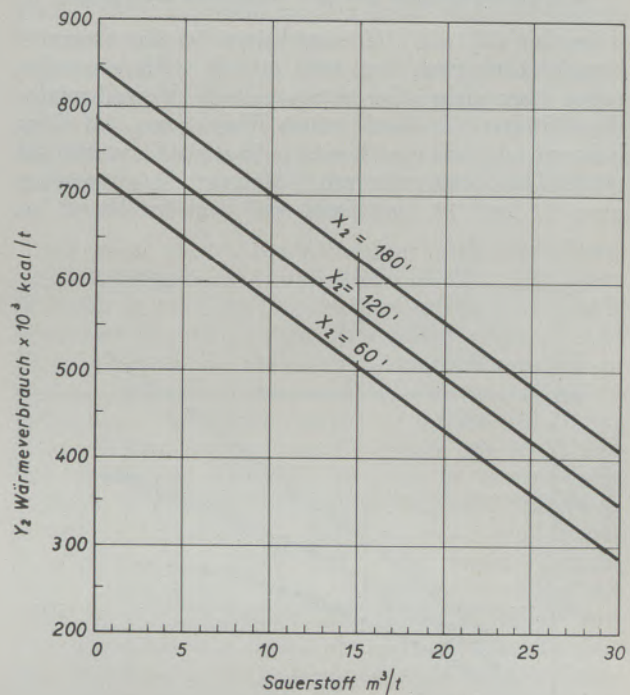


Abb. 11

stellt, für Roheinsätze von 42—50 % und Sauerstoffmengen von 6—29 m<sup>3</sup>/t Stahl:

$$y_1 = -5,79 \cdot x_1 + 0,97 \cdot x_2 + 271,6$$

$$y_2 = -15,32 \cdot x_1 + 0,99 \cdot x_2 + 680,8$$

$y_1 = \text{Zeit Abstich — Abstich in Min.}$   
 $y_2 = \text{Wärmeverbrauch} \times 10^6 \text{ kcal/t}$   
 $x_1 = \text{Sauerstoff m}^3/\text{t}$   
 $x_2 = \text{Einsetzzeit in Minuten.}$

In Abb. 10 und 11 sind diese Formeln graphisch wiedergegeben. Es ist daraus der bedeutende Einfluß der Einsetzzeit zu entnehmen. Um auch bei Sauerstoffanwendung hohe Leistungen und günstige Wärmeverbrauchsahlen zu bekommen, muß die Einsetzzeit auf ein Minimum reduziert werden.

Interessant ist ein Vergleich der Leistungen von deutschen Generatorgasöfen (Durchschnitt 1947), modernen SM-Öfen 1958, ohne Sauerstoff, und japanischen SM-Öfen 1958, mit Sauerstoff. Die betreffenden Werte sind in Abb. 12 dargestellt. Es ist darauf verzichtet worden, die unterschiedlichen Einsatzverhältnisse zu berücksichtigen. Trotzdem wird

der hohe Leistungsstand japanischer SM-Öfen, in denen durchwegs zwischen 10—25 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t verwendet wird, offenkundig. In großen amerikanischen und auch europäischen SM-Öfen sind schon bemerkenswerte Spitzenleistungen erreicht worden, die schon in einigen Jahren Durchschnittswerte sein werden. Leistungen von etwa 50 t/h werden in Zukunft bei 300-t-SM-Öfen mit Sauerstoffanwendung keine Seltenheit sein.

### C) Auswirkungen auf die feuerfeste Zustellung

In den meisten Literaturarbeiten ist der Steinverbrauch nicht angegeben, weil es sich vielfach um Berichte über mehr oder weniger lange Versuchsperioden handelt. Es sind jedoch Werte von SM-Öfen bekannt, in denen laufend Sauerstoff verwendet wird. Der Steinverbrauch schwankt hier zwischen etwa 12 und 19 kg/t Stahl und liegt im Mittel bei

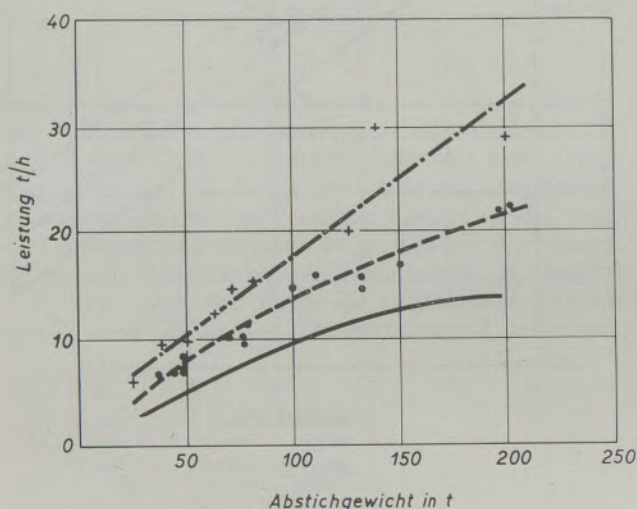


Abb. 12

Vergleich der Stundenleistungen von SM-Öfen

—	Deutsche Generatorgasöfen 1947	} ohne Sauerstoffanwendung
- - -	Moderne Siemens-Martin-Öfen 1958	
- · - ·	Japanische SM-Öfen 1958, mit 10—25 m <sup>3</sup> Sauerstoff/t	

etwa 16 kg/t. Der basische Anteil beträgt etwa 46 % bei einem mittleren Sauerstoffverbrauch von etwa 14 m<sup>3</sup>/t Stahl. Bei großen Sauerstoffmengen von etwa 25 m<sup>3</sup>/t steigt der basische Anteil auf etwa 60 bis 65 %, während der Steinverbrauch gewichtsmäßig etwa gleich bleibt.

Die Praxis hat gelehrt, daß bei Anwendung von größeren Sauerstoffmengen unbedingt zur ganzbasischen Zustellung übergegangen werden muß, und auch die Gitterung, zumindest in den oberen 10 bis 15 Lagen, mit basischen Steinen zu verlegen ist. Wird der Sauerstoff nur zur Anreicherung der Verbrennungsluft, Zufuhr durch den Brenner, verwendet, so wird bei ganzbasischer Zustellung kein höherer Steinverbrauch auftreten. Schädlich ist nur das Einblasen von sehr großen Sauerstoffmengen in das Bad

bei höheren Kohlenstoffgehalten des Bades. Es ist von verschiedenen Öfen her bekannt, daß man 5 bis 10 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t Stahl unmittelbar in das Bad einführen kann, ohne daß die basische Zustellung leidet. Die Sauerstoffzufuhr muß jedoch in einer kontrollierten Form erfolgen.

Geht man von einer Preisrelation Silika : basischen Materialien von 1 : 3 aus und nimmt man weiters für den ungünstigsten Fall an, daß der Anteil der basischen Steine von 40 auf 70 % steigt, so werden sich daraus Mehrkosten ergeben von etwa 3 DM/t Stahl, natürlich nur bei Anwendung sehr großer Sauerstoffmengen. Dann ist aber der Gewinn infolge Brennstoffersparnis so groß, daß damit nicht nur die Sauerstoffkosten, sondern auch die Mehrkosten für den höheren Anteil basischer Steine, ohne weiteres gedeckt werden können.

### D) Staubproblem

Bei Zufuhr des Sauerstoffes durch eine Düse im Brenner oder mittels einer oder mehrerer Sauerstofflanzen unterhalb des Brenners treten keinerlei Schwierigkeiten auf. Die abziehenden Rauchgase unterscheiden sich in ihrer Farbe nicht von den Rauchgasen eines SM-Ofens ohne Sauerstoffzufuhr. Beim Einblasen oder direkten Aufblasen von Sauerstoff auf das Bad entsteht, je nach der zugeführten Sauerstoffmenge und dem Kohlenstoffgehalt des Bades, ein mehr oder weniger intensiver roter Rauch.

In den Schlackenammern von 200-t-Kippöfen mit 70 % flüssigem Roheisen wurden nach etwa 150 Schmelzen folgende Messungen über die Schlackenhöhe gemacht:

	Betrieb mit:	
	5 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /t	25 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /t
Wand gießgrubenseitig	800 mm	1600 mm
Schlackenammermitte	1100 mm	2000 mm
Wand gitterkammerseitig	400 mm	900 mm

In 100-t-SM-Öfen, die nur mit festem Einsatz chargiert werden, wurde bei Anwendung von 10 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t Stahl, aufgeteilt auf Brenner und Lanzen, ein Schlackenanfall von 0,1 m<sup>3</sup>/Schmelze festgestellt.

In den Gitterkammern ist die Staubablagerung bei direktem Einblasen von Sauerstoff in das Bad sehr stark. In solchen Fällen muß weit gegittert werden.

Bei Versuchen in russischen SM-Öfen sind, wie schon angeführt, folgende Staubmengen ermittelt worden:

Aufblasen von Sauerstoff mittels zweier senkrechter Lanzen im Gewölbe, 25 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t:

Entfernung der Lanzenmündung vom Bad 100 mm  
7,0 g/m<sup>3</sup> Abgase.

Eintauchen der Lanzen in das Bad 2,8 g/m<sup>3</sup> Abgase.

Ein Mittel zur Verminderung der Staubentwicklung bei direktem Einblasen des Sauerstoffes in das Bad ist

das Zusetzen von Wasser zum Sauerstoff. Darüber wird im Teil II berichtet.

Zum Ausräumen von Schlackenammern gibt es heute maschinelle Einrichtungen, die sehr große Schlackenammern innerhalb von 12 bis 24 Stunden ausbaggern. Es ist nur notwendig, die Schlacke vorher mittels Sprengstoff aufzulockern. Die Staubablägerungen in den Unterzügen, das heißt in den Kanälen unterhalb des Gitterwerkes, werden nur in alten SM-Öfen Schwierigkeiten bereiten, da man heute SM-Öfen so konstruiert, daß man von einem freien Raum unterhalb der Schlackenammern zu diesen Kanälen Zugang hat und sie daher auch während des Betriebes reinigen kann.

Auch in den Unterzügen und im Essenkanal eingebaute Dampfdüsen stellen wirkungsvolle Hilfsmittel dar zur Entfernung des Staubes während des Betriebes. Bei abgestellten Öfen verwendet man auch „Staubsauger“

#### E) Erhöhte Leistung und Investitionskosten von Stahlwerken

Beim Vergleich der Investitionskosten, bezogen auf die Jahrestonne erzeugten Stahles, ist der SM-Ofen immer schlecht weggekommen, weil für ihn Leistungen zugrunde gelegt wurden, die bei den heutigen Betriebsmethoden selbst ohne Anwendung von Sauerstoff schon lange überholt sind und weit überboten werden. Es wird daher verzichtet, auf ältere Arbeiten, die sich mit diesem Thema befaßt haben, einzugehen. Die neuesten und konkretesten Angaben findet man in der Arbeit von W. Heischkeil, K. Becker, G. Leiber und R. v. Moos (12). Dort werden für die Endausbaustufe eines Stahlwerkes mit 6 x 270-t-SM-Öfen 121 Millionen DM genannt. Die Jahreserzeugung wird auf Grund der bisherigen Betriebsergebnisse von vier SM-Öfen, mittlere Leistung 26 t/h,

mit 1,16 Millionen Tonnen angenommen, entsprechend etwa 193.000 t/Ofen, Jahr, und 7500 Betriebsstunden, oder einem Ofenausnutzungsgrad von etwa 86 %. Unter diesen Voraussetzungen wird ein Betrag für die Investition von 105 DM/Jahrestonne errechnet. Es wird kein Sauerstoff in den SM-Öfen verwendet.

Die bisherige Praxis hat gezeigt, daß mit Hilfe von etwa 25—30 m<sup>3</sup> Sauerstoff/t Stahl in 270/300-t-SM-Öfen eine Leistung von etwa 45 t/h, und daher für sechs solche SM-Öfen eine Jahreserzeugung von etwa 2 Mill. t erreicht werden kann. Auf Jahrestonne bezogen, würden sich dann für das SM-Stahlwerk sogar um etwa 20 DM niedrigere Investitionskosten ergeben als für Thomas- oder LD-Stahlwerke. Selbst wenn man noch die Kosten für die Sauerstoffanlage des SM-Stahlwerkes berücksichtigt, sind die Investitionskosten nicht mehr höher zu veranschlagen als für Thomas- oder LD-Stahlwerke.

Bei allen diesen Betrachtungen spielt der Ofenausnutzungsgrad eine wesentliche Rolle. Um eine Ausnutzung der SM-Öfen von 85—90 % bei so stark forciertem Betrieb aufrecht zu erhalten, wird es nicht allein genügen, die SM-Öfen ganzbasisch zuzustellen, sondern auch die Reparaturzeiten sind wesentlich zu verkürzen. Der Steinverbrauch je t Stahl wird etwa gleich bleiben. Da die Leistung jedoch um 50 % und mehr gesteigert wird, ist der Ofen in entsprechend kürzeren Intervallen zur Zwischenreparatur oder Neuzustellung abzustellen. Der Ofenbauer muß daher Konstruktionen herausbringen, die rasche Reparaturen ermöglichen. Der Maerz/Boelens-SM-Ofen stellt in dieser Hinsicht den idealen Ofentyp dar, weil nicht nur das Gewölbe, sondern auch Vorder- und Rückwand in Segmenten innerhalb weniger Stunden ausgewechselt werden kann. Darüber wird in einem weiteren Artikel berichtet werden.

#### Literaturverzeichnis

1. Stahl und Eisen, 78 (1958), Nr. 3, S. 156—160.
2. STAL, Mai 1957, 17, Nr. 5, S. 402—405.
3. STAL, 1956, Nr. 12, S. 1076—1080.
4. Österr. Pat. Anm. A 2270/56; 18 b.
5. Veröffentlichung der wissenschaftlichen Tagung in Moskau, 29. Mai — 1. Juni 1956, S. 95—114.
6. Steel, 11. 2. 1957, 140, Nr. 6, S. 112—114—116.
7. Journal of Metals, Febr. 1957, 9, Nr. 2, S. 274—280.
8. Journal of the Iron and Steel Institute, Mai 1958, S. 22-25.
9. Journal of Metals, 1957, 8, Nr. 4, S. 418—419.
10. Journal of the Iron and Steel Institute, Sept. 1958, S. 1-29.
11. The Journal of Iron and Steel Institute of Japan, Nr. 9, Vol. 43, Sept. 1957, S. 1035—1037.
12. Stahl und Eisen, 79 (1959), Nr. 1, S. 8—22.

## II. Teil

## Vergleiche und Auswertung von Vorgängen bei den Sauerstoff-Stahlerzeugungsverfahren für die Anwendung von Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen

Von W. Schreiber, Mailand

(Übersicht über die Sauerstoff-Frischverfahren: LD-Verfahren, Rotor, Kaldo-Konverter, bodenblasender Konverter; Auftreffen des Sauerstoffstrahles auf das Bad; Vorgänge im Bad; die Sauerstoffzuführung; Ursachen der Oxydstaubbildung und deren Vermeidung durch Dampfzusatz oder Schlackenschutzschicht; Parallelen zur Sauerstoffanwendung im SM-Ofen.)

(Outline of oxygen-steelmaking processes: LD-process, Rotor, Kaldo-converter, bottom blowing converter; contact of oxygen jet with the metal bath; proceedings in the bath; supply of oxygen; causes of oxide dust development and their suppression by steam addition or protective slag layer; comparisons to use of oxygen in open hearth furnaces.)

(Sommaire des procédés de fabrication de l'acier à l'oxygène: procédé LD, Rotor, convertisseur Kaldo, convertisseur soufflant par le fond; contact du jet d'oxygène avec le bain de métal; processus dans le bain; l'introduction de l'oxygène; les causes du développement de la poussière et leur suppression par l'addition de vapeur ou par une couche de laitier; analogies de l'emploi d'oxygène dans le four Martin.)

Während einige der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren der Zuführung von Sauerstoff in den SM-Ofen bereits seit längeren Jahren bekannt und mehr oder weniger verbreitet sind, ist das Aufblasen von Sauerstoff auf das Bad mittels durch das Gewölbe und auf andere geeignete Weise eingeführter Blaselangen verhältnismäßig jung. Das Arbeiten im Herdofen mit Hilfe der Gewölbelanze, das in Zukunft wahrscheinlich an Bedeutung gewinnen wird, bietet eine gewisse Parallele zu jenen neuen Stahlerzeugungsverfahren, die in den letzten Jahren entwickelt wurden und die direkte Frischung durch gasförmig zugeführten, technisch reinen Sauerstoff mehr oder weniger verwirklichen. Im Folgenden soll nun die Sauerstoffanwendung im SM-Ofen von der Seite der Veröffentlichungen über die Sauerstoff-Frischprozesse betrachtet werden, um zu sehen, ob sich daraus einige Erkenntnisse für die erstere gewinnen lassen, wobei jedoch nicht beabsichtigt ist, die Funktion des Siemens-Martin-Ofens auf einen reinen Sauerstoff-Frischprozeß zu beschränken.

Es wurden in diesem Zusammenhang Informationen aus der Literatur gesucht, vor allem über:

1. Die Verfahren zur Stahlerstellung mittels Sauerstoff ohne zusätzliche Beheizung im allgemeinen, und ihre Kennzahlen, ausgehend von der Annahme, daß für den Stahlwerker, der Sauerstoff noch nicht verwendet, eine solche Übersicht von Interesse ist.
2. Die Vorgänge beim Sauerstoffblasen in den verschiedenen Konvertergefäßen im allgemeinen, und zwar im Hinblick auf Parallelen beim Blasen mit der Gewölbelanze.
3. Die Ursache der Entstehung des braunen Oxydrauches und Möglichkeiten zu dessen Vermeidung.

Auf die metallurgischen Vorgänge in Metallschmelze und Schlacke wird in diesem Rahmen nur am Rande eingegangen.

### A) Kurzer Überblick über die Sauerstoff-Frischverfahren

#### 1. Das LD-Verfahren

Dieses heute bereits weltweit angewendete Verfahren wurde zuerst in den Stahlwerken Linz und Donawitz zur Betriebsreife entwickelt, aufbauend auf gewissen Vorversuchen, zum Beispiel von C. V. Schwarz (23), R. Durrer und H. Hellbrügge (33).

Das Frischen des eingeleerten flüssigen Roheisens, dem Schrott zur Kühlung sowie Schlackenbildner zugesetzt werden, erfolgt in einem nur oben offenen Konverter-Gefäß („Tiegel“), in dem durch eine senkrecht von oben hängende Düse beziehungsweise Lanze Sauerstoff auf das Bad geblasen wird (Abb. 1a).

Die hier verfügbaren Unterlagen sind teilweise schon einige Jahre alt, wesentliche Änderungen dürften aber kaum mehr eingetreten sein (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8). In der letzten Zeit sind ferner einige Berichte über in verschiedenen Ländern neu in Betrieb genommene LD-Anlagen erschienen.

Nachstehend seien einige Betriebsangaben für 30- bzw. 50-t-Konverter schlagwortartig angeführt:

Einsatz: Schrott: bis 25 % (3), normal Linz (4) und Donawitz (8/3) 16—18 %, auch höhere Werte bei Si-reichem Roheisen (13).

Kalk: Linz 5—6 % (3), Donawitz 4,5 % (4), (Si-Gehalt des Roheisens in Donawitz niedriger als in Linz). Dominion Foundries 7 % (30).

O<sub>2</sub>-Zufuhr: O<sub>2</sub>-Anlage Linz (8/4) Linde-Fränk 2100 Nm<sup>3</sup>/h, 98 %/oig, 1980 Nm<sup>3</sup>/h, 99,5 %/oig.

O<sub>2</sub>-Anlage Donawitz (2) Messer, 99,5 %/oig.

O<sub>2</sub>-Anlage Mc Louth (30) 4000 Nm<sup>3</sup>/h, 99,5 %/oig.

O<sub>2</sub>-Anlage Dominion Foundries (34) 3000 Nm<sup>3</sup>/h, 99,5 %/oig.

(Der Reinheitsgrad ist erforderlich um den gewünschten niedrigen N<sub>2</sub>-Gehalt im Stahl zu wahren.)

Hochdruckspeicherung 25 kg/cm<sup>2</sup> (2).

Energiebedarf 0,8—0,9 kWh/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> (2) bzw. 0,6 kWh/Nm<sup>3</sup> (34).

Zugeführte Menge für 30-t-Konverter 6000 bis 7000 Nm<sup>3</sup>/h, unter 4—12 kg/cm<sup>2</sup>, normal 8—10 kg/cm<sup>2</sup> (8/3).

O<sub>2</sub>-Verbrauch 55—57 Nm<sup>3</sup>/t Rohstahl (1), dazu 2—3 Nm<sup>3</sup>/t für Warmblasen, Mündungputzen usw., zusammen etwa 60 Nm<sup>3</sup>/t (8/1).

52 Nm<sup>3</sup>/t (34).

Chargendauer: Blasedauer 18 min. (8/3), 22—25 min. (5), Gesamt-Chargendauer 40 min.

Blasedauer 22 min., Gesamt-Chargendauer 34 bis 45 min. (30).

Eisenausbringen: Donawitz (4):

Einsatz 855 kg Roheisen

162 kg Schrott

1 kg Zuschläge

1018 kg, flüssiges Ausbringen 927 kg

= etwa 91 %.

Linz (8/1): etwa 90 %.

Leistung: 30-t-Tiegel, Linz 27—30 Chargen/24 h =

1,25 Chargen/h oder etwa 37,5 t/h (3),

bis 34 Chargen/24 h oder 44 t/h (8/3),

bis 43 Chargen/24 h oder 55 t/h (11).

40—60-t-Tiegel Mc Louth

bis zu 32 Chargen/24 h oder 60 t/h (30).

Abhitzekeessel: 1 t Dampf/t Stahl, Dampf 450 °C, 45 kg/cm<sup>2</sup>, Ölzusatzfeuerung für Blasepausen (3).

Haltbarkeit: 1954 werden für Linz 190—240 Chargen, Durchschnitt 215, Magnesit-Dolomit-Verbrauch 5 kg/t angegeben (8/1, 3),

1958 nach H. Trenkler (11) 250 Chargen Haltbarkeit mit einem Verbrauch von insges. 5,5 kg/t.

F. Mc Mulkin nennt 250 Chargen und Dolomitverbrauch 10 kg/t (30). Über Haltbarkeiten mit

Magnesitsteinen nach Versuchen mit anderen Zustellungsarten berichtet A. Wegscheider 1956 (6), wobei etwa 400 Chargen erreicht wurden, was mit einer Angabe von R. C. Austin bei Mc Louth (13) übereinstimmt. In neuerer Zeit wurden in Donawitz mit Spezial-Magnesitsteinen etwa 600 Chargen erreicht.

Staubanfall: 8—10 kg/t (3)

Linz (8/1)

Donawitz (4)

5 % > 1 μ

15 % > 1 μ

45 % 1—0,5 μ

65 % 1—0,5 μ

50 % < 0,5 μ

20 % < 0,5 μ

## 2. Das LD-Verfahren mit phosphorreichem Roheisen

In Anlehnung an das LD-Verfahren hat man in Huckingen versucht, auf apparaturnäßig analoge Weise Thomas-Roheisen zu frischen (9) (10) und hierzu einen provisorisch hergerichteten 25-t-Thomas-Konverter benützt. Das Verfahren scheint technisch im Wesentlichen gelöst, das heißt, die Erzeugung von dem SM-Stahl gleichwertigem Stahl scheint bewiesen, die Wirtschaftlichkeit dürfte aber nicht gegeben sein.

Einige Betriebsdaten:

Einsatz: Schrott bis 40 %.

O<sub>2</sub>-Zufuhr: O<sub>2</sub>-Menge 4200 Nm<sup>3</sup>/h, vermindert aus metallurgischen Gründen (Entphosphorung) auf 2400 Nm<sup>3</sup>/h.

O<sub>2</sub>-Verbrauch bei Blasezeit 45 min. 85 Nm<sup>3</sup>/t Roheisen.

O<sub>2</sub>-Verbrauch bei Blasezeit 60 min. 115 Nm<sup>3</sup>/t Roheisen.

Ausbringen: 82—86 %.

Haltbarkeit: Anzunehmen mit 80—100 Chargen (zum Vergleich Thomas-Verfahren etwa 300 Chargen).

Dolomit-Verbrauch O<sub>2</sub>-Prozeß 30—40 kg/t  
(Thomas-Prozeß 12—14 kg/t).

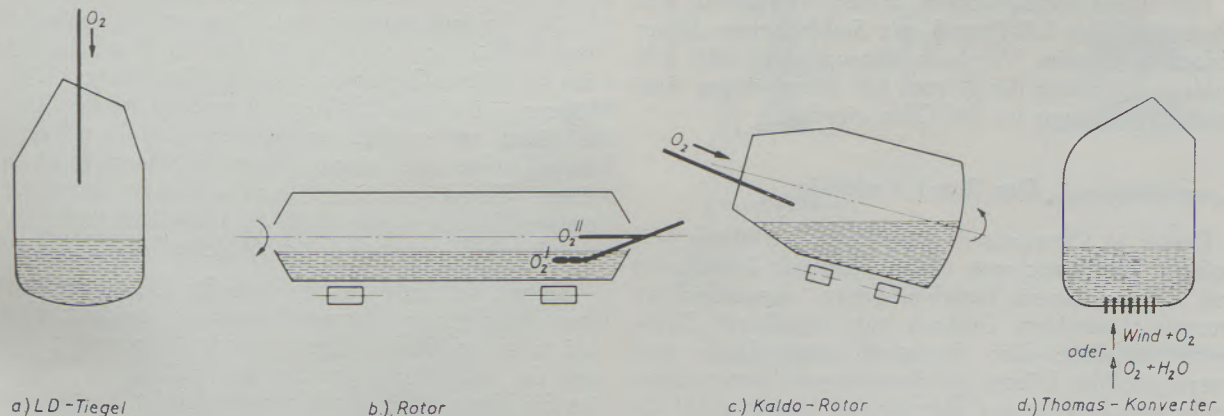


Abb. 1

Schema der Sauerstoff-Frischverfahren

Auch die Resultate von Pompey (39), wo verschiedene Verbesserungen in der Arbeitsweise erzielt wurden, dürften noch nicht befriedigen.

In Luxemburg wurde ein Verfahren (O.C.P.) entwickelt, über das E. Metz (38) berichtet hat. Danach wird, zusammen mit dem Sauerstoff, durch die Blase-lanze Kalkstaub, und zwar etwa zwei Drittel der Gesamt-kalkmenge aufgeblasen. Die Versuche wurden in einem 26-t-Konverter durchgeführt und es scheint, daß mit diesem Prozeß ein wesentlicher Schritt nach vorwärts bei der Verarbeitung von Thomas-Roheisen durch das LD-Verfahren gemacht wurde.

Einige Betriebsdaten:

Einsatz: Schrott: 21 % (bei den Versuchen).

Kalk: 8—12 %, wovon etwa zwei Drittel, 65 bis 80 kg/t, als Pulver eingeblasen.

O<sub>2</sub>-Zufuhr: O<sub>2</sub>-Menge maximal 9000 Nm<sup>3</sup>/min., unter 17 kg/cm<sup>2</sup>. O<sub>2</sub>-Verbrauch 55 Nm<sup>3</sup>/t.

Chargendauer: Blasedauer 16—20 min., Gesamtchargendauer 40—45 min.

Ausbringen: etwa 90 %.

Haltbarkeit: Dolomitverbrauch angenommen 7—10 kg/t.

Praktisch gleichartig durch die Anwendung von Kalkpulver wirkt das IRSID-OLP-Verfahren nach B. Trentini und M. Allard (40) (41).

H. Trenkler berichtet (11) über Versuche zum Frischen von Roheisen nach dem LD-Verfahren bei einem P-Gehalt mit 0,5—1,5 % P, der zwischen dem Stahlroheisen und dem eigentlichen Thomas-Roheisen liegt. Metallurgisch wird das Problem durch Entphosphorung vor der Entkohlung und Schlackenwechsel gelöst.

Kalkverbrauch 11 %.

Schmelzdauer um 12 min. länger als normale LD-Charge.

Haltbarkeit 160 Chargen. Verbrauch an feuerfestem Material 7,5 kg/t.

Die Verarbeitungskosten dieses Verfahrens sind gegenüber dem LD-Prozeß mit Stahlroheisen höher, jedoch wird zum Vergleich angenommen, daß eine analoge Erhöhung der Kosten bei Verarbeitung eines solchen Roheisens im SM-Ofen eintritt.

### 3. Das Rotor-Verfahren

Dieses in Oberhausen entwickelte Verfahren (12) bedient sich eines mit einem Magnesit-Dauerfutter und Teer-Dolomit-Verschleißfutter ausgekleideten trommelofenartigen Gefäßes mit regelbarer Drehgeschwindigkeit. Der Sauerstoff wird durch zwei wassergekühlte Düsen beziehungsweise Lanzen stirnseitig eingeblasen, und zwar einmal primär unter die Badoberfläche, und sekundär über dieselbe. Das Rotor-Verfahren ist daher nicht als reines Aufblaseverfahren zu betrachten (Abb. 1b).

Der Rotor verarbeitet Thomas-Roheisen durch ein Zweischlackenverfahren.

Einige Betriebsdaten:

Rotor-Gefäß: Kapazität 60 t (1. Rotor).

Drehzahl 0,1—0,5 U/min.

Einsatz: 997 kg Roheisen/t Stahl

155 kg Erz/t Stahl

125 kg Kalk/t Stahl

O<sub>2</sub>-Zufuhr: Zugeführte Menge primär 1000 Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub>, 100<sup>0</sup>/oig, sekundär etwa 5500 Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub>, 70—90<sup>0</sup>/oig, wobei sich ein durchschnittliches Verhältnis von 1 : 4, auf 100<sup>0</sup>/o O<sub>2</sub> gerechnet, ergibt.

Druck 4 kg/cm<sup>2</sup>.

O<sub>2</sub>-Verbrauch 70 Nm<sup>3</sup>/t, für Warmblasen etwa 5—10 Nm<sup>3</sup>/t.

O<sub>2</sub>-Einbringen aus Erz 27 Nm<sup>3</sup>/t.

Kühlwasserbedarf: 90 m<sup>3</sup>/h.

Chargendauer: Einsetzen Erz und Kalk	15 min.
Einsetzen Roheisen	15 min.
Blasen	60 min.
Abschlacken	10 min.
Abstich	10 min.
	<hr/>
	1 Stunde 50 min.

Gesamtchargendauer 2 Stunden.

Eisenausnutzung: 98 % des Eiseneinsatzes aus allen Fe-Trägern.

Leistung: Bei obigen Verhältnissen etwa 30 t/h. Von einem 100-t-Rotor werden 1000—1200 t/24 h, also gegen 50 t/h erwartet.

Dolomitverbrauch: 50 kg/t, wahrscheinlich auf 35 kg/t zu vermindern.

Lanzenhaltbarkeit: 300 Chargen.

### 4. Das Kaldo-Verfahren

Der Kaldo-Konverter von Domnarvet, entwickelt von B. Kalling (14) (15) (42), ist ein Frischaggregat, das als Mittelding zwischen dem „Rotor“ von Oberhausen und einem LD-Tiegel betrachtet werden kann. In einem rotierenden, schräg liegenden Birnengefäß, ausgekleidet mit einem Magnesit-Dauerfutter und einem Teerdolomitstein-Verschleißfutter, bläst eine wassergekühlte Lanze durch die Halsöffnung in schrägem Winkel Sauerstoff auf die Badoberfläche (Abb. 1c).

So wie der Rotor wurde auch das Kaldo-Verfahren zum Frischen von Thomas-Roheisen entwickelt. Hierbei wird im Wesentlichen die Entphosphorung noch vor der Entkohlung erreicht, das heißt bei 1,5 % C ist der Hauptanteil des P herausgefrischt. Es wird mit zwei Schlacken gearbeitet, die als Düngemittel geeignet sind. Es kann aber auch Stahlroheisen verarbeitet werden.

Betriebszahlen für Thomas-Chargen:

Kaldo-Rotor-Gefäß: Kapazität etwa 28 t (Abstichgewicht 1. Rotor).

Drehzahl 0—30 U/min. (hohe Drehzahl ergibt kleineren FeO-Gehalt der Schlacke bei hoher Viskosität und umgekehrt).

Einsatz: Erz (55 %ig) zur Kühlung an Stelle von Schrott, 100—150 kg/t.

Kalk 12—16 %.

O<sub>2</sub>-Zufuhr: 58—70 Nm<sup>3</sup>/t, im Durchschnitt 65 Nm<sup>3</sup>/t, unter gewissen Bedingungen niedriger (42).

Druck 3 kg/cm<sup>2</sup>.

Chargendauer: Blasezeit 40—50 min., Gesamtzeit 75—100 min.

Ausbringen: etwa 90 % des Fe-Einsatzes.

Leistung: Nach obigen Verhältnissen max. 22 t/h, praktisch 17 t/h. Von einem 100-t-Kaldo-Rotor werden etwa 50 t/h erwartet.

Bei Verwendung von Stahlroheisen erhöht sich die Leistung infolge kürzerer Blasezeit um etwa ein Drittel.

Haltbarkeit: 50 Chargen.

Dolomit-Verbrauch 30 kg/t, davon 10 kg Rücklauf.

Staubanfall: Grob 1,5 kg/t, fein 10 kg/t.

Für eine Installation ist die Lebensdauer der Zuströmung zu berücksichtigen, weshalb zwei Konvertergefäße vorhanden sein sollten (das Auswechseln erfolgt in zwei Stunden) oder besser zwei komplette Kaldo-Anlagen.

### 5. Bodenblasender Konverter mit Sauerstoffanwendung

An dieser Stelle sind noch Verfahren zu erwähnen, die sich des klassischen Thomas-Konverters bedienen, zum Zwecke der Qualitätsverbesserung jedoch mit Sauerstoffzusatz arbeiten (Abb. 1d). Der Sauerstoff wird hierbei einfach in die Leitung des Konverterwindes, noch vor dem Drehzapfen zugeführt. Die Sauerstoffanreicherung ist jedoch auf ein Maximum von etwa 35 % begrenzt, da darüber hinaus die Beanspruchung des Düsenbodens übermäßig wird.

Setzt man jedoch Wasserdampf in die Windleitung zu, so kann ein Volumenverhältnis von 50 : 50 oder bis zu 60 : 40 Sauerstoff : Dampf, unter Fortfall der Luft, erreicht werden (16) (17) (18) (19) (20) (21). Die hierbei erzielten Erkenntnisse sind in diesem Zusammenhang wegen der Rauch- und Staubfrage beim Sauerstoffblasen wichtig. Interessant ist ferner, daß der Schrottsatz, der sonst je nach Roheisenanalyse maximal die Hälfte des beim LD-Verfahren möglichen erreicht (21), auf gleiche Höhe gebracht werden kann, wenn für eine Nachverbrennung über dem Bad der austretenden CO- und H<sub>2</sub>-Abgase gesorgt wird (22). Weiters ist das Verblasen von Roheisen mit nur 0,7 % P und Si möglich.

Ansonsten scheinen diese Verfahren mit dem SM-Verfahren noch kaum in Wettbewerb zu treten und werden in diesem Zusammenhang daher nicht näher betrachtet.

## B) Die Vorgänge bei den Sauerstoff-Frischverfahren

### 1. Vorgänge beim Auftreffen des Strahles auf das Bad. Die unmittelbare Frischung

Über die dynamischen Verhältnisse des Sauerstoffstrahles und seines Auftreffens auf das Bad liegen die Ansichten und Versuchsergebnisse von H. Kosmider und Mitarbeiter (25), H. Rellermeier und Mitarbeiter (26) und vor allem R. Hammer und Mitarbeiter (27) vor. Deren Erkenntnisse sind von direkter Bedeutung für die Erklärung des Frischvorganges. Hierfür bestehen verschiedene Tendenzen und Theorien:

Der Sauerstoff soll möglichst tief in das Bad eindringen, um einerseits bestmöglichst „ausgenützt“ zu werden und um andererseits durch hohe kinetische Energie eine heftige Badbewegung und somit im Verein beider eine starke Frischwirkung zu erzielen.

Die Reaktionen im Bad erzeugen Umlaufströmungen und somit eine Fortpflanzung des Prozesses.

Beide Erwägungen gehen von der Annahme aus, daß der Sauerstoff am sogenannten Brennfleck aufgenommen wird. H. Rellermeier und R. Hammer hingegen korrigieren:

Der Sauerstoff wird weniger auf dem Bad, im Brennfleck aufgenommen, sondern vor allem über dem Bad.

Von Einfluß sind:

- Auftreff-Fläche,
- Auftreffdruck, Strahlkraft,
- Eindringtiefe.

Die Auftreff-Fläche wird bestimmt durch den Düsenabstand und durch die Düsenform (Laval'sche Düse, Streustrahldüse, siehe Abb. 2), nicht jedoch durch den Druck. Der natürliche Austritts-

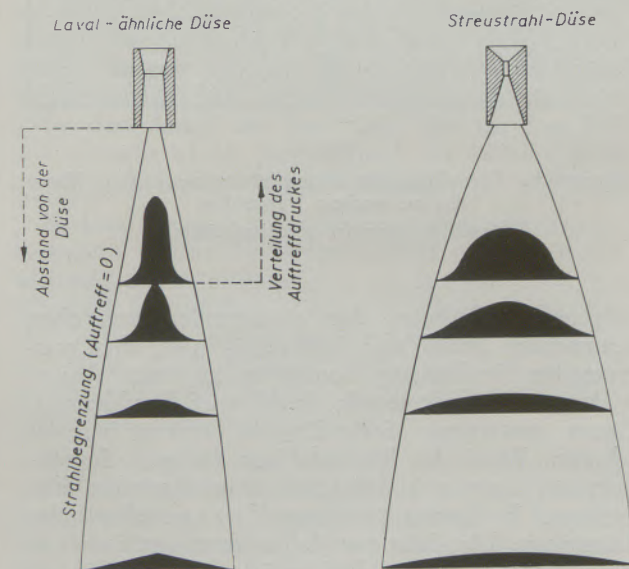


Abb. 2

Veränderung der Auftreffdrücke bei verschiedenen Lanzenabständen

(nach H. Kosmider u. Mitarbeitern)



winkel für ein Rohr ist zum Beispiel  $16^\circ$  (nach anderen Quellen  $14^\circ$ ). Die Auftreff-Fläche wächst natürlich auch mit größerem Düsenabstand.

Der Auftreffdruck ist, wenn der Vordruck konstant ist, vom Düsenabstand abhängig und nimmt natürlich mit zunehmender Distanz ab. Er wächst mit dem Quadrat der Geschwindigkeit. Der Druck ist bestimmend für die Strahlkraft.

Die Eindringtiefe wurde durch Modellversuche näher erforscht. Beim „freien Strahl“, um den es sich hier handelt, ist zu unterscheiden:

Der laminare, enge Strahl. Er erzeugt einen schmalen, tiefen Eindruck.

Der turbulente, breitende Strahl. Er erzeugt einen breiten, flacheren Eindruck.

Bei den vorliegenden Verhältnissen, vor allem der Geschwindigkeit, ist nur der turbulente Strahl möglich.

Nun der Vorgang nach R. Hammer:

Der Strahl trifft auf das Bad auf und schafft einen mehr oder weniger tiefen Eindruck. Ein Teil des Sauerstoffs wird von der Badoberfläche aufgenommen, der Rest, das heißt der größere Teil, wird nach oben

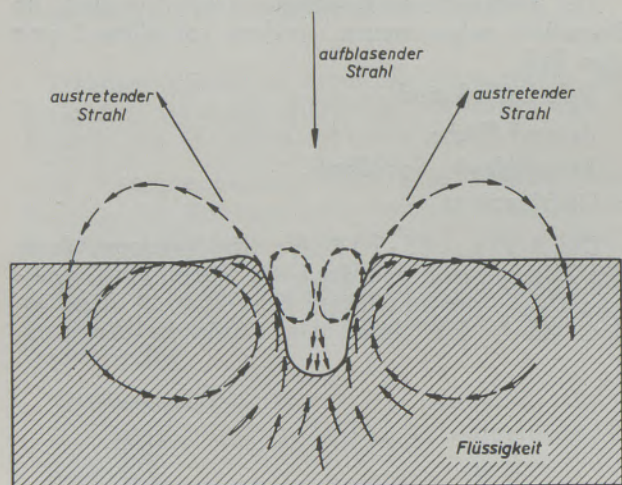


Abb. 3

Schematische Darstellung des Flüssigkeitsumlaufes beim Blasen bis zu starkem Versprühen (nach R. Hammer u. Mitarbeitern)

umgelenkt. Zwischen dem eintretenden, von oben kommenden Strahl und dem schräg nach oben austretenden Strahlenring kommt es zu einer Düsenwirkung: der austretende Strahl wird beschleunigt. Dieser austretende Sekundärstrahl erzeugt an der schrägen Wand der Eindrucksfläche Reibung, Sogwirkung; es lösen sich Tröpfchen ab und werden mitgerissen. Es kommt zu einem Versprühen der Flüssigkeit. Die Tröpfchen fallen dann (gefrischt) in einer Wurfparabel ins Bad zurück. Gleichzeitig erzeugt die erwähnte Reibung innen im Bad einen zum Zentrum gerichteten Kreislauf von Flüssigkeit (Abb. 3).

Beginnt man zu blasen, so entsteht zunächst ein schwacher Eindruck. Erhöht man die Geschwindigkeit,

so beginnt das Mitreißen der Badtröpfchen, das Versprühen. Erst jetzt entsteht brauner Oxydrauch, ein Zeichen, daß die Frischung eingesetzt hat. Um einen tiefen Eindruck zu erzielen (zum Beispiel Tiefe = Breite) ist aber ein größerer Blasaufwand erforderlich als zum Versprühen (zum Beispiel liegt bei einer 16-mm-Düse bis zu einer Bad-Distanz von 750 mm der Versprühbeginn noch unter der Schallgeschwindigkeit). Die Reaktion ist schon im Gange bevor der Strahl wirklich tief eindringen kann. Ein Hinweis dafür, daß die unmittelbare Frischung nicht im Bad, sondern über dem Bad erfolgt.

## 2. Die Vorgänge im Bad. Die mittelbare Frischung

Neben der beschriebenen, unmittelbaren Frischung, das heißt Oxydation der Eisenbegleiter (und leider auch eines kleinen Teiles des Eisens selbst) spielen noch mittelbare Frischvorgänge im Bad selbst eine Rolle, das heißt die Tendenz zur Herstellung des metallurgischen Gleichgewichtes, wie sie zum Beispiel im SM-Ofen vorherrscht. Einen günstigen Einfluß darauf hat sicher die erwähnte Badbewegung um die Aufblasestelle herum, vergleichbar mit der Bewegung in einem Induktions-Ofen.

H. Hauttmann (8/2) erklärt die Badbewegung und die mittelbare Frischung durch ein Absinken der schon gefrischten Badteile, die ein höheres spezifisches Gewicht,  $7,1 \text{ g/cm}^3$ , aufweisen als das umgebende Roheisen mit  $6,5 \text{ g/cm}^3$ . Der überschüssige Sauerstoff der gefrischten Schmelze wird an die Nachbarschaft abgegeben nach der Formel  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ . Das Absinken der Badmitte wird durch den Druck des unter dem  $\text{O}_2$ -Strahl entstehenden  $\text{CO}$  gefördert. H. Trenkler (1) (8/1) spricht auch von einem Konzentrationsgefälle, das von der Aufbrennstelle zu den anderen Badteilen entsteht und eine stürmische Badbewegung, begleitet von starker  $\text{CO}$ -Entwicklung (gleichzeitige „Selbstdesoxydation“) zur Folge hat.

Interessant ist auch das von H. Kosmider (25) beschriebene „Pufferschlacken - Oxydationsverfahren“. Das Frischen erfolgt danach ebenfalls nicht unmittelbar nach den unter 1. beschriebenen Vorgängen, sondern im Wesentlichen mittelbar über die Schlacke bzw. den darin enthaltenen Sauerstoff, also analog dem Herdfrisch-Prozeß. Bei entsprechend niedrigen Längendrücken,  $3\text{--}5 \text{ kg/cm}^2$  oder noch weniger, und hohen Badabständen,  $800\text{--}1000 \text{ mm}$ , wird die Bildung einer Schlackenschicht gestattet und diese dann nicht vom Strahl durchdrungen, was nach diesem Verfahren, vor allem aus metallurgischen Gründen, beabsichtigt ist. Die angenehme Begleiterscheinung dieses Verfahrens ist, daß bei einer Schlackenschicht von  $120 \text{ mm}$  unter den angegebenen Verhältnissen durch Vermeidung der direkten Berührung zwischen  $\text{O}_2$  und dem Bad kein brauner Oxydrauch entsteht.

Nach Ansicht des genannten Verfassers ist das Pufferschlacken-Verfahren an kein bestimmtes Frischgefäß gebunden, sondern könnte ebensogut in anderen Aggregaten, zum Beispiel SM-Ofen, verwirklicht werden. Auch eine Kombination beider Prin-

zipien, also eine erste Periode mit unmittelbarer Frischung durch direktes Aufblasen auf das Bad und eine darauffolgende Periode mittelbarer Frischung oder „Fertigmachen“ über die Pufferschlacke, ist denkbar.

In diesen Rahmen gehört auch das von H. T. Brandi (37) beschriebene Phoenix-Lanzenverfahren. Hier wird in der mittleren Phase eines verbesserten Thomas-Prozesses in dem umgelegten Konverter Sauerstoff aufgeblasen und ein derartiges Schlackenreaktionsverfahren angewendet.

Dem Pufferschlacken-Prinzip entgegengesetzt wirkt wohl ein hier zu erwähnendes Patent der VOEST (28) betreffend eine Düsenausbildung, die einen rotierenden Strahl ergibt mit einer ebenso rotierenden Wirkung auf die Schlacke, um das Bad von dieser freizuhalten.

Zusammenfassend erhalten wir aus den etwas divergierenden Ansichten verschiedener Verfasser den Eindruck, daß die Frischung durch ein Zusammenwirken mehrerer Prozesse auf, über und in dem Bad, sowie teilweise in der Schlacke, erfolgt und es sich um die Frage handelt, welcher von diesen Prozessen gegenüber den anderen überwiegt oder überwiegen sollte.

### 3. Badbewegung durch Einblasen

Hinsichtlich der Einblaselanze (Türlanze) des SM-Ofens sind die Vorgänge im Rotor (12) interessant, deren theoretische Grundlagen von L. v. Bogdandy und Mitarbeitern (36) erklärt werden. Ausgegangen wird von dem Wunsche, das Metallbad, welches von der Schlackenschicht bedeckt ist, in möglichst direkte Berührung mit der sauerstoffreichen Atmosphäre (Sekundärsauerstoff) zu bringen. Zu diesem Zwecke bedient man sich des Prinzips der „Mammutpumpe“. Sauerstoff wird primär (Einblaselanze) unter die Badfläche geblasen. Die aufsteigenden, expandierenden CO-Gase („Treibmittel“) bewirken eine Förderung der umgebenden Flüssigkeit nach oben: das Metall durchdringt die Schlackenschicht und kommt damit unter die Einwirkung des Sekundärsauerstoffs.

Zwischen der Flüssigkeitsförderung nach oben mit der Mammutpumpe und dem Gaseinbringen besteht ein Verhältnis nach der Gleichung

$$\frac{dV_{fl}}{dt} = \frac{l_t}{l_f} \frac{dV_{gas}}{dt}$$

wobei  $V_{fl}$  = Flüssigkeitsmenge  
 $V_{gas}$  = Gasmenge  
 $l_t$  = Eintauchtiefe  
 $l_f$  = Förderhöhe  
 $t$  = Zeit

Die fördernde oder, ganz allgemein, badbewegende Wirkung des Einblasens wird also mit zunehmender Eintauchtiefe größer.

### 4. Beobachtung des auftreffenden Strahles

Zum Unterschied von zum Beispiel dem LD-Konverter wird bei der Anwendung von Blaselanzen im SM-Ofen eine gute Beobachtung des auftreffenden Sauerstoffstrahles ermöglicht, wenn auch gegenüber dem LD-Verfahren hinsichtlich Lanzenabständen und Sauerstoffmengen gewisse Unterschiede vorhanden sind.

In einem engeren Umkreis, etwa einem halben Meter, um die Lanze herum, werden ständig aus dem Bad kleinere und größere Tropfen hochgeschleudert, in eine Höhe von 20 cm bis einem halben Meter. Interessant ist die Wirkung der Flammengase, die durch ihre Energie im allgemeinen ein höheres Spritzen der Tröpfchen verhindert. Während der Umsteuerung, also bei abgestelltem Brennstoff, werden solche kleinere Teilchen sichtbar, die bis knapp unter das Gewölbe gelangen können. Der Brennfleck selbst ist hinter diesem Vorgang kaum sichtbar, doch ähnelt sein Widerschein einem auftreffenden Lichtbogen.

### 5. Das Frischgefäß

Der Vergleich zwischen einem Sauerstoff-Konverter, zum Beispiel einem LD-Tiegel, und dem SM-Ofenherd als Frischgefäß muß gezogen werden, sobald der Sauerstoff nicht nur zur Erhöhung der Flammentemperatur, sondern zur direkten Frischung des Bades eingesetzt wird, das heißt, wenn der Siemens-Martin-Ofen seine Aufgabe als Einschmelzgerät erfüllt hat und der Einsatz praktisch zur Gänze flüssig vorliegt. Es ist dies der Moment, in dem mit der Sauerstoffzufuhr in oder auf das Bad im allgemeinen begonnen wird. (Bei hohen Roheiseneinsätzen mit hartem Einlauf werden auch C-Werte von 0,5 bis maximal 1,0 % abgewartet.)

Die Badbreite eines großen SM-Ofens ist größer als die eines LD-Tiegels (lichter Durchmesser in Linz etwa 2700 mm), die Badtiefe etwas kleiner. Die Konzentration der CO-Abgase über der Badfläche dürfte geringer sein. Für deren Verbrennung steht außer dem Anteil des Sauerstoffs, der aus dem Bad unverbraucht wieder austritt, noch der Luftüberschuß aus den Flammgasen zur Verfügung.

H. Hauttmann (8/2) mißt den geometrischen Verhältnissen wesentliche Bedeutung bei und äußert die Meinung, daß es nicht möglich sei, in einem SM-Ofen LD-Stahl herzustellen. Dieser Vergleich dürfte sich aber auf die Annahme beschränken, daß Stahl ausschließlich durch Aufblasen von Sauerstoff erzeugt werden soll unter Verzicht auf die übrigen Möglichkeiten des Herdfrischprozesses.

Während im LD-Konverter die Sauerstoffzuführung aus Platz- und Haltbarkeitsgründen auf eine einzige Lanze beschränkt ist, wobei die ideale Form des Gefäßes auch nicht mehr verlangt, bestehen hinsichtlich der Lanzenzahl beim SM-Ofen raummäßig kaum Begrenzungen. Infolge der größeren Badoberfläche und der kleineren Badtiefe ist eine Aufteilung der Sauerstoffzufuhr der Länge nach möglich oder sogar notwendig und zwei Gewölbelanzen je Ofen sind bereits

üblich. Vielleicht würde sich eine weitere Erhöhung der Lanzenzahl bewähren.

### 6. Die Sauerstoffzufuhr

Prinzipiell kommen für die Sauerstoffzufuhr, wie im Teil I näher erläutert, Lanzen mit oder ohne eingesetzter Düse in Frage. Berechnungsgrundlagen für Düsen befinden sich in einer Arbeit von C. V. Schwarz (23), die ansonsten vor allem Betrachtungen über die Frischgeschwindigkeit im SM-Ofen liefert und noch ohne die heutigen Erfahrungen in der Sauerstoffanwendung verfaßt wurde.

Die Aufblaselanzen sind durchwegs wassergekühlt und in ihrem vorderen Teil, das heißt die Düse, aus Kupfer gefertigt. Die Kühlwassertemperatur darf 40 °C nicht überschreiten (3). Für den Kühlwasserverbrauch findet sich eine Angabe von 16 m<sup>3</sup>/h und darüber, in Abhängigkeit des Düsenabstandes vom Bad (24), eine andere mit 30 m<sup>3</sup>/h (41).

Zur Verlegung der Sauerstoffleitungen bestehen technische Grundsätze sowie behördliche Vorschriften, die zu beachten sind (32). Die maximal zulässige Geschwindigkeit beträgt 8 m/sec., für Krümmungen gilt  $r \text{ min.} = 5 D$ , besser 8—10 D, der maximal zulässige Druck ist 30 kg/cm<sup>2</sup>. Die angewendeten Drucke liegen allerdings bei 12 bis 18 kg/cm<sup>2</sup> (32), maximal bei 25 kg/cm<sup>2</sup> (4), beim Rotor- und Kaldo-Verfahren mit niedrigem Druck an den Düsen wahrscheinlich noch niedriger. In den Leitungen sollen Kupferteilstücke eingeschaltet sein, um im Notfall ein Abrennen der ganzen Leitung zu verhindern. Zur Vermeidung von Rostbildung in den Leitungen sollte der Sauerstoff vollkommen trocken sein, während H. Trenkler (3) andererseits erwähnt, daß feuchter O<sub>2</sub> die Entschwefelung begünstigt. Daran wird auch hinsichtlich eines eventuellen Dampfzusatzes zu denken sein.

### 7. Betriebsbedingungen

Mit welchen tatsächlichen Werten wird nun der Frischprozeß mit der Lanze im Betrieb durchgeführt? Veränderliche sind:

- O<sub>2</sub>-Druck vor der Düse,
- O<sub>2</sub>-Menge,
- O<sub>2</sub>-Geschwindigkeit,
- Abstand der Düse vom Bad,
- Blasezeit.

Der Druck liegt bei den hier interessierenden Blaseverfahren (also mittels Aufblaselanze) bei 8 bis 10 kg/cm<sup>2</sup> (8/3), 10,5 kg/cm<sup>2</sup> (29), in Ausnahmefällen (Pufferschlacken-Verfahren) (25) niedriger, 3—5 kg/cm<sup>2</sup>, Rotor 4 kg/cm<sup>2</sup>. Die Druckwerte bei SM-Ofenlanzen liegen in der gleichen Größenordnung.

Für Sauerstoffmengen liegen Angaben vor mit: 6—7000 Nm<sup>3</sup>/h (8/3), 2400 Nm<sup>3</sup>/h (10), 5500 Nm<sup>3</sup>/h (12). Die Gewölbelenzen von SM-Öfen arbeiten mit wesentlich niedrigeren Mengen, z. B. 1000 Nm<sup>3</sup>/h (31), 1600 Nm<sup>3</sup>/h, 1800 Nm<sup>3</sup>/h (35), dies teilweise auf zwei Lanzen aufgeteilt.

Über die Düsen-Austrittsgeschwindigkeiten und Düsenformen finden sich nur wenige Hinweise. H. Rellermeyer und T. Kootz (24) erwähnen bei Versuchen in einem konverterähnlichen Gefäß mit mehreren Düsen Gesamtquerschnitte von 1600 mm<sup>2</sup> für Luft und 500 bis 1250 mm<sup>2</sup> für Sauerstoff, wobei mit Geschwindigkeiten von 200 bis 1100 m/sec., dann begrenzt auf 550 bis 730 m/sec. gearbeitet wurde. Die Linzer Düse hat Laval-Form (8/3), die Dimensionen hängen von der Konvertergröße und der gewünschten Blasedauer ab. Bei SM-Ofenlanzen bewegen sich die Geschwindigkeiten in ziemlich weiten Grenzen. Bei einer 1"-Düse (Einzellanze) und 1700 Nm<sup>3</sup>/h (31) ergeben sich 930 m/sec. Die Möglichkeit zur Aufteilung der Düsenaustritte in mehrere Ströme wurde bereits im vorhergehenden Teil erwähnt. In einem solchen Fall wurde eine Zuführung in 6 Einzelmündungen unterteilt, wobei sich bei zwei Lanzen Austrittsgeschwindigkeiten von nur 180—280 m/sec. ergeben.

Als Düsenabstand kommen für das LD-Verfahren 200 bis 1500 mm in Frage, in Linz wird mit 900 mm gearbeitet (8). Bei den Versuchen in Huckingen (10) wurde von etwa 800 bis 1700 mm variiert und dabei festgestellt, daß neben den Wirkungen auf das Bad auch ein Einfluß auf die Verbrennung der CO-Frischgas besteht, das heißt eine größere Distanz ergibt eine bessere Nachverbrennung. Diese dürfte im SM-Ofen ohnedies gesichert sein, sofern genügend Luft zugeführt wird.

Die Blasezeit (und auch die O<sub>2</sub>-Menge pro Zeiteinheit) ergibt sich beim Konverterprozeß aus dem praktischen Gesamt-Sauerstoffbedarf und der Zeit, die zur Sauerstoffaufnahme bei gleichzeitigem Ablauf der metallurgischen Vorgänge, unter Berücksichtigung der jeweils erforderlichen Temperaturverhältnisse, benötigt wird. Letztere hängen auch von der Prozeßart, das heißt dem verwendeten Roheisen ab. So wird für Thomas-Roheisen von einer erforderlichen Blasezeit von 45—60 min. berichtet (10) (12) (15), während mit Stahlroheisen in 18 bis 20 min. geblasen wird (8/3) (5) (30). Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich um eine Frischung, ausgehend vom ursprünglichen Gehalt an Eisenbegleitern des Roheisens handelt. Die Blasezeiten mit der Lanze im SM-Ofen sind meist länger.

### C) Die Rauchfrage beim Sauerstoff-Frischen

Über die Verfahren zur Abscheidung des Oxydstaubes aus den Abgasen beim Sauerstoff-Frischen ist verschiedentlich berichtet worden. Hier sollen aber die Möglichkeiten untersucht werden, die Bildung des Oxydrauches überhaupt zu vermeiden, ausgehend von der Befürchtung, daß dieser für Teile des SM-Ofens, zum Beispiel sein Gewölbe und sein Gitterwerk, nachteilhaft ist und, sollte dies in gewissen Fällen nicht zutreffen, vom Wunsche, Investitionen für eine Entstaubungsanlage zu ersparen, wenn eine Entstaubung behördlich vorgeschrieben werden sollte.

Es scheint ziemlich sicher zu sein, daß die Entstehung des braunen Oxydrauches eine unmittelbare Folge der sehr hohen Temperatur ist, die an der Auf-

treffstelle des technisch reinen Sauerstoffs herrscht, 3000 bis 3300 °C, und eine Verdampfung der Oberfläche des Bades am Brennfleck, beziehungsweise der hochgerissenen Eisentröpfchen bewirkt (18) (29) (36). Der Blasstaub besteht zu 93 % (8/1) oder 80–90 % (35) aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In der Tat ist der Dampfdruck von Eisen sehr temperaturabhängig. Er wurde von H. Kosmider und Mitarbeitern (18) bei verschiedenen Werten der Brennflecktemperatur, also der Temperatur an der Stelle unmittelbarer Berührung des Frischgases mit dem flüssigen Eisen, unabhängig vom Verfahren, wie folgt berechnet:

Frischgas	Brennfleck-temp. °C	$P_{\text{Fe}}$
gewöhnlicher Wind	2300	45 Torr
Wind + 35 % $\text{O}_2$	2650	460 Torr
$\text{O}_2$	3050	Siedepunkt überschritten
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1)	1950	noch zu vernachlässigen

Diese errechneten Temperaturen dürften sich in der Praxis durch Abstrahlung erniedrigen. So ist nach H. Hauttmann (8/2) die Temperatur in der Gegend des Brennflecks im LD-Tiegel etwa 2500 °C, nach G. S. Selkin (35) im SM-Ofen bis 2400 °C, also noch unterhalb des Verdampfungspunktes. Da sich die Staubmenge während des Blaseprozesses ändert, ist auch auf zeitliche Unterschiede in der Brennflecktemperatur zu schließen.

Wie aus vielen Quellen hervorgeht (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (25), tritt kein brauner Rauch auf, wenn nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren des bodenblasenden Konverters mit Sauerstoff und Wasserdampf, letzterer zwecks Schonung des Düsenbodens, gearbeitet, oder aber der Dampf absichtlich zur Rauchvermeidung zugesetzt wird. Die erwünschte Wirkung des Wasserdampfes (oder auch Wassers) ist eine Abkühlung der Brennfleckzone und dadurch Einschränkung der Eisenverdampfung. Es ist somit zu überlegen, ob beim Arbeiten mit der Aufblaselanze

der Dampf- beziehungsweise Wasserzusatz zulässig ist,

in welcher Menge und unter welchen Bedingungen er vorzunehmen ist.

Die Abkühlung der gesamten Schmelze, die nicht außer Acht zu lassen ist, ist eine Funktion des Verhältnisses von Sauerstoff zur Beimengung, also der Dampfmenge, die wir später näher betrachten werden. Der Wasserdampf ist aber nicht nur ein Abkühlmittel (durch die Dissoziationswärme, 57.800 kcal/Mol.), sondern auch ein sehr wirksames Frischmittel. 1  $\text{Nm}^3$  Dampf enthält 0,7 kg  $\text{O}_2$ , demgegenüber 1  $\text{Nm}^3$  Luft nur 0,3 kg  $\text{O}_2$ . Die Frischwirkung hängt vom  $\text{O}_2$ -Partialdruck ab, der schon bei 1400–1600 °C sehr groß ist (16) (17), bei 1700 °C ist die Dissoziation bereits zu 75 % vollzogen. Der Wasserdampf dissoziiert und oxydiert nach der Formel  $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{H}_2$ . Es wird also Wasserstoff frei, der ver-

brannt werden sollte, aber auch von der Schmelze aufgenommen werden kann.

Diesbezüglich liegen Untersuchungen von J. Daubersy und A. Decker (20) im bodenblasenden Konverter mit  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (60:40) vor, sowie von H. Neuhaus (19). Der  $\text{H}_2$ -Gehalt im Stahl ist am Anfang ziemlich hoch, zu Beendigung der Charge aber normal. Die theoretische Sättigung wird nicht erreicht. Beim Abgießen tritt eine weitere Verminderung des  $\text{H}_2$ -Gehaltes auf und dann noch beim Verwalzen. Qualitative Auswirkungen sind nicht feststellbar. Es ist nicht anzunehmen, daß die Gefahr einer Wasserstoffaufnahme beim Aufblaseverfahren größer ist. G. S. Selkin bestätigt (35), daß keine qualitativen Nachteile auftreten.

Prinzipiell dürfte also gegen einen Dampfzusatz zum Sauerstoff nichts einzuwenden sein.

Die Dampfmenge, oder allgemein das Verhältnis der Zusätze zum Sauerstoff, bestimmt den Grad der Abkühlung der Brennfleckzone, für den die oben angeführte Tabelle einen Anhaltspunkt gibt. Wir verfügen zunächst wieder über Angaben vom bodenblasenden Thomas-Konverter her, die aber, wie bereits gesagt, vor allem von der Notwendigkeit der Schonung des Düsenbodens nach oben zu diktiert werden. In Hagen-Haspe (18) (21) wurde mit einem Volumsverhältnis von 50:50 gearbeitet, die absoluten Mengen waren 7800  $\text{Nm}^3/\text{h}$  oder 50  $\text{Nm}^3/\text{t}$ . Das Gewichtsverhältnis  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  errechnet sich daraus mit 64:36 (Spez. Vol. Dampf = 1,23  $\text{Nm}^3/\text{kg}$ ). J. Daubersy (20) nennt ein Gewichtsverhältnis  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 60:40$ .

Bei den Versuchen mit dem Aufblaseverfahren in Hagen-Haspe (25) wurde auch mit Dampfzusatz gearbeitet, und zwar  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 75:25$ , dessen Zweck die Rauchvermeidung vor der Bildung der Pufferschlacke (siehe oben) war.

Beim Kaldo-Konverter (15) wird nicht Dampf, sondern Wasser zugegeben, 7 l/t Stahl, und zwar während der ersten Blase Minuten, also während der stärksten Staubentwicklung. Ein Einfluß auf die Wärmewirtschaft des Verfahrens ergibt sich dadurch nicht.

Ebenfalls Wasser, jedoch in drei- oder vierfacher Menge pro Tonne Stahl, wurde in den 180-t-Öfen in Saporoschje verwendet, worüber G. S. Selkin und Mitarbeiter (35) berichten. (Die beiden Gewölbelanzen blasen dort übrigens nicht auf, sondern in das Bad.) Das Sauerstoffblasen erstreckt sich von 30 bis 90 min. nach Roheiseneinleeren bis 0,07–0,1 % C. Das Gewichtsverhältnis  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  wird mit 0,93 während der Einschmelzperiode (etwa 1 Stunde) und 0,70 beziehungsweise später 0,47 (je etwa 30 min.) während des Fertigmachens angegeben. Bei 0,4 % C kann die Wasserzugabe beendet werden.

Diese hohen Wassermengen (umgerechnet auf Dampf ergeben sich Volumsverhältnisse, die dem Sauerstoff/Wasserdampf-Prozess im Thomas-Konverter entsprechen) heben einen Teil des durch Sauerstoff erzielten Vorteils wieder auf. So verlängerten sich die mit Sauerstoff allein erschmolzenen Chargen von durchschnittlich 5 Stunden 43 min. auf 6 Stunden

29 min. beim beschriebenen Wasserzusatz. Immerhin ist eine Leistungssteigerung und Wärmersparnis von je etwa 25 % gegenüber dem Betrieb ohne Sauerstoff erhalten geblieben.

Das Ergebnis der Staubvermeidung ist befriedigend: Bei Betrieb ohne Sauerstoff liegt die Staubmenge, gemessen aus den Luftschächten, bei etwa  $2 \text{ g/Nm}^3$  Rauchgas. Beim reinen Sauerstoffblasen hat die Oxydstaubentwicklung ihren Höhepunkt bei  $32 \text{ g/Nm}^3$  und liegt während der meisten Zeit über  $15 \text{ g/Nm}^3$ . Mit Wasserzusatz zum Sauerstoff 4 bis  $6 \text{ g/Nm}^3$ , maximal  $8 \text{ g/Nm}^3$ . Die „Entstaubung“ beträgt also etwa 75 %.

Nun zur Art der Dampf- und Wasserzugabe. Beim bodenblasenden Konverter wird der Dampf einfach in die Windleitung zugesetzt. Der Dampfdruck wird unter einer gewissen Berücksichtigung des verwendeten Sauerstoffdruckes zu wählen sein. Beim bodenblasenden Konverter, wo nur ein  $\text{O}_2$ -Druck von  $2,5 \text{ kg/cm}^2$  vorliegt, wird Dampf mit  $8 \text{ kg/cm}^2$  verwendet (16), in einem anderen Fall  $12 \text{ kg/cm}^2$  (17). Wichtig ist vor allem für den Thomas-Konverter, daß die Temperatur des Gemisches  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  über dem Sättigungspunkt des Dampfes beim Druck nach der Mischung liegt, also entweder überhitzter Dampf von  $300$  bis  $350^\circ\text{C}$  verwendet wird oder der Sauerstoff vorgewärmt wird, zum Beispiel auf  $150^\circ\text{C}$ ; dies um Kondenswasserbildung im Düsenboden zu vermeiden. Für die Aufblaselanze fallen diese Rücksichten natürlich fort.

Die Wasserzuführung zu den Gewölbelenzen der russischen Öfen (35) erfolgt unter  $8$  bis  $10 \text{ kg/cm}^2$ , einem Druck, der über dem in der Sauerstoffleitung liegt. Wasserleitung und Sauerstoffleitung sind zwei Zoll stark. Der Wassereintritt erfolgt über dem Gewölbe, knapp vor dem Anschluß der Lanzen mittels eines  $\frac{3}{4}$ "-Mundstückes, das parallel in die Sauerstoffleitung eingesetzt wird.

Bisher wurde die Vermeidung der Oxydrauchbildung durch Wasserdampf- oder Wasserzusatz zum Sauerstoff behandelt. Eine weitere Möglichkeit ist

das bereits beschriebene Pufferschlacken-Oxydationsverfahren (25).

Es wird angenommen, daß die Rauchbildung, das heißt die Eisenverdampfung dadurch vermieden wird, daß bei entsprechender Eigenschaft des Sauerstoffstrahles (Druck, Lanzenabstand) und Dicke der Schlackenschicht die Temperatur der darunter befindlichen Metallbadoberfläche nicht mehr die kritische Höhe erreicht (ähnlich wie dies zum Beispiel auch nicht der Fall ist bei größerer Distanz der  $\text{O}_2$ -Zuführung, nämlich aus den Kopfbrennern im SM-Ofen). Der „Brennfleck“ befindet sich nicht auf dem Metallbad, sondern auf der Schlacke und gibt letzterer jene hohe Aktivität („Sauerstoffpotential“), die das ganze Verfahren, die mittelbare Frischwirkung, erklärlich macht. Sollte jedoch trotz der abschirmenden Wirkung der Schlackenschicht noch eine gewisse Eisendampf- und Oxydbildung auftreten, so ist denkbar, daß die Schlacke durch eine filtrierende Wirkung den Rauch zurückhält.

Bei der Behandlung der Rauchfrage ist stets zu berücksichtigen, daß das Auftreten des Rauches über die Prozedurdauer nicht gleichmäßig ist. Die Rauchentwicklung ist am Anfang des Frischens, bei hohen C-Gehalten des Bades am stärksten und läßt beim Fertigblasen der Charge stark nach, sowohl im Sauerstoff-Konverter wie im SM-Ofen.

\* \* \*

Die beiden vorstehenden Arbeiten haben den Zweck, den Siemens-Martin-Stahlwerker, der noch keinen Sauerstoff verwendet, zu informieren, auf welche Weise heute bereits im Herdofen gearbeitet wird, welche Resultate dabei erzielt werden und ihn mit den auftretenden Vorgängen vertraut zu machen.

Gegenstand einer späteren Arbeit wird es sein, Schlüsse aus den heutigen Erfahrungen und Erkenntnissen zur weiteren Entwicklung des Siemens-Martin-Ofens zu ziehen und die Auswirkung auf die zukünftige Planung von Stahlwerksanlagen unter den geänderten Voraussetzungen aufzuzeigen.

### Zusammenfassung

Die technischen Parallelen, die sich bei der Sauerstoffanwendung im SM-Ofen gegenüber den Frischverfahren im Sauerstoff-Konverter bieten, veranlassen zu einer Untersuchung mit Hilfe der Literatur, wie weit die Erkenntnisse aus letztgenannten Verfahren und Vergleiche mit diesen für den SM-Ofen interessant sein können. Die Punkte dieser Recherche sind: Das metallurgische Aggregat und die technischen Mittel zur Durchführung der Verfahren. Die Vorgänge bei der Berührung des Bades durch den Sauer-

stoff. Die Oxydrauchbildung und Möglichkeiten zu deren Verhinderung.

Für die Steigerung der Leistung und damit Wirtschaftlichkeit des SM-Ofens eröffnen sich große Möglichkeiten durch wirkungsvolle Anwendung von Sauerstoff in Verbindung mit den Vorteilen, die der Ofen an sich bietet. Dabei sollen die Erkenntnisse aus den reinen Sauerstoff-Frischverfahren nicht außer Acht gelassen werden.

### Summary

Technical similarities between oxygen use in the open hearth furnace and steel making in the oxygen converter induce an inquiry by means of literature, whether the knowledge of the latter processes and

comparisons drawn may be of interest for the open hearth furnace. Points of this inquiry are: The metallurgical device and technical means for performance of the processes. The proceedings as the oxygen

gets in contact with the bath. Oxide-dust development and possibilities to avoid it.

Efficient use of oxygen combined with facilities offered by the furnace itself promise great poten-

tialities for increasing production, output and thus economy of open hearth furnaces. For this purpose, the knowledge of the pure oxygen steelmaking processes should not be neglected.

### Résumé

Les analogies techniques existantes entre l'emploi de l'oxygène au four Martin et les procédés au convertisseur à l'oxygène inspirent une étude à l'aide de la littérature, si les connaissances acquises des derniers procédés, et des comparaisons peuvent être intéressantes pour le four Martin. Les points de cette recherche sont: L'équipement métallurgique et les moyens techniques utilisés pour l'exécution de ces procédés. Les phénomènes au moment du contact

de l'oxygène avec le bain. Le développement de la poussière et possibilités pour le supprimer.

L'emploi efficace de l'oxygène, combiné avec les avantages offerts par le four même promet des grandes perspectives à l'augmentation de la productivité et, par conséquent, rentabilité du four Martin. A ce propos, les connaissances des procédés à l'oxygène proprement dits ne devraient pas être négligées.

### Literaturverzeichnis

1. Trenkler, H., Arbeitsweise und Metallurgie des Stahlfrischens mit reinem Sauerstoff nach dem Aufblaseverfahren. St. u. E. (1952), S. 992.
2. Rösner, K., Anlage, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Sauerstoff-Stahlwerken. St. u. E. (1952), S. 997.
3. Trenkler, H. (A. Ristow), Vortrag bei der Internationalen Eisen- und Stahltagung Lüttich 1953. St. u. E. (1953), S. 850.
4. Cuscoleca, O. (A. Ristow), Entwicklung des Sauerstoff-Stahlverfahrens. St. u. E. (1954), S. 1536 (aus J. Metals 1954, 817).
5. Kosmider, H., Die Anwendung von Sauerstoff zur Erhöhung der Frischgeschwindigkeit bei Stahlschmelzöfen. St. u. E. (1955), S. 1433.
6. Wegscheider, A., Zustellung der Konverter im Blasstahlwerk Donawitz. St. u. E. (1956), S. 595.
7. Rösner, K., A. Wegscheider, Erzeugung von Stählen höherer Festigkeit im Blasstahlkonverter. St. u. E. (1956), S. 1337.
8. Ein Jahr LD-Sauerstoff-Frischverfahren. VOEST 1954.
  1. H. Trenkler.
  2. H. Hauttmann.
  3. F. Klepp, R. F. Rinesch.
  4. H. Schaden.
9. Springorum, F. A., K. G. Speith, W. Oelsen. Über das Frischen von Thomasroheisen mit reinem Sauerstoff. St. u. E. (1953), S. 6.
10. Springorum, F. A., K. G. Speith, O. Därmann, H. v. Ende, Betriebserfahrungen und Erkenntnisse beim Verblasen von Thomasroheisen mit reinem Sauerstoff. St. u. E. (1957), S. 1284.
11. Trenkler, H., R. F. Rinesch, Anwendbarkeit des LD-Verfahrens auf Roheisensorten mit höheren Phosphorgehalten. St. u. E. (1958), S. 883.
12. Graef, R., Grundlagen und Ergebnisse der Stahlerzeugung im Rotor. St. u. E. (1957), S. 1.
13. Austin, R. C. (A. Ristow), Die Herstellung von Stahl nach dem Sauerstoff-Aufblaseverfahren in Nordamerika. St. u. E. (1957), S. 1090.
14. Kalling, B., Verbesserung des Thomasstahles bei den Eisen- und Stahlwerken Domnarvet. St. u. E. (1953), S. 1446.
15. Kalling, B., F. Johansson, Frischen mit Sauerstoff im Drehofen nach dem Kaldoverfahren. St. u. E. (1957), S. 1308.
16. Kosmider, H., P. Hardt, Blasen mit  $O_2$  und  $H_2O$ -Dampf im Kleinkonverter. St. u. E. (1950), S. 303.
17. Esche, W. v. d., Das Frischen von Thomasstahl mit überhitztem Wasserdampf oder  $O_2$ . St. u. E. (1950), S. 322.
18. Kosmider, H., H. Neuhaus, H. Kratzenstein. Die Abgasverhältnisse im Thomasstahlwerk bei Anwendung verschiedener Frischgase. St. u. E. (1954), S. 1045.
19. Neuhaus, H., Das Verhalten des Wasserstoffs beim Erblasen von Stahl im Sauerstoff-Wasserdampf-Konverterverfahren. St. u. E. (1957), S. 1863.
20. Daubersy, J., A. Decker, Frischen des Roheisens im bodenblasenden Konverter. Vortrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 10.
21. Kosmider, A. Weyel, H. Neuhaus, Über das Frischen von P-armen Roheisen im bodenblasenden Konverter. Vortrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 19.
22. Kosmider, H., A. Weyel (H. Neuhaus) Das Frischen von Stahleisen nach dem Sauerstoff-Wasserdampf-Verfahren. St. u. E. (1957), S. 816 (aus Blast Furn. Steel Plant 1956, 483).
23. Schwarz, C., Zum heutigen Stand der Entwicklung des Frischens mit Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen und im Elektrostahlöfen. Radex-Rundschau (1949), S. 33, 73.
24. Rellermeyer, H., T. Kootz, Beitrag zur Metallurgie des Oberwindfrischens. St. u. E. (1954), S. 381.
25. Kosmider, H., H. Neuhaus, H. Schenk, Vorverlegung der Entphosphorung vor die Entkohlung beim Frischen von Roheisen mit reinem Sauerstoff. St. u. E. (1957), S. 1277.
26. Rellermeyer, H., H. Knüppel, J. Sittard, Entwicklungswege beim Frischen phosphorreichen Roheisens mit Sauerstoff. St. u. E. (1957), S. 1296.
27. Hammer, R., T. Kootz, J. Sittard, Zur Mechanik des Oberwindfrischens. St. u. E. (1957), S. 1303.
28. VOEST; Patent. St. u. E. (1953), S. 243.
29. Was geschieht beim Sauerstoff-Aufblaseverfahren? Zs. St. u. E. (1955), S. 1345.
30. Mc Mulkin, F. J. (A. Ristow), Die Herstellung von Blasstahl in Kanada und den Vereinigten Staaten von Amerika. St. u. E. (1955), S. 1399 (aus J. Metals 1955, 530 u. Iron Age 1955, 75).
31. Ewans, R. W., Die Betriebsweise von SM-Öfen. Vortrag Intern. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 130. Belgien, Comptes rendus, S. 77.
32. Bading, W., Die Verwendung von Sauerstoff zum Frischen von Roheisen. St. u. E. (1957), S. 926.

33. Hellbrügge, H., Die Umwandlung von Roheisen in Stahl im Konverter bei Verwendung von reinem Sauerstoff St. u. E. (1950), S. 1208.
34. Davies, D. O. (K. Guthmann), Die Entstehung des braunen Konverterrauches. St. u. Eisen (1957), S. 1623 (aus Blast Furn. Steel Plant 1956, 44 u. 108).
35. Selkin, G. S., N. J. Sadalja, Die Bekämpfung der Staubentwicklung beim Sauerstoffblasen. Stal (1957), S. 884.
36. Bogdandy, L. v., W. Dick, I. N. Stranski, Zur Kinetik der Stahlherstellung. Arch. Eisenhüttenwes. (1958), S. 329.
37. Brandi, H. T., Phoenix-Lanzenverfahren. St. u. E. (1958), S. 889.
38. Metz, E., Neue Untersuchungen des Frischens von Roheisen mit Reinsauerstoff. Vortrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 77.
39. Lambert, M., Diskussionsbeitrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 103.
40. Trentini, B., M. Allard, Neues Verfahren zum Frischen von Roheisen mit reinem Sauerstoff und Kalkpulver. Vortrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 70.
41. Trentini, B., M. Allard, Frischen von Roheisen mit reinem Sauerstoff und Kalkpulver, Verfahren IRSID-OLP. Rev. Metallurg. 1958, S. 1095.
42. Kalling, B., F. Johansson, Frischen von Roheisen mit Sauerstoff nach dem Kaldo-Verfahren. Vortrag Internat. Tagung 1958 Belgien, Comptes rendus, S. 31.

## Ein ferngesteuertes Mikroskop für die „heiße“ Metallographie<sup>\*)</sup>

Von F. Gabler, Wien

*(Beschreibung eines Mikroskopes zur metallographischen Untersuchung hochradioaktiver Metalle und Legierungen; das Mikroskop ist in einer strahlungssicheren Kammer aufgestellt; die Beobachtung der Schliche und die Bedienung des Mikroskopes erfolgen von außen her.)*

*(Description of a microscope for the metallographic investigation of highly radioactive metals and alloys; the microscope is placed in a radiation-proof chamber; observation of the specimen and manipulation of the microscope from outward.)*

*(La description d'un microscope pour l'examen métallographique des métaux et alliages fortement radioactifs; le microscope est placé dans une chambre protégée contre les radiations; l'examen des échantillons et la commande du microscope se font du dehors.)*

Die Anforderungen, die der Bau von Anlagen zum Studium und zur Verwertung der Kernenergie stellt, haben der Industrie in aller Welt mächtige Impulse gegeben. Aus Pressemitteilungen und aus Fachzeitschriften ist manches über die großen Vorhaben bekannt geworden, die zum Teil bereits realisiert, zum Teil erst geplant sind und die an Riesenhaftigkeit ihresgleichen suchen. Man darf nicht übersehen, daß bei all diesen Arbeiten auch den Entwicklungsingenieuren, deren Aufgabe es ist, Meß-, Untersuchungs-, Kontroll- und Steuergeräte zu schaffen, eine Unzahl ganz neuartiger Probleme gestellt wird.

Beim Reaktorbau ist das Werkstoffproblem von zentraler Bedeutung: Neue, bisher in der Technik nicht maßgebende Gesichtspunkte sind aufgetaucht. Eine Fülle neuartiger Verwendungszwecke für längst bekannte metallische Baustoffe ist aktuell geworden, aber auch Metalle und Legierungen, die vor einigen Jahren noch technisch uninteressant, ja sogar unbekannt waren, werden in zunehmendem Ausmaß im Reaktorenbau verwendet.

Die Metallurgie von Uran, Plutonium und ihren Legierungen — der Reaktorbrennstoffe — ist völliges Neuland. Wer hat sich vor dem „Atomzeitalter“ mit der Verwendung von Zirkon und Beryllium beschäftigt? Heute sind diese Metalle legiert wegen ihrer extrem niedrigen Neutronenabsorption als Baustoffe und Reflektoren unentbehrlich. Die Bedeutung korrosionsfester Werkstoffe ist im Hinblick auf die erhöhten Beanspruchungen durch Druck und Temperatur, bei gleichzeitiger Einwirkung ungewöhnlicher Agenzien — man denke nur an flüssige Natrium-Kalium-Legierungen als Wärmeübertrager! — enorm gestiegen. Und nicht zuletzt bietet das Studium der Wirkung starker Strahlungen, besonders der Neutronenstrahlung, auf die in technologischer Hinsicht interessanten Werkstoffeigenschaften ein enormes Betätigungsfeld.

Auf allen diesen Sektoren ist das Mikroskop ein unentbehrliches Gerät für den Werkstoff-Fachmann und für den Metallographen. Insbesondere braucht er es zur Prüfung der Anschliche von hochradioaktiven

Proben, sei es, daß diese die Reaktorbrennstoffe selbst enthalten, sei es, daß die Proben durch Bestrahlung im Reaktor radioaktiv geworden sind. Und hier liegt das wesentliche Problem für den Mikroskopbau.

Bekanntlich ist es im „heißen“ Labor, also dort, wo mit hochaktiven Substanzen gearbeitet wird, notwendig, sorgfältige Schutzmaßnahmen zu treffen, um jede gesundheitliche Schädigung der dort Beschäftigten durch die Strahlung, vor allem durch die Gamma-Strahlung, zu verhindern. Da es sich häufig um sehr durchdringende Strahlung hoher Intensität handelt — Präparate mit einer Aktivität von 10 bis 100 Curie sind keine Seltenheit — ist die Aufstellung aller Geräte in mehr oder weniger abgeschlossenen Kammern, den sogenannten heißen Zellen, notwendig, deren strahlenabsorbierende Wände aus meterstarkem Beton oder aus Bleiziegeln äquivalenter Dicke ausgeführt sind. Sollen auch alphastrahlende oder an sich giftige Proben untersucht werden, so muß die heiße Zelle sogar soweit luftdicht sein, daß sie, ständig unter vermindertem Druck gehalten, die Gewähr für eine unverseuchte Atmosphäre im Labor gibt.

In solchen, allseits abgeschlossenen Kammern muß auch das Mikroskop aufgestellt und von außen her bedient werden. Wenn man sich Art und Zahl der bei einem modernen Metallmikroskop unbedingt erforderlichen Manipulationen — ausschließlich der Hantierung des Objektes, die in der in heißen Labors üblichen Weise mit Greifzangen und Manipulatoren erfolgt — vor Augen hält, wird die optische und mechanische Komplikation des Vorhabens deutlich.

Die „C. Reichert Optische Werke A.G.“ hat, gestützt auf die jahrzehntelange Erfahrung im Bau von Metallmikroskopen, ein Gerät entwickelt, das allen skizzierten Anforderungen genügt. Mikroskope dieses Typs sind bereits in einer Reihe von Kernforschungsinstituten in aller Welt in Betrieb und haben ihre Bewährungsprobe bestanden. Je nach speziellen baulichen Gegebenheiten ist die Grundform des Gerätes variiert, stets aber sind die folgenden Dispositionen eingehalten worden:

1. Das Kernstück des Gerätes, das eigentliche Mikroskop, ist von „gestürzter“ Bauart, das heißt, das

<sup>\*)</sup> Nach einem am 28. November 1958 vor der „Eisenhütte Österreich“ in Leoben gehaltenen Vortrag.



Objekt liegt völlig frei zugänglich auf dem Mikroskopisch und wird von unten her durch eine Öffnung des Tisches hindurch beobachtet. Dieser Mikroskoptypus erwies sich aus konstruktiven und bedienungsmäßigen Gründen als ideale Basis für das vorliegende Problem.

- Die Lichtquelle ist außerhalb der heißen Zelle angeordnet und wird mit Hilfe einer passenden Zwischenoptik ins Mikroskop abgebildet. Solcherart beugt man allen bedienungsmäßigen Schwierigkeiten vor, die entstünden, wenn man gezwungen wäre, einen Lampenwechsel im Innern der Zelle vorzunehmen.

Die grundsätzliche Gestaltung des fernbedienten Mikroskopes nach dem schematischen Grundriß der Abb. 1 wird demnach ohne weiteres verständlich sein:

Das Mikroskop 1, von dem der Tisch 2 mit dem Objekt 3 und die zur Tischbewegung dienenden Motore 4 dargestellt sind, steht innerhalb der heißen Zelle, deren Wände 5 nur angedeutet sind. Die Mikroskopleuchte ist mit 6 bezeichnet. Ihre Lichtquelle 7 wird über den Kollektor 8 nach 13 und über die Linsen 9 der Zwischenoptik und den Umlenkspiegel 10 nach 11 abgebildet. (Bei normaler Arbeitsweise stünde die Lichtquelle unmittelbar neben dem Mikroskop bei 12, und würde allein vom Kollektor nach 11

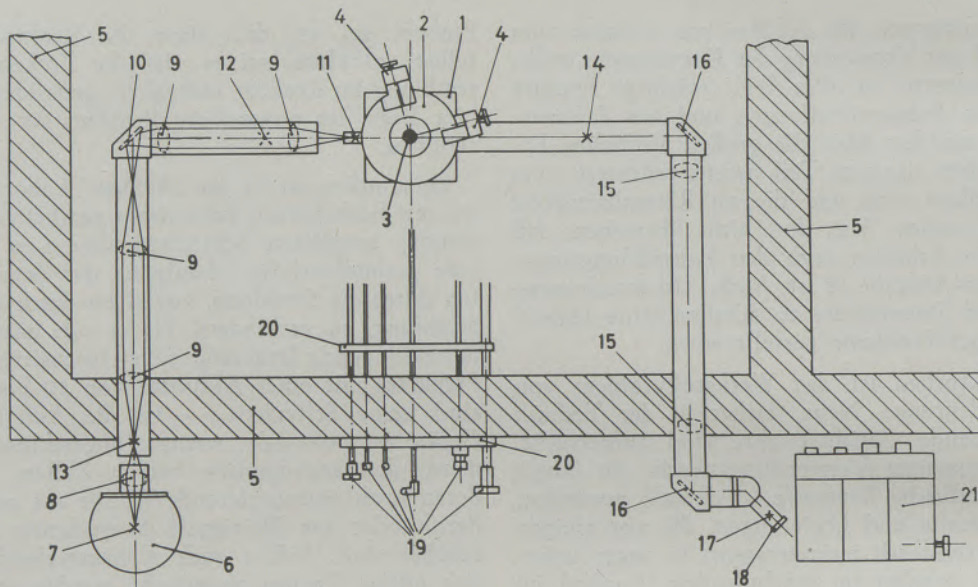


Abb. 1

Schematische Darstellung des ferngesteuerten Metallmikroskopes

- Das vom Mikroskopobjektiv entworfene Objektbild wird mit einer zweiten, gut korrigierten Zwischenoptik aus der heißen Zelle heraus projiziert, wo es dann der subjektiven Beobachtung, der Photo- oder der Kinematographie zugänglich ist. Auf die naheliegende Lösung, das Bild mit einer Fernsehkamera innerhalb der heißen Zelle aufzunehmen, und es auf ein außen aufgestelltes Schirmbildgerät zu übertragen, wurde aus den verschiedensten Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, verzichtet.
- Sämtliche mechanischen Bedienungselemente, wie Zugstangen, Spindeln, biegsame Wellen usw., sind so geführt, daß sie außerhalb der heißen Zelle in einem „Stellwerk“ übersichtlich zusammengefaßt werden können. Ein zweites derartiges Stellwerk umfaßt alle mit der Fernbedienung zusammenhängenden elektrischen Einrichtungen, wie die Betätigung von Servomotoren, die Schalt- und die Signaleinrichtungen.

abgebildet.) Abbildungsseitig wird das bei 14 vom Objektiv des Mikroskopes entworfene Bild von einer aus den Linsen 15 bestehenden Zwischenoptik aufgenommen und nach Umlenkung durch die Spiegel 16 nach 17 transportiert und mittels des Okulares 18 beobachtet. Die nur angedeuteten mechanischen Betätigungselemente 19 sind in zwei Platinen 20, die erste innerhalb, die zweite außerhalb der heißen Zelle, gelagert und zusammengefaßt. Im Schaltpult 21 sind, wie bereits ausgeführt, alle elektrischen Bedienungs- und Steuereinrichtungen konzentriert. Vom Standpunkt des Beobachters bei 18 aus, sind sowohl 19 als auch 21 bequem zu erreichen.

Soweit das Grundsätzliche. Die Abmessungen der heißen Zelle und ihre Wandstärke werden sich nicht nur nach den örtlichen Verhältnissen richten — man darf nicht vergessen, daß sich an die Mikroskopzelle irgendwo, hier zum Beispiel rechts von ihr, weitere Zellen anschließen, in denen die Prüflinge, ehe sie zum Mikroskopieren gelangen, vorbereitet, geschliffen, poliert und geätzt werden — sondern auch von

der voraussichtlichen Strahlungsintensität der Prüflinge abhängen. Je stärker diese ist, um so sorgfältiger wird man ferner durch zusätzliche Abwinkelungen des optischen Strahlenganges das Austreten primärer und sekundärer Strahlung durch die die Zwischenoptik tragenden Rohre hindurch zu verhindern trachten.

Abb. 2 zeigt die Gesamtansicht einer Ausführungsform des ferngesteuerten Mikroskopes wie es auf dem Prüfstand aufgebaut ist. Dementsprechend ist die heiße Zelle bloß durch einen Käfig aus Bleiziegeln und Plexiglas angedeutet. Man erkennt in der Mitte des Käfigs das eigentliche Mikroskop und unmittelbar davor das Stellwerk für die mechanischen Betätigungselemente. Links, vor dem Käfig, steht die Beleuchtungseinrichtung — ein Wechselaggregat für die wahlweise Verwendung einer Niedervolt- bzw. einer Hochleistungsquecksilberdampfampe — und man erkennt die von ihr zum Mikroskop führenden Rohre mit der Zwischenoptik. Rechts vorne am Käfig ist die abbildungsseitige Optik herausgeführt. Sie leitet entweder nach oben zu einem binokularen Beobachtungstubus, oder nach rechts zu einer Aufrichtphasenkontrasteinrichtung und weiter zur mikro-

photographischen Kamera, je nachdem wie ein im Strahlengang eingesetzter Spiegel orientiert wird. Im Bedarfsfalle können aber hier auch beliebige andere Okulare, Projektionseinrichtungen oder Kameras angesetzt werden. Die Universalität des ferngesteuerten Mikroskopes steht in keiner Weise jener des normalen Metallmikroskopes nach.

Die beiden Stellwerke sind auf Abb. 3 gut zu sehen: links das mechanische, rechts vorne das elektrische. Das erstere umfaßt die über Kegelaradgetriebe wirkenden Triebköpfe für die Grobeinstellung 22 und die Feinfokussierung 23 sowie vier weitere Knöpfe, 24, 25, 26 und 27, die über Seilzüge und Rutschkupplungen die Feldblende, die Aperturblende, die Dunkelfeldblende und die Einrichtung für schiefe Beleuchtung betätigen. Die übrigen Elemente sind zur Bedienung der Objektivwechselvorrichtung, des Mikrohärteprüfers und der Polarisierungseinrichtung vorgesehen.

Die Objektivwechselvorrichtung erkennt man am besten auf Abb. 4. Sie besteht im wesentlichen aus einem mit 8 Objektiven bestückten Magazin 28, das in Schwalbenschwanzführungen einerseits ganz an das Mikroskop herangeschoben und andererseits auch

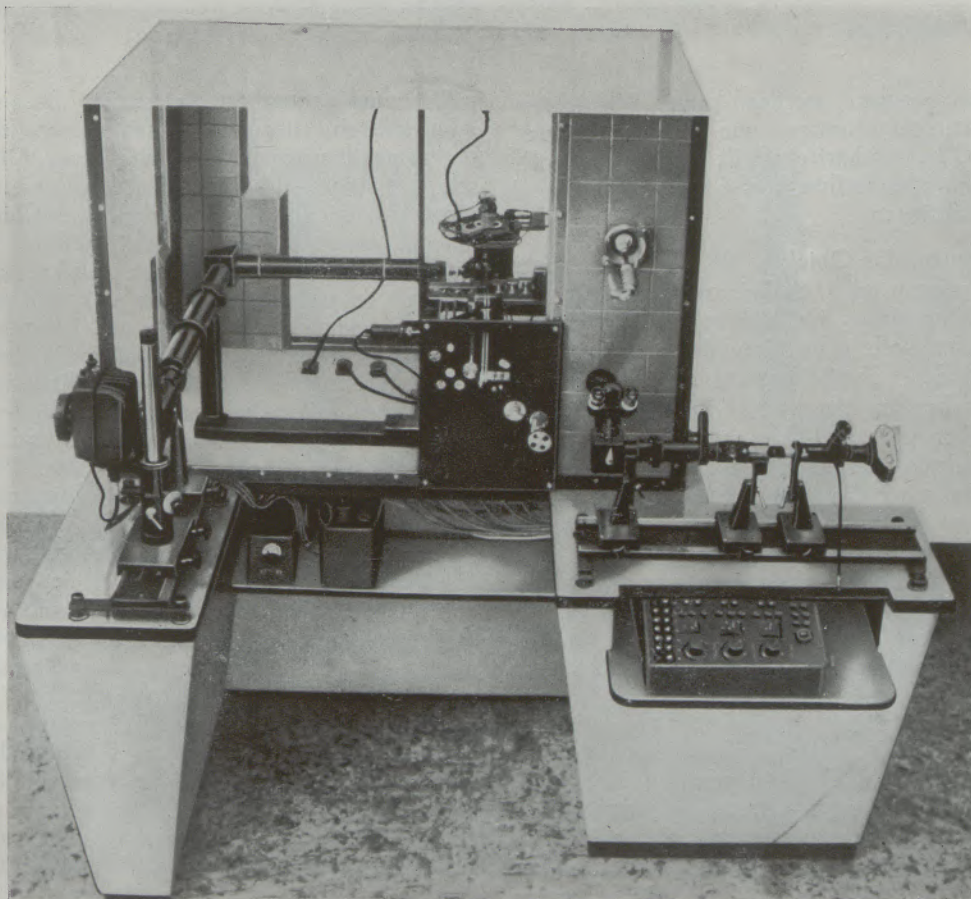


Abb. 2

Gesamtansicht des ferngesteuerten Metallmikroskopes auf dem Prüfstand. Werkphoto C. Reichert, Optische Werke A. G.

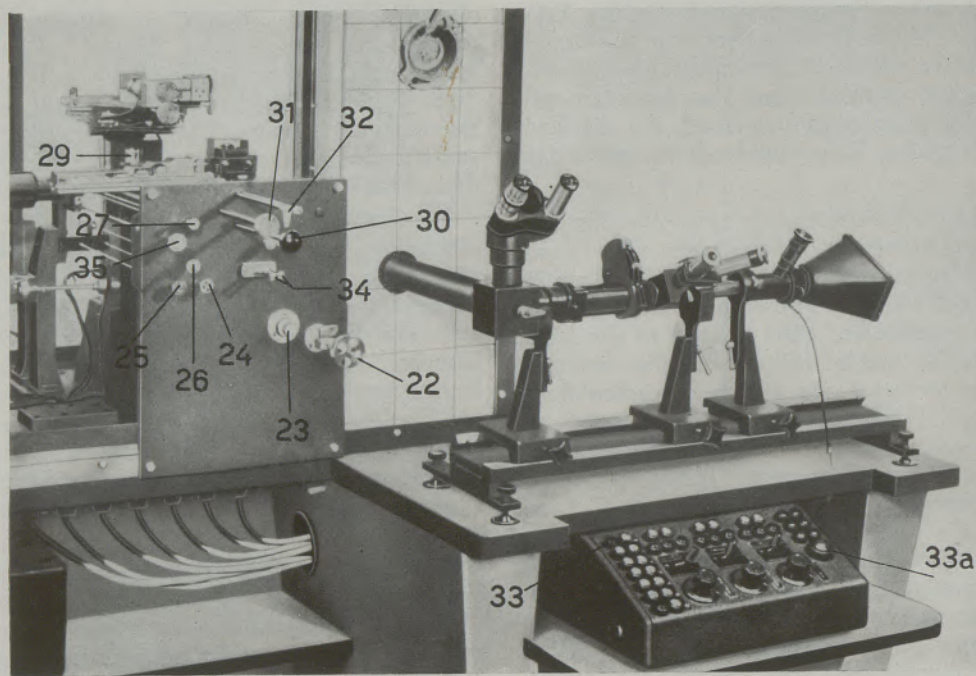


Abb. 3

Teilansicht (Erklärung im Text)  
 Werkphoto C. Reichert, Optische Werke A. G.

senkrecht dazu bewegt werden kann. Wie dieses Objektivmagazin funktioniert, wie man das Mikroskop auf ein Objekt scharf einstellt und welche Rolle dabei das elektrische Stellwerk spielt, sei nachstehend ganz kurz beschrieben:

Nehmen wir an, das Objektiv 29, das seinen Platz im Objektivmagazin an 5. Stelle von rechts hat und das sich im Augenblick im Mikroskop in Arbeitsstellung befindet, solle gegen irgendein anderes ausgewechselt werden. Zunächst wird der Mikroskopisch durch Drehen am Handrad 22 bis in die höchste Stellung gehoben. Das Erreichen dieser Stellung wird durch Aufleuchten der Signallampe 33 angezeigt (Abb. 3). Nun wird das Magazin durch Druck auf den Kugelknopf 30 an das Mikroskop herangeschoben und durch Drehen des Rändelknopfes 31 in eine solche Stellung gebracht, daß der leere Platz des Magazins genau vor dem Mikroskop steht. Dann stößt man die beobachtungsseitig mit einem Hebelgriff, mikroskopseitig mit Bajonett ausgestattete Stange 32 durch das Magazin hindurch, verklinkt sie im Halter des Objektivs 29 und zieht den Halter samt Objektiv aus dem Mikroskop heraus und in das Magazin hinein. Nach Weiterschalten des Magazins in die neue Stellung — Rasten erleichtern ihre Auffindung — stößt man das gewünschte Objektiv mit der gleichen Stange 32 in das Mikroskop und zieht das Magazin wieder zurück. Erst wenn dieses in der mikroskopfernsten Stellung ist — Aufleuchten der Signallampe 33a zeigt dies an — und keine Kollision zu befürchten ist, darf der Mikroskopisch zur Scharfstellung gesenkt werden. Man dreht das Hand-

rad 22 und beobachtet gleichzeitig die an der linken Schaltpultseite liegenden Signallampen, die mit den Eigenvergrößerungen der vorhandenen Objektive beschriftet sind. Jedes Lämpchen leuchtet nur dann auf, wenn sich der Tisch in einer Höhenstellung befindet, bei der annähernd die Scharfeinstellung für das betreffende Objektiv erfolgt ist. Blickt man jetzt ins Okular, so sieht man bereits das Bild und braucht es nur noch durch Drehen am Feintriebknopf 23 ganz scharf zu stellen. Die abbildende Zwischenoptik ist so gut korrigiert, daß die Qualität der am ferngesteuerten Mikroskop gewonnenen Bilder denen am normalen Metallmikroskop in nichts nachstehen. Einmal scharf eingestellt, läßt sich das Objekt leicht durchmusteren. Die beiden Koordinatenbewegungen und eine Drehbewegung des Tisches werden von Getriebemotoren ausgeführt und vom Schaltpult aus gesteuert. Dieses weist (Abb. 3) im mittleren Teil drei nebeneinander liegende, identisch ausgestattete Felder auf, die für je einen der drei genannten Motore fünf verschiedenfarbige Signallämpchen (oben) zur Stellungsanzeige, einen Schalter (Mitte) für Rechts- und Linkslauf bzw. Haltstellung, sowie einen Drehwiderstand (unten) zur Geschwindigkeitsregelung enthalten. In den Endstellungen der drei Bewegungsmöglichkeiten wird über Relais automatisch abgeschaltet, um jedes Anrennen zu verhindern. Die gesamte elektrische Steuerung und Kontrolle, die teils über eine festliegende Verdrahtung, teils über sorgfältig eingestellte Kontakte führt, arbeitet aus Sicherheitsgründen mit Niederspannung (24 Volt Gleichspannung), die im Schaltpult, das seinerseits direkt an der Netzspannung liegt, erzeugt wird.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Verwendungsmöglichkeit des bewährten Reichert-Mikrohärteprüfers gelegt, der gerade für die Prüfung der Werkstoffeigenschaften, die mit diesem fernbedienbaren Mikroskop vorgenommen werden soll, von größter Bedeutung ist. Dieser Mikrohärteprüfer sitzt wie ein Objektiv im Magazin (in Abb. 4 ganz rechts erkennbar). Eine einfache Bowdenzugeinrichtung erlaubt die Umschaltung des Mikrohärteprüfers von der Beobachtungsstellung auf die Eindruckstellung. Sie wird durch Druck auf die am mechanischen Stellwerk vorgesehenen Knöpfe 34 gesteuert.

Ein weiterer, sorgfältig durchgearbeiteter Punkt betrifft die Verwendung polarisierten Lichtes. Viele gerade in der Reaktortechnologie wichtige Metalle besitzen anisotropes Gefüge und müssen daher polarisationsoptisch untersucht werden. Zu diesem Zweck läßt sich (vgl. Abb. 4) mittels des Knopfes 35 ein Polarisator in den Beleuchtungsstrahlengang einschalten und über Schnecke und Schneckenrad fein einstellbar drehen, während der Analysator mit den Knöpfen 36 bzw. 37 eingeschaltet beziehungsweise gedreht wird.

So ist beim beschriebenen, fernbedienbaren Mikroskop für alle in der Auflichtmikroskopie nur denkbaren Beobachtungsverfahren und für das entsprechende Zubehör gesorgt. Die Bedienelemente sind einfach und robust gebaut, wodurch die Garantie für lange dauernde, störungsfreie Funktion gegeben

ist. Begreiflicherweise wurde hierauf von den Benutzern größter Wert gelegt. Denn jede Schadenbehebung bildet eine zeit- und geldraubende Aktion, weil die heiße Zelle erst sorgfältig decontaminiert werden muß, ehe irgendwelche Arbeiten in ihrem Innern durchgeführt werden dürfen. In diesem Zusammenhang wurde der Frage der Strahlungsresistenz verschiedener Konstruktionselemente allergrößte Aufmerksamkeit geschenkt. Hier seien beispielsweise nur zwei Teilprobleme genannt, die allerdings für den Mikroskopbau von grundlegender Bedeutung sind: Unter der Einwirkung starker Gammastrahlung verfärbt sich normales optisches Glas, dunkelt und wird schließlich undurchsichtig, während die üblichen Schmierfette verharzen und alle Führungen blockieren. Inzwischen hat man aber herausgefunden, daß Fette auf aromatischer Basis ungleich strahlungsresistenter sind als jene, deren Moleküle im wesentlichen kettenförmigen Aufbau haben, und verwendet sie mit Erfolg als Schmierfette verschiedenster Konsistenz. Der Neigung des Glases zur Verfärbung sind die Hersteller durch die sogenannte Cer-Stabilisierung, das heißt durch Beimengung von Ceroyd zur Glasschmelze, erfolgreich entgegengetreten.

Man sieht schon aus diesen kurzen Darlegungen, daß bei der Entwicklung des ferngesteuerten Mikroskopes eine Reihe kleinerer und größerer Teilprobleme studiert und bearbeitet werden mußten, um eine erfolgreiche Synthese zu garantieren. Zur Lösung

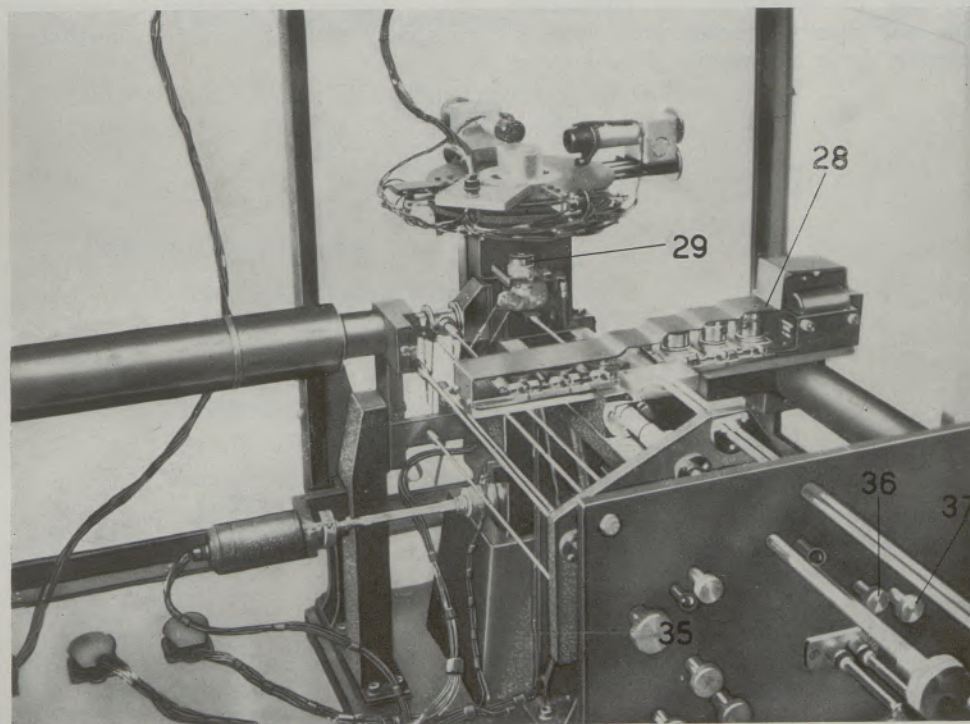


Abb. 4

Teilansicht (Erklärung im Text)  
Werkphoto C. Reichert, Optische Werke A. G.

dieser Probleme war ein „Team“ von Wissenschaftlern und Konstrukteuren erforderlich, dessen Mitglieder die jahrzehntelangen Erfahrungen des Mikroskopbaues mit den Studienergebnissen in Kernforschungsinstituten und den neueren Erkenntnissen der Ingenieurwissenschaften verbinden mußten. Die

Früchte dieses Teamworks, Mikroskope für die heiße Metallographie, die dem beschriebenen Modell bis auf geringfügige Ausführungsvariationen gleichen, sind in den heißen Labors von Kernforschungsinstituten in aller Welt aufgestellt. Dort haben sie ihre Bewährungsprobe bereits bestanden.

#### Zusammenfassung

Die Notwendigkeit, im heißen Labor metallographische Untersuchungen an Reaktor-Baustoffen oder -Brennstoffen vorzunehmen, stellt das Problem, ein Mikroskop zu bauen, das in einer strahlungssicheren Kammer aufgestellt, von außen bedienbar ist und auch die Beobachtung und das Photographie-

ren der Anschlüsse von außen her erlaubt. Es wird ein, diesen Anforderungen entsprechendes Gerät beschrieben, das von C. Reichert Optische Werke A.G. in Wien entwickelt und gebaut wurde. Eine Reihe von solchen Geräten ist bereits in Kernforschungsinstituten in Betrieb.

#### Summary

The necessity of metallographic investigation of construction materials for reactors and reactive fuels in hot laboratories created the problem of constructing a microscope which is placed in a radiation-proof chamber, and can be manipulated from outwards and besides permits the observation as well

as the photographing of the polished specimen from outward. Description of an instrument, developed and built by C. Reichert, Optische Werke A.G., Vienna, which answers to these requirements. A number of these microscopes is in operation in various institutes for nuclear research.

#### Résumé

La nécessité d'effectuer des recherches métallographiques de matériaux de construction pour des réacteur et des combustibles dans des laboratoires chauds, posait le problème de construire un microscope qui, placé dans une chambre protégeant contre la radiation permettait de le commander du dehors et

de faire des examens et des photographies des échantillons. L'auteur décrit un dispositif mis au point et construit par la maison C. Reichert, Optische Werke A.G., Vienne; un nombre de ces appareils est déjà en service pour des recherches nucléaires.

924,90

# RADDEX

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM JULI 1959

### INHALT

	Seite
Die Herstellung von Thomasstahl mit geringem Kalküberschuß <i>Von A. Latour und L. Heinen, Völklingen/Saar . . . . .</i>	565
Beitrag zur Planung von Zement-Naßdrehöfen <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep . . . . .</i>	580
Einfluß von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit beim Stranggießen auf die Homogenität unlegierter Baustähle <i>Von F. Leitner und R. Rosegger, Wartberg, Mürztal . . . . .</i>	590
Differentialthermoanalyse <i>Von J. A. Schedling, Wien . . . . .</i>	600
Für den Praktiker: Physikalische Untersuchungen bei hohen Temperaturen von Brennstoffaschen, Schlacken und keramischen Werkstoffen mit dem Erhitzungsmikroskop <i>Von A. Metz, Wetzlar . . . . .</i>	612



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

# Die Herstellung von Thomasstahl mit geringem Kalküberschuß<sup>\*)</sup>

Nach dem RTM<sup>\*\*</sup>)-Verfahren

Von A. Latour und L. Heinen, Völklingen/Saar

(Einführung und Literatur; Einrichtungen zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter; metallurgische Auswirkungen des Thomasmehl- und Kalkstaubzusatzes auf das Thomasverfahren: Verblasbarkeit Kalksatz, Blasezeit, Schlackenbild, Temperaturführung, Zusammensetzung der Konverter-Fertigprobe, Entphosphorung, Stickstoffgehalte, Manganausbringen, Zusammensetzung der Thomasschlacke, Schlackenmenge, Eisen- und Kieselsäuregehalt, Phosphorsäuregehalt und Löslichkeit, MgO- und CaO-Gehalt, Phosphorsäure-Anreicherung; Zusammenstellung der Versuchsergebnisse: Durchschnittswerte, Vor- und Nachteile.)

(Introduction and literature; devices for introducing dust-type substances in the converter; metallurgical effects of introducing Thomas meal or lime powder upon the Thomas process; blowability, addition of lime, blowing time, characteristics of slag, conditions of bath temperature, composition of the final converter sample, dephosphorization, nitrogen contents, yield of manganese, composition of Thomas slag, quantity of slag, contents of iron and silicic acid, of phosphoric acid and solubility, contents of MgO and CaO, enrichment in phosphoric acid; classification of the results of the investigation; average values, advantages and disadvantages.)

(Introduction et littérature; dispositifs pour introduire des substances en forme des poussières dans le convertisseur; les effets métallurgiques de l'addition de la chaux et de la scorie Thomas pulvérisée sur le procédé de Thomas; pouvoir de soufflage, addition de chaux, durée de soufflage, caractéristique de la scorie; conditions de température de l'acier en fusion; composition du produit final; déphosphoration; teneur en azote; rendement en manganèse; la composition de la scorie Thomas; quantité de la scorie; teneurs en fer et acide silicique; teneur en acide phosphorique et solubilité; teneur en MgO et CaO; enrichissement en acide phosphorique; classification des résultats d'essai faits; valeurs moyennes; les avantages et inconvénients.)

Bei der Herstellung der Thomasstähle mit üblichen Phosphorgehalten muß nach dem heutigen Stand der Technik ein erheblicher Kalküberschuß gegeben werden. Die Kalksätze liegen bei üblichen Siliziumgehalten und bei Phosphorwerten im Roheisen zwischen 1,7 und 2,7 ‰ zwischen 130 und 180 kg je t Roheisen. Es wird folglich mit der 1,6- bis 2,0-fachen Kalkmenge gearbeitet, wobei für die stöchiometrische Berechnung des Kalkbedarfs die Verbindung  $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zugrunde gelegt wird.

Trotz dieses großen Kalküberschusses werden am Ende des Thomasprozesses Phosphorwerte im Stahl von 0,030 ‰ kaum unterritten.

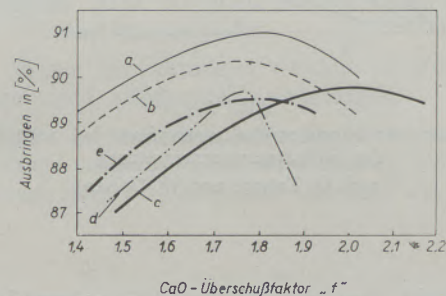
Es scheint, daß nach Abb. 1 Kalksätze über oder unter den angegebenen Grenzen ein geringeres Stahlausbringen mit sich bringen; bei höheren Kalksätzen muß mehr Eisen zur Verflüssigung des Kalkes verschlackt werden, während relativ niedrige Kalksätze stärkeren Auswurf hervorrufen.

Bei der Frage, warum dieser Kalküberschuß gegeben wird, gehen bisher die Meinungen noch auseinander.

Durch eingehende Untersuchungen im Laboratorium konnten W. Oelsen und H. Maetz (1) bei der Entphosphorung mit Kalk eine Entmischung der Schlacke in eine phosphorsaure und kalkreiche sowie eisenoxydreiche und kalkarme Schlacke feststellen, was dann zu dem Dreistoffschaubild  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{FeO}$  mit der bekannten Mischungslücke führte. Da

die Mischungslücke nicht mehr angezweifelt werden kann, steht nach Tiegelversuchen fest, daß der Kalk als starke Base die Phosphorsäure fast restlos abbindet, d. h. ein Kalküberschuß unwirksam und daher unerforderlich ist.

Darüber hinaus haben neuere Untersuchungen von G. Trömel und W. Oelsen (2) die Grenzen der Entphosphorung des Eisens mit Kalk festgelegt. Es wurden in Kalziumphosphattiegeln die Zusammenhänge



- a - eigene Versuche
- b - nach Welter
- c - nach Stahl u. Eisen 51, S. 1106
- d - Jahres-Durchschnittskurve nach Dr. Senfter, Völklingen
- e - Jahres-Durchschnittskurve Thomasstahlwerk Völklingen

Abb. 1

Abhängigkeit des Ausbringens vom CaO-Überschußfaktor

<sup>\*)</sup> Vorgetragen auf der Sitzung des Stahlwerksausschusses der EISENHÜTTE SÜDWEST am 11. 9. 1958 in SAARBRÜCKEN und auf der Sitzung des Ausschusses für den Thomasstahlbetrieb des VDEh in Düsseldorf am 17. 12. 1958.

<sup>\*\*</sup>) Röchling-Thomasmehl.

zwischen Schlacken des Systems  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$  und dem Phosphorgehalt der im Gleichgewicht damit befindlichen Schmelze — es wurde von reinem Eisen ausgegangen — studiert. Auf der einen Seite (Abb. 2). Bereich A, des ternären Systems  $\text{CaO} -$



$\text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$  sind dies die kalkfreien Schlacken aus Eisenoxydul und Eisenphosphat, die nicht gut entphosphoren; auf der anderen Seite, Bereich C, dagegen befinden sich die Schlacken mit dem höchstmöglichen Kalkgehalt, die also an Kalk gesättigt sind. Bei diesen werden bei  $1600^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht Phosphorgehalte im Eisen von etwa  $0,010\%$  gefunden. Bereits an der Grenze der Mischungslücke, Bereich B, werden mit Schlacken, die von einer Sättigung an Kalk noch weit entfernt sind, Phosphorgehalte im Eisen erzielt, die nicht viel höher liegen.

Das bedeutet, daß im kalkreichen Teil des ternären Systems  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$ , von einem relativ niedrigen Kalkgehalt an, die Schlackenzusammensetzung, d. h. ein Kalküberschuß keinen sehr großen Einfluß auf den Phosphorgehalt des Eisens ausübt. Der Kalk bindet die Phosphorsäure so stark, daß kein großer Kalküberschuß notwendig ist, um den Phosphor nahezu vollständig aus dem Eisen zu entfernen.

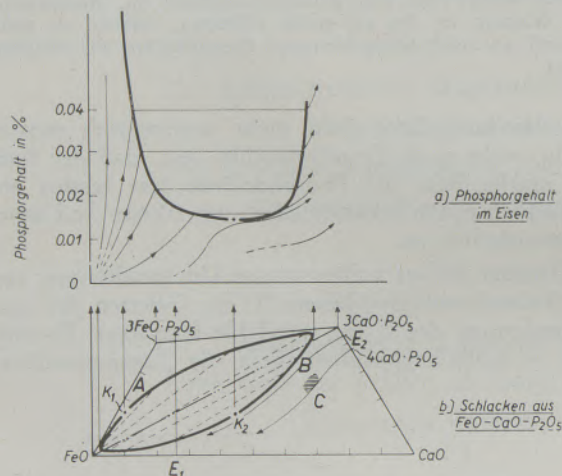


Abb. 2

Abhängigkeit des Phosphorgehaltes im Eisen bei  $1600^\circ\text{C}$  von der Schlackenzusammensetzung (nach G. Trömel und W. Oelsen)

Vergleicht man diese Laboratoriumsversuche mit den Ergebnissen, die im Thomasstahlwerk oder Siemens-Martin-Werk erzielt werden, so wird deutlich, daß die bei der Entphosphorung mit Kalk gegebenen Möglichkeiten im technischen Betrieb heute noch nicht in vollem Umfange ausgeschöpft sind.

Die in den vergangenen Jahren in Völklingen mit kleinstückigem Kalk gemachten Erfahrungen von A. Latour und L. Heinen (3) haben gezeigt, daß, je kleinstückiger der Kalk ist, eine schnellere Auflösung und somit frühere Reaktionsfähigkeit möglich ist und zu einer Kalkeinsparung bis zu  $15\%$  führen kann. Auch die Ergebnisse beim Einblasen von Kalkstaub nach P. Trentini und Mitarbeiter (5) zum Verbessern der Verblasbarkeit von Roheisen mit höheren Siliziumgehalten sind in gleicher Richtung gelagert.

Bekanntlich beträgt der Anteil an freiem Kalk in den üblichen Thomasschlacken bis  $15\%$ . E. Eickworth und Mitarbeiter (4) konnten an Hand von Schliffbildern nachweisen, daß reine Kalkteilchen in der Schlacke eingebettet sind, selbst wenn mit kleinstückigem Kalk gearbeitet wurde. Das heißt also, beim üblichen Thomasverfahren wird der Frischprozeß zugunsten des Ausbringens unterbrochen zu einem Zeitpunkt, wo nicht der gesamte Kalk in Lösung gegangen ist.

Ziel müßte nun sein, eine vollständige Aktivierung des Kalkes, außer durch die Verschlackung von Eisen, zu erreichen.

Bisher ist unseres Wissens in der Praxis kein Versuch gemacht worden, mit so niedrigen Kalksätzen zu arbeiten, wie es den Ergebnissen der Arbeiten von W. Oelsen und G. Trömel (2) entspräche. Im Jahre 1943 wurde in NEUVES-MAISONS von Professor W. Geller † und A. Latour versucht, Thomasschlacken mit höheren  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten, als sie beim Thomasprozeß anfallen, herzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Thomasschlacke einer fertigen Schmelze für eine folgende Charge benutzt, wobei für diese Charge nur die halbe Kalkmenge genommen wurde. Eine ausreichende Entphosphorung des Roheisens kam zwar überraschenderweise zustande, auch wurden Schlacken mit bis zu  $30\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  erreicht, aber nach 3 bis 4 Schmelzen im gleichen Konverter war dieser so kalt, daß die Versuche abgebrochen werden mußten.

Der Sauerstoffhunger des Roheisenbades brachte die flüssige Thomasschlacke vollständig zur Austrocknung. Diese sehr dichte ausgetrocknete Schlacke bildete im Konverter schwer lösliche Ansätze, die erst nach 5 bis 6 normalen Chargen verschwanden.

Es ist merkwürdig, daß der weiteren Verwendung der Thomasschlacke beim Frischprozeß bisher wenig Beachtung geschenkt wurde, obwohl sie doch ein Produkt ist, das noch ungenutzte Fähigkeiten zur Entsilizierung und Entphosphorung besitzt. Sie ist deshalb auch am besten geeignet, durch eine Wiederverwendung beim nachfolgenden Thomasprozeß die Frischreaktionen bzw. das Abbinden der Oxydationsprodukte günstig zu beeinflussen.

Um die günstigsten Bedingungen für die Reaktionen der Thomasschlacke im Konverter zu schaffen, wurde in diesem Zusammenhang und in Verfolgung der Ergebnisse über das Einblasen von Kalkstaub zum Zwecke der Verbesserung der Verblasbarkeit von Roheisen mit hohen Siliziumgehalten in Völklingen mit den für das Kalkstaubeinblasen zur Verfügung stehenden Einrichtungen Thomasmehl in die Chargen geblasen.

Dem vorliegenden neuen Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, Thomasmehl beim Thomasprozeß vor der Bildung der eigentlichen Schlacke zuzugeben. Dadurch wird in gewissen Grenzen eine Entphosphorung mit wesentlich geringerer Kalkmenge erreicht, wie es auch die Tiegelversuche von G. Trömel und W. Oelsen (2) ausweisen, und zwar dergestalt, daß das überaus fein gemahlene Thomasmehl mit seiner niedrigen Schmelztemperatur durch die Fluß-

mittel  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  den Kalk fast vollständig zur Auflösung bringt. Dadurch wird eine größere Kalkmenge aktiviert und für den Thomasprozeß nutzbar gemacht.

W. Oelsen und H. Maetz (1) sagen, daß Thomaschlacken mit ihren hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten besondere Eigenschaften aufweisen gegenüber den landläufigen Vorstellungen, die man von Schlacken hat.

Kalkstaub zeigt in dieser Richtung keine Wirkung, er trocknet im Gegenteil die  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{FeO}$ - und  $\text{MnO}$ -reiche Anfangsschlacke aus und verhindert lediglich den Auswurf.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit ein Versuch, die Auswirkungen des Thomasmehlzusatzes beim Thomasverfahren zu studieren. Zum Vergleich dienen gewöhnliche Thomasschmelzen bzw. Schmelzen mit Kalkstaubzusatz.

## 2. Einrichtungen zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter

Es besteht die Möglichkeit, das Thomasmehl mit großer Geschwindigkeit mit Luft oder Sauerstoff von oben durch die Konvertermündung oder mit dem Gebläsewind durch den Blasboden nach bekannten Verfahren mit Hilfe besonderer Einrichtungen zuzuführen.

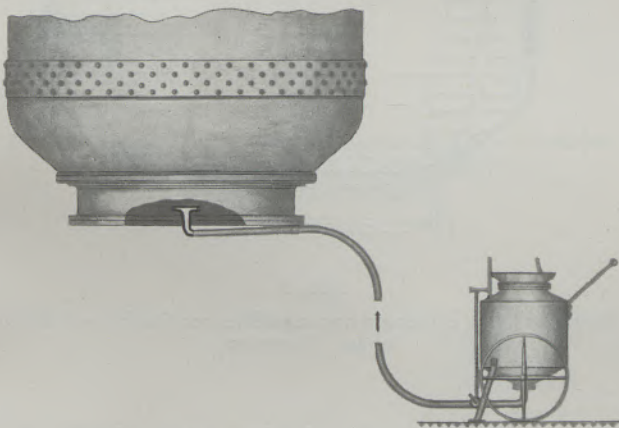


Abb. 3

Einrichtung zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter mittels einer Torkretmaschine

Diese Einrichtungen zum Einblasen von staubförmigen Stoffen sind bekannt und sollen deshalb nur kurz gestreift und in den folgenden Bildern gezeigt werden.

Abb. 3 zeigt eine Torkretmaschine mit Verteilerdüse (6) vor der Bodenplatte. Diese Einrichtung wurde in Völklingen entwickelt und mit Erfolg in den Jahren 1950 und 1951 für Einblasversuche von staubförmigen Stoffen angewandt.

Abb. 4 zeigt die Vorrichtung, wie sie als weitere Entwicklung für Versuche in Völklingen angewandt wurde. Sie besteht aus einem Füll- und einem Druck-

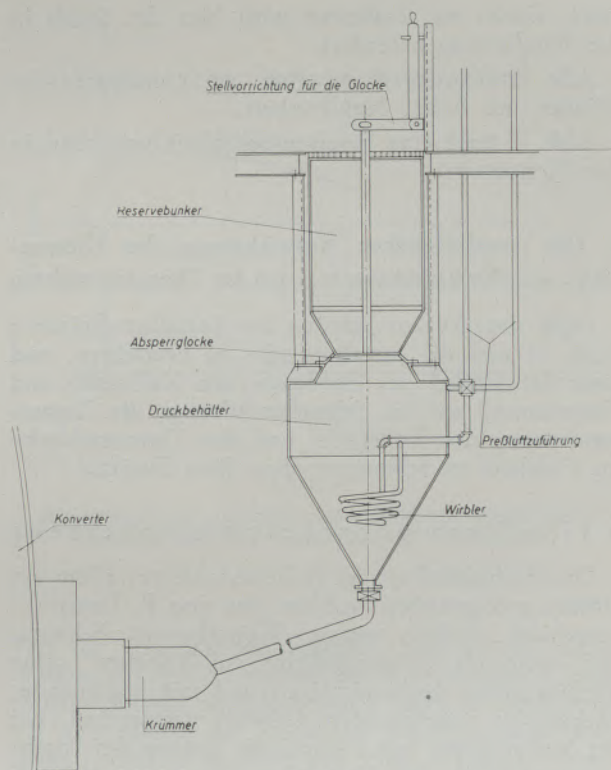


Abb. 4

Einrichtung zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter

behälter. Der Preßluftwirbler dient zum Auflockern des Staubes.

Abb. 5 zeigt die Fullerpumpe der Firma Claudius Peters, die bei den IRSID-Versuchen Anwendung fand. Hierbei wird der Staub mittels einer Schnecke in die Windleitung gedrückt.

Mit diesen Einrichtungen wurden in Völklingen Kalkstaub und Thomasmehl einblasen.

Während in Moyeuve jeder Konverter mit einer Fullerpumpe ausgerüstet ist, wird man in Völklingen in Zukunft mit Walzenspeiser arbeiten, wie Abb. 6

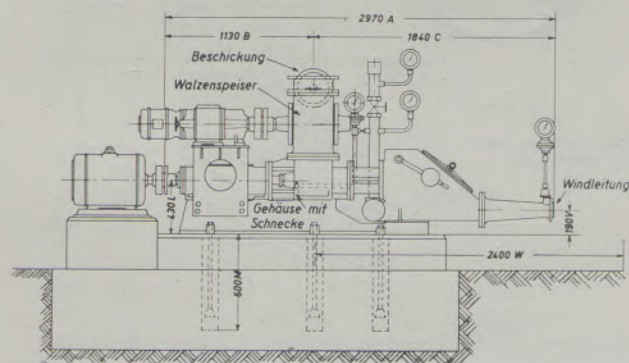


Abb. 5

Fullerpumpe der Fa. Claudius Peters A. G. zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter

zeigt. Durch ein Zellenrad wird hier der Staub in die Windleitung befördert.

Alle Einrichtungen arbeiten am günstigsten bei Stäuben mit hoher Mehlfeinheit.

Abb. 7 zeigt eine Einblasmöglichkeit von oben in den Konverter.

### 3. Die metallurgischen Auswirkungen des Thomasmehl- und Kalkstaubzusatzes auf das Thomasverfahren

Nach dem kurzen Streifen der betriebstechnischen Seite ist nun die metallurgische zu betrachten, und zwar der Einfluß des Einblasens von Kalkstaub und Thomasmehl auf die Schmelzenführung, die Zusammensetzung des Rohstahls und der Thomasschlacke im Vergleich zu Schmelzen ohne diese Zusätze.

#### 3.1 Die Verblasbarkeit des Roheisens

Die Verblasbarkeit des Roheisens ist vor allem ein strömungstechnisches Problem, das von P. Leroy (7) eingehend studiert wurde. Weiterhin ist bekannt, daß steigende Siliziumgehalte im Roheisen seine Verblasbarkeit beeinträchtigen und mit beginnender Entkohlung zunehmenden Auswurf verursachen. Bei der Verbrennung von Silizium am Anfang des Frischprozesses bildet sich Kieselsäure. Da wegen Mangels an Eisenoxyd noch keine Auflösung des Kalkes möglich ist, muß sich zunächst eine saure Schlacke bilden. Diese sauren Schlacken wurden von P. Kozakevitch (8) eingehend untersucht. Er stellte fest, daß mit steigendem Kieselsäuregehalt in der Schlacke die Oberflächenspannung abnimmt (Abb. 8 und 9) und die Viskosität ansteigt (Abb. 10).

K. G. Speith und H. Henrichs (9) konnten zeigen (Abb. 11), wie die Blasenbeständigkeit bzw. das

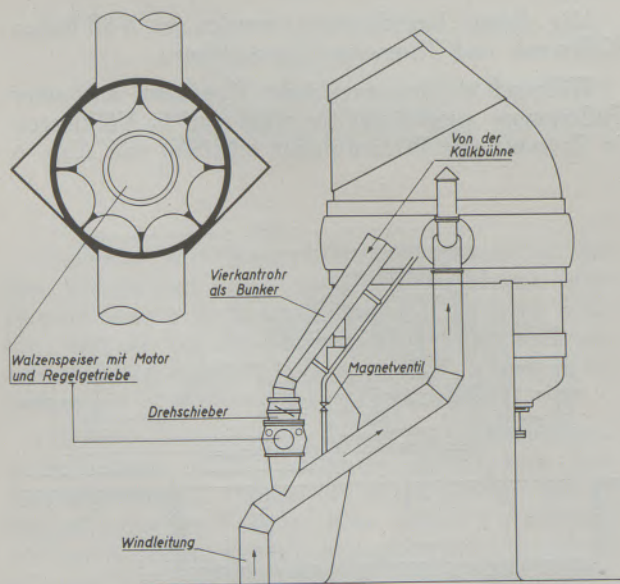


Abb. 6

Einrichtung zum Einbringen von staubförmigen Stoffen in den Konverter

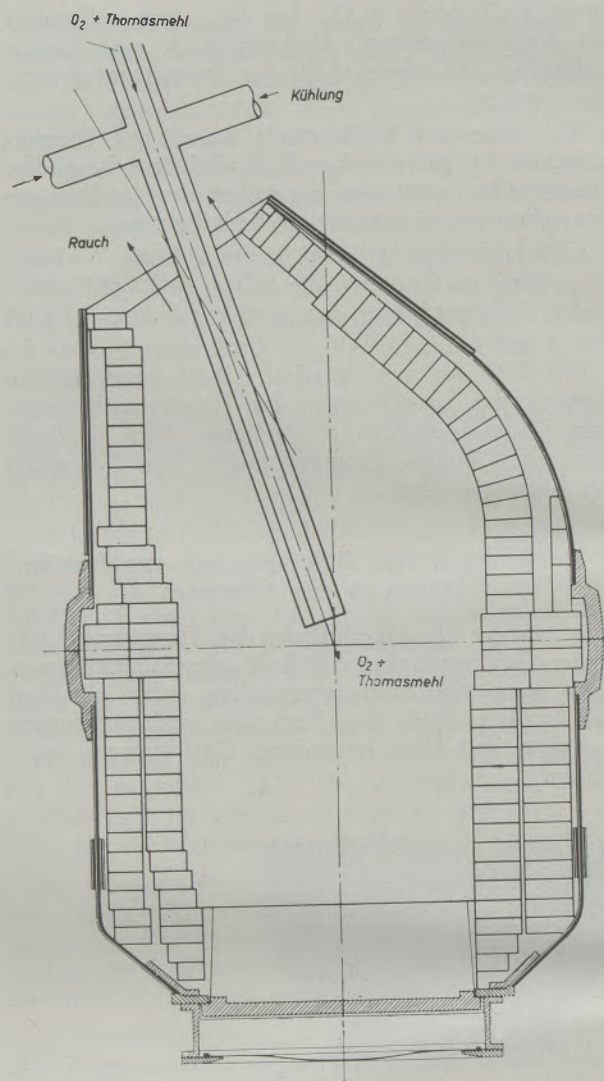


Abb. 7

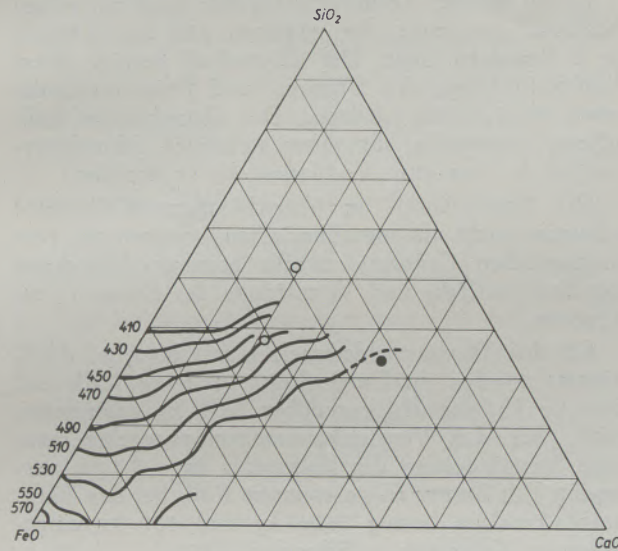
Einrichtung zum Einbringen von staubförmigen Stoffen von oben in den Konverter

Schäumen der  $\text{FeO-SiO}_2$ -Schlacken stark abhängig ist von der Temperatur und der Zusammensetzung. Der ungünstigste Temperaturbereich liegt am Anfang des Prozesses bei  $1250-1400^\circ\text{C}$ . Diese Ergebnisse zeigen, daß die Auswurfanfälligkeit bei Thomasschmelzen nicht allein von der Mechanik der Badbewegung abhängt, sondern in großem Maße durch die saure, viskose und schaumige Anfangsschlacke stark ansteigt.

Bietet man dem Bad in ausreichender Menge staubförmige, schnell zu verflüssigende und basisch reagierende, homogene Stoffe, wie z. B. Thomasschlacke an, so kann es nicht zur Ausbildung einer sauren Schlacke kommen. Am wirksamsten ist die Einführung des Thomasmehls, das auf Grund seiner Mehlfeinheit eine verhältnismäßig große Reaktionsoberfläche besitzt und im Bereich der stärksten Frischwirkung bzw. am Entstehungsort von Siliziumdioxid sofort flüssige basische Schlacke in ausreichendem Maße an-

bietet und darüber hinaus eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit im Bad gewährleistet, während Kalkstaub die saure Anfangsschlacke austrocknet.

Auch dürfte Thomasmehl wegen seines relativ niedrigen Schmelzpunktes in Bezug auf Reaktionsfähigkeit gegenüber Kalkstaub den Vorrang haben.



Eigene Werte:

● Thomasmehl

○ Vergleich

Abb. 8

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung bei synthetischen sauren Schlacken von der Zusammensetzung (nach P. Kozakevitch)

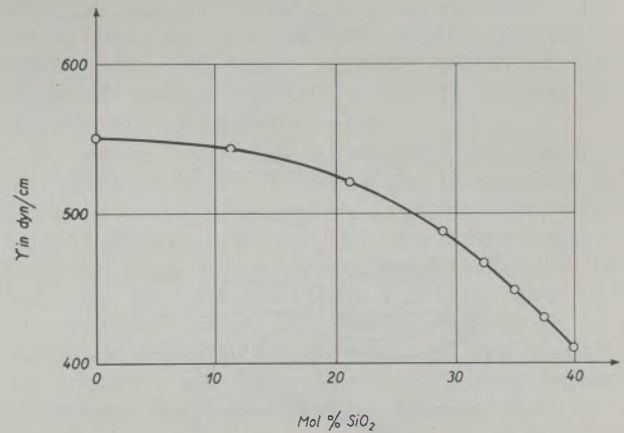


Abb. 9

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von synthetischen Schlacken vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (nach P. Kozakevitch)

Teil der schäumenden Schlacke mit festen Kalkbrocken aus dem Konverter. Bei einer zweiten Charge wurde Roheisen ohne Kalkzusatz gefrischt. Schon nach 1,2 min. mußte der Konverter wegen starken Auswurfs umgelegt werden. Ein großer Teil der stark schäumenden Schlacke trat beim Umlegen aus dem Konverter aus und bedeckte die Konverterbühne. Bei einer dritten Charge ohne Kalk wurden nur 800 kg Thomasmehl unter gleichen Bedingungen eingeblasen und 2,5 min. gefrischt. Es zeigten sich keine Auswurfserscheinungen. Die Schlacke war gut flüssig und trat beim Umlegen nicht aus dem Konverter heraus. Die Zusammensetzung der Schlacken war wie folgt:

	I Schmelze mit Kalk, ohne Thomasmehl	II Schmelze ohne Kalk und ohne Thomasmehl	III Schmelze ohne Kalk mit 800 kg Thomasmehl
$\text{SiO}_2$	33,9	30,1	24,2 %
CaO	13,0	17,4	31,2 %
MgO	n. b.	7,5	n. b.
FeO	18,8	32,7	15,1 %
Fe	20,0	25,4	12,8 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,7		1,6 %
$\text{P}_2\text{O}_5$ gesamt	3,4	3,2	12,2 %
$\text{P}_2\text{O}_5$ zitr.	2,3	2,2	10,6 %
Löslichkeit	67,2	66,6	86,6 %

Um den Unterschied in der Auswirkung des Thomasmehlzusatzes zu ermitteln, wurde folgender Versuch durchgeführt.

Bei einer Charge mit normalem Kalksatz wurde nach 1,7 min. der Konverter umgelegt. Dabei trat ein

Trotz des hohen Kalkangebotes von etwa 12 % finden sich in der gebildeten Schlacke I nur 13,0 % Kalk gelöst. Die Schlacke II hingegen hat offensichtlich mit Hilfe des hohen FeO-Anteils von 32,7 % schon 17,4 % CaO aus dem warmen Futter gelöst;

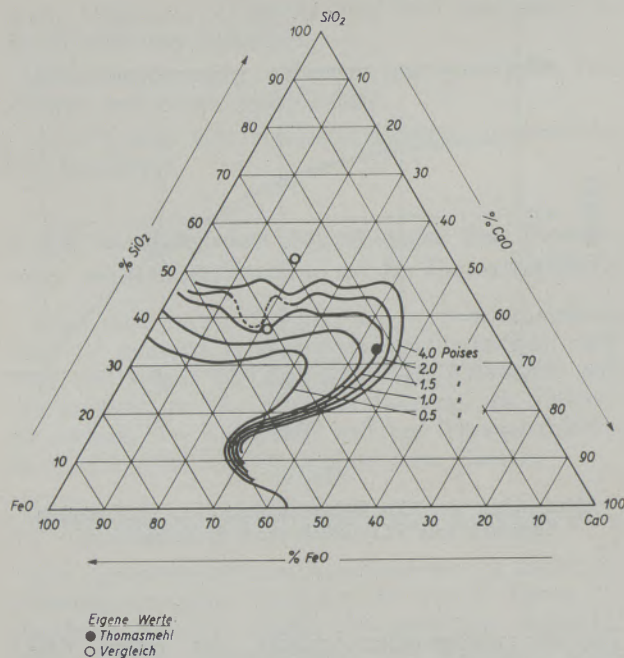


Abb. 10

Die Abhängigkeit der Viskosität bei synthetischen sauren Schlacken von der Zusammensetzung nach P. Kozakevitch bei 1400 °C

der MgO-Gehalt von 7,5 % scheint diese Annahme zu bestätigen. Die Schlacke III zeigt dagegen einen CaO-Gehalt von 31,2 %, der fast ausschließlich aus dem Thomasmehl stammen dürfte.

Auffallend ist der große Unterschied im CaO-SiO<sub>2</sub>-Verhältnis mit 0,38 bzw. 0,58 bei den Schlacken I und II, während bei der Schlacke III mit Thomasmehlzusatz mit 1,3 sich eine schon relativ basische Schlacke gebildet hat.

Diese Schlackenzusammensetzungen sind in Abb. 8 und 10 berücksichtigt. In Anlehnung an die Versuche von P. Kozakevitch (8) kommen die Schlacken I und II in Felder zu liegen, in denen die Schlacken eine relativ niedrige Oberflächenspannung besitzen. Die Zähigkeit (Viskosität) bei der Schlacke I ist relativ hoch, die der Schlacke II durch hohen FeO-Gehalt günstiger. Im Gegensatz dazu liegt die Schlacke III mit Thomasmehlzusatz nach der Entsilizierung in für den Frischprozeß günstigeren Bereichen.

In Abb. 12 sind die Versuchsergebnisse, und zwar die Häufigkeit der Schmelzen in Abhängigkeit von der Art des Auswurfs bzw. der Verblasbarkeit des Roheisens aufgezeichnet. Dabei wurden die Schmelzen unterschieden, ob starker, mittlerer, leichter, vereinzelt leichter bzw. kein Auswurf zu verzeichnen war. Es ergab sich, daß bei Thomasmehlschmelzen 54 %, Kalkstaubschmelzen 45 % und bei den Vergleichsschmelzen nur 22 % keine Auswurferscheinungen zeigten.

Als weiteres Maß für die Verblasbarkeit kann der angewandte Winddruck gelten. Abb. 13 zeigt, daß

etwa 92 % der Schmelzen mit Thomasmehlzusatz, 77 % mit Kalkstaubsatz, hingegen nur 55 % bei den Vergleichsschmelzen mit vollem Winddruck gefahren werden konnten.

### 3.2 Der Kalksatz bei den 3 Versuchsgruppen

In den meisten Thomasstahlwerken wird mit einem Kalksatz gearbeitet, der zwischen 130 und 180 kg je t Roheisen liegt. Der Überschuß beträgt unter Berücksichtigung der Silizium- und Phosphorgehalte etwa das 1,5- bis 1,8-fache. Der überschüssige Kalk scheint notwendig, um einen normalen Schmelzverlauf, d. h. eine gute Verblasbarkeit zu erzielen.

Der hohe Anteil an überschüssigem Kalk wird scheinbar nicht aus metallurgischen, sondern aus rein mechanischen Gründen, zwecks besserer Abdeckung der Badoberfläche und Vermeidung des Auswurfs zugegeben.

Bei den Thomasmehlschmelzen mit etwa 24 t RE-Einsatz wurden im Durchschnitt 2006 kg Kalk und 677 kg Thomasmehl gegenüber 2678 kg gebranntem Kalk bei den Vergleichsschmelzen zugegeben, was eine Verminderung des Kalksatzes um 25,1 % ausmacht. Der Zusatz an gebranntem Kalk bei den Kalkstaubschmelzen betrug 2506 kg und 400 kg eingeblasenen Kalkstaub je Schmelze.

Berücksichtigt man den freien CaO-Gehalt im Thomasmehl mit 13,2 %, so genügen bei den

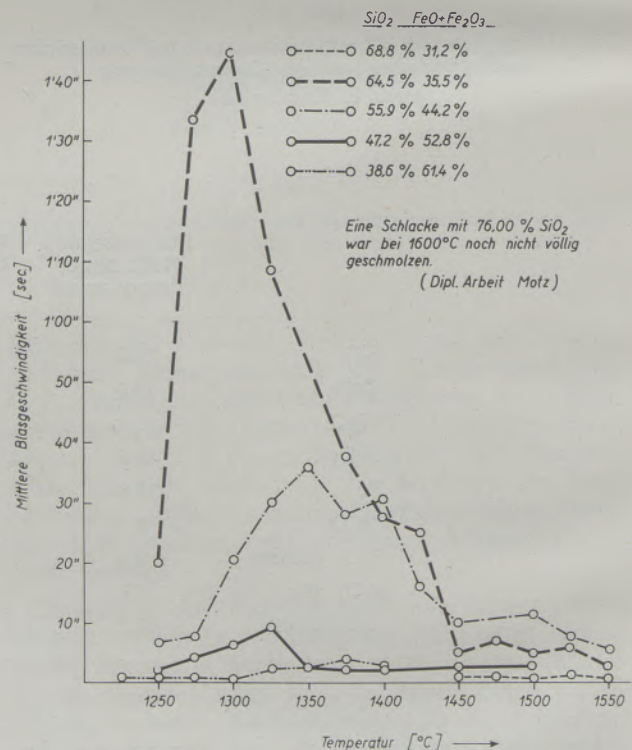


Abb. 11

Mittlere Beständigkeit von Schaumblasen im System FeO-SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur (nach K. G. Speith und H. Henrichs)

Thomasmehlschmelzen nach Abb. 14 78,3 kg CaO je t Roheisen, während bei den Vergleichsschmelzen 102,3 kg CaO gegeben werden mußten. Der CaO-Verbrauch bei den Kalkstaubschmelzen wurde mit 112,8 kg je t Roheisen ermittelt.

Abb. 15 zeigt die Häufigkeit des CaO-Überschußfaktors „f“ bei den 3 Versuchsgruppen. Es wurden

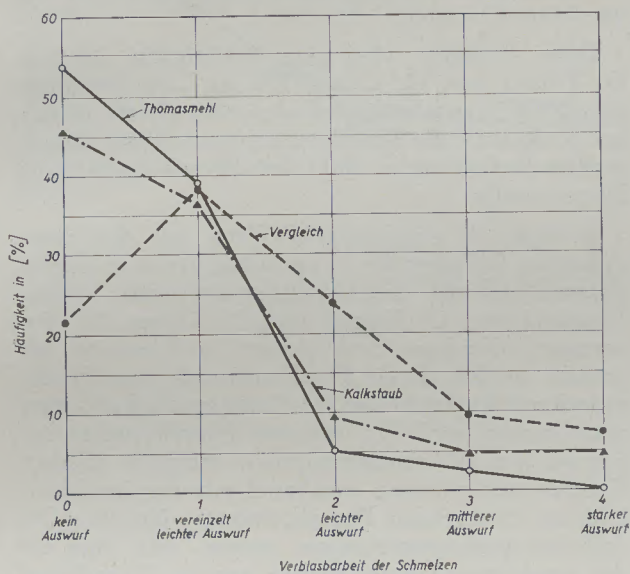


Abb. 12

Die Verblasbarkeit der Thomasmehl-, Kalkstaub- und Vergleichsschmelzen

dabei die Verbindungen  $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  und  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  berücksichtigt, wobei sich im Durchschnitt für die Kalkstaubschmelzen „f“ 1,80, für die Vergleichsschmelzen 1,65 und für die Thomasmehlschmelzen 1,32 ergeben.

### 3.3 Die Blasezeit

In Abb. 16 ist die Häufigkeit der Schmelzen in Abhängigkeit von der Gesamtblasezeit aufgetragen. Im Durchschnitt betrug diese bei den Thomasmehlschmelzen 13,39 min., bei den Kalkstaubschmelzen 13,7 min. und bei den Vergleichsschmelzen 14,23 min. womit die Reihenfolge, wie schon bei der Verblasbarkeit festgestellt, beibehalten wird.

### 3.4 Das Schlackenbild im Konverter und die Temperaturführung

Bei der Beurteilung des Schlackenbildes ist die Subjektivität der Beobachter nicht auszuschließen. In Abb. 17 findet man eine Darstellung, bei der zwischen normaler, ausgefahrener, dünner, wolkiger, schaumiger bzw. dicker Schlacke unterschieden wird.

In der Darstellung ist zu erkennen, daß einige Schlacken bei mit Thomasmehl erblasenen Schmelzen etwas auf der „dünnen“ Seite liegen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Schlacken der Thomasmehl-

schmelzen um 25 % weniger Kalk enthalten. Eine Schlacke, die nicht mehr zu entphosphoren vermochte, wurde jedoch bei keiner Schmelze festgestellt. Der Anteil der dicken Schlacken ist bei den 3 Versuchsgruppen mit 5 % gleich.

Bekanntlich bringt jede Abweichung vom gewohnten Schlackenbild eine Erhöhung der Unsicherheit in Bezug auf die Bemessung des Desoxydations- bzw. Legierungszusatzes mit sich. Die schneller verlaufende Entphosphorung wurde nicht immer berücksichtigt und somit die Schmelzen leicht überfrischt. Der Anfall an optisch dünner Schlacke war deshalb zu erwarten. Das Umlegen des Konverters muß deshalb bei Schmelzen mit Thomasmehlzusatz etwas früher als bei den Vergleichsschmelzen erfolgen.

In der Temperaturführung der Schmelze als weiteres Kriterium für das Schlackenbild besteht bei den 3 Versuchsgruppen kein allzu großer Unterschied. Die Thomasmehlschmelzen zeigen mit  $1600^\circ\text{C}$  im Durchschnitt eine um etwa  $5^\circ\text{C}$  höhere, mit Thermoelement Pt.-Pt Rh gemessene Schmelzenendtempera-

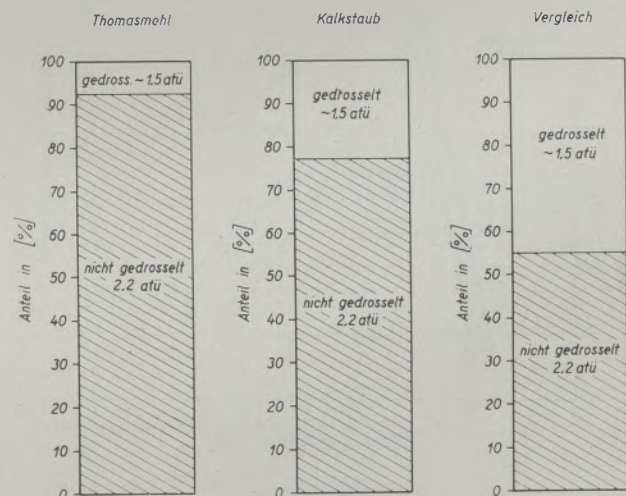


Abb. 13

Anteil der mit vermindertem bzw. vollem Winddruck erblasenen Schmelzen

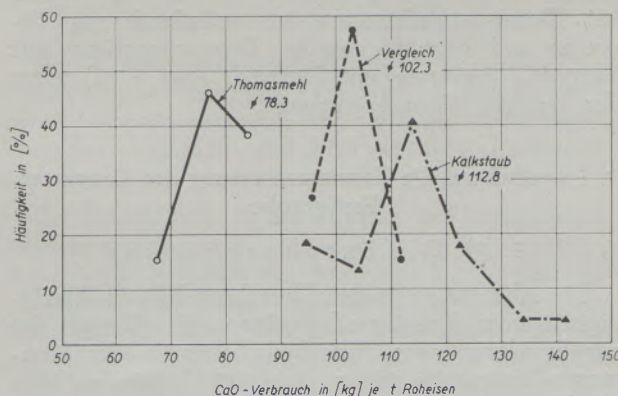


Abb. 14

Verteilung des CaO-Verbrauchs bei den 3 Versuchsgruppen

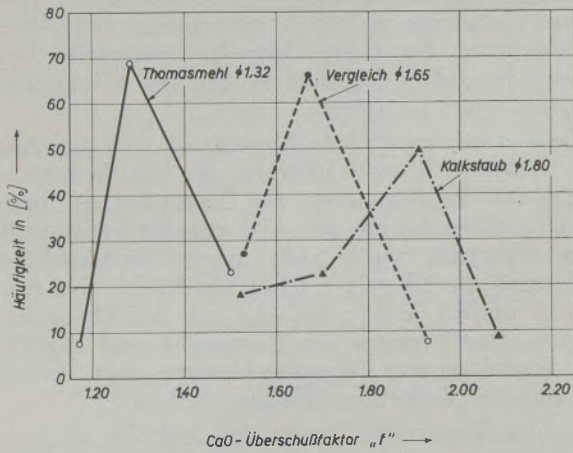


Abb. 15  
Häufigkeit des CaO-Überschußfaktors

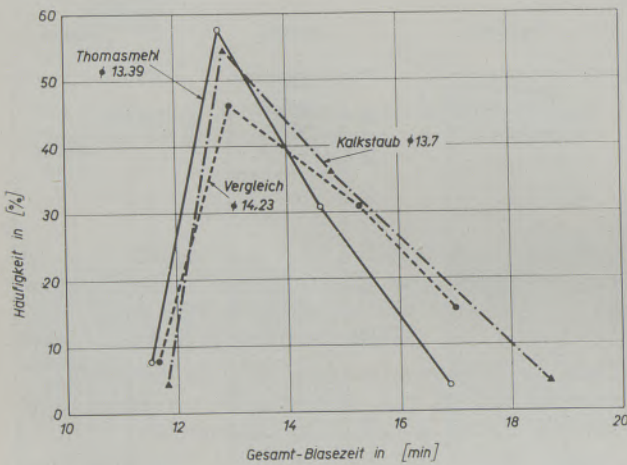


Abb. 16  
Häufigkeit der Gesamt-Blasezeit

tur, gegenüber den Kalkstaub- und Vergleichsschmelzen.

Die Verteilung der gemessenen Gießtemperaturen bei Thomasmehlschmelzen ist auffallend eng begrenzt und liegt für weiche Thomasqualitäten mit 1470 °C, gemessen mit Pyropto, etwa 5 °C unter den anderen Versuchsgruppen.

### 3. 5 Einfluß auf die Zusammensetzung der Konverter-Fertigprobe

#### 3. 51 Die Entphosphorung

Die Abb. 18 zeigt den Phosphorgehalt in Abhängigkeit vom Kalküberschußfaktor „f“. Danach ist zur Erzielung eines Phosphorgehaltes in der Konverter-Fertigprobe von z. B. 0,045 ‰ bei den Vergleichsschmelzen ein Kalküberschußfaktor „f“ von 1,6 notwendig; bei den Schmelzen mit Thomasmehlzusatz genügt ein solcher von 1,2. Außerdem scheint

trotz höherem Kalküberschußfaktor „f“ bei den Kalkstaubschmelzen mit normalen Eisengehalten in der Schlacke keine wesentliche Erniedrigung des Phosphorgehaltes als 0,034 ‰ einzutreten.

Trotz eines um 24 kg CaO je t Roheisen höheren CaO-Zusatzes bei den Vergleichsschmelzen, entsprechend 31 ‰ gegenüber den Thomasmehlschmelzen, wird bei praktisch gleichen Fe-Gehalten in der Schlacke durchschnittlich nur eine Erniedrigung des P-Gehaltes um 0,006 ‰ erzielt.

Diese Aussagen sind eine Bestätigung der von G. Trömel und W. Oelsen (2) bei Tiegelversuchen gemachten Feststellung, daß ab einem relativ niedrigen Kalkgehalt die Schlackenzusammensetzung keinen großen Einfluß mehr auf den Phosphorgehalt des Eisens ausübt.

In Abb. 19 sind einige P-Werte mit den dazugehörigen Schlacken der 3 Versuchsgruppen in Gegenüberstellung mit den Gleichgewichtswerten in das Schaubild von G. Trömel und W. Oelsen (2) eingetragen. Gleichgewichte können im Konverter nie erreicht werden, da die Entphosphorung beim Frischprozeß mit Rücksicht auf die Eisenverschlackung stets unterbrochen wird. Die erzielten Phosphorwerte liegen bei den 3 Versuchsgruppen in technisch üblichen Grenzen und stimmen annähernd mit den im Schaubild zu erwartenden Phosphorwerten überein. Die Schlackenzusammensetzungen weisen, wie auch bei den erwähnten Tiegelversuchen von G. Trömel und W. Oelsen (2), mit Rücksicht auf den verschiedenen CaO-Zusatz nur relativ geringfügige Unterschiede auf.

#### 3. 52 Die Stickstoffgehalte

B. Trentini und Mitarbeiter (5) haben gefunden, daß steigende Kalkstaubzusätze, wie Abb. 20 zeigt, zu stark erhöhten Stickstoffgehalten im Stahl führen. Diese Versuchsergebnisse können bestätigt werden, wie Abb. 21 zeigt.

Demnach nimmt mit steigendem CaO-Verbrauch der Stickstoffgehalt im Stahl erheblich zu.

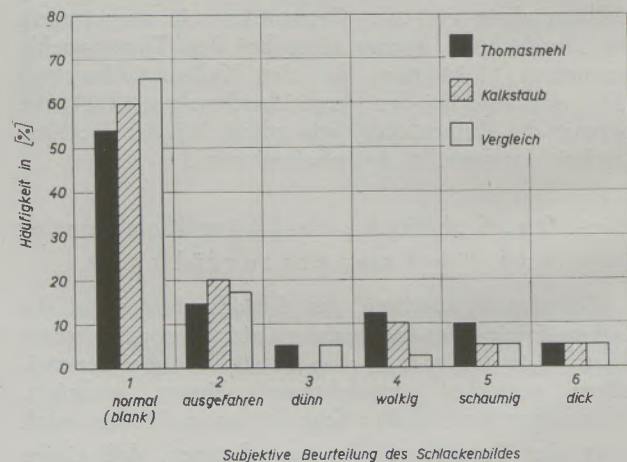


Abb. 17  
Subjektive Beurteilung der flüssigen Konverterfertigschlacke

Im Gegensatz dazu nehmen die Stickstoffgehalte mit zunehmendem Thomasmehlzusatz ab, wie in Abb. 22 zu erkennen ist. Wie groß dabei der Einfluß

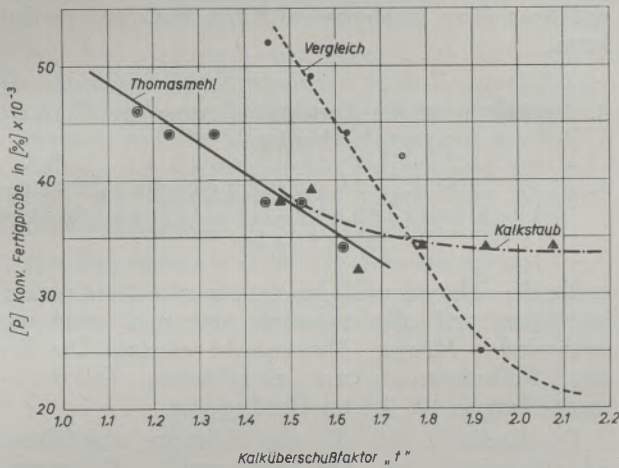
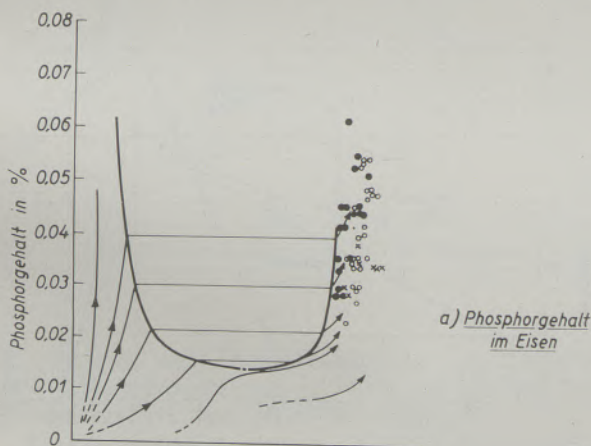
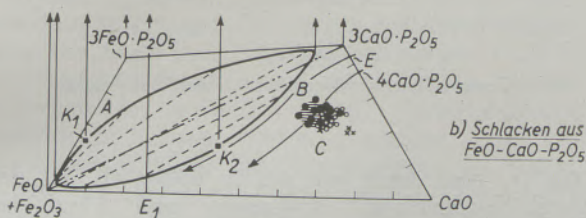


Abb. 18

Die Abhängigkeit des Phosphorgehaltes der Converter-Fertigprobe vom Kalküberschußfaktor



a) Phosphorgehalt im Eisen



b) Schlacken aus FeO-CaO-P2O5

Eigene Werte:

- Thomasmehl
- Vergleich
- × Kalkstaub
- ⊕ Tiegelversuche nach G. Trömel u. W. Oelsen.

Abb. 19

Abhängigkeit des Phosphor-Gehaltes der Converter-Fertigprobe von der Schlackenzusammensetzung in der Gegenüberstellung mit den Gleichgewichtswerten (nach G. Trömel und W. Oelsen)

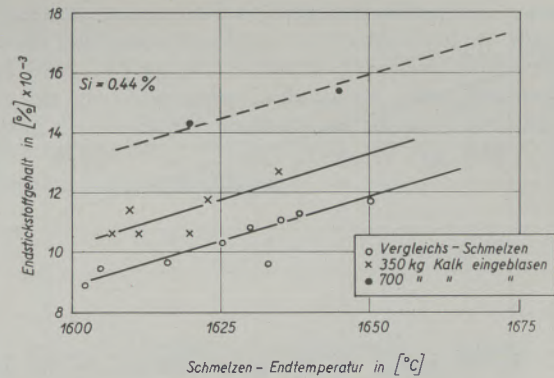


Abb. 20

Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur und der eingeblasenen Kalkstaubmenge (nach B. Trentini)

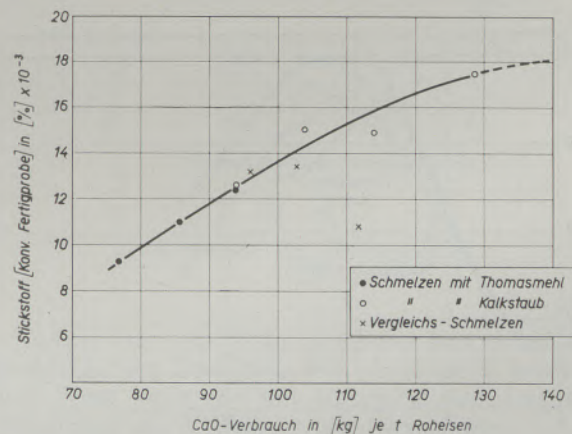


Abb. 21

Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes vom CaO-Verbrauch

des abnehmenden Kalksatzes bei zunehmendem Thomasmehlzusatz auf diese Versuchsergebnisse ist, kann noch nicht eindeutig beantwortet werden. Diese Frage ist Gegenstand einer gegenwärtig noch laufenden Untersuchung.

### 3. 53 Das Manganausbringen

Die Thomasmehlschmelzen zeigen gegenüber den Vergleichsschmelzen eine Tendenz zu einem geringeren Manganausbringen, und zwar um 10% gegenüber den Vergleichs- und 7% gegenüber Kalkstaubschmelzen.

Die Eisengehalte in der Schlacke bei Thomasmehlschmelzen liegen nur 0,4% höher als bei Schlacken der Vergleichsschmelzen, was etwa 4% der verschlackten Eisenmenge ausmacht. Außerdem zeigt sich, daß die Schlacken mit Thomasmehlzusatz um 0,6% mehr Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten als die Vergleichsschmelzen. Das schlechtere Manganausbringen läßt höhere Sauerstoffgehalte im Stahl vermuten. Die dünnflüssige Schlacke war für den Blasemeister zunächst etwas ungewohnt, die Chargen waren leicht



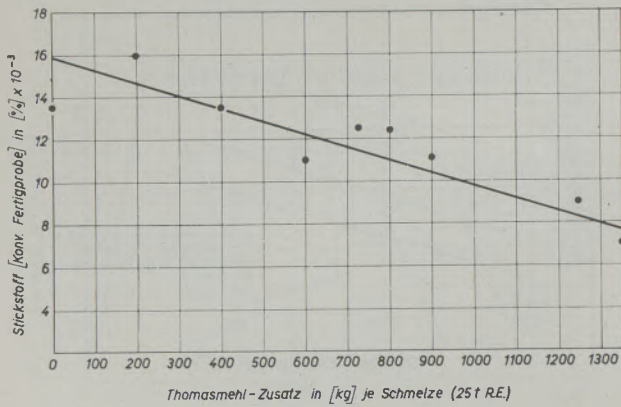


Abb. 22

Abhängigkeit des Stickstoffgehalts vom Thomasmehl-Zusatz

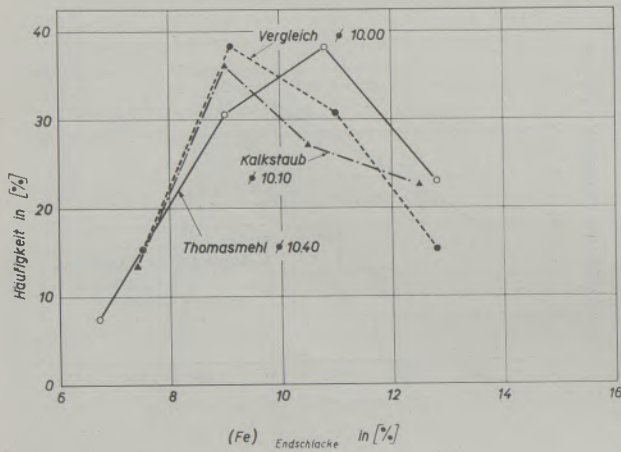


Abb. 23

Eisengehalte in der Endschlacke

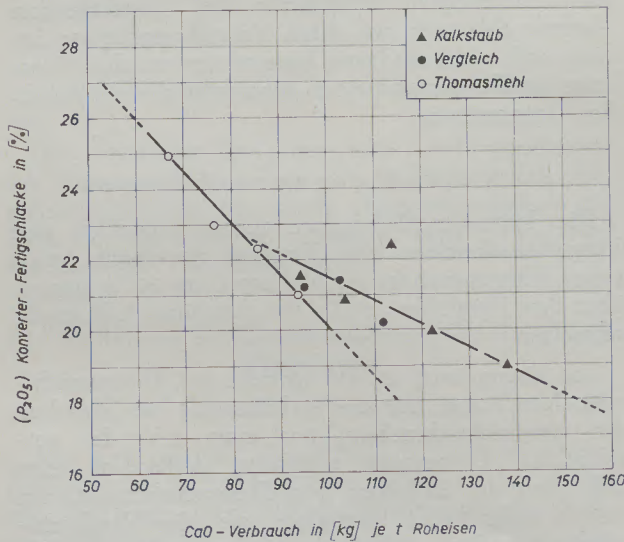


Abb. 24

Die Abhängigkeit des Phosphorsäuregehaltes der Konverter-Fertigschlacke vom Kalkverbrauch je t Roheisen

überblasen. Mit etwas mehr Routine wird es gelingen, den Endpunkt der Thomasmehlschmelzen besser zu erkennen. Die Untersuchung über die Sauerstoffgehalte bei Thomasmehlschmelzen im Vergleich zu gewöhnlichen Schmelzen ist im Gange, so daß über diese Ergebnisse in Kürze berichtet werden kann.

### 3. 6 Einfluß auf die Zusammensetzung der Thomas-schlacke

#### 3. 61 Die Schlackenmenge, der Eisen- und Kieselsäure-Gehalt in der Schlacke

Bei den Thomasmehlschmelzen wurde der Kalksatz verringert und mit zwischen 200 und 1400 kg wechselnden Mengen Thomasmehl ersetzt. Die bei den Kalkstaubschmelzen eingeblasene Kalkstaubmenge betrug 400 kg im Durchschnitt.

Es errechnete sich die pro Schmelze angefallene Schlackenmenge bei den Thomasmehl-, Kalkstaub- und Vergleichsschmelzen mit durchschnittlich 4,5, 4,3 und 4,4 t.

Wie die Abb. 23 zeigt, liegen die durchschnittlichen Eisengehalte bei den Thomasmehlschmelzen bei

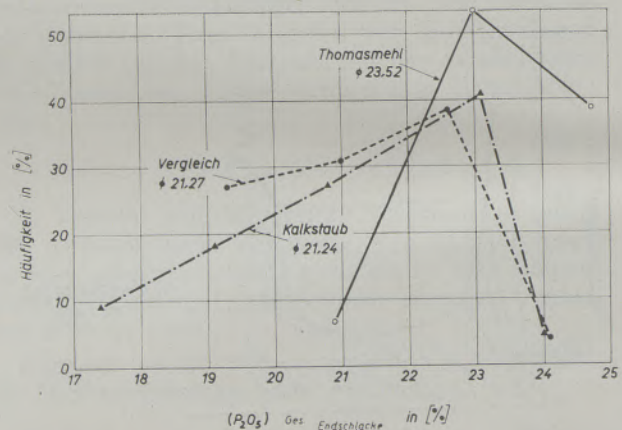


Abb. 25

Gesamt-Phosphorsäuregehalt in der Endschlacke

10,4 ‰, und damit um 0,4 ‰ höher als bei den Vergleichsschmelzen. Kalkstaub- und Vergleichsschmelzen sind mit 10,1 bzw. 10,0 ‰ Fe in der Schlacke praktisch gleich. Es ergibt sich daraus eine in der Schlacke vorgefundene Eisenmenge von 469 kg bei Thomasmehl-, 443 kg bei Vergleichs- und 440 kg bei Kalkstaubschmelzen. Durch den Thomasmehl-zusatz werden jedoch 67 kg (10 ‰ von 677 kg Thomasmehl) Fe schon eingebracht, so daß die verschlackte Eisenmenge bei Thomasmehlschmelzen um 41 kg pro Schmelze niedriger liegt als bei den Vergleichsschmelzen.

Der Kieselsäuregehalt in der Thomasschlacke ist bei den 3 Versuchsgruppen nur wenig unterschiedlich.

Es besteht nur eine schwach ausgeprägte Tendenz zur Anreicherung des  $\text{SiO}_2$  bei den Thomasmehlschmelzen.

### 3. 62 Der Phosphorsäuregehalt und die Löslichkeit

Bei dem Austausch von gebranntem Kalk durch Thomasmehl beim Frischprozeß muß die entstehende Thomasschlacke einen höheren Phosphorsäuregehalt aufweisen. Abb. 24 zeigt die Abhängigkeit des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes vom Kalkverbrauch. Entsprechend der Abnahme des Kalküberschusses nimmt der Gesamtphosphorsäuregehalt in der Endschlacke zu.

Die Durchschnittswerte der Schmelzengruppe mit Thomasmehlzusatz lassen in Abb. 25 diese Tendenz erkennen. Es werden Gesamtphosphorsäuregehalte in

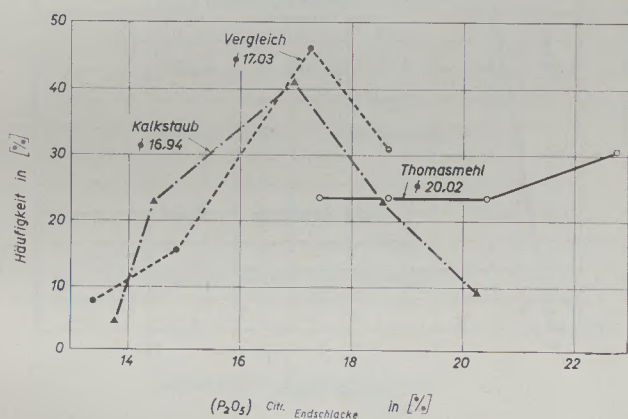


Abb. 26

Zitratlösliche Phosphorsäure in der Endschlacke

der Schlacke mit Thomasmehlzusatz von 23,52 %, mit Kalkstaubzusatz von 21,24 % und bei den Vergleichsschmelzen von 21,27 % festgestellt.

In Abb. 26 ist der Anteil an zitratlöslicher Phosphorsäure aufgetragen. Es ergeben sich Durchschnittswerte von 16,94 % für Kalkstaubschmelzen, 17,03 % für Vergleichsschmelzen und 20,02 % für Thomasmehlschmelzen. Außerdem ist die Verteilungskurve eindeutig zu höheren Werten verschoben. Trägt man die Zitratlöslichkeit der Phosphorsäure in Prozent in Abb. 27 auf, so zeigt sich, daß die Thomasmehlschmelzen eine um etwa 5,1 % höhere Löslichkeit als die Vergleichs- und Kalkstaubschmelzen ergeben. Die Schlacken einiger Schmelzen mit Thomasmehlzusatz zeigten fast 100-prozentige Löslichkeit.

### 3. 63 Der MgO- und CaO-Gehalt

Die Frage, ob durch den geringeren Kalkverbrauch bzw. die flüssigere basische Schlacke bei den Thomasmehlschmelzen ein erhöhter Futterverschleiß eintritt, kann über den MgO-Gehalt der Schlacke mit Vorbehalt beantwortet werden. Unter Berücksichtigung der Schlackenmenge von 4,5 t bei Thomasmehl-

schmelzen und 4,4 t bei Vergleichsschmelzen wurden in den Schlacken 4,1 bzw. 3,3 %  $\text{MgO}$ , d. s. absolut 184 bzw. 145 kg pro Schmelze gefunden. Somit werden bei den Thomasmehlschmelzen unter Berücksichtigung der durch das Thomasmehl schon eingebrachten  $\text{MgO}$ -Menge mit 22 kg etwa 17 kg  $\text{MgO}$  pro Schmelze mehr verschlackt.

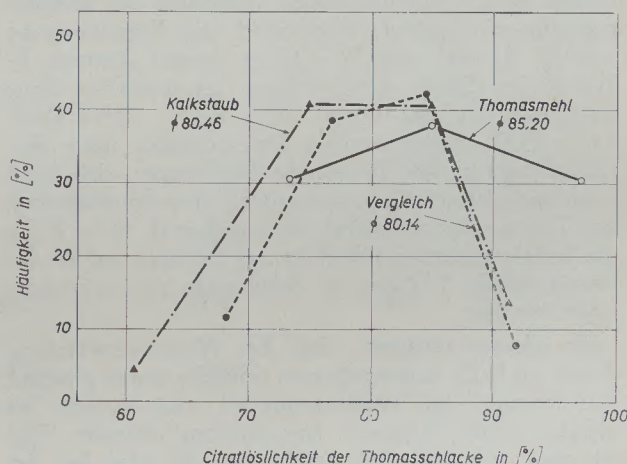


Abb. 27

Zitratlöslichkeit der Thomasschlacke

Andererseits konnte ein merklicher Einfluß auf die Haltbarkeit der Zustellung nicht beobachtet werden; diese Frage kann erst mit Sicherheit nach längerer Anwendung des Verfahrens beantwortet werden. Die Haltbarkeit der Konverterböden war normal.

In Abb. 28 ist die Häufigkeit der in den Schlacken gefundenen  $\text{CaO}$ -Gehalte der 3 Versuchsgruppen aufgetragen. Es zeigt sich, daß der  $\text{CaO}$ -Gehalt in der Schlacke bei den Schmelzen mit Thomasmehlzusatz

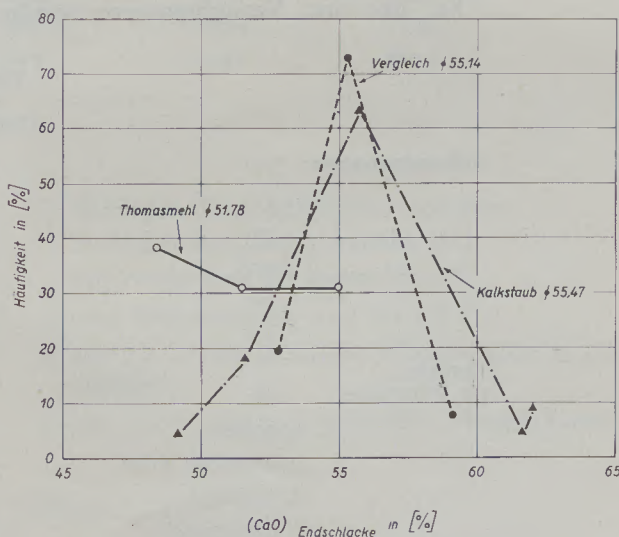


Abb. 28

CaO-Gehalt der Endschlacke

mit etwa 51,7 ‰ um 3,4 ‰ niedriger liegt als bei den Vergleichsschmelzen.

### 3.7 Zur Frage der $P_2O_5$ -Anreicherung in der Schlacke

Der Phosphorsäuregehalt der Schlacke ist von den Einsatzverhältnissen abhängig. Die obere Grenze für die  $P_2O_5$ -Anreicherung im Thomasmehl dürfte dort liegen, wo die Entphosphorungsfähigkeit der Schlacke nachzulassen beginnt. Wie jedoch die Tiegelversuche von G. Trömel und W. Oelsen zeigen, können P-Werte im Stahl von weniger als 0,015 ‰ ohne weiteres noch mit etwa 30 ‰  $P_2O_5$ , 50 ‰ CaO, 14 ‰ FeO erzielt werden. Das bedeutet unter Berücksichtigung des Thomasmehlverfahrens, daß auch beim technischen Konverterprozeß eine Anreicherung der Thomasschlacke selbst auf annähernd 30 ‰  $P_2O_5$  die Entphosphorungsfähigkeit der Schlacke auf in der Praxis übliche P-Werte im Stahl nicht zu beeinträchtigen braucht.

Es scheint zunächst, daß bei Wiederverwendung dieser an  $P_2O_5$  angereicherten Schlacke unter gleichen Bedingungen im Konverterprozeß eine weitere in gleicher Höhe liegende Anreicherung eintrete. Das ist aber nicht der Fall (Abb. 29). Es wird bei der Wiederverwendung der Thomasschlacke nur eine Anreicherung an  $P_2O_5$  in dem Maße stattfinden, wie in unserem Fall die Differenz zwischen 19,4 ‰ bis 23,52 ‰  $P_2O_5$  mengenmäßig zu 677 kg Thomasmehleinsatz ergibt. Folglich kann die weitere Anreicherung nur gering sein.

Der Grenzwert bzw.  $P_2O_5$ -Endwert stellt sich unter Beibehaltung der Bedingungen in der flüssigen Schlacke mit 24,18 ‰  $P_2O_5$  ein. Der niedrigere  $P_2O_5$ -Gehalt im Thomasmehl ist wahrscheinlich auf die

Verdünnung durch Absteifkalkzusätze usw. zurückzuführen; er wurde rechnerisch mit 22,05 ‰ Gesamt- $P_2O_5$  ermittelt.

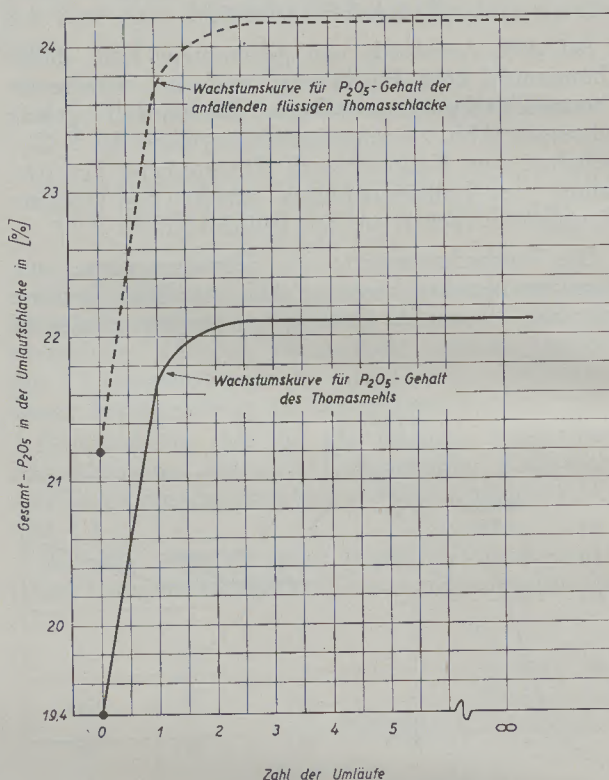


Abb. 29

Anreicherung bzw. Grenzwert des Gesamt- $P_2O_5$ -Gehaltes in der Umlaufschlacke

## 4. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

### 4.1 Die Durchschnittswerte

Bei den drei Versuchsgruppen wurden folgende Durchschnittswerte ermittelt:

	Einblasen von Thomasmehl	Einblasen von Kalkstaub	Normales Verfahren (Vergleich)
<b>Roheisenanalyse: ‰</b>			
C	3,62	3,62	3,58
Si	0,315	0,385	0,367
Mn	0,273	0,276	0,252
P	1,728	1,739	1,756
S	0,0392	0,0402	0,0402
<b>Einsatz: (je Schmelze) kg</b>			
Roheisen	24108	23700	23980
gebrannter Kalk	2006	2506	2678
Kalkstaub	—	400	—
Thomasmehl	677	—	—
Gesamt-Blasezeit min/Schmelze	13,3	13,7	14,2
Entphosphorungszeit min /Schmelze	3,37	3,0	3,46

	Einblasen von Thomasmehl	Einblasen von Kalkstaub	Normales Verfahren (Vergleich)
<b>Konverter-Fertigprobe:</b>			
%			
P	0,0476	0,0365	0,0417
S	0,0369	0,0333	0,0310
N <sub>2</sub>	0,0130	0,0151	0,0133
<b>CaO-Verbrauch</b>			
(je t Roheisen) kg	78,3	112,8	102,3
<b>CaO-Überschußfaktor</b>			
„f“	1,32	1,80	1,65
<b>Manganausbringen</b>			
%	45,0	51,9	54,3
<b>Schlackenmenge</b>			
(je Schmelze) kg	4505	4353	4427
<b>Eisen i. d. Schlacke</b>			
kg	469	440	443
davon durch Thomasmehl:	—67		
	402		
<b>MgO i. d. Schlacke</b>			
kg	184	n. b.	145
davon durch Thomasmehl:	—22		
	162		
<b>Konverter-Fertigschlacke</b>			
%			
SiO <sub>2</sub>	5,66	4,99	5,60
Fe	10,4	10,1	10,0
FeO	9,55	9,83	9,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	3,37	3,64
MgO	4,1	n. b.	3,3
CaO	51,78	55,47	55,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gesamt	23,52	21,24	21,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zit.	20,02	16,94	17,03
Löslichkeit	85,2	80,46	80,14

#### 4.2 Die Vor- und Nachteile der Thomasmehlschmelzen gegenüber den Vergleichsschmelzen

##### Vorteile:

- Thomasmehl ist billiger als gebrannter Kalk;
- bessere Verblasbarkeit des Roheisens;
- Verkürzung der Blasezeit um 6,3 %;
- besseres Stahlausbringen durch geringere Eisenverschlackung;
- besseres Stahlausbringen durch weniger Auswurf;

- niedrigere Stickstoffgehalte, und zwar mit fallendem CaO-Verbrauch und mit steigendem Thomasmehlzusatz;
- eine Kalkeinsparung von rund 25 %;
- um 2,2 % höhere Gesamt-Phosphorsäure in der Schlacke;
- um 3,0 % höher zitratlösliche Phosphorsäure.

##### Nachteile:

- um 9 % niedrigeres Manganausbringen;
- um 0,38 % MgO mehr in der Schlacke.

#### 4.3 Die Vor- und Nachteile der Kalkstaubschmelzen gegenüber den Vergleichsschmelzen

##### Vorteile:

- a) bessere Verblasbarkeit des Roheisens;
- b) Verkürzung der Blasezeit um 3,5 %;
- c) besseres Stahlausbringen durch geringere Eisenverschlackung;
- d) besseres Stahlausbringen durch weniger Auswurf.

##### Nachteile:

- e) Kalkstaub ist teurer als gebrannter Kalk;

- f) höhere Stickstoffgehalte;
- g) um 2,4 % niedrigeres Manganausbringen.

#### 5. Kurze Betrachtung über die Wirtschaftlichkeit

Bei Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Thomasmehl- und Kalkstaubeinblasens ergibt sich, ohne Berücksichtigung der besseren Verblasbarkeit, der Verbesserung des Stahlausbringens usw.

beim Thomasmehlverfahren

ein Gewinn von etwa DM 1,—/t Rohstahl,

beim Kalkstaubverfahren

ein Verlust von etwa DM 1,50/t Rohstahl.

#### Zusammenfassung

Im Rahmen der Studien zur Ausnutzung der beim Frischen von Roheisen bei Anwesenheit von Kalk gegebenen Möglichkeiten im Thomaskonverter wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem Thomasmehl mit dem Wind in das Roheisenbad eingeblasen wird. Neben der Entwicklung der Anlage zum Einführen von pulverförmigen Stoffen in den Konverter, entweder mit dem Wind von unten oder mit Hilfe einer Lanze von oben, werden die Auswirkungen des Thomasmehls als schnell zu verflüssigender, basisch und oxydierend wirkender homogener Stoff auf den Frischverlauf eingehend, jedoch besonders auf die Zusammensetzung der Konverter-Fertigprobe sowie der Konverter-Fertigschlacke untersucht. Zum Vergleich werden normale Schmelzen und Schmelzen mit Kalkstaubzusatz herangezogen.

Es zeigt sich, daß das RTM-Verfahren gegenüber den normalen Schmelzen einige Vorteile mit sich bringt. Neben einer besseren Verblasbarkeit des Roheisens und einem damit verknüpften besseren Stahlausbringen ergibt sich eine Verkürzung der Blasezeit. Weiterhin zeigt sich eine geringere Eisenver-

schlackung bzw. ein höherer  $P_2O_5$ -Gehalt bzw. eine bessere Zitratlöslichkeit der Schlacke. Darüber hinaus wird das Verfahren besonders wirtschaftlich durch die Verwendung von Thomasmehl an Stelle von gebranntem Kalk, der wesentlich teurer als Thomasmehl ist. Die Ersparnis an gebranntem Kalk beträgt etwa 25 %. Gleichzeitig fallen mit sinkendem Kalkverbrauch bzw. steigendem Thomasmehlzusatz niedrigere Stickstoffgehalte im Stahl an. Als Nachteil stellt sich ein niedrigeres Manganausbringen ein. Der Einfluß auf die Haltbarkeit der Zustellung scheint gering.

Vergleicht man das RTM-Verfahren mit dem Kalkstaub-Einblasverfahren, so stellt man fest, daß ersteres den Frischverlauf stärker begünstigt. Die Verblasbarkeit ist besser, dadurch das Stahlausbringen höher, die Blasezeit kürzer, außerdem stellen sich beim Kalkstaubverfahren ab einem bestimmten Kalkstaubzusatz höhere Stickstoffgehalte ein. Das Kalkstaubverfahren ist gegenüber dem Thomasmehlverfahren ungünstiger, da Kalkstaub teurer als gebrannter Kalk beziehungsweise Thomasmehl ist.

#### Summary

In the course of studies for taking advantage of the possibilities given by the presence of lime at the refining of pig iron in the Thomas converter, a process was developed, by which Thomas meal is introduced in the iron bath with the blast. Development of a device for introducing the pulverulent material in the converter either with the blast from below or with a lance from above. The effects of the Thomas meal as a homogeneous material, which is rapidly being liquified with a basic and oxidizing action on the refining process are minutely investigated, but in particular the composition of the final converter samples and the samples of final converter slag are examined. For the sake of comparison ordinary heats and heats with addition of lime powder are examined.

It appears that the RTM process offers some advantages compared with ordinary heats. Besides a

better blowability of the pig iron and in combination with it an increased output of steel, a shortening of the blowing period results. Moreover a diminished formation of iron slag is observed, and a higher content of  $P_2O_5$  respectively, together with a better solubility of the slag in citrate. Beyond that, a particular economy is secured by the use of Thomas meal instead of quicklime which is considerably more expensive than Thomas meal. The savings on quicklime amount to about 25 %. Together with the diminished quantity of lime used and with increased addition of Thomas meal respectively the contents of nitrogen in steel drop. A decreased output of manganese is a disadvantage of the process. The influence upon the durability of the converter lining appears to be insignificant. When comparing the RTM process with the injection of powdered lime, it can be stated that the RTM process furthers the refining process

more intensely. The blowability is better, combined with an increased output of steel, the blowing period is shorter and moreover increased content of nitrogen could be observed with the lime powder process, if a certain amount of addition of lime powder is ex-

ceeded. The lime powder process is disadvantageous compared with the Thomas meal process, since lime powder is more expensive than quicklime or Thomas meal respectively.

### Résumé

En étudiant les avantages possibles résultant de la présence de chaux à l'affinage de la fonte au convertisseur, on mit au point un procédé en soufflant de la scorie Thomas pulvérisée dans le bain. On développait un dispositif servant d'introduire les matériaux pulvérisés dans le convertisseur soit par le fond soit à l'aide d'une lance. L'auteur a examiné les effets de la scorie Thomas pulvérisée constituant un matériau homogène qui se liquéfie rapidement exerçant une influence basique et oxydante sur le processus d'affinage. On examinait également la composition du produit final et de la scorie finale de convertisseur. On faisait des comparaisons avec des charges normales en fusion et des charges avec addition de chaux pulvérisée.

Il paraît que le procédé RTM présente quelques avantages comparé avec la fusion habituelle. A part d'un meilleur soufflage de la fonte et par conséquent un meilleur rendement de l'acier, il en résulte une durée réduite du soufflage. En outre, il en résulte une moindre scorification de fer c'est-à-dire une teneur plus élevée en  $P_2O_5$  et une meilleure solubilité du citrate de la scorie. L'utilisation de la scorie Thomas pulvérisée au lieu de la chaux cal-

cinée coûtant sensiblement plus cher que la scorie Thomas pulvérisée, présente un autre avantage économique de ce procédé. L'épargne en chaux calcinée s'élève à 25 % environ. En même temps, vu la réduction de la consommation en chaux et l'addition augmentée en scorie Thomas pulvérisée il en résulte une teneur inférieure en azote. Toutefois il se présente le désavantage d'une basse teneur en manganèse. Il paraît que l'influence sur la durée du revêtement du convertisseur soit insignifiante.

En comparant le procédé RTM avec celui d'injection de chaux pulvérisée, on constatera que le procédé RTM favorise plus fortement le processus d'affinage.

La possibilité de soufflage est meilleure, par conséquent la production d'acier plus élevée, et le temps du soufflage plus réduit, le procédé d'injection de chaux pulvérisée présente le désavantage qu'à partir d'une certaine addition de chaux pulvérisée il en résulte une teneur plus élevée en azote. La chaux pulvérisée étant plus cher que la chaux calcinée ou la scorie Thomas pulvérisée le procédé de la scorie Thomas pulvérisée présente des avantages importants vis-à-vis de l'autre.

### Literaturverzeichnis

- Oelsen, W., Maetz, H., Zur Metallurgie des Thomas-Verfahrens. Arch. Ehw. Bd. 19, S. 111—117.
- Trömel, G., Oelsen, W., Die Grenzen der Entphosphorung des Eisens mit Kalk. Arch. Ehw., H. 9 (1955), S. 497—506.
- Latour, A., Heinen, L., Betriebsergebnisse mit kleinstückigem Stahlwerkalk aus dem Querstromschachtofen. Stahl u. Eisen 77 (1957), S. 426—428.
- Eickworth, E., Trömel, G., Obst, K. H., Peter, O., Versuche mit klassiertem und gebrochenem Kalk auf der Westfalenhütte und Fortsetzung dieser Untersuchungen bei Verwendung von sauerstoff-angereichertem Wind. Vorgetragen auf den Sitzungen des Arbeitsausschusses für den Thomasstahlbetrieb am 18. 2. 57 und 20. 2. 1958.
- Trentini, B., Vayssiere, P., Jorre, D., Gombert, M., Neues Verfahren zur Verbesserung der Verblasbarkeit im Thomas-konverter. Revue de Métallurgie 1957, Nr. 2, S. 147—158.
- Latour, A., Schoop, J., Vorrichtung zum Einblasen pulverförmiger Stoffe in den Konverter. DP Nr. 867 096 Kl. 18 b, Gr. 1601.
- Leroy, P., Études hydrodynamiques des mouvements du bain au convertisseur Thomas. Revue Universelle des Mines, August 1953, Nr. 8, S. 512—539.
- Kozakevitch, P., Tension superficielle et viscosité des scories synthétiques Revue Métallurgique Nr. 8/1949, S. 505—516 und Nr. 9/1949, S. 572—582.
- Speith, K. G., Henrichs, H., Revue Universelle des Mines, August 1953, Nr. 8, S. 541 (Bild 4).

## Beitrag zur Planung von Zement-Naßdrehöfen

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

*(Wärmewirtschaftliche Grundsätze für die Planung neuer Zement-Naßdrehöfen; Feststellung des Mindestwärmeverbrauchs je kg Klinker; Ableitung des notwendigen Temperaturintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze; richtiger wärmewirtschaftlicher Vergleich von Naßdrehöfen; Bedeutung eines hohen Luftfaktors und einer Leistungsreserve des Ofens; hohe progressive Brennstoffkosten bei Fehlen einer Leistungsreserve; Abwertung von Hochtemperaturwärme durch Kreislaufstaub bei Verwendung von Einbauten in der Kalzinierzone; Senkung des Temperaturintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze durch Wahl eines weiten Durchmessers der Kalzinierzone; spezifische Querschnittsbelastung an der Systemgrenze möglichst nur 60 t Klinker / m<sup>2</sup> 24 h; Klinkerleistung je m<sup>2</sup> Futteroberfläche steigt nicht bei Verlängerung des Ofens, wohl aber bei Vergrößerung des Drehrohrdurchmessers.)*

*(Principles regarding heat economy in the planning of new wet rotary cement kilns; establishment of the minimum consumption of heat per kg of clinkers; determination of the required interval of temperature gas-product at the boundary of the systems; correct comparison of the heat economy of wet rotary kilns; importance of a high air factor and of a reserve capacity of the kiln; high progressive fuel expenses in case of lack of reserve capacity; stepping down of high temperature heat by circulating dust, caused by installations in the calcining zone; lowering of the temperature interval gas-product at the boundary of the systems, by providing a larger diameter for the calcining zone; specific charge of cross-section at the boundary of the systems if possible only 60 tons of clinker/m<sup>2</sup>, 24 hrs; output of clinkers per m<sup>2</sup> of lining surface does not increase by lengthening the kiln, but indeed by increasing diameter of kiln.)*

*(Les principes de l'économie calorique en projetant de nouveaux fours rotatifs à ciment au procédé humide; la détermination du minimum de consommation de chaleur par kg de clinker; détermination de la différence de température gaz-charge à la limite des systèmes; la comparaison exacte de l'économie calorique des fours rotatifs au procédé humide; l'importance d'un facteur d'air élevée et d'une réserve de capacité du fours; des dépenses progressives élevées de combustibles dans le cas d'une absence de réserve de capacité; réduction de la chaleur à une température élevée est diminuée par les poussières lorsque les dispositifs sont installés dans la zone de calcination; en choisissant un large diamètre de zone de calcination la différence de température gaz-charge sera réduite à la limite du système; charge spécifique de la section à la limite du système, si possible seulement 60 tonnes de clinker/m<sup>2</sup>, 24 h; la production du clinker par m<sup>2</sup> de surface du revêtement n'augmente pas en choisissant un four plus long mais seulement lors d'un diamètre élargi du fours.)*

### Einleitung

Im Laufe von 20 Betriebsjahren ergibt sich ein Mehraufwand von DM 5.000.000.— an Brennstoffkosten, wenn ein 700-t-Zement-Naßdrehofen infolge unrichtiger Planung 100 kcal Wärme je kg Klinker mehr als notwendig verbraucht. Nachdem in dem Aufsatz „Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren“ die mathematische Lösung des Wärmegleichgewichtes zwischen dem Hauptwärmesystem (HWS) und dem Nebenwärmesystem (NWS) durch Anwendung des absolut zuverlässigen Gesetzes der Erhaltung der Energie gefunden worden ist (1), sollen in dieser Arbeit für den Bau neuer Naßdrehöfen die praktischen Schlußfolgerungen gezogen werden. Diese stimmen in einigen Punkten mit den Theorien von P. Weber (2) nicht überein.

### 1. Wärmegleichgewicht HWS—NWS

Abb. 1 zeigt die Wärmebilanzen des HWS und des NWS. In den beiden Formeln der Abb. 1 bedeuten, alles in kcal/kg Klinker:

- X der Wärmeverbrauch (Heizwert) in Form von Brennstoff,
- G die fühlbare Gutwärme bei 550 °C (Systemgrenze),
- S<sub>1</sub> die fühlbare Kreislaufstaubwärme beim Austritt des Staubes aus dem HWS,
- S<sub>2</sub> die fühlbare Kreislaufstaubwärme bei 550 °C (Wiedereintritt des Staubes in das HWS),

- R die gesamte Reaktionswärme beim Klinkerbrennen,
- R<sub>1</sub> die Teil-Reaktionswärme über 550 °C,
- R<sub>2</sub> die Teil-Reaktionswärme unter 550 °C,
- W<sub>1</sub> der Wandwärmeverlust des Hauptwärmesystems,
- W<sub>2</sub> der Wandwärmeverlust des Nebenwärmesystems,
- K die Klinkerabwärme,
- L die Abluftwärme (bei Verwendung eines Rostkühlers),
- B die fühlbare Wärme des Brennzonenabgases beim Austritt aus dem HWS beziehungsweise beim Eintritt in das NWS,
- D die Verdampfungswärme des Schlammwassers oder der Feuchtigkeit des Rohmehles, und
- A die Abgaswärme (Drehofeneinlauf).

Der Wärmeverbrauch X kann sowohl aus dem HWS als auch aus dem NWS berechnet werden und ergibt dann den gleichen Wert. Es gelten folgende Gleichungen (1):

$$\begin{aligned}
 X &= X_{\text{HWS}} = X_{\text{NWS}} & [1] \\
 V &= W_1 + K + L & [2] \\
 X_{\text{HWS}} &= 153 + V + (B + S_1) & [3] \\
 X_{\text{NWS}} &= 424 + V + D + A & [4] \\
 A &= (B + S_1) - (D + 271) & [5]
 \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind richtig entwickelt worden, was sich aus folgender Kontrolle ergibt:

$$\begin{aligned} X_{HWS} &= X_{NWS} \\ 153 + V + (B + S_1) &= 424 + V + D + A \\ (B + S_1) &= 271 + D + A \\ (B + S_1) &= 271 + D + (B + S_1) - (D + 271) \\ 0 &= 0 \end{aligned}$$

Da  $X_{HWS} = X_{NWS}$  ist, ergibt sich der Wärmeverbrauch in kcal je kg Klinker auch beim Naßofen allein durch Bestimmung von  $X_{HWS}$ . Dadurch wird die Vorausberechnung des Wärmeverbrauchs eines Naßofens wesentlich erleichtert.

Es ist

$$X = X_{HWS} = X_{NWS} = X_{NWS \min} + \dot{U} \quad [6]$$

$\dot{U}$  ist der bei richtiger Ofenplanung vermeidbare überflüssige Wärmeverbrauch in kcal/kg Klinker, der höheren Abgaswärmeverlust und höhere Abgastemperatur bewirkt. Der Naßofen erreicht nur dann den höchsten thermischen Wirkungsgrad, wenn  $\dot{U} = 0$  ist, das heißt, wenn dafür gesorgt wird, daß  $X_{HWS}$  auf den Wert  $X_{NWS \min}$  gesenkt wird.

Im Gegensatz zu P. Weber (2) ist also festzustellen, daß der Schlüssel zur Erzielung eines hohen thermischen Wirkungsgrades des Naßofens im Hauptwärmesystem liegt.

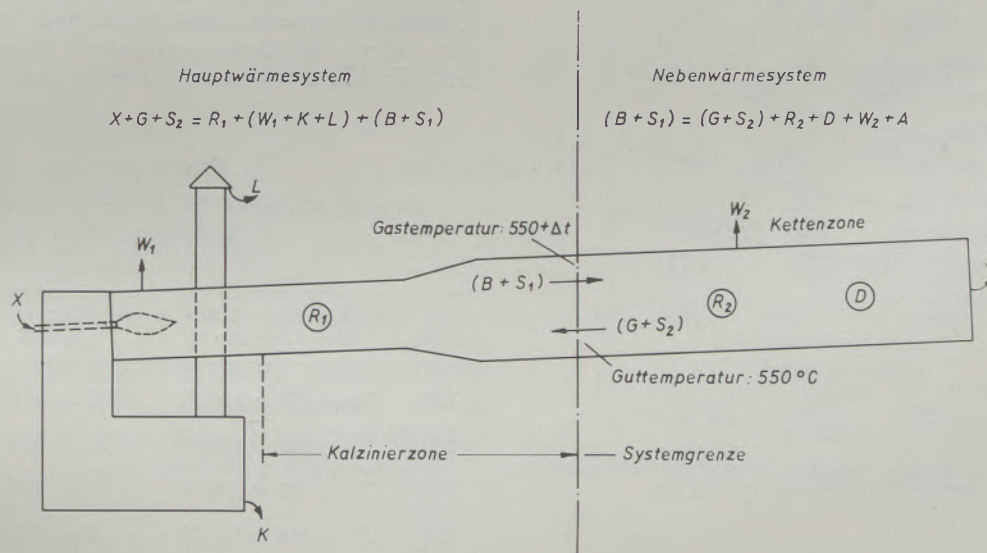


Abb. 1 Die Wärmebilanzen des Haupt- und Nebenwärmesystems

$X_{HWS}$  kann aus Tabelle 1 ermittelt werden, welche auf dem Gesetz der Erhaltung der Energie beruht und daher zuverlässig ist. Sie gilt für Steinkohlent Staub (Gasflammkohle) bei 0,1 kg Kreislaufstaub je kg Klinker (1).

Setzt man nun in die Gleichungen der Tabelle 1 für die Luftfaktoren  $n = 1,1$  und  $1,3$  nacheinander  $X = 1000, 1050, 1100, 1150$  usw. kcal/kg Klinker ein und überträgt die Ergebnisse in ein Schaubild, so ergeben sich die oberen Hälften der Abb. 2 und 4.

Der Mindestwärmeverbrauch des Naßofens ist (1):

Luftfaktor  $n = 1,10$ :

$$X_{NWS \min} = 1,056 (V + 1,0978 D + 440)$$

Luftfaktor  $n = 1,30$ :

$$X_{NWS \min} = 1,049 (V + 1,0978 D + 440)$$

Diese Gleichungen sind in den unteren Hälften der Abb. 2 und 4 dargestellt.

Der thermische Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{R_1 + R_2 + D}{X} \quad [7]$$

$$\eta = \frac{R_1 + R_2 + D}{X_{HWS}} \quad [8]$$

$$\eta = \frac{R_1 + R_2 + D}{X_{NWS \min} + \dot{U}} \quad [9]$$

Setzt man  $\dot{U} = X_{HWS} - X_{NWS \min}$  (Gl. [6]) in Gl. [9] ein, so ergibt sich Gl. [8]. Auch hieraus ergibt sich schlüssig, daß der thermische Wirkungsgrad vom Hauptwärmesystem bestimmt wird.  $X_{HWS}$  wird aber nur dann klein, wenn dafür gesorgt wird, daß ein möglichst hoher Anteil der im Hauptwärmesystem erzeugten Hochtemperaturwärme des Gasstromes für die  $CaCO_3$ -Zer-



setzung nutzbar gemacht wird, ehe der Gasstrom die Systemgrenze passiert, damit  $\dot{U}$  nicht größer als Null wird!  $(B + S_1)$  in den Gl. [5] und [3] muß also klein werden, damit sowohl A als auch  $X_{HWS}$  gering werden, was P. Weber (2) nicht erkannt hat.

genau zu ermitteln. Dies soll für Luftfaktor  $n = 1,10$  (Abb. 2) an zwei Beispielen erläutert werden:

**Beispiel 1:**

Es ist ein Naßofen mit hoher Leistung geplant, der nach der Vorkalkulation einen Wärmeverlust  $V = W_1 + K + L = 140$  kcal/kg Klinker hat und mit Schlamm mit 32 % Wassergehalt beschickt werden soll. Der Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS \min}$  ist dann nach Abb. 1 1120 kcal/kg Klinker (Punkt  $A_1$ ). Nunmehr verlängert man die Ordinate aufwärts bis zur Linie  $X_{HWS} = 1120$  kcal/kg Klinker (Punkt  $A_2$ ), wodurch für  $X_{NWS \min}$  das Wärmegleichgewicht zwischen dem NWS und dem HWS hergestellt wird. Nunmehr steht fest, daß das Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze  $640^\circ\text{C}$  betragen muß, um mit 1120 kcal/kg Klinker bei  $n = 1,1$  und  $V = 140$  kcal/kg Klinker, also mit dem geringsten Wärmeverbrauch ( $130^\circ\text{C}$  Abgastemperatur), auskommen zu können.

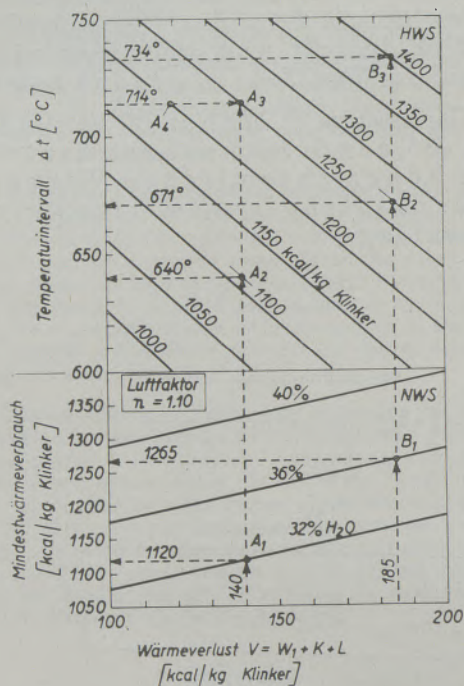


Abb. 2

Das Wärmegleichgewicht zwischen Haupt- und Nebenwärmesystem bei Luftfaktor  $n = 1,10$

**2. Diagramm für Luftfaktor 1,10**

Die Verknüpfung des HWS mit dem NWS gestattet es, die Bedingungen für die praktisch beste Wärmewirtschaft bei gegebenem Wassergehalt des Schlammes an Hand der Abb. 2 und 4 schnell und

**Tabelle 1**

Grundgleichungen  $X_{HWS} = G + m \cdot V$   
(für Luftfaktoren 1,1 und 1,3)

$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	Für $n = 1,10$ : $X = G + m \cdot V$	Für $n = 1,30$ : $X = G + m \cdot V$
150	$X = 381 + 1,45 V$	$X = 411 + 1,56 V$
200	$X = 409 + 1,50 V$	$X = 444 + 1,63 V$
300	$X = 465 + 1,61 V$	$X = 515 + 1,78 V$
400	$X = 544 + 1,76 V$	$X = 619 + 2,00 V$
500	$X = 632 + 1,92 V$	$X = 742 + 2,26 V$
600	$X = 745 + 2,14 V^*$	$X = 911 + 2,61 V$
700	$X = 885 + 2,40 V^*$	$X = 1139 + 3,09 V$
800	$X = 1067 + 2,74 V^*$	$X = 1478 + 3,80 V$

\*) Der Verlustmultiplikator  $m$  ist außerordentlich hoch, so daß es beim Naßdrehofen auf Vermeidung von Abluft-, Strahlungs- und Klinkerwärmeverlusten ganz besonders ankommt!

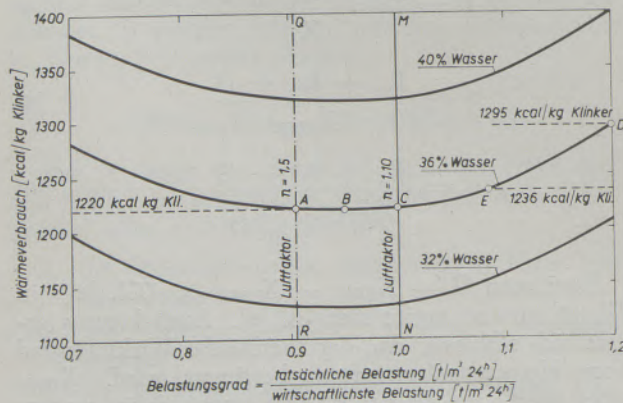


Abb. 3

Der Wärmeverbrauch je kg Klinker in Abhängigkeit vom Belastungsgrad (nach P. Weber)

Wird eine zu hohe Geschwindigkeit geplant, so daß  $\Delta t = 714^\circ\text{C}$  beträgt (Punkt  $A_3$ ), so würde sich für  $V = 140$  kcal/kg Klinker ein Wärmeverbrauch von 1250 kcal/kg Klinker, also ein Mehrverbrauch von 130 kcal/kg Klinker und eine entsprechend hohe Abgastemperatur ergeben! Bei einem 700-t-Naßofen würde sich bei einer solchen Fehlplanung in 20 Betriebsjahren ein Mehraufwand an Brennstoff von DM 6,500.000.— ergeben, wobei Zinsen und Zinsseszinsen sowie die steigende Entwicklung der Lohn- und Brennstoffherstellungskosten der Kohlen- und Ölindustrie nicht einmal berücksichtigt sind.

Tabelle 2

Temperaturintervall $\Delta t$ an der Systemgrenze von Naßdrehöfen			
Untersuchter Naßdrehofen	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Leistung in t Klinker/Tag 24 h	514	731	568
Wärmeverbrauch X in kcal/kg Klinker	1388	1362	1181
Luftfaktor n	1,03	1,24	1,46
Wärmeverlust $V = W_1 + K + L$	201	135	148
<b>Verhältnisse an der Systemgrenze:</b>			
1. Gewicht Abgas + Staub:			
a) Reinkohle in kg/kg Klinker	0,17	0,17	0,15
b) Luft in kg/kg Klinker	2,00	2,35	2,40
c) Rohmehl-CO <sub>2</sub> in kg/kg Klinker	0,54	0,54	0,54
d) Kreislaufstaub in kg/kg Klinker	0,10	0,10	0,10
Summe G (Gewicht)	2,81	3,16	3,19
2. Wärmeinhalt Abgas + Staub:			
a) Abgaswärme A in kcal/kg Klinker	219	206	128
b) Verdampfungswärme D „ „ „ „	504	542	540
c) W <sub>2</sub> geschätzt „ „ „ „	30	15	20
d) Konstanter Wert (3) „ „ „ „	255	255	255
Summe Q (Wärmeinhalt)	1008	1018	943
Also Wärme in kcal/kg Abgas und Staub	356	323	293
Also $\Delta t$ an der Systemgrenze (Bild 2 der Arbeit (3) des Schrifttums)	720 °C	630 °C	540 °C
Gesamter thermischer Wirkungsgrad:	70,2 %	71,3 %	80,4 %

Der Ansicht von P. Weber (2), daß die Betrachtung des Temperaturintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze „uninteressant“ sei, kann bei diesem Tatbestand nicht zugestimmt werden.

Das Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze läßt sich im übrigen bei allen untersuchten Naßöfen rechnerisch leicht ermitteln (3). Durch einen von mir angeregten überbetrieblichen Vergleich der Temperaturintervalle  $\Delta t$  an der Systemgrenze, des Wärmeverlustes V und des Luftfaktors n bei zahlreichen Naßöfen würden für die Naßofenplanung äußerst wertvolle Erkenntnisse über die Abhängigkeit von  $\Delta t$  von der Gasgeschwindigkeit an der Systemgrenze gewonnen werden.

In Tabelle 2 hat der Verfasser drei Naßöfen hinsichtlich V,  $\Delta t$  und n verglichen. Je geringer  $\Delta t$  und V sind, um so höher ist der thermische Wirkungsgrad des Naßofens (der Vergleich von kcal je kg Klinker von Naßöfen, die Schlamm mit unterschiedlichem Wassergehalt einsetzen, ergibt ein schiefes Bild). Auch zeigt Tabelle 2, daß keineswegs der Naßofen mit dem geringsten Luftüberschuß den größten Wirkungsgrad aufweist, daß man also den

wärmewirtschaftlichen Nachteil des hohen Luftüberschusses durch Wahl eines geringen  $\Delta t$  überkompensieren kann, was auch aus Abb. 5 einer früheren Arbeit (3) hervorgeht, welcher ebenso wie der Tabelle 2 dieser Arbeit die Ergebnisse von Ofenuntersuchungen des Ausschusses „Wärme und Energie“ des Vereins Deutscher Zementwerke zugrundegelegt sind. Es ist also unrichtig, daß man mit geringem Luftüberschuß fahren müsse, um hohen Wirkungsgrad zu erreichen!

#### Beispiel 2:

Es ist ein Naßofen mit kleiner Leistung geplant, der nach der Vorkalkulation den hohen Wärmeverlust  $V = W_1 + K + L = 185$  kcal/kg Klinker hat und mit Schlamm mit 36 % Wassergehalt beschickt werden soll. Der Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS \min}$  ist dann 1265 kcal/kg Klinker (Punkt B<sub>1</sub>). Um diesen Mindestwärmeverbrauch nun auch wirklich zu erreichen, muß  $\Delta t = 671$  °C sein (Punkt B<sub>2</sub>). Wird eine zu hohe Gasgeschwindigkeit geplant, so daß  $\Delta t = 734$  °C wird, so beträgt der Wärmeverbrauch 1400 kcal/kg Klinker (Punkt B<sub>3</sub>), ist also um 135 kcal/kg Klinker höher als der

mögliche Mindestwärmeaufwand bei 130 °C Abgas-temperatur.

Ergibt aber die Ermittlung des Wärmeverbrauchs nach dieser sehr einfachen Methode, daß die Vorkalkulation des Wertes V einer Berichtigung bedarf, so ist der berichtigte Wert V bei der Benutzung der Abb. 2 zugrunde zu legen.

Wird mit einem höheren  $\Delta t$  gefahren, als sich für  $X_{NWS \min}$  im oberen Teil der Abb. 2 ergibt (Punkte  $A_2$  und  $B_2$ ), so vermindert sich unter Umständen V durch bessere Rückgewinnung von Klinkerwärme und geringeren Abluftwärmeverlust, so daß dann bei Anwendung der Abb. 2 von einem neu kalkulierten, etwas geringeren Werte V auszugehen ist. Angenommen, der Wert V würde im Falle  $A_3$  nicht 140, sondern nur 120 kcal/kg Klinker betragen, so würde sich statt des Mindestwärmeaufwandes von 1120 kcal/kg Klinker (Punkte  $A_1$  und  $A_2$ ) ein Wärmeaufwand von 1200 kcal/kg Klinker ergeben (Punkt  $A_4$ ). Bei einem großen Naßofen wird durch besonders hohe Gasgeschwindigkeit im Drehrohr eine besonders starke Erhöhung des Wärmeverbrauchs je kg Klinker bewirkt, aber nur eine geringe Senkung der Wandwärmeverluste je kg Klinker erreicht, weil die Kurve „Strahlungsverlust je kg Klinker in Abhängigkeit von der Drehofenleistung“ bei Leistungen über 500 t/Tag immer flacher verläuft (8). Bisher ist der Wert  $V = 120$  kcal/kg Klinker bei einem Naßofen mit nur 10 % Luftüberschuß m. W. noch nie erreicht worden.

### 3. Wärmewirtschaftlicher Vergleich von Naßöfen

In den früheren Arbeiten (4) hat der Verfasser bewiesen, daß der Wärmeverbrauch  $X_{HWS}$  von drei Einflußfaktoren abhängt:

- Temperaturintervall  $\Delta t$  zwischen Gas und Gut an der Systemgrenze,
- Wärmeverlust  $V = W_1 + K + L$ , und
- Luftfaktor n.

Vergleicht man Naßöfen, um den Einfluß von  $\Delta t$  auf den Wärmeverbrauch je kg Klinker festzustellen, so kann man nicht Öfen mit stark unterschiedlichem Wert V vergleichen, wie dies P. Weber beim Vergleich des Ofens Gygi mit vier anderen Öfen hinsichtlich der Ofenquerschnittbelastung getan hat und daraus folgern zu können glaubte, daß es auf niedrige Ofenquerschnittbelastung „nicht unbedingt“ ankäme (2). Abb. 2 beweist, daß der Naßofen  $B_2$  (1265 kcal/kg Klinker,  $\Delta t = 671$  °C) einen höheren Wärmeverbrauch hat als der Naßofen  $A_4$  (1200 kcal/kg Klinker,  $\Delta t = 714$  °C), obwohl er mit 43 °C geringerem  $\Delta t$  fährt. Wie Abb. 2 auf den ersten Blick erkennen läßt, hat Ofen  $B_2$  einen höheren Wärmeverbrauch als Ofen  $A_4$  nicht etwa wegen des geringeren  $\Delta t$ , sondern weil der Wert V wesentlich höher ist, was sich im Hinblick auf die Größe des über 2,2 betragenden Verlustmultiplikators besonders stark wärmeverbrauchserhöhend auswirkt. Der kleine Ofen Gygi hat mit nur 207 t Tagesleistung eine wesentlich geringere Leistung als die von P. Weber zum Vergleich herangezogenen großen Naßöfen (537, 568, 755 und so-

gar 980 t/24 h), so daß ein Vergleich unzulässig war, da der Ofen Gygi, dessen Strahlungsverlust je kg Klinker natürlich hoch ist, selbstverständlich einen weitaus größeren Wert V als die anderen vier Öfen hat, zumal der Gygi-Ofen auch noch mit stark strahlenden Röhrenkühlern ausgerüstet ist. Wird die Wärmewirtschaft von Öfen unterschiedlicher Ofenquerschnittbelastung verglichen, so ist Voraussetzung, daß die Öfen sich in den oben genannten Einflußfaktoren b) und c) nicht nennenswert unterscheiden. Ist diese Voraussetzung erfüllt, dann zeigt sich auch in der Praxis ohne jede Ausnahme, daß Öfen mit geringerem  $\Delta t$  auch den geringeren Wärmeverbrauch je kg Klinker haben (siehe auch Abb. 2).

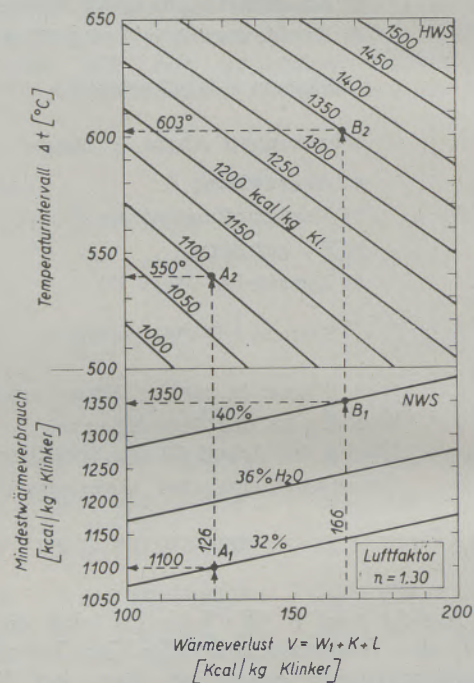


Abb. 4

Das Wärmegleichgewicht zwischen Haupt- und Nebenwärmesystem bei Luftfaktor  $n = 1,30$

Eine Arbeit mit Betriebszahlen zahlreicher Naßöfen, welche die Richtigkeit der Theorie des Verfassers bestätigen, liegt vor und soll demnächst veröffentlicht werden.

### 4. Leistungsreserve des Naßofens

Abb. 3 stellt einen Ausschnitt aus einem von P. Weber (2) veröffentlichten Bilde dar. Es zeigt den Wärmeverbrauch in kcal/kg Klinker in Abhängigkeit vom „Belastungsgrad“, wobei P. Weber unter Belastungsgrad das Verhältnis der tatsächlichen Belastung in  $t/m^3$  24 h zur „wirtschaftlich günstigsten“ Belastung in  $t/m^3$  24 h versteht.

Es ist bekannt, daß jeder bestehende Naßofen in einem gewissen Leistungsbereich ein Minimum des Wärmeverbrauchs je kg Klinker hat und daß der

Wärmeverbrauch sowohl bei Unterschreitung als auch bei Überschreitung dieses Leistungsbereichs ansteigt. Unterstellt man zunächst wie P. Weber, daß der wirtschaftlich günstigste Belastungsgrad 1,0 und der Luftfaktor 1,10 zusammenfallen, so könnte es nicht als weitblickend bezeichnet werden, bei der Planung eines neuen Ofens einen Luftfaktor 1,10 zugrunde zu legen, um mit Belastungsgrad 1,0 fahren zu können. Denn nach allen Erfahrungen der letzten Jahrzehnte bleibt der Zementabsatz nicht konstant, sondern wächst im Durchschnitt immer weiter an, und wiederholte Behauptungen in den letzten Jahrzehnten, daß nunmehr das Maximum der Erzeugung erreicht sei, haben sich als irrig erwiesen. Wird daher ein neuer Naßofen mit Belastungsgrad 1,0 bzw. Luftfaktor 1,1 in Betrieb genommen, so steigt der Wärmeverbrauch nach Abb. 3 bei steigender Erzeugung schnell an. Man darf nicht übersehen, daß die Brennstoffkosten je t Mehrerzeugung dann aber sehr hoch werden. Wird zum Beispiel bei Verwendung von Schlamm mit 36 % Wassergehalt die Tagesleistung von der Normalleistung von 500 t/24h auf 600 t/24h unter Erhöhung des Belastungsgrades von 1,0 auf 1,2 gebracht, so steigt nach P. Weber (Abb. 3) der Wärmeverbrauch von 1220 auf 1295 kcal/kg Klinker (Punkte C und D). Der tägliche Wärmeverbrauch des Naßofens erhöht sich dann von  $610 \cdot 10^6$  um  $167 \cdot 10^6$  auf  $777 \cdot 10^6$  kcal, so daß jedes Kilogramm der Mehrerzeugung einen Wärmeverbrauch von  $1670$  kcal/kg Klinker erfordert, da der Mehrverbrauch von  $167 \cdot 10^6$  kcal allein durch die Mehrerzeugung von 100 t/24h verursacht ist. Plant man hingegen den Naßofen nicht für die Linie MN, sondern für die Linie QR der Abb. 3 (Luftfaktor 1,50), so ergibt sich bei einer Erhöhung der Normalleistung von 500 t/24 h (Punkt A) auf 600 t/24 h (Punkt E) nur eine Erhöhung des Wärmeverbrauchs um 16 kcal je kg Klinker und der Wärmeverbrauch je kg Mehrerzeugung errechnet sich nur zu 1310 kcal je kg Klinker gegen 1670 kcal/kg Klinker bei Planung mit Luftfaktor 1,1. Daher ist es vorteilhaft, den Naßofen mit höherem Luftfaktor als 1,1 zu planen. Auf den Vorteil dieser Leistungsreserve hat der Verfasser bereits früher (4) besonders hingewiesen und festgestellt, daß die bei höherem Luftfaktor bestehende Leistungsreserve bei steigendem Absatz unter Senkung des Luftfaktors bis auf 1,10 oder 1,05 ausgenutzt werden kann, ohne daß der Wärmeverbrauch je kg Klinker fühlbar steigt und ohne daß die Mehrerzeugung mit hohen Brennstoffkosten belastet ist.

#### 4. Planung eines Naßofens mit hohem Luftfaktor

P. Weber erkennt in Abb. 3 effektiv an, daß man durch Wahl eines niedrigen Belastungsgrades auch mit hohem Luftfaktor einen niedrigen Wärmeverbrauch je kg Klinker erreichen kann. Es beweist Abb. 4 nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie darüber hinaus, daß man auch bei Anwendung eines hohen Luftfaktors — in Abb. 4 ist  $n = 1,30$  — mit noch geringerem Wärmeverbrauch als mit niedrigem Luftfaktor fahren kann,

wenn man nur für ein entsprechend niedriges  $\Delta t$  an der Systemgrenze durch niedrige Gasgeschwindigkeit Sorge trägt. Für  $V = 126$  kcal/kg Klinker und 32 % Wassergehalt im Schlamm ergibt sich ein Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS \min}$  von nur 1100 kcal/kg Klinker (Punkt A<sub>1</sub>). Um dieses von E. Plassmann (5) vor drei Jahren gesteckte Ziel zu verwirklichen, muß man bei Luftfaktor 1,3 dafür Sorge tragen, daß  $\Delta t = 550^\circ\text{C}$ , also nicht höher, wird (Punkt A<sub>2</sub>). Es muß also der Ofen mit ausreichend weitem Drehrohrdurchmesser an der Systemgrenze und in der vorderen Kalzinierungszone geplant werden, um eine geringe Gasgeschwindigkeit und ein niedriges Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze zu erhalten, etwa 60 t Klinker/m<sup>2</sup> li. Querschnitt und 24 h. Der Verfasser hat in einer früheren Arbeit bereits nachgewiesen, daß mit Luftfaktor 1,10 der Wärmeverbrauch nicht auf 1100 kcal/kg Klinker gesenkt werden kann, weil die Sekundärluftmenge dann nur 1,16 Nm<sup>3</sup>/kg Klinker betragen würde (4), so daß selbst bei Verwendung eines Duothermkühlers, der nach P. Weber (2) 1,5 bis 2,0 Nm<sup>3</sup> Kühlluft je kg Klinker benötigt, ein beachtlicher Abluftwärmeverlust entstehen würde. Um Abluftwärmeverluste zu vermeiden und den Wert V klein zu halten, muß daher mit Luftfaktor  $> 1,2$  geplant und gefahren werden, weil nur dann mit dem geringen Wärmeverbrauch von 1100 kcal/kg Klinker gefahren werden kann (4). (Dies ist wichtig, weil der Verlustmultiplikator m des Naßofens 2,1—2,8 beträgt, also außerordentlich hoch liegt.)

Aus diesen Darlegungen geht aber auch hervor, daß die wirtschaftlich günstigste Belastung bei niedrigem Wärmeverbrauch nicht an den Luftfaktor 1,1 gebunden ist, wie P. Weber dies annimmt. Insbesondere bei Naßöfen mit Rostkühlern mit nur einem Luftdurchgang (Folaxkühler usw.) kann der Kühlluftbedarf bei niedrigem Wärmeverbrauch je kg Klinker nur bei Anwendung eines höheren Luftüberschusses gedeckt werden, ohne daß nennenswerte Abluftwärmeverluste entstehen. Es ist kein Zufall, daß die weit geplanten Smith-Öfen den höchsten thermischen Wirkungsgrad haben (siehe Abb. 6 der Arbeit (7) und Abb. 5 der Arbeit (3)!). Man sollte nicht, wie P. Weber (2) es getan hat, die Wärmeverbrauchszahlen je kg Klinker, sondern die thermischen Gesamtwirkungsgrade der Öfen vergleichen, da schon die Wasserverdampfungswärme in kcal je kg Klinker vergleichener Öfen stark differiert. Nur so werden unzutreffende Vergleiche vermieden.

#### 5. Einbauten in der vorderen Kalzinierungszone

Bei den Gleichungen der Tabelle 1 ist eine Kreislaufstaubmenge von 0,1 kg je kg Klinker berücksichtigt. Steigt die Flugstaubmenge durch Verwendung von Einbauten in der Kalzinierungszone über diesen Wert an, so steigt der Wärmeverbrauch je kg Klinker nicht unerheblich an:

In 1 kg Kreislaufstaub sind bei  $\Delta t = 600^\circ\text{C}$  — entsprechend  $1150^\circ\text{C}$  Brennzoneabgastemperatur —  $1150 \cdot 0,244 = 281$  kcal fühlbare Wärme enthalten, von welcher nur  $550 \cdot 0,221 = 121$  kcal fühlbare

Wärme im Kreislauf zurückgewonnen werden. Es gehen also 160 kcal Hochttemperaturwärme je kg Klinker verloren, was bei einem Verlustmultiplikator  $m = 2,14$  ( $\Delta t = 600^\circ\text{C}$ ) einen Mehraufwand von 342 kcal Heizwert je kg Kreislaufstaub ergibt. Eine Erhöhung der Kreislaufstaubmenge um 0,2 kg je kg Klinker bewirkt also eine Erhöhung des Wärmeverbrauchs um 69 kcal/kg Klinker. In Wirklichkeit ist die Steigerung noch höher, weil infolge dieser Erhöhung der Verlustmultiplikator über 2,14 steigt.

Einbauten in der vorderen Kalzinierzone intensivieren den Wärmeaustausch und vermindern daher  $\Delta t$ . Ein Teil dieser günstigen Wirkung wird aber durch die Erhöhung der Kreislaufstaubmenge wieder aufgehoben, so daß durch Einbauten in der Kalzinierzone nur ein Teilerfolg erreicht wird. Größere Drehofenweite ist wirksamer (siehe Abschnitt 8).

Je höher der Luftfaktor sein soll, um so weiter muß der Drehofen zur Erzielung einer niedrigen Gasgeschwindigkeit in seiner Einlaufhälfte sein.

#### 6. Einbauten in der Vorwärmezone

Da die Entsäuerung des Rohmehles erst links der Systemgrenze der Abb. 1 einsetzt, wird auch beim Naßdrehofen der Wärmeverbrauch je kg Klinker vom Temperaturintervall Gas-Gut an der Grenze zwischen der Vorwärmezone und der Entsäuerungszone („Systemgrenze“) bestimmt. Der Vorschlag von P. Weber (2), die Systemgrenze des Naßofens an die Grenze zwischen Trocknungs- und Vorwärmezone zu legen, ist aus diesen thermophysikalischen Gründen nicht annehmbar. Der Verfasser hat zwar in seiner ersten Arbeit (6) die Grenze beim Naßofen auch zwischen die Trocknungs- und Vorwärmezone gelegt, hat aber bald danach (7) erkannt, daß 1 kcal Niedertemperaturwärmeverbrauch der Vorwärmezone 1 kcal Hochttemperaturwärmeverbrauch nicht äquivalent ist und daher eine Trennung an der Grenze zwischen der Vorwärme- und Kalzinierzone unbedingt notwendig ist. In der Vorwärmezone wird außer der geringen Reaktionswärme  $R_2$  (Hydratisierungs- und Hydratwasserverdampfungswärme) keine fühlbare Wärme in latente Wärme umgewandelt.

Der Abgas- und Kreislaufstaubmenge je Kilogramm Klinker wird in der Vorwärmezone eine konstante Wärmemenge in kcal/kg Klinker entzogen (7). Durch Einbringung von Einbauten in der Vorwärmezone kann man unmittelbar kein niedrigeres Temperaturintervall Gas-Gut am Eingang in die Trocknungszone erreichen. Die Dinge liegen hier wesentlich anders als in der Kalzinierzone, wo ein großer Bedarf an Reaktionswärme besteht und man dort fühlbare Wärme in latente Wärme umwandeln kann. Mittelbar senken aber Einbauten in der Vorwärmezone das Temperaturintervall an der Systemgrenze und daher auch am Eingang zur Trocknungszone (1); denn bei zwei gleich langen Öfen hat der Ofen mit Einbauten eine kürzere Vorwärmezone, dadurch eine längere Kalzinierzone und ein

geringeres  $\Delta t$  an der Systemgrenze. Wirksamer als eine Verlängerung der Kalzinierzone ist aber die Erweiterung des Durchmessers des Drehrohres der Kalzinierzone (siehe Abschnitt 8).

#### 7. Einbauten in der Trocknungszone

Es ist selbstverständlich und vom Verfasser in Veröffentlichungen stets ausdrücklich vorausgesetzt worden, daß die Trocknungszone intensiv mit wärmeüberführenden Einbauten versehen sein muß, damit die fühlbare Wärme der in die Trocknungszone eintretenden Abgase in kürzester Drehrohlänge in latente Wasserverdampfungswärme umgewandelt wird. Wenn P. Weber (2) auf eine Arbeit (3) hinweist, in der der Verfasser angeblich zu der Frage der Einbauten in der Trocknungszone eine andere Ansicht vertreten haben soll, so ist hier festzustellen, daß gerade in der zitierten Arbeit Einbauten in der Trocknungszone als Voraussetzung guter Wärmewirtschaft bezeichnet wurden, mit folgenden Worten: „Voraussetzung ist natürlich, daß die Trocknungszone ausreichend mit Ketten oder sonstigen wärmeüberführenden Einbauten versehen ist“.

#### 8. Senkung von $\Delta t$ durch größere Drehrohrweite

In der Kalzinierzone werden erhebliche Wärmemengen auf das Gut übertragen, wobei fühlbare Wärme in latente Reaktionswärme umgewandelt wird und somit „verschwindet“. Daher wird auf dem Wege des Gases durch die Kalzinierzone bis zur Systemgrenze das Temperaturintervall Gas-Gut immer geringer. Es muß nun angestrebt werden, dieses Intervall noch stärker zu vermindern, um die von E. Plassmann (5) angestrebten 1100 kcal/kg Klinker zu erreichen.

Ist  $l$  die Länge der Kalzinierzone und  $d$  der lichte Durchmesser der Kalzinierzone, so ist nach P. Weber (2) die in der Stunde auf das Gut übertragene Wärmemenge

$$Q = k \cdot d^{1.5} \cdot l, \quad [\text{kcal/h}]$$

wo  $k$  eine Konstante ist.

Wird also entsprechend den früheren Vorschlägen des Verfassers (4) unter Beibehaltung der Länge der Kalzinierzone und der Ofenleistung eine größere Weite der Kalzinierzone gewählt, so wird dem Gas stündlich mehr Wärme entzogen (zum Beispiel bei Erhöhung des Durchmessers um 21 % 33 % mehr Wärme als vorher). Die spezifische Ofenquerschnittsbelastung in  $\text{t/m}^2\text{h}$  und die Gasgeschwindigkeit in der Kalzinierzone sind dann geringer (im vorliegenden Beispiel etwa 32 % geringer). Da aber die stündliche Gasmenge in  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , die durch die Kalzinierzone zieht, konstant bleibt, wird der konstanten stündlichen Gasmenge mehr Hochttemperaturwärme entzogen als vorher, und zwar in dem vorliegenden Beispiel 33 % mehr. Damit ist aber bewiesen, daß eine Erweiterung des Naßofens in der Kalzinierzone und an der Systemgrenze sich außerordentlich günstig auf die Wärmewirt-

schaft auswirkt, weil die Gase in der Kalzinierzone dann wesentlich stärker gekühlt werden und daher die Systemgrenze, wo die Guttemperatur 550 °C beträgt, mit wesentlich niedrigerer Temperatur passieren. Hinzu kommt noch, daß sich dadurch obendrein auch noch die stündliche Abgasmenge vermindert. Aus diesem Grunde ist die Verminderung der Gasgeschwindigkeit in der Kalzinierzone auch ein besonders wirksames Mittel zur Senkung des Wertes  $\Delta t$  und des Wärmeverbrauchs, worauf der Verfasser in früheren Arbeiten (4) (8) in Auswertung von Betriebszahlen hingewiesen hat. Da nach Abschnitt 1 dieser Arbeit ein hoher Wirkungsgrad nur möglich ist, wenn ein möglichst hoher Anteil der erzeugten Hochtemperaturwärme für die  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung nutzbar gemacht wird, ist die Verbesserung der Wärmeübertragung durch Wahl eines möglichst weiten Durchmessers auch in der vorderen Kalzinierzone (4) der Schlüssel für die Erreichung des von E. P l a s s m a n n (5) gesteckten Zieles der weiteren Verminderung des Wärmeverbrauchs bis hinab auf 1100 kcal/kg Klinker. Wie die obige Rechnung beweist, ist die Wirkung der Wahl einer weiten vorderen Kalzinierzone von außerordentlicher Bedeutung, da der Wärmeverbrauch des Naßofens vom Hauptwärmesystem, nicht aber vom Nebenwärmesystem bestimmt wird, in welchem letzterem die Summe  $X_{\text{NWS min}} + \dot{U}$  dem Wert  $X_{\text{HWS}}$  aus Gründen des Gesetzes der Erhaltung der Energie entspricht.  $X_{\text{HWS}}$  muß also so tief gedrückt werden, daß  $\dot{U} = 0$  wird!

Die Gleichung von P. W e b e r (2) beweist auch, daß die in der Stunde auf das Gut übertragene Wärmemenge lediglich proportional mit der Ofenlänge, aber mit der 1,5. Potenz des lichten Durchmessers steigt. Dies bestätigt meine Ansicht (4), daß eine Erhöhung des Durchmessers wirksamer ist als eine Vergrößerung der Länge. Unter zwei Naßöfen mit gleicher Futteroberfläche ( $3,14 \cdot d \cdot l$ ) ist also grundsätzlich dem weiteren Ofen wärmewirtschaftlich der Vorzug zu geben. Zum Beispiel ist die innere Oberfläche eines 180 m langen Ofens mit

2,50 m lichter Weite ebenso groß wie diejenige eines Ofens mit 135 m Länge und 3,33 m lichter Weite; doch ist der letztere Ofen dem ersteren hinsichtlich der Wärmeübertragung erheblich überlegen. Nachdem man früher 180 m lange Öfen gebaut hat, ist man jetzt auch schon dazu übergegangen, kürzere und dafür weitere Öfen (9) zu bauen mit dem Erfolge, daß man Öfen mit niedrigstem  $\Delta t$  an der Systemgrenze und 80 % thermischen Wirkungsgrad bei hohem Luftüberschuß erreicht hat, wie die bekannten Smith-Öfen beweisen (7).

Wenn P. W e b e r darauf hinweist (2), daß der längere Ofen eine größere Raumleistung habe als der weite Ofen, so ist das durchaus richtig, liegt aber doch nur daran, daß das Volumen aus rein mathematischen Gründen bei Vergrößerung der Länge nur proportional, bei Vergrößerung des Durchmessers aber mit dem Quadrat des Durchmessers zunimmt! Nicht der abstrakte leere Ofenraum, sondern der konkrete Ofenmantel und das konkrete Ofenfutter bestimmen die Höhe des Kapitalaufwandes, so daß als Kennzahl für den Kapitaleinsatz die Leistung je Quadratmeter Futterfläche und Tag richtiger ist. Eine Vergrößerung der Leistung je  $\text{m}^2$  Futterfläche ist aber lediglich durch Erweiterung des Drehofens zu erreichen, da das Verhältnis

$$\frac{\text{Wärmeübergang in kcal/h}}{\text{Futterfläche in m}^2} = \frac{k \cdot d^{1,5} \cdot l}{3,14 \cdot d \cdot l} = 0,32 k \cdot d^{0,5}$$

ist. Die Leistung in  $\text{t/m}^2$  Futterfläche steigt also lediglich bei Vergrößerung des Durchmessers, nicht aber bei Vergrößerung der Drehofenlänge, was P. W e b e r (2) selbst festgestellt hat.

Ganz abgesehen davon, hat der Verfasser stets nur die Senkung des Wärmeverbrauchs je kg Klinker zum Gegenstand seiner Arbeiten gemacht, aber nicht die Raumleistung, wie P. W e b e r (2) behauptet hat.

### Zusammenfassung

Sollen neue Naßdrehöfen für Zement geplant werden, die

- a) einen möglichst geringen Wärmeverbrauch je kg Klinker haben, und
- b) auch bei steigendem Absatz einen niedrigen Wärmeverbrauch je kg Klinker behalten,

so ist folgendes zu beachten:

1. Die Planung muß Vorsorge treffen, daß die Strahlungsverluste des Hauptwärmesystems ( $W_1$ ) und der Klinkerabwärmeverlust ( $K$ ) möglichst niedrig werden und daß keine Abluftwärme ( $L$ ) anfällt, da der Wärmeverlust  $V = W_1 + K + L$  wegen des außerordentlich hohen Verlustmultiplikators des Naßdrehofens (2,2 bis 2,8) unbedingt klein gehalten werden muß.
2. Der Naßofen ist daher nach Abb. 4 so zu pla-

nen, daß er nach seiner Inbetriebnahme mit Luftfaktor  $n = 1,30$  oder mehr fahren kann, ohne daß dabei der Mindestwärmeverbrauch  $X_{\text{NWS min}}$  für 130 °C Abgastemperatur überschritten wird. Der Betrieb erhält dadurch auch die Möglichkeit, die Ofenleistung mit steigendem Absatz zu erhöhen, ohne daß die Mehrerzeugung an Klinker mit hohen Brennstoffkosten belastet ist, wie das der Fall sein würde, wenn der Naßofen mit Luftfaktor  $n = 1,10$  geplant würde.

3. Zu diesem Zweck ist die Erzielung eines niedrigen Temperaturintervalles Gas-Gut ( $\Delta t$ ) an der Grenze zwischen der Vorwärme- und Kalzinierzone unerlässlich.
4. Ein niedriges  $\Delta t$  kann auch durch Einbauten in der vorderen Kalzinierzone erreicht werden, doch führt dies nur zu einem Teilerfolg, weil

der Kreislaufstaub vermehrt und dadurch mehr Hochtemperaturwärme abgewertet wird.

5. Ein wirksames Mittel zur Senkung von  $\Delta t$  ist die Wahl eines großen Durchmessers des Drehrohres nicht nur in der Trocknungs- und Vorwärmezone, sondern besonders auch in der vorderen Kalzinierzone, weil dort fühlbare Wärme in latente Wärme verwandelt wird. Da der Wärmeübergang in der Kalzinierzone mit der 1,5. Potenz des lichten Durchmessers steigt und das Gas auf seinem Wege durch die Kal-

zinierzone infolgedessen stärker abgekühlt wird, sinkt auch das Temperaturgefälle Gas-Gut an der sogenannten „Gutede“ (550 °C Guttemperatur) ab. Die Wirkung verstärkt sich noch dadurch, daß als Folge davon auch die Gasmenge je kg Klinker sinkt.

6. Zur Erreichung des Planungszieles wird vorgeschlagen, neue Öfen mit nur 60 t Klinkerleistung je m<sup>2</sup> lichtigem Querschnitt und Tag an der Systemgrenze und in der vorderen Kalzinierzone zu planen.

### Summary

If new wet rotary kilns for cement are planned, which

- a) should consume a minimum of heat per kg of clinkers, and
- b) which also should maintain this low consumption of heat per kg clinkers at an increased output,

the following muß be kept in mind:

1. One must be endeavoured that the radiation losses of the furnace itself ( $W_1$ ) and the waste heat in the clinkers ( $K$ ) are kept at the possible minimum and that moreover no waste air heat losses ( $L$ ) are caused, the losses of heat  $V = W_1 + K + L$  absolutely must be kept small on account of the high factor of multiplication of losses (2,2 to 2,8) of wet rotary kilns.
2. Therefore according to fig. 4 the wet rotary kiln must be planned in such a manner, that it can be operated with an air factor  $n = 1,3$  or more, after being put into operation, without exceeding the minimum amount of heat of  $X_{NWS \min}$  for 130 °C temperature of the waste gases. Under these circumstances the possibility is given to increase the output of the kiln in order to meet a growing demand, without running into excessive cost of fuel for this additional production of clinkers — which would be the case, if the wet kilns were planned with an air factor  $n = 1,1$ .

3. For this purpose the maintenance of a low interval of temperature gas-product ( $\Delta t$ ) on the boundary between preheating and calcining zone is indispensable.

4. A low  $\Delta t$  also can be obtained by installations in the foremost part of the calcining zone, this remedy however only means a partial success, since the circulating dust increases and thereby more high temperature heat is devaluated.

5. An efficient means for lowering  $\Delta t$  is the use of a large diameter of the kiln, not only in the drying and pre-heating zone, but in particular also in the foremost part of the calcining zone, because in this zone the sensible heat is transformed into latent heat. Since the transition of heat in the calcining zone grows with the 1,5th power of the inside diameter in the clear, and therefore the gas is being cooled more intensely, the rate of decrease in temperature gas-product also drops at the so-called „kink of product“ (550 °C temperature of product). The effect is furthermore intensified by the fact, that in consequence thereof the volume of gas per kg of clinker also drops.

6. In order to reach the intended goal it is suggested to plan new kilns only with a clinker output of 60 t per m<sup>2</sup> of clear cross-section and day at the boundary between the system and in the foremost zone of calcination.

### Résumé

En prévoyant la construction de nouveaux fours rotatifs à ciment au procédé humide qui

- a) consommant un minimum de chaleur par kg clinker et qui
- b) continuent à consommer ce minimum de chaleur par kg clinker, même lors d'une production plus élevée

il faudra veiller à ce que:

1. Les pertes par radiation du système principal de chauffage ( $W_1$ ) et les pertes de chaleur par le clinker ( $K$ ) soient déduites à minimum; il faut également éviter une perte de chaleur de l'air refroidissement ( $L$ ) car la perte thermique ( $V =$

$W_1 + K + L$ ) doit être aussi basse que possible vu le facteur élevé de multiplication de pertes.

2. Le four à procédé humide doit donc être construit suivant figure 4 de manière qu'il marche avec la facteur d'air  $n = 1,3$  ou plus après la mise en service sans dépasser le minimum de dépense de chaleur  $X_{NWS \min}$  pour une température de gaz brûlés de 130 °C. Ces circonstances permettront d'augmenter la production du four lors d'un accroissement des besoins sans causer des dépenses plus élevées de combustibles, ce qui serait le cas lorsque le four au procédé humide avait été projeté avec un facteur d'air de  $n = 1,10$ .

3. Pour atteindre ce but une basse différence de température gaz-charge ( $\Delta t$ ) est indispensable à la limite de la zone de préchauffage et celle de calcination.
4. Une basse différence de température  $\Delta t$  peut être également atteinte par des installations appropriées dans la fin de la zone de calcination, toutefois il n'en résultera qu'un succès partiel vu que les poussières augmentant baissent alors la chaleur de la température élevée.
5. Le choix d'un large diamètre de four non seulement des zones de séchage et de préchauffage mais surtout dans la fin de la zone de calcination où la chaleur sensible se transforme en chaleur latente présente en moyen efficace d'abaisser la différence de température  $\Delta t$ . Etant donné que la transition de chaleur accroît dans la zone de calcination de la 1,5<sup>e</sup> puissance de diamètre intérieur et que, par conséquent, le gaz est refroidi plus rapidement, la chute de température de la charge est de 550°C. L'effet est intensifié par le fait qu'en conséquence le volume de gaz baisse par kg de clinker.
6. Afin d'atteindre le but envisagé l'auteur suggère de ne construire que des fours produisant seulement 60 t/m<sup>2</sup> de section intérieure par 24 h à la limite entre le système et la fin de la zone de calcination.

## Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren. Radex-Rundschau 1959, Heft 2, S. 465—475.
2. Weber, P., Wärmeübergang und Wasserverdampfung beim Naßdrehofen. Zement-Kalk-Gips 12 (1959), S. 208—223.
3. Eigen, H., Beitrag zur Thermophysik des Zementdrehofens. Tonind.-Ztg. 82 (1958), Heft 16, S. 337—341 (Sonderdruck Nr. 230 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
4. Eigen, H., Der Zementnaßdrehofen mit 1100 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker. Tonind.-Ztg. 82 (1958), Heft 20, S. 441—445 (Sonderdruck Nr. 239 des Verlages Hermann Hübener, Goslar).
5. Plassmann, E., Beitrag zur Wärmewirtschaft von Naßdrehöfen. Zement-Kalk-Gips 10 (1957), Heft 2, S. 41—46.
6. Eigen, H., Wärmewirtschaft und Luftfaktor des Zement-Naßdrehofens, Zement-Kalk-Gips 9 (1956), Heft 9, S. 403—410.
7. Eigen, H., Verbesserung der Wärmewirtschaft des langen Zement-Naßdrehofens. Radex-Rundschau 1957, Heft 4, S. 655—667.
8. Eigen, H., Einige Probleme des Zementdrehofens. Zement-Kalk-Gips 11 (1958), Heft 2, S. 56—63.
9. Köberich, F., Über Klinkerbrennen in langen Öfen. Zement-Kalk-Gips 9 (1956), Heft 3, S. 89—97.



## Einfluß von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit beim Stranggießen auf die Homogenität unlegierter Baustähle\*)

Von F. Leitner und R. Rosegger, Wartberg, Mürztal

*(Allgemeines über das Stranggießen von Eisen und Stahl; Betrachtung der Erstarrungsvorgänge in Abhängigkeit von der Kühlung; Einfluß der Kühlstrecke in der Nachkühlzone auf die Erstarrung des Stranges; Art der Verteilung des Kühlmittels und deren Einfluß in der Nachkühlstrecke auf die Erstarrung; Einfluß der Absenkgeschwindigkeit bei konstanter Kühlung auf die Erstarrung; Einfluß der Kokillenbeschaffenheit auf die Güte des Stranges; Schlußfolgerung.)*

*(Generalities regarding the continuous casting of iron and steel; solidification process and its interdependence with the cooling; influence of the cooling distance in the secondary cooling zone on the solidification of the bar; kind of application of the cooling agent and its influence on the solidification in the secondary cooling zone; influence of the speed of lowering on the solidification at constant cooling; influence of the mould conditions on the quality of the bar; conclusions.)*

*(Remarques générales sur la coulée continue du fer et de l'acier; le processus de solidification en fonction du refroidissement; l'influence de la distance de refroidissement dans la zone de refroidissement secondaire sur la solidification de la barre; la distribution de l'agent réfrigérant et son influence sur la solidification dans la zone de refroidissement secondaire; l'influence de la vitesse de descente sur la solidification à un refroidissement constant; l'effet de la forme de lingotière sur la qualité de la barre; conclusions.)*

Das Stranggießen in der Eisen- und Stahlindustrie steht in voller Entwicklung. Mit wenigen Ausnahmen sind die bestehenden Einrichtungen noch als Versuchsanlagen anzusehen. Die zögernde Entwicklung des Stranggießens von Eisen und Stahl gegenüber dem Stranggießen von Leicht- und Schwermetallen ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. So vor allem ist die Temperatur des flüssigen Stahles wesentlich höher als jene der zu vergießenden Schwer- und Leichtmetalle. Die Wärmeleitfähigkeit des Stahles liegt bei nur einem Zehntel derjenigen des Kupfers und einem Drittel derjenigen des Aluminiums. Da gleichzeitig auch der Wärmeinhalt des flüssigen Stahles wesentlich höher ist, muß die Kühlstrecke eine mehrfache von derjenigen der Metalle sein.

Der heutige Entwicklungsstand des Stranggießens von Eisen und Stahl zeigt jedoch, daß es durch besondere konstruktive und metallurgische Maßnahmen möglich wurde, das Stranggießen von Eisen und Stahl in die Praxis einzuführen. Es bringt Vorteile, die im erhöhten Ausbringen, meist in der Einsparung eines Walzvorganges und in der unmittelbaren Anpassungsfähigkeit der Stückgewichte für den jeweiligen Bedarf liegen.

Gegenüber dem Blockguß tritt beim Stranggießen infolge der geringen Durchlaufzeit des Stahles in der Kokille nur eine geringe Randerstarrung ein, die allerdings beim Eintritt des Stranges in die Nachkühlzone soweit fortgeschritten sein muß, daß der Strang eine Wandstärke aufweist, die ein Ausbrechen des im Inneren noch flüssigen Stahles (Restschmelze) verhindert. Erst die Nachkühlstrecke bringt sodann den Strang über den ganzen Querschnitt zur vollständigen Erstarrung. Der beim Verlassen der Kokille im Strang vorhandene flüssige Sumpf, der je nach der Abmessung des herzustellenden Stranges mehr oder weniger über die Kokille hinausreicht, soll möglichst schnell erstarren. Ließe man den Strang beim

Verlassen der Kokille frei an der Luft abkühlen, so würde die Erstarrungsgeschwindigkeit stark absinken und äußerst geringe Absenkgeschwindigkeiten zur Folge haben. Durch Anordnung entsprechender Kühl- und Ausgleichsstrecken unmittelbar nach der Kokille wird die Erstarrungsgeschwindigkeit vergrößert und gleichzeitig eine dichte Erstarrung erreicht.

Auf Grund der vielen Möglichkeiten in der Konstruktion der Kokille, in der Wahl der Absenkgeschwindigkeit, der Kühlung und anderen, auf den beim Gießen des Stranges einwirkenden Faktoren, ist es verständlich, daß die Kristallisation einer Schmelze von Strang zu Strang unterschiedlich sein kann.

Bei Stahl ist es weiters nicht möglich, die Wärmeabfuhr verstärkt oder überwiegend in axialer Richtung zu legen. Damit fallen auch gleichzeitig die Vorteile weg, die sich in metallurgischer Hinsicht ergeben, wenn die Transkristalliten nicht nur horizontal, sondern auch vertikal wachsen, was beim Vergießen von Leicht- und Buntmetall im Strangguß eintritt.

Für das Kühlen der Stränge in der Kokille und in der Nachkühlzone werden bevorzugt Wasser, wässrige Lösungen und Luft verwendet. Dabei wird der aus der Kokille austretende Strang direkt durch Berührung mit dem Kühlmittel gekühlt. Hierbei soll nur in dem Maße gekühlt werden, wie die Wärme vom flüssigen Kern in die Außenzone fließt. Die Forderung, daß jeweils gerade nur jene Wärmemenge abgeführt wird, die vom Kern an die Oberfläche nachfließt, muß auch dann erfüllt sein, wenn die Absenkgeschwindigkeit des Stranges geändert wird. Aus diesem Grunde muß die zugeführte Kühlmittelmenge regelbar sein.

### Versuchsdurchführung

Die vorliegenden Untersuchungen an Strangguß der Güten CK 15 bis CK 45 sollen die Einflüsse von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit aufzeigen.

\*) Auszug aus den Diplomarbeiten der Herren cand. Ing. H. Hiebler und cand. Ing. J. Leitner.

die für die Herstellung eines homogenen Stranges von ausschlaggebender Bedeutung sind. Die Stranggießanlage, auf der die Versuche durchgeführt wurden, zeigt Abb. 1. Die Gießbühne befindet sich 4,7 m über Hüttenflur, die Sohle 5,2 m unter Hüttenflur. Auf der Anlage können zwei Stränge gleichzeitig abgegossen werden. Die Gießpfanne ist als Rohrpfanne ausgebildet. Ihr Fassungsvermögen beträgt 11 Tonnen. Das Neigen der Pfanne erfolgt durch eine Kippwiege. Die Zuführung des flüssigen Stahles in die oszillierende Kupferkokille mit einem Gießquerschnitt von 100 mm Vierkant erfolgt über eine mit Stampfmasse zugestellte Gießvorlage. Die unmittelbar an die Kokille anschließende Nachkühlstrecke besteht aus Sprühelementen, deren Wasserzufluß regelbar ist. Jede Düse liefert 0,5—2 Liter Wasser pro Minute, das mit einem Druck von 3 atü aus dem Werksnetz entnommen wird. Der erste Kühlring bringt gleichzeitig Preßluft und Wasser auf den

Strang. Alle übrigen Kühlringe in der Nachkühlstrecke sind nur an Wasser angeschlossen. Die regelbaren Absenkgeschwindigkeiten reichen von 0,5 bis 3 m/Minute.

Die Untersuchungen wurden an Schmelzen vorgenommen, die in einem basischen 9-t-Lichtbogenofen hergestellt wurden. Der Abstich der Schmelze erfolgt in eine auf etwa 1000 °C vorgewärmte Pfanne. Dieselbe wird in die Kippwiege der Stranggießanlage eingesetzt und mit einem mit Schamotte ausgekleideten Deckel versehen. Der Zeitaufwand vom Abstich bis zum Gießbeginn beträgt etwa 4 Min. Die Temperaturabnahme des Stahles liegt bis zum Gießbeginn bei einem Schmelzgewicht von 9 t in den Grenzen von 50 bis 100 °C.

Das Abgießen erfolgt in zwei Strängen über eine bewegliche Gießvorlage, die mit einer Schlackenwand und zwei Ausgüssen ausgestattet ist. Schutzgas schützt den Gießstrahl zwischen Pfanne und Gießvorlage vor Oxydation. In der Gießvorlage selbst ist der Stahl mit einer dünnen Schlackenschicht abgedeckt, wodurch eine weitere Oxydation und gleichzeitig auch ein größerer Wärmeverlust vermieden wird. Der Gießstrahl zwischen Gießvorlage und der Kokille, sowie die Badoberfläche in der Kokille sind durch das zum Teil verbrennende Öl der Kokillenschmierung genügend geschützt. Die so vergossenen Stränge werden mittels Schneidbrenner in gewollte Längen geschnitten und an der Luft im Stapel zur Abkühlung gebracht.

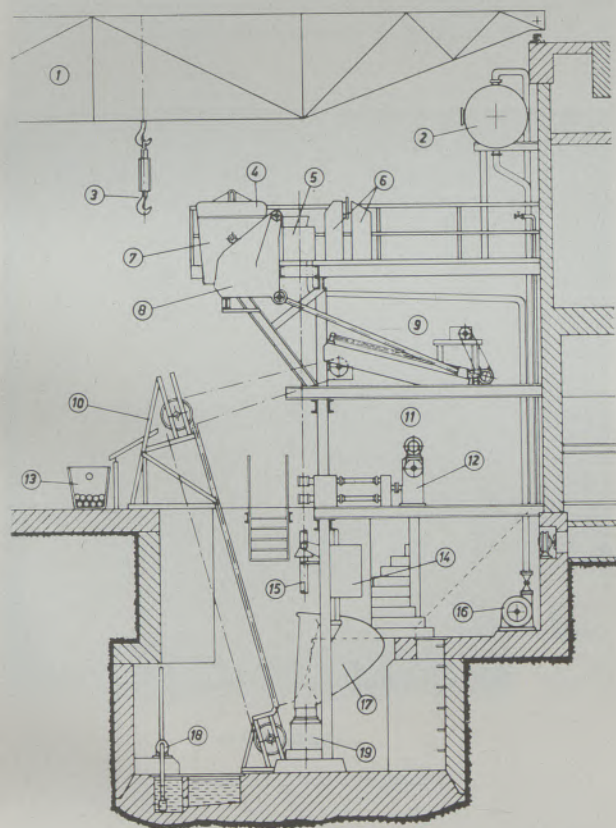
An Temperaturmessungen wurde durchgeführt:

1. Abstichtemperatur, gemessen mit Tauchthermoelement und Pyropto,
2. Temperatur des Stahles in der Gießvorlage mit dem Tauchthermoelement und Pyropto,
3. Temperatur des Stranges unmittelbar nach der Nachkühlzone mit Pyropto.

Der Zustand des erstarrten Stahles wurde an Proben von 100 mm Vierkant ermittelt. Die Probeabschnitte wurden in Zeitabständen von 10 Minuten nach Gießbeginn den beiden Strängen I und II entnommen. Zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen den Kühlbedingungen in der Nachkühlstrecke und dem Ergebnis der technologischen Untersuchungen zur Bestimmung der Homogenität des Stahles wurden Beizscheiben, Stufendrehproben, Topfproben und Blaubruchproben angefertigt. Die Bewertung der einzelnen Proben, ausgenommen der Stufendrehproben, erfolgt nach einer werksinternen Richtreihe mit den Wertzahlen von 0 bis 4. Eine durchschnittliche Wertzahl des Stranges von 0 wird dabei als einwandfrei, eine Wertzahl von 1 bis 2 als gut, eine Wertzahl zwischen 2 und 3 als mäßig und eine solche von 3 bis 4 als schlecht bezeichnet. Die Lage der einzelnen Proben im Probeabschnitt vermittelt Abb. 2.

### Versuchsergebnisse

Alle untersuchten Schmelzen wurden unter annähernd gleichen Bedingungen erschmolzen. Die Ab-



- |                           |                                |
|---------------------------|--------------------------------|
| ① Gießkran Tragkraft 15 t | ⑪ Absenkvorrichtung            |
| ② Kühlwasserreserve       | ⑫ Ausziehmaschine              |
| ③ Pfannengehänge          | ⑬ Korb                         |
| ④ Pfannendeckel           | ⑭ Autogen - Schneidvorrichtung |
| ⑤ Kokille                 | ⑮ Strang                       |
| ⑥ Steuerständer           | ⑯ Kühlwasserpumpe              |
| ⑦ Gießpfanne              | ⑰ Strangumwerfer               |
| ⑧ Pfannenkippwiege        | ⑱ Sumpfwasserpumpe             |
| ⑨ Kippmechanismus         | ⑲ Strangpuffer                 |
| ⑩ Elevator                |                                |

Abb. 1  
Stranggießanlage

stichtemperaturen liegen für die Gruppe der Stähle mit 0,40 bis 0,55 ‰ C in einem Streubereich von etwa 1575 bis 1590 °C unkorrigiert. Die Anfangsgießtemperaturen, gemessen in der Gießvorlage, zeigen Temperaturwerte von 1450 bis 1495 °C unkorrigiert. Der Temperaturverlust zwischen Ofen- und Stranggießanlage beträgt demnach etwa 100 °C. Um den Einfluß der Kühlung bei gleichbleibender Absenkgeschwindigkeit von 1 m/min. auf die Erstarrung des Stahles ermitteln zu können, werden die

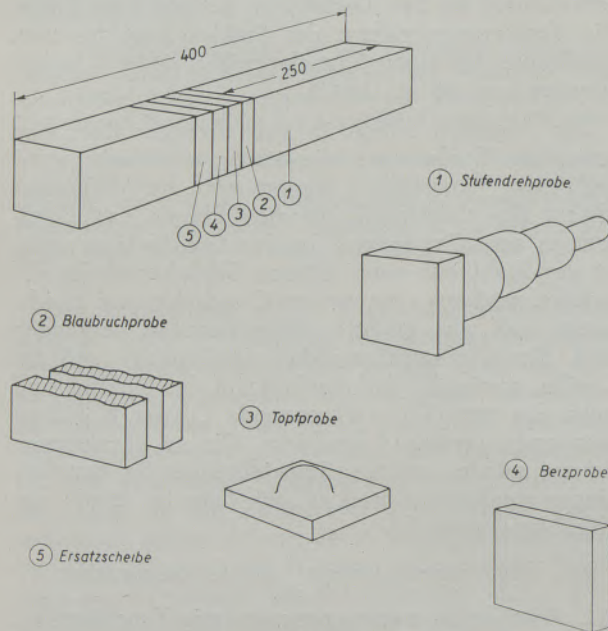


Abb. 2

Probenahme aus den Strangabschnitten

Stränge I und II an verschiedenen Stellen mit bekannter Intensität gekühlt und die Temperatur der Stränge unmittelbar nach der Nachkühlzone mit dem Pyropto gemessen.

Beide Stränge wurden mit verschiedenen ausgebildeten Kühlringen ausgestattet, Strang I erhielt Kühlringe zu 4 Sprühdüsen pro Ring, Strang II 8 Sprühdüsen pro Ring. Abb. 3 gibt die Zuordnung der Sprühdüsen zum Strangquerschnitt wieder. Daraus ersieht

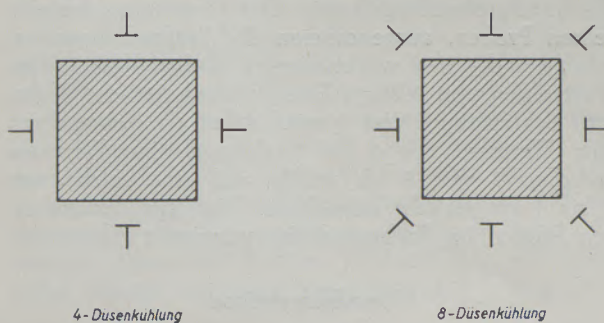


Abb. 3

Anordnung der Sprühdüsen eines Ringes in der Nachkühlzone

man, daß bei der 4-Düsen-Kühlung nur die Flächen des Stranges gekühlt werden, während bei der 8-Düsen-Kühlung auch die Kanten mit Kühlmittel

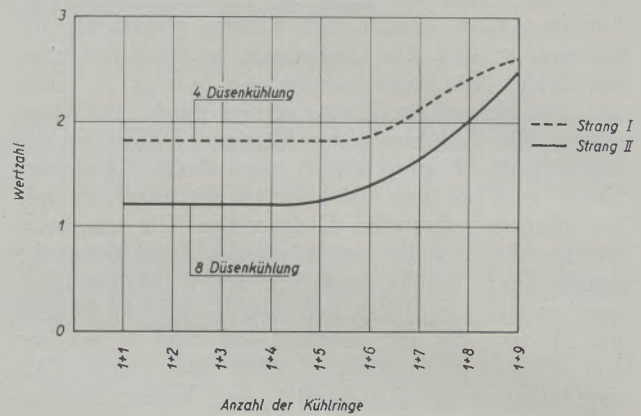


Abb. 4

Wertzahlen der Beizscheiben in Abhängigkeit der Kühlung (Kantenrisse + Innenrisse + Kernfehler)

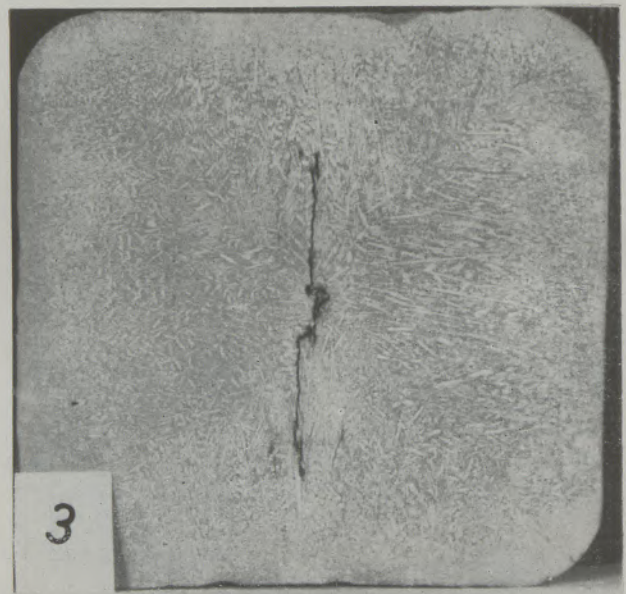


Abb. 5

Beizscheibe mit Innenrisse

beaufschlagt werden. Durch die 8 Sprühdüsen wird ein geschlossener Kühlmantel erreicht, was bei den 4 Sprühdüsen im Strang I nicht der Fall ist und aus diesem Grunde nur eine örtliche Flächenkühlung bewirkt.

Der Kühlmittelverbrauch eines Ringes zu 4 Düsen beträgt 6 Liter pro Minute oder auf die Tonnen Stahl umgerechnet, 87 Liter je Tonne und Ring. Der Verbrauch an Kühlmittel eines Ringes zu 8 Düsen ist der Doppelte, also 12 Liter/Minute oder 175 Liter/Tonne und Ring. Der erste Kühlring der Nachkühlstrecke hat bei beiden Strängen 4 Düsen,

die ein Preßluft-Wassergemisch etwa im gleichen Druckverhältnis auf den Strang sprühen.

Das Kühlen der Stränge in der Nachkühlstrecke wurde unter Konstanthaltung der Kokillenkühlung in der Folge von Schmelze zu Schmelze durch Zuschalten jeweils eines Ringes im Abstand von 100 mm bis zu einer Gesamttringzahl von zehn variiert. Die dabei erreichte stärkere Abkühlung

senen Strangtemperaturen nehmen mit steigender Kühlringanzahl in der Nachkühlzone stetig ab, um bei einer Kühlringanzahl von 1 + 9 der 4-Düsen-Kühlung einen Wert von 1020 °C optix und bei einer 8-Düsen-Kühlung einen Wert von 990 °C optix anzunehmen.

Der Einfluß dieses unterschiedlichen Wärmeentzuges auf die homogene Erstarrung des Stahles infolge der vermehrten Kühlung in der Nachkühlzone wird im Folgenden an unlegierten Baustahlschmelzen der Güte CK 45 besprochen. In die Untersuchung wurden jedoch noch Baustähle einbezogen, die mit Kohlenstoffgehalten zwischen 0,20 und 0,40 % liegen. Auf das Ergebnis dieser Versuchsserie wird später noch zurückgekommen.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist der Einfluß der Kühlung in der Nachkühlstrecke auf die homogene Erstarrung, ermittelt an Beizscheiben, bis zur Ringzahl 1 + 6 relativ gering. Erst mit steigender Kühlringanzahl nehmen die Fehlstellen zu und erreichen

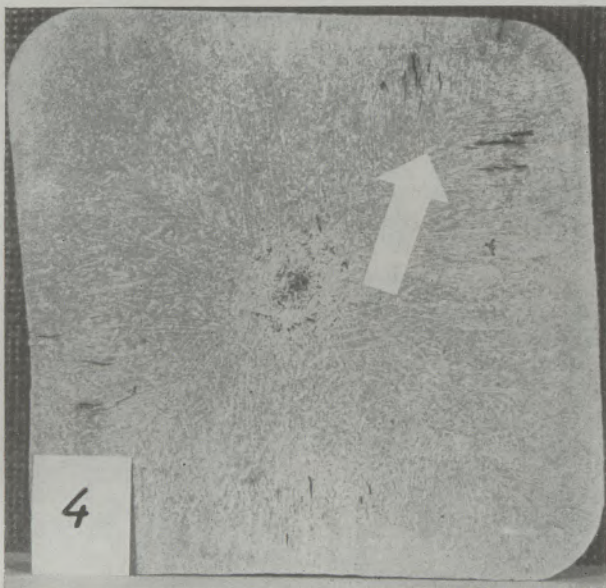


Abb. 6

Beizscheibe mit Rissen im Bereich der Kanten

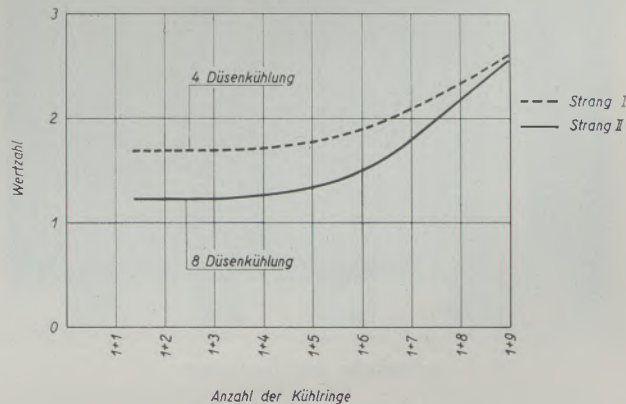


Abb. 8

Einfluß der Kühlung auf die Ausbildung von Innenrisse

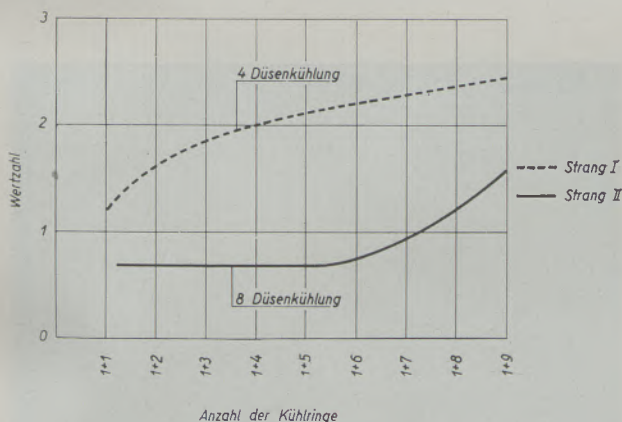


Abb. 7

Einfluß der Kühlung auf die Ausbildung der Risse im Bereich der Kanten

des Stranges zeichnet sich schon in der nach der Nachkühlstrecke gemessenen Strangtemperatur ab. Es stellen sich bei 1 + 1 Kühlringen Strangtemperaturen ein, die bei der 4-Düsen-Kühlung bei 1120 °C optix und bei der 8-Düsen-Kühlung bei 1100 °C liegen. Die an der gleichen Stelle gemessenen

bei der Kühlung von 1 + 9 Ringen die ungünstigsten Wertzahlen. Derartige Fehlstellen im Strang zeigt Abb. 5. Wie aus Abb. 4 weiter zu entnehmen ist, zeigen beide Stränge I und II ein sehr unterschiedliches Erstarrungsverhalten. Strang II liegt auf Grund der 8-Düsen-Kühlung in der Gesamtwertung der Beizscheiben besser als Strang I, wo nur örtliche Flächenkühlung durch die 4 Düsen pro Ring erzielt wurde.

Im Gesamtbeurteilungsbild der Beizscheiben wird der unterschiedliche Einfluß beider Kühlarten nicht so stark zum Ausdruck gebracht, wie es z. B. bei der Beurteilung der Beizscheiben auf Kantenrisse allein der Fall ist. Abb. 6 zeigt das Aussehen von Rissen im Bereich der Kanten, die bei einer Kühlung von 1 + 7 Ringen zu je 4 Düsen am Strang entstanden sind. Der unterschiedliche Einfluß beider Kühlarten über den untersuchten Kühlbereich auf die Ausbildung von Kantenrisse geht aus Abb. 7 ganz eindeutig hervor. Während bei Strang II bis zur Kühlung von 1 + 6 Ringen keine bis nur örtliche feine Rißansätze an den Kanten der

Stränge auftreten, sind dieselben bei Strang I bereits in ausgeprägter Form ab der Kühlung 1 + 2 Ringe vorhanden. Diese Kühlart des Stranges I liefert bei einer Kühleinstellung von 1 + 7 Ringen Wertzahlen, die schon als sehr schlecht für die Beurteilung der Kantenrisse angesehen werden können.

Auch bei der in Abb. 8 gezeigten Abhängigkeit der Innenrisse von der Art und Intensität der Kühlung in der Nachkühlstrecke geht das gute Erstar-



Abb. 9  
Beizscheibe mit Innenrisse

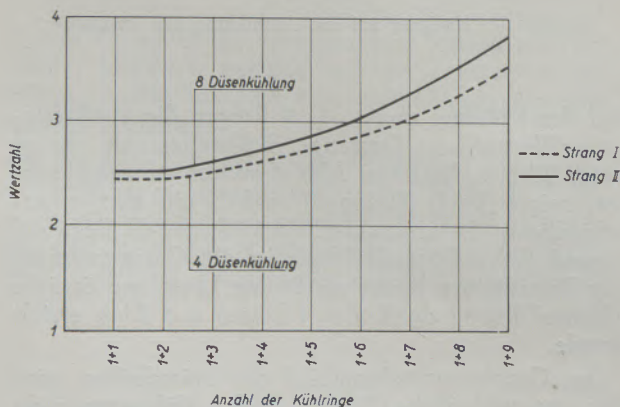


Abb. 10  
Einfluß der Kühlung auf die Ausbildung von Lunker

ungsverhalten des Stranges II eindeutig hervor. Der Einfluß auf das Entstehen der Innenrisse ist nicht mehr in dem Maße vorhanden, wie es sich bei den Kantenrisse abgezeichnet hat, doch ist der Unterschied noch deutlich sichtbar. Ein schroffer Temperaturübergang bewirkt bei der fortschreitenden Er-

starrung Spannungen, die Risse im erstarrten Strang zur Folge haben. Derartige Innenrisse zeigt Abb. 9. Für die Ausbildung ist neben der gleichmäßigen Oberflächenkühlung der Hauptsache nach die Intensität der Kühlung verantwortlich, die so bemessen sein muß, daß der Wärmeentzug von der Kern- zur Randzone in dem Maße erfolgen kann, daß bei der Erstarrung keine größeren Spannungen auftreten, die derartige Spannungsrisse zur Folge haben können. Bei der Beurteilung der Kernausbildung in Abhängigkeit von der Art und der Intensität der Kühlung zeigen die in Abb. 10 zusammengestellten Werte ein überraschendes Ergebnis hinsichtlich der Lunkerausbildung bei Strang I und Strang II. Strang II liegt insbesondere bei stärkerer Kühlung der Nachkühlstrecke in der Lunkerausbildung schlechter als Strang I. Diese Erscheinung steht mit dem bei den Innenrisse schon erkannten stärkeren Temperaturgefälle zwischen der Kern- und der Randzone im Zusammenhang. Während bei den Ringzahlen von 1 + 3 noch annähernd gleiche Erstarrungsbedingungen hinsichtlich der Kernausbildungen zwischen Strang I und Strang II vorliegen, bewirkt die verstärkte Kühlung ab 1 + 4 Ringen ausgeprägtere Lunkerbildung. Abb. 11 zeigt das Aussehen einer guten Kernerstarrung, die bei einer kurzen Nachkühlstrecke und einer Kühlringanzahl von 1 + 2 Ringen erreicht wurde. Im Gegensatz dazu bringt Abb. 12 das Aussehen einer Kernerstarrung mit ausgeprägtem Lunker, der sich bei langer Nachkühlstrecke mit 1 + 9 Ringen einstellte.

Auch an Hand von Stufendrehproben wurde der Einfluß der unterschiedlichen Kühlung auf die Erstarrung des Stranges untersucht. Bei dem in Abb. 13 gezeigten Ergebnis wird wiederum der gute Erstarrungsablauf bei Strang II ersichtlich, der durch den

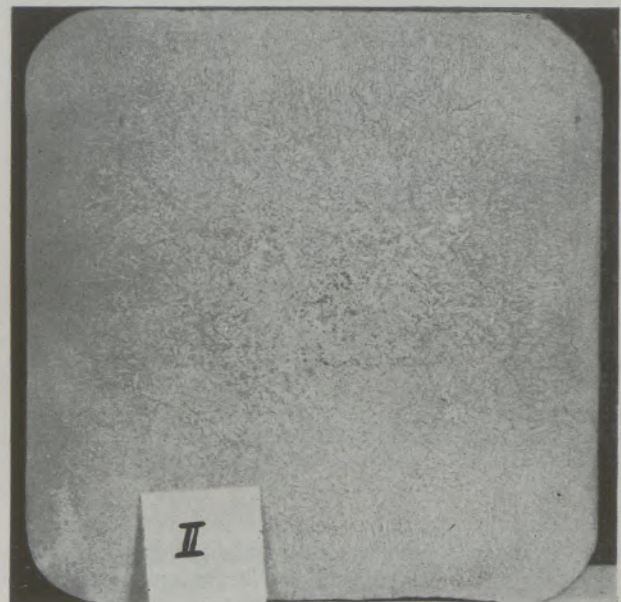


Abb. 11  
Aussehen einer Beizscheibe mit guter Kernerstarrung

geschlossenen Kühlmantel erreicht wird. Während Strang II bis einschließlich der Kühlung von 1 + 4 Ringen einwandfreie Stufendrehproben liefert, erreicht Strang I auf Grund seiner 4-Düsen-Kühlung pro Ring schon Wertzahlen in der Höhe von 3. Wird die Kühlung in der Nachkühlstrecke durch Zuschalten von weiteren Ringen bis 1 + 9 verstärkt, so nimmt die rißfreie Erstarrung bei Strang II sichtlich ab und es werden Stränge mit Innenrisen erhalten, die eine Wertzahl der Stufendrehproben von 2 zur Folge haben. Bei Strang I ist die Verschlechterung noch stärker und es stellen sich Risse ein, die an den Kanten und im Innern des Stranges auf eine schlechte Erstarrung des Stahles schließen lassen.

Die Topfproben zeigen mit zunehmender Kühlung in der Nachkühlstrecke gleichfalls eine schlechtere Kernerstarrung an. Die Abhängigkeit in der Kühlung entspricht derjenigen, wie sie bei der Beurteilung der Beizscheiben auf die Kernausbildung (vergleiche Abb. 10) gefunden wurde.

Blaubruichproben wurden angefertigt, um einen Zusammenhang zwischen der globulitischen bzw. transkristallinen Erstarrung des Stranges und der Stahltemperatur in der Gießvorlage zu erhalten. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich, daß unterhalb der Temperatur von etwa 1470 °C unkorrigiert eine vorwiegend globulitische Kristallisation eintrat, während mit zunehmender Stahltemperatur eine transkristalline Erstarrung bis auf die globulitisch erstarrte Randzone vorherrschte. Bei der globulitischen Erstarrung über den ganzen Querschnitt handelt es sich um Stränge, die aus der Schlußphase des Gießens herrühren. Abb. 14 zeigt die Blaubrüche von einigen Stranggußabschnitten einer Schmelze, die über die gesamte Gießzeit im Intervall von 10 Minuten genommen wurden. Daraus ist der Übergang

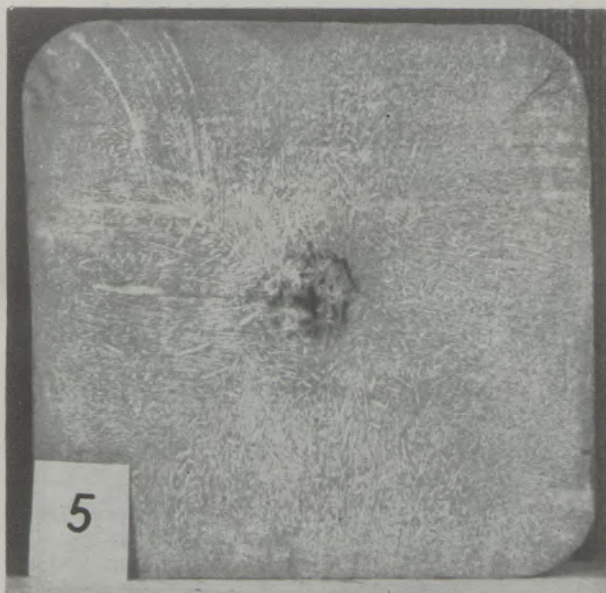


Abb. 12

Aussehen einer Beizscheibe mit schlechter Kernerstarrung

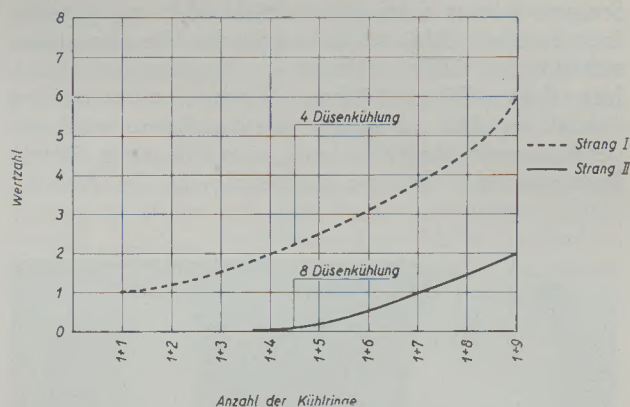


Abb. 13

Einfluß der Kühlung auf die Güte des Stranges, ermittelt an Stufendrehproben

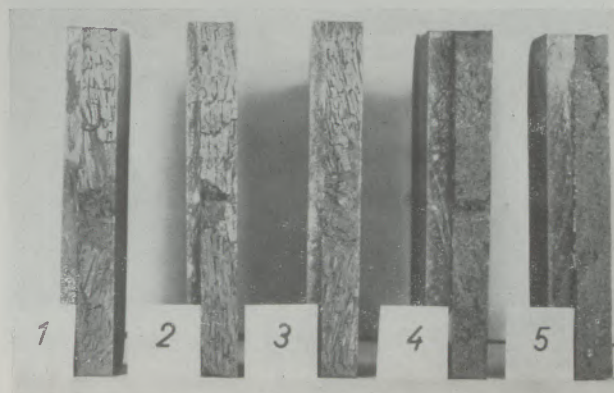


Abb. 14

Einsetzen der globulitischen Strangerstarrung nach 40 Minuten Gießzeit

von der transkristallinen zur globulitischen Erstarrung des Stranges gegen Gießende hin ersichtlich.

Wie aus den Einzelergebnissen gefolgert werden kann, ist der Einfluß der Kühlung beim Stranggießen von unlegierten Baustählen auf die Erstarrung von großer Bedeutung. Auch bei den Stählen mit 0,20 bis 0,40 % Kohlenstoff ist der Einfluß der Kühlung im selben Ausmaß vorhanden, zum Teil sogar noch ausgeprägter. Vor allem hat bei den niedriggekohlten Güten das Kühlen mit nur 4 Düsen pro Ring in der Nachkühlzone einen noch stärkeren Einfluß auf die Ausbildung der Kantenrisse, als bei den Qualitäten mit Kohlenstoffgehalten über 0,40 %. Hinsichtlich der Kernerstarrung besteht zwischen den vorgenannten Kohlenstoffgehalten kein nennenswerter Unterschied.

Wie die Untersuchungsergebnisse weiter gezeigt haben, ist für die rißfreie Erstarrung eines Stranges, wenn man von der Intensität der Kühlung absieht, vor allem die Art, in der das Kühlmittel auf den Strang verteilt wird, von ausschlaggebender Bedeutung. Es zeigt sich, daß ein örtliches Kühlen der

Stränge, wie es durch die 4-Düsen-Kühlung gegeben ist, vergleiche Abb. 15, sehr schlechte Resultate hinsichtlich der rißfreien Erstarrung des Stranges liefert. Mit der 8-Düsen-Kühlung dagegen, wie sie im Modell in Abb. 16 gezeigt werden kann, wird ein geschlossener Mantel erreicht, der für eine rißfreie Erstarrung des Stranges notwendig ist. In Abb. 17

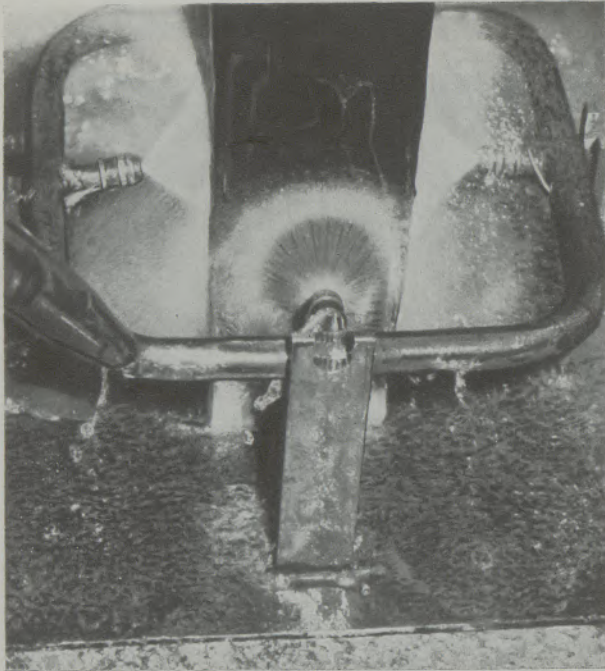


Abb. 15  
Modell der 4-Düsen-Kühlung

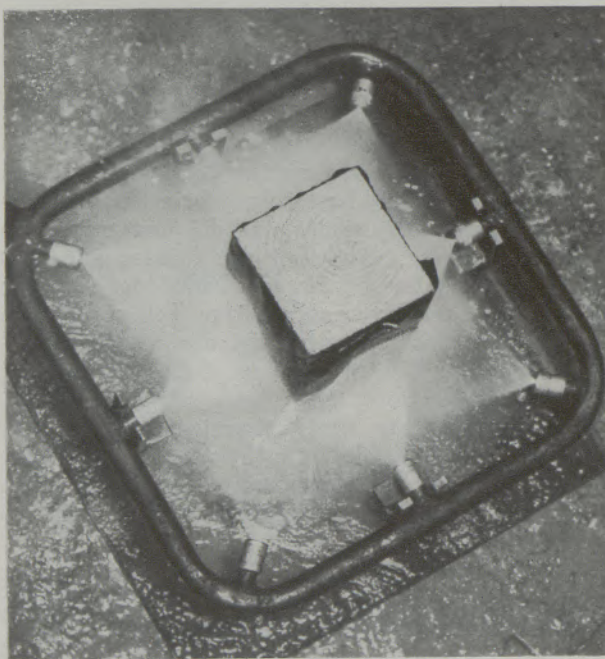


Abb. 16  
Modell der 8-Düsen-Kühlung

ist der Einfluß der Verteilung des Kühlmittels auf den Strang von gleichen Wassermengen, einmal mit 4 Düsen und zum anderen mit 8 Düsen je Ring gegenübergestellt. Wird zum Beispiel mit 640 Liter Wasser je Tonne Stahl gekühlt, so erreicht man bei ein und derselben Wassermenge und einer Absenkgeschwindigkeit von 1 m/Minute bei der 8-Düsen-Kühlung eine Wertzahl von 2,1 und bei der 4-Düsen-Kühlung eine solche von 6,4.

Aus der zusammenfassenden Betrachtung der ersten Versuchsreihe kann gefolgert werden, daß bei Anwendung einer Nachkühlstrecke beim Stranggießen

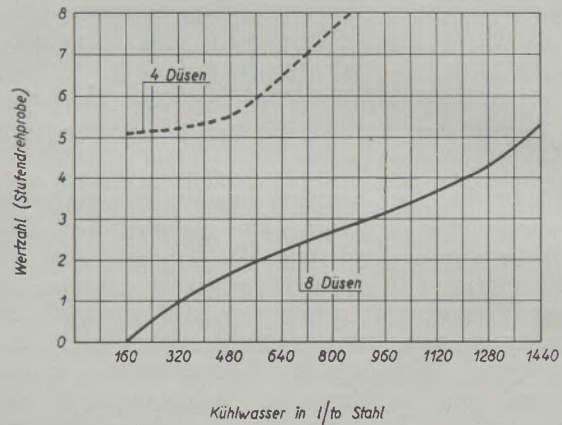


Abb. 17

Einfluß der Kühlmittelverteilung auf die Güte des Stranges

1. ein gleichmäßiges Kühlen über den ganzen Umfang des Stranges durch entsprechende Anordnung der Düsen geschaffen werden muß, was für eine rißfreie Erstarrung des Stranges auf Grund des gleichmäßigen Wärmezuges die Voraussetzung bildet, und
2. die Nachkühlstrecke nur solange ausgebildet werden darf, daß dem Strang ein nicht zu starkes Wärmegefälle zwischen der Kern- und der Randzone auferlegt wird, das einer spannungsfreien und somit homogenen Kernerstarrung hinderlich wäre.

Um den Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf den Erstarrungsablauf im Strang bei konstanter Kühleinstellung sowohl in der Kokille als auch in der Nachkühlstrecke zu ermitteln, wurden die Stränge von Schmelze zu Schmelze mit verschiedenen Absenkgeschwindigkeiten gefahren, und zwar von 0,5 m/min ausgehend, dann steigend im Intervall von 0,1 m/min bis auf 1,6 m/min.

Die Kühlbedingungen in der Nachkühlstrecke wurden in der Art und Weise berücksichtigt, daß alle Schmelzen der Gruppe CK 45 mit nur 1 + 1 Ringen zu 8 Düsen an beiden Strängen gekühlt wurden. Damit ist von der Nachkühlstrecke her einer gleichartigen Erstarrung der Stränge Rechnung getragen worden.

Wie bei der vorangegangenen Untersuchung wurden auch hier Beizscheiben, Stufendrehproben, Topf- und Blaubruchproben zur Beurteilung des Einflusses der Absenkgeschwindigkeit auf die Erstarrung des Stranges herangezogen.

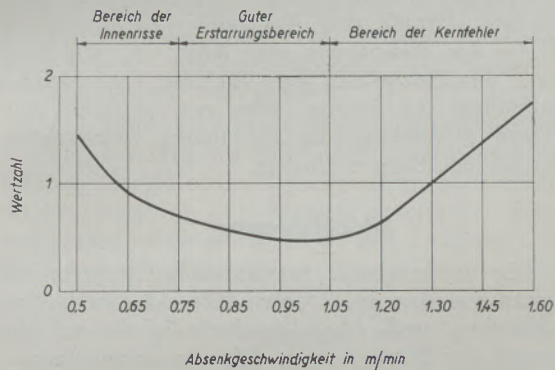


Abb. 18

Wertzahlen der Beizscheiben in Abhängigkeit der Absenkgeschwindigkeit (Kantenrisse + Innenrisse + Kernfehler)

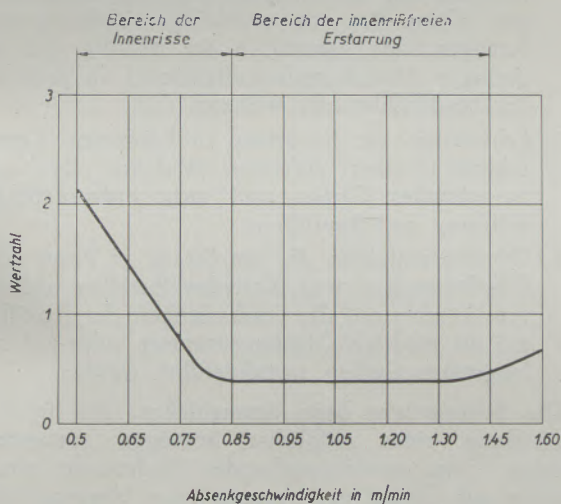


Abb. 19

Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Innenrisse

Wie das Ergebnis der Beizscheiben zeigt, siehe Abb. 18, ist eine ausgeprägte Abhängigkeit der Erstarrung von der Absenkgeschwindigkeit vorhanden. Die homogene Erstarrung des Stranges wird sowohl zu den niedrigen, als auch zu den höheren Absenkgeschwindigkeiten hin merklich schlechter. Während der günstigste Bereich der Absenkgeschwindigkeit unter den vorliegenden Bedingungen bei etwa 0,85 bis 1,05 m/min für eine praktisch rißfreie Erstarrung liegt, wird zu den niedrigen Absenkgeschwindigkeiten hin ein Ansteigen der Wertzahlen von 0,5 auf 1,4 und zu den höchsten Absenkgeschwindigkeiten hin ein Ansteigen von 0,5 auf 1,8 im Mittel beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt also, daß bei einer vorgegebenen Kühlung nur ein kleiner Bereich für die

anwendbare Absenkgeschwindigkeit zur Verfügung steht, die eine optimale rißfreie und dichte Erstarrung des Stranges gewährleistet. Wie noch gezeigt wird, sind es bei niedrigen Absenkgeschwindigkeiten, die einer homogenen Erstarrung des Stranges hinderlich sind, die Innenrisse und bei den hohen Absenkgeschwindigkeiten die Lunker. Das Auftreten von Kantenrisse ist bei dem hier untersuchten Gießbereich nur in unbedeutendem Maße beobachtet worden. Diese praktisch kantenrißfreie Erstarrung kann dem Umstande der gleichmäßigen Kühlung des Stranges über dem ganzen Umfang in der kurzen Nachkühlstrecke zugeschrieben werden.

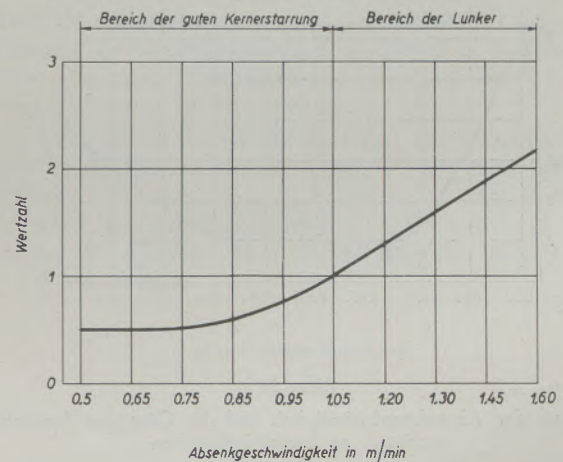


Abb. 20

Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Kernzone

Stärker hingegen ist der Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Ausbildung von Innenrisse, siehe Abb. 19. Hier zeichnet sich eine Verschlechterung in der innenrißfreien Erstarrung bei Absenkgeschwindigkeiten unter 0,85 m/min ab. Die Innenrisigkeit nimmt in diesem Bereich von der Wertzahl 0,5 auf eine Größe von 2,5 zu. Bei diesen geringen Absenkgeschwindigkeiten stellt sich bei der Erstarrung des Stranges ein zu schroffes Wärmegefälle zwischen der Kern- und der Randzone auf Grund der nun vorherrschenden Kokillenkühlung ein, was zu einem verstärkten Auftreten der Innenrisse infolge Abkühlungsspannungen geführt hat.

Die Ausbildung der Kernzone verschlechtert sich, wie aus Abb. 20 ersichtlich ist, mit Zunahme der Absenkgeschwindigkeit beim Gießen der Stränge allmählich.

Die Zunahme der Lunkerbildung zu den höheren Gießgeschwindigkeiten hin läßt sich durch die Art der Ausbildung des Sumpfes erklären. Infolge der höheren Absenkgeschwindigkeiten wird die Kühlwirkung sowohl in der Kokille als auch in der Nachkühlstrecke herabgesetzt, dadurch die Länge des Sumpfes vergrößert, so daß die Restschmelze in den unteren Bereichen des Sumpfes, bedingt durch ein bereits behindertes Nachfließen, Lunkerbildungen nach der Erstarrung aufweist.



Der Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Erstarrung des Stranges ist auch bei der Auswertung der Stufendrehproben ganz deutlich sichtbar, vergleiche Abb. 21.

Während bei Absenkgeschwindigkeiten von weniger als 0,75 m/min überwiegend Risse auftreten, die im Bereich zwischen der globulitisch erstarrten Randzone und der eigentlichen Kernzone liegen und als

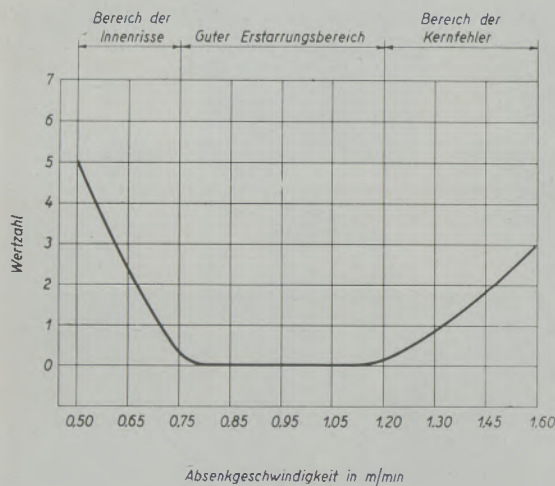


Abb. 21

Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Güte des Stranges, ermittelt an Stufendrehproben

Art Spannungsrisse angesehen werden können, werden bei Absenkgeschwindigkeiten von 0,75 bis 1,2 m/min rißfreie Stränge erhalten, die wieder den Nachweis des bei den Beizscheiben schon erkannten, guten Erstarrungsbereiches bringen. Auch zu den höheren Absenkgeschwindigkeiten hin werden die Stufendrehproben wieder schlechter und lassen auch hier das verstärkte Auftreten von Kernfehlern erkennen.

Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Erprobung der Stränge an Hand von Topfproben.

Zusammenfassend darf aus der Versuchsreihe gefolgert werden, daß bei einer vorgegebenen Kühlung in der Nachkühlstrecke und bei ein und derselben Kokille ein nur relativ kleiner Bereich der Absenkgeschwindigkeit zu einem Erstarrungsablauf führt, der eine rißfreie und homogene Erstarrung des Stahles im Strang ermöglicht. Dies wurde übereinstimmend an den Erprobungsergebnissen von Beizscheiben, Stufendrehproben und Topfproben gefunden. Bei den niedriggeköhlten Stählen mit Kohlenstoffgehalten von 0,20 bis 0,40 % ist der gute Erstarrungsbereich unter denselben Bedingungen sogar noch etwas geringer. Er liegt bei Absenkgeschwindigkeiten von 0,9 bis 1,2 m/min. Bei den einzelnen Proben der niedriggeköhlten Stähle liegen die Wertzahlen etwas schlechter als bei jenen der höhergeköhlten Stähle.

Wie die beiden Versuchsreihen gezeigt haben, ist der Einfluß von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit

auf die homogene Erstarrung von Stahl im Strang von ausschlaggebender Bedeutung. Neben den beiden Einflußgrößen ist vielleicht noch der Einfluß der Kokillenbeschaffenheit auf die Güte des Stranges zu nennen. Wie an Hand von Versuchen festgestellt wurde, erfahren die bei der vorliegenden Versuchsreihe verwendeten dünnwandigen Kokillen nach einer bestimmten Anzahl von Abgüssen insbesondere in der Höhe des Badspiegels eine leichte Veränderung in ihrer Maßhaltigkeit, was für die Oberflächenbeschaffenheit der Stränge sehr von Nachteil sein kann und gleichzeitig die Rißbildung insbesondere im Bereich der Kanten fördert.

### Schlußfolgerung

Für die untersuchten, betriebsmäßig hergestellten Schmelzen aus dem Elektroofen läßt sich der Einfluß von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit auf die Erstarrung des Stranges, wie folgt, zusammenfassen:

1. Fehlstellen, die im Strang in Form von Innenrissen und Kantenrissen auftreten, haben ihre Entstehungsursache bei guter Kokillenbeschaffenheit fast ausschließlich in der ungleichmäßigen und zu schroffen Kühlung des Stranges. Diese Art von nachteiliger Kühlung des Stranges kann sowohl in der Kokille (bei zu geringen Absenkgeschwindigkeiten) als auch in der Nachkühlstrecke wirksam sein.
2. Fehlstellen, die im Strang in Form von Kernfehlern (Lunker) auftreten, sind vor allem auf zu schnelles Gießen und nicht entsprechende Kühlung zurückzuführen.
3. Oberflächenfehler, die am Strang in Form von Überlappungen und Kaltschweißstellen auftreten, können auf die Beschaffenheit der Kokille, auf zu niedrige Gießtemperaturen oder auf zu langsames Gießen zurückgeführt werden.

Die Bedingungen beim Stranggießen, die für die Herstellung eines möglichst homogen erstarrten Stranges von ausschlaggebender Bedeutung sind, können auf Grund der vorgenannten Untersuchungen, wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Einwandfreie Kokille zur Erlangung guter Oberflächenbeschaffenheit der Stränge.
2. Richtige Abstimmung von Absenkgeschwindigkeit und Kühlung. Hier ist auch die Intensität der Kühlung zu nennen, die für die Ausbildung des Sumpfes maßgebend ist, weiters die Erzielung eines gleichmäßigen Wärmegefälles zwischen der Kern- und der Randzone, um einer Rißbildung möglichst zu begegnen.

Die Untersuchungsergebnisse lassen weitere Schlußfolgerungen zu, die für die Entwicklung des Stranggießens von besonderer Bedeutung sind:

Dies sind die Anwendung niedriger Gießtemperaturen, die Verringerung der Abkühlverluste während des Gießens in der Pfanne durch Heizung und die Erhöhung der Gießgeschwindigkeit. Die dadurch eintretenden Vorteile qualitativer und wirtschaftlicher Art sind naheliegend.

### Zusammenfassung

In zwei Versuchsreihen wurde der Einfluß von Kühlung und Absenkgeschwindigkeit auf die Güte des Stranges untersucht.

Der Einfluß der Kühlung in der Nachkühlzone wurde dabei an Kühlringen mit 4 Düsen und an solchen mit 8 Düsen ermittelt und das Ergebnis hinsichtlich der Homogenität des Stranges an Hand von Beizscheiben, Stufendrehproben, Topfproben und Blaubruchproben festgehalten.

Der Einfluß der Absenkgeschwindigkeit auf die Erstarrung des Stranges wurde bei konstanter Kühleinrichtung sowohl in der Kokille selbst, als auch in der Nachkühlzone (1 + 1 Ringen) untersucht. Die Absenkgeschwindigkeit wurde in den Grenzen von 0,5 bis 1,6 m/min variiert.

### Summary

The influence of cooling and of the speed of lowering on the quality of the bar was investigated in two series of tests.

On this occasion the influence of cooling in the secondary cooling zone was determined on cooling

rings with 4 nozzles and on others with 8 nozzles. The result regarding the homogeneity of the bar was established on various sample specimens.

The influence of the speed of lowering on the solidification of the bar was investigated at constant cooling conditions as well in the mould itself, as also in the secondary cooling zone (1 + 1 rings). Speed of lowering was varied within the range of 0,5 to 1,6 m/min.

### Résumé

L'influence de refroidissement et la vitesse de descente ont été examinées dans deux séries d'essai.

L'influence du refroidissement dans la zone secondaire de refroidissement a été déterminée à l'aide des anneaux de refroidissement à 4 tuyères et à 8 tuyères. Quelques échantillons de la barre furent examinés quant à la homogénéité.

L'effet de la vitesse de descente sur la solidification de la barre avait été examiné lors d'un refroidissement constant dans la lingotière et dans la zone de refroidissement secondaire (1 + 1 anneaux). La vitesse de descente était variée dans les limites de 0,5 à 1,6 m/min.

# Differentialthermoanalyse

Von J. A. Schedling, Wien

(Prinzip und historische Entwicklung der Analysenmethode; qualitative und quantitative Differentialthermoanalyse; Apparaturen; Anwendungsgebiete.)

(Principle and historic development of this method of analysis; quantitative and qualitative differential-thermoanalysis; apparatus; sphere of application.)

(Le principe et le développement historique de la méthode d'analyse; la thermoanalyse différentielle qualitative et quantitative; les appareils et les champs d'application.)

## Prinzip und historische Entwicklung der Analysenmethode

Die Methode der qualitativen Analyse einer Substanz durch elektrische Messung des zeitlichen Verlaufes ihres Temperaturanstieges bei gleichmäßiger Erwärmung geht auf Le Chatelier (1) zurück. In der von ihm 1887 zur Untersuchung von Tonmineralen verwendeten Anordnung wurde die Temperatur der Tonprobe während der kontinuierlichen Erwärmung mittels eines Thermoelementes und eines Galvanometers gemessen, wobei der Spiegel des Meßinstrumentes in Abständen von zwei Sekunden kurz beleuchtet wurde. Als sekundäre Lichtquelle diente ein

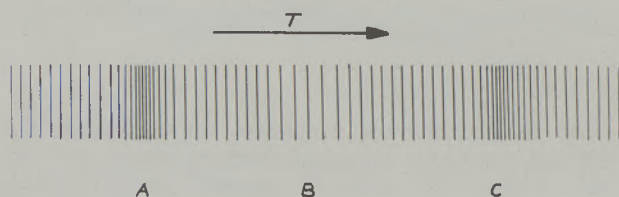


Abb. 1

Thermodiagramm nach Le Chatelier (Schema)

Vertikalspalt; das vom Spiegel reflektierte Licht fiel auf eine ruhende photographische Platte und lieferte dort, nach erfolgter Entwicklung, ein Streifensystem, wie es schematisch in Abb. 1 dargestellt ist. Die Stellen größerer Liniendichte A und C bedeuten einen geringeren Temperaturanstieg in der Zeiteinheit als normal und damit eine endotherme Reaktion in der Probe, während die Stelle geringerer Liniendichte B einer exothermen Reaktion entspricht. Die Richtung des Temperaturanstieges in der Probe ist durch den Pfeil T gekennzeichnet.

Es gelang Le Chatelier mit Hilfe dieses Untersuchungsverfahrens, eine große Zahl kompliziert aufgebauter Tone in fünf Hauptgruppen einzuteilen und deren charakteristische Reaktionen unter Verwendung von Schmelz- und Siedepunkten auch temperaturmäßig zu bestimmen. Der Nachteil des Le Chatelier'schen Verfahrens liegt in seiner Unempfindlichkeit. Die der höchsten Probestemperatur entsprechende EMK des Thermoelementes und die Länge der photographischen Platte, sowie ihr Abstand vom Meßinstrument bestimmen die Wahl des Galvano-

mers. Bei größeren Galvanometerausschlägen ist im übrigen die Verfälschung zu berücksichtigen, die durch die ebene Registrierplatte bedingt ist.

Roberts-Austen (2), der sich mit metallurgischen Studien beschäftigte und die Unzulänglichkeit der üblichen Haltekurvenmessungen für die Ermittlung von Vorgängen geringer Wärmetönung erkannte, verbesserte 1899 die Methode der thermischen Analyse entscheidend durch die Einführung eines Differenzverfahrens. Er ist der eigentliche Begründer der Differentialthermoanalyse (DTA); die Bezeichnung des Verfahrens ist nicht ganz glücklich gewählt, da es sich tatsächlich um eine Methode handelt, die auf der Messung von Temperaturdifferenzen beruht.

Den schematischen Aufbau einer DTA-Anordnung — wie sie seit Roberts-Austen üblicherweise verwendet wird — zeigt Abb. 2. Im Ofen O befindet sich der Probenbehälter P, der zwei Becher 1 und 2 mit den Proben  $P_1$  und  $P_2$  enthält. In den Bechern befinden sich die Thermoelemente  $T_1$  und  $T_2$ , die miteinander so verbunden werden, daß zwei gleichartige Schenkel kurzgeschlossen sind. Die beiden anderen Schenkel führen zum Galvanometer G, das die der Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen entsprechende Differenzthermo-EMK mißt. Werden beide Proben ganz gleichartig erwärmt (oder abgekühlt), so ergibt sich eine Temperaturdifferenz Null. Eine endotherme Reaktion im Becher 1 verlangsamt bei Erwärmung den Temperaturanstieg in diesem, eine exotherme Reaktion bewirkt eine raschere

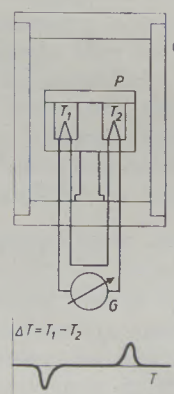


Abb. 2

Prinzipaufbau einer DTA-Anordnung

Temperaturerhöhung pro Zeiteinheit als im reaktionsfreien Normalfall. Bei entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen wirken sich diese Vorgänge im Becher 1 nicht auf das Thermoelement im Becher 2 aus; der dort gemessene Temperaturanstieg ist nur von der dem Becher zugeführten Wärmemenge und den thermischen Kennzahlen der Probe  $P_2$  abhängig. In Abb. 2 unten ist ein schematisches Diagramm enthalten, das den idealen Verlauf der Differenztemperatur  $\Delta T$  in Abhängigkeit von  $T_2$ , der Temperatur im reaktionsfreien (inerten) Material, zeigt, wobei die Probe  $P_1$  bei tieferen Temperaturen eine endotherme und bei höheren eine exotherme Reaktion aufweist.

Das Differenzmeßverfahren gestattet die Verwendung eines hochempfindlichen Galvanometers zur Messung von  $\Delta T$  und damit wird der Weg zur Untersuchung von Reaktionen geringer Wärmetönung und kleiner Probemengen frei. Trotz des relativ einfachen Aufbaues der Untersuchungsanordnung hat die DTA zunächst wenig Interesse gefunden; erst in der Mitte der Dreißigerjahre setzte ziemlich plötzlich die Verwendung dieser Analyse-methode in den verschiedensten Gebieten ein. Heute gehört die DTA-Apparatur zur Ausrüstung des mineralogischen und geologischen Laboratoriums, sie wird für Untersuchungen von organischen und anorganischen Verbindungen verwendet und dient unter anderem in der Zement- und Gipsindustrie zur Rohstoff- und Endproduktkontrolle. In jüngerer Zeit hat es sich gezeigt, daß das Verfahren mit Erfolg zur Identifizierung von Kohlearten, sowie zur Untersuchung des Verhaltens von Schmierfetten und Katalysatoren eingesetzt werden kann. Auf weitere Anwendungsgebiete wird noch später hingewiesen werden.

#### Qualitative und quantitative DTA

Trägt man die Differenztemperatur  $\Delta T$  über der Temperatur  $T_2$  im Zentrum der inertten Probe auf, so erhält man im Idealfall unter der Voraussetzung thermisch gleicher Kennzahlen für  $P_1$  und  $P_2$ , sowie gleichartiger Erwärmung der Probebecher ein Diagramm, wie es Abb. 3 zeigt. Unabhängig davon, ob der Gipfel im DTA-Diagramm zum Beispiel auf eine Kristallwasserabgabe, Kristallstrukturänderung, chemische Zersetzung oder einen Übergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand zurückzuführen ist, sind die Temperaturen  $T_A$ ,  $T_B$  und  $T_C$  charakteristische Größen für die durchlaufene Reaktion und könnten daher im Prinzip zur qualitativen Identifizierung der untersuchten Substanz herangezogen werden.

Die Erfahrungen haben jedoch gezeigt, daß Form, Fläche und Gipfelhöhe des Reaktionsgipfels, sowie die drei genannten Temperaturen von den Versuchsbedingungen abhängig sind. Es ist dies leicht einzusehen, wenn man sich einmal den Vorgang im Temperaturintervall  $T_A$  bis  $T_C$  klar macht. Beide Thermoelemente seien jeweils im Zentrum der zugehörigen Probe angeordnet, die Becherberandungen mögen isotherme Flächen sein und sich auf gleicher Temperatur befinden, die thermischen Kennzahlen im ge-

nannten Intervall seien im wesentlichen gleich und konstant. Die Probe  $P_1$  möge nun während des Erhitzens eine Inversionsreaktion bei der Temperatur  $T_X$  durchlaufen, wobei eine solche Reaktion deshalb ausgewählt wird, da sie meist an eine scharf definierte Temperatur gebunden ist. Der Temperaturanstieg des Thermoelements  $T_1$  verläuft mit jenem von  $T_2$  solange gleichartig, bis die Oberfläche der Probe  $P_1$  (oder ein Teil von ihr) die Temperatur  $T_X$  erreicht hat. In diesem Moment ist aber  $T_X > T_2$ , beziehungsweise  $T_X > T_1$ . Da wir  $T_2$  als Abszisse

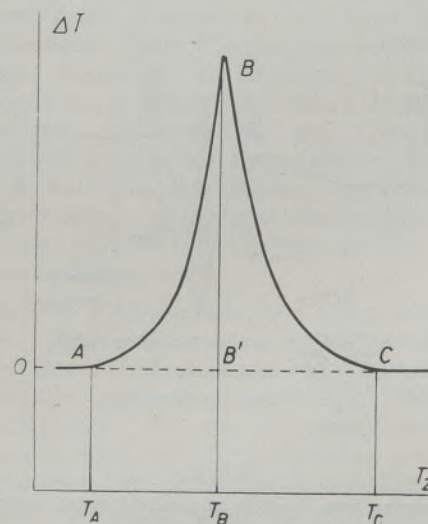


Abb. 3

Schematische DTA-Kurve

im DTA-Diagramm verwenden, ergibt sich, daß  $T_A < T_X$  ist. Der tatsächliche Einsatzpunkt  $T_A$  im DTA-Diagramm der Reaktion liegt infolge des Temperaturfeldes im Becher 2 bei einer Temperatur, die geringer als  $T_X$  ist. Diesem Effekt entgegengesetzt verläuft ein anderer. Wie jedes Meßverfahren hat auch die DTA eine Ansprechgrenze, die durch die Empfindlichkeit der Meßanordnung gegeben ist. Eine meßbare Abweichung  $T_2 - T_1 = \Delta T$  wird erst feststellbar sein, wenn eine endliche Menge der Substanz im Becher 1 die Reaktion bereits durchlaufen hat. Das heißt, die Temperatur  $T_A$  ist größer als jene Temperatur  $T_A'$ , bei der die ersten peripheren Volumenelemente die Temperatur  $T_X$  erreichten.

Smyth (3) hat die Frage nach der Bedeutung der Temperaturen  $T_A$  und  $T_B$  in Diagramm auf Grund theoretischer Überlegungen folgendermaßen beantwortet:

1. Wird  $\Delta T$  gegen die Oberflächentemperatur der Probe 1 aufgetragen, so ist  $T_A$  mit der Inversionstemperatur  $T_X$  identisch.
2. Wird  $\Delta T$  gegen die Temperatur im Zentrum von  $P_1$  aufgetragen, wobei die Probenoberfläche gleichförmig erwärmt wird, so ist  $T_B$  mit  $T_X$  identisch.

3. Wird  $\Delta T$  gegen die Temperatur im Zentrum von  $P_2$  (inerte Probe) aufgetragen, so ist weder  $T_A$  noch  $T_B$  mit  $T_X$  identisch.

Wie aus der Formulierung 1 hervorgeht, wird von Smyth vorausgesetzt, daß der durch die endliche Ansprechgrenze entstehende Fehler vernachlässigt werden kann.

Verfolgen wir nun die Vorgänge, die dem Diagramm ABC entsprechen, noch etwas weiter. Nachdem die ersten peripheren Volumselemente an der Probenoberfläche die Temperatur  $T_X$  erreicht haben,

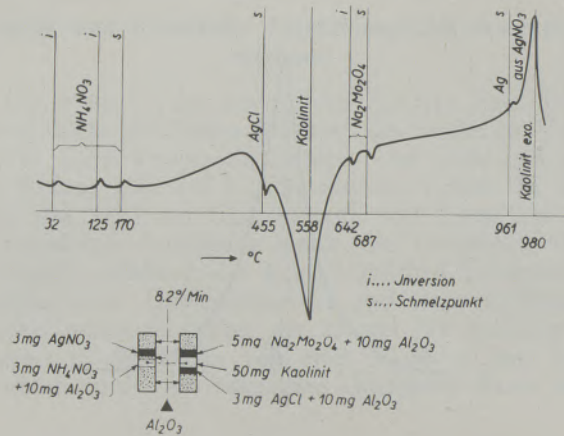


Abb. 4

DTA-Diagramm von Kaolinit mit verschiedenen Temperaturindikatoren (nach Barshad, l. c.)

bildet sich innerhalb der Probe  $P_1$  eine irgendwie geformte und im Raume liegende isotherme Fläche  $F_X$  (mit Temperatur  $T_X$ ) aus, die ihre Lage und Form fortgesetzt ändert. Diese Fläche trennt die Probeanteile, welche die Reaktion bereits durchlaufen haben von jenen, die  $T_X$  noch nicht erreicht haben. Die Fläche  $F_X$  hat in  $P_1$  eine andere (im Falle einer endothermen Reaktion beim Erhitzen kleinere) Wanderungsgeschwindigkeit als in  $P_2$ ; es ist aber nicht nur  $F_X$ , sondern dadurch auch das ganze Temperaturfeld in seinem Fortschreiten gegen das Probezentrum verändert (verzögert). Die so entstehenden Temperaturdifferenzen an den Orten der Thermolemente in  $P_1$  und  $P_2$  ergeben das Diagramm ABC. Wie die Überlagerung der einzelnen Teilbeiträge vor sich geht, hängt von der Art der Wanderung dieser Fläche und damit von der Heizgeschwindigkeit (Temperaturanstieg in der Zeiteinheit) und der Bechergeometrie, sowie anderen Faktoren ab.

Die Abhängigkeit der Temperaturen  $T_A$  und  $T_B$  von der Heizgeschwindigkeit ist bei den meisten Inversionsreaktionen relativ gering. Barshad (4), der die Verwendung kleiner Substanzmengen als Temperaturindikatoren untersuchte, fand, daß eine Variation der Heizgeschwindigkeit von 8 bis 12 °/min keinen merklichen Einfluß auf  $T_A$  ausübte. Er verwendete bei seinen Versuchen allerdings einen verhältnismäßig kleinen zylindrischen Probebecher von 7 mm Durchmesser und 13 mm Höhe und ordnete

die reagierenden Substanzen in Schichten nahe dem Thermolement an. Abb. 4 zeigt die Verteilung der als Temperaturindikatoren dienenden Verbindungen im Probebecher und im Inertbecher; die zu untersuchende Substanz ist Kaolinit. Zu beachten ist, daß im Diagramm die Richtung der exo- beziehungsweise endothermen Reaktionen davon abhängt, ob die entsprechende Substanz im Kaolinitbecher oder im Vergleichsbecher untergebracht ist.

Bedeutend stärker macht sich der Einfluß der Heizgeschwindigkeit auf  $T_A$  und  $T_B$  bei allen jenen Reaktionen geltend, die mit einem Gewichtsverlust beziehungsweise mit der Abspaltung gasförmiger Komponenten verbunden sind. Speil (5) konnte am Beispiel eines Georgia-Kaolins die Verschiebung von  $T_A$  und  $T_B$  der endothermen Hauptreaktion in Abhängigkeit von der Heizgeschwindigkeit — wie Abb. 5 zeigt — sehr deutlich nachweisen. Interessant ist ferner, daß bei derartigen Reaktionen auch das Material, aus dem die Probebecher aufgebaut sind, den Verlauf der Kurve ABC stark beeinflusst. Webb (6) fand bei vergleichenden Versuchen an Probebehältern aus Nickel und porösem Metalloxyd, daß die Abfallseite BC für Reaktionen mit Gasentwicklung im Nickelbehälter bei höheren Temperaturen als im Behälter mit poröser Berandung liegt. Es handelt sich hier offenbar um eine Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch die herrschenden Partialdruckverhältnisse. Eine solche Verschiebung der Temperaturen  $T_B$  und  $T_C$  konnte weder bei der  $\alpha$ - $\beta$ -Inversion von Quarz, noch bei der rhombisch-trigonalen Inversion von Strontiumcarbonat beobachtet werden; beide Reaktionen verlaufen ohne Masseverlust.

In den letzten Überlegungen wurden ausschließlich die Verhältnisse im Probebecher mit der zu untersuchenden Substanz und deren Auswirkungen auf die qualitativen Analyseergebnisse betrachtet. Der Einfluß des Inertmaterials auf die sich ergebenden

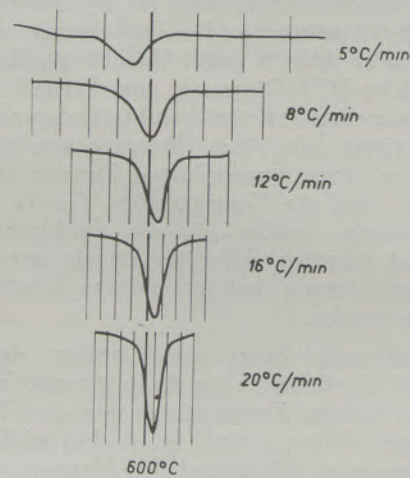


Abb. 5

Einfluß der Heizgeschwindigkeit auf die Lage der endothermen Hauptreaktion eines Georgia-Kaolins im DTA-Diagramm; die Temperaturdifferenz zwischen zwei Vertikallinien beträgt 50 °C (nach Speil, l. c.)

den DTA-Kurven darf jedoch nicht übersehen werden. Die Hauptanforderung an das Inertmaterial ist ohne Zweifel jene, daß im zu untersuchenden Temperaturintervall keine Reaktionen in ihm auftreten. Darüber hinaus soll es jedoch auch hinsichtlich seiner thermischen Kennzahlen dem zu untersuchenden Probematerial möglichst ähnlich sein; die weiter oben gemachte Voraussetzung des thermisch gleichen Verhaltens von Analysesubstanz und Inertmaterial im ganzen Temperaturintervall ist praktisch nicht realisierbar. In den Kennzahlen stark verschiedene Substanzen ergeben eine Drift der Grundlinie (die dann auch in den reaktionsfreien Bereichen nicht mehr identisch mit der Null-Linie ist), die das Erkennen der Einsatztemperaturen  $T_A$  von Reaktionen erheblich erschwert und im übrigen eine neuerliche Verschiebung von  $T_A$  bewirkt, da nunmehr  $T_1$  nicht mehr gleich  $T_2$  und in den meisten Fällen ( $T_1 - T_2$ ) eine Funktion der Temperatur ist. Besonders unangenehm wirkt sich diese Drift der Grundlinie bei langsam verlaufenden Reaktionen aus, die sich über ein großes Temperaturintervall erstrecken, oder bei solchen mit geringer Wärmetönung (beziehungsweise kleinen Substanzmengen). Durch passende Wahl des Inertmaterials (vor allem seiner Kornkennlinie), durch verschieden dichte Packung im Inertbecher, oder durch Verdünnung der zu untersuchenden Substanz mit dem gewählten Inertmaterial (soweit dies Größe der zu messenden Reaktion und Empfindlichkeit der gesamten Anordnung zulassen), kann eine gewisse Beherrschung der Grundliniendrift erreicht werden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß sowohl apparative Faktoren wie auch die Eigenschaften des Inertmaterials die Ergebnisse einer qualitativen Analyse beeinflussen und reproduzierbare Resultate nur dann erwartet werden können, wenn man diesen Einflüssen im Aufbau der Apparatur und in der Untersuchungstechnik Rechnung trägt.

Eine theoretische Behandlung des DTA-Verfahrens könnte, wie schon Sewell und Honeyborne (7) feststellten, dazu führen, daß die Ursachen für die Drift der Grundlinie quantitativ erfassbar und damit auch die Möglichkeiten zu ihrer Verminderung bekannt werden, daß ferner Beziehungen zwischen der Fläche ABC, der Gipfelhöhe BB', oder sonstigen charakteristischen Größen des DTA-Diagrammes und der Wärmetönung der zugehörigen Reaktion aufgestellt und damit die Grundlagen für eine quantitative Auswertung gegeben werden. Außerdem müßte von einer Theorie, die alle wesentlichen Parameter enthält, zu erwarten sein, daß sie die Umrechnung von Resultaten, die mit verschiedenen Apparaturen erhalten wurden, ermöglicht.

Eine ausführliche Darstellung und Kritik der verschiedenen theoretischen Behandlungen findet sich bei Smothers und Chiang (8), sowie bei Sewell und Honeyborne (1.c.), Boersma (9), Deeg (10) und Soulé (11). Sewell und Honeyborne haben ihre Überlegungen über die Theorie und die quantitative Anwendung der DTA abschließend in einigen Punkten zusammengefaßt, die hier auszugsweise wieder-

gegeben werden sollen, da sie das Wesentliche für die praktische quantitative Arbeit enthalten:

1. Die Fläche ABC im DTA-Diagramm ist der Reaktionswärme proportional. Diese Proportionalität ist von der Heizgeschwindigkeit, der spezifischen Wärme des Testmaterials und jener der Inertsubstanz unabhängig.
2. Das Verhältnis: Fläche ABC zu Reaktionswärme wird jedoch durch die Wärmeleitfähigkeit, insbesondere jener der Testsubstanz, beeinflusst. Die vielfach gemachte Annahme, daß in unterschiedlichen Gemengen, die jedoch eine gemeinsame Komponente enthalten, die Reaktionsfläche dieser Komponente proportional zu ihrer Menge sei, ist unzulässig, wenn sich die Gemenge in ihren Leitfähigkeiten stark unterscheiden. Sabatier (12) und Grimshaw und Roberts (13) haben vorgeschlagen, diesen Einfluß der Wärmeleitfähigkeit durch eine starke Verdünnung der verschiedenen Proben mit einem stets gleichbleibenden inerten Material auszuschalten.
3. Da die Wärmeleitfähigkeit eines pulverförmigen Stoffes stark von der Zusammensetzung des Gases abhängt, das die Kornzwischenräume ausfüllt, stößt die quantitative Analyse bei Reaktionen, die mit Gasentwicklungen verbunden sind, auf Schwierigkeiten — dies gilt besonders für Entwässerungsvorgänge — solange die Ofenatmosphäre willkürlich ist und nicht unter Kontrolle gehalten wird.
4. Kleine Dezentrierungen der Thermoelementlötstellen in den Bechern 1 und 2 wirken sich bei metallischen Probebehältern nicht oder nur wenig auf die Fläche ABC und die Drift der Null-Linie aus; größer ist dieser Einfluß bei keramischen Probebehältern.
5. Für jede gegebene DTA-Anordnung hängt die Fläche ABC nicht nur von der Masse der Probesubstanz, sondern besonders auch von der Form des Bechers, in dem sie untergebracht ist, ab.
6. Durch die Zuführungsdrähte zu den Lötstellen der Thermolemente kann eine mehr oder weniger starke Beeinflussung der Form und Fläche der Reaktion im DTA-Diagramm durch Wärmeleitung in den Drähten auftreten.

Diese Zusammenfassung zeigt wohl schon, daß die quantitative DTA mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist und die theoretischen Überlegungen nur Hinweise auf die Art des Einflusses der einzelnen Parameter geben. Für eine numerische Behandlung wäre übrigens die Kenntnis der nicht leicht zu bestimmenden thermischen Kennzahlen pulverförmiger Stoffe erforderlich. Im praktischen Fall wird man versuchen, durch Eichungsmessungen an Gemengen zweier Stoffe A und B (A: die auch in der zu analysierenden Probe vorkommende Substanz mit typischer thermischer Reaktion, B: inerte Substanz) durch Variation der Gewichtsanteile von A und B

das Verhältnis: Menge des Stoffes A zur Fläche ABC seiner Reaktion im DTA-Diagramm zu bestimmen. Zu beachten ist dabei, daß gleiche Mengen von A und B möglichst gleiche Volumina besitzen sollen und daß die thermischen Konstanten von B so weit als möglich jenen der Begleitsubstanz von A in der zu analysierenden Probe mit noch unbekanntem Gehalt an A entsprechen. Eine andere Möglichkeit der quantitativen Analyse bietet das Beimengungsverfahren (11, 14). Die noch unbekannte Probe wird zunächst qualitativ analysiert und mit Hilfe der Reaktion von A wird die chemische Verbindung bestimmt, die A entspricht. Nun werden der Probe stufenweise kleine bekannte Mengen dieser Verbindung zugesetzt und aus den Änderungen der Flächen

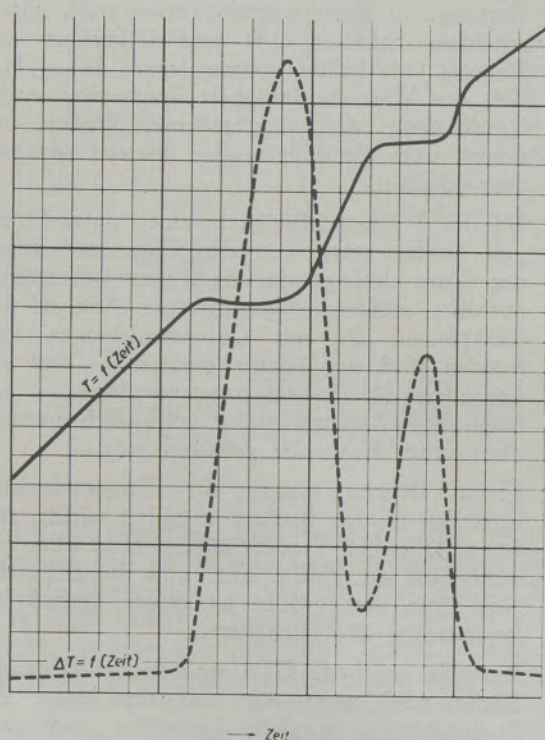


Abb. 6

Der Übergang  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CaSO}_4$

ABC in den Diagrammen läßt sich der ursprüngliche Anteil von A errechnen. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Eichverfahren, das weiter oben genannt wurde, den Vorteil, daß die thermischen Kennzahlen der sonst in der Probe noch vorhandenen Begleitsubstanzen nahezu unverändert bleiben. Es birgt jedoch die Gefahr in sich, daß die Verbindung A in der zu analysierenden Probe und die zugesetzte Verbindung A wohl chemisch gleichartig, in den thermischen Reaktionen aber etwas verschieden sind (15). Als weitere Methode zur quantitativen Analyse wurde von Sauzeat (16) und Gérard-Hirne und Lamy (17) das bidifferentielle Verfahren vorgeschlagen. Hier wird — nach einer abschätzenden und orientierenden Anfangsmessung der Probe — dem

Inertmaterial im Probebecher 2 solange die Substanz A zugefügt, bis die beiden Prozesse im inerten und im Analysenbecher den gleichen Effekt geben und sich damit im DTA-Diagramm gegenseitig aufheben. Da das inerte Material jedoch stofflich (Wärmeleitung) von der Begleitsubstanz der Analysenprobe — solange es sich um unbekannte Gemenge handelt — verschieden ist, macht man hier wohl zwei thermische Reaktionen in ihren letzten Auswirkungen (Kurvenverlauf im Diagramm) einander gleich, was jedoch keineswegs die mengenmäßige Gleichheit der reagierenden Stoffe bedeuten muß.

Wie schon Norton (18) und Grimshaw (19), sowie eigene Untersuchungen (14) gezeigt haben, besteht bei Inversionsreaktionen, so zum Beispiel für den  $\alpha$ - $\beta$ -Übergang von Quarz bei  $575^\circ\text{C}$ , ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Gipfelhöhe BB' im DTA-Diagramm (vgl. Abb. 3) und der Menge reagierender Substanz. Diese Gipfelhöhe ist besonders stark von der Heizgeschwindigkeit abhängig, was für quantitative Analysen sowohl Vorteile wie Nachteile mit sich bringt. Bei kleinen Substanzmengen und schwachen Wärmetönungen kann durch eine Steigerung der Heizgeschwindigkeit eine im Diagramm nur undeutlich erkennbare Reaktion so verstärkt werden, daß sie eine gut meßbare, markante Spitze ergibt. Nachteilig ist, daß die Heizgeschwindigkeit reproduzierbar (und wenn möglich konstant) gehalten werden muß, damit die Analysenergebnisse auf Grund von Eichungsmessungen quantitativ ausgewertet werden können.

Im Zusammenhang mit dieser Abhängigkeit der Gipfelhöhe von der Heizgeschwindigkeit sei nochmals auf die Punkte 1 bis 3 der früher gegebenen Zusammenfassung von Sewell und Honeyborne zurückgekommen. Ausführliche Messungen (15) über den Zusammenhang zwischen der Fläche ABC und der Heizgeschwindigkeit für den Prozeß der Kristallwasserabgabe von Gips —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  geht, wie Abb. 6 zeigt, zunächst in  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und anschließend nahezu quantitativ in  $\text{CaSO}_4$  über — ergaben bei unkontrollierter Ofenatmosphäre eine deutliche Abhängigkeit der Fläche von der Heizgeschwindigkeit. Die bei der Durchführung von Eichungsmessungen an Gips-Quarzgemengen gewonnenen Resultate gibt Abb. 7 wieder; die Versuche wurden in einem metallischen Probebehälter durchgeführt.

Zum Abschluß dieses Kapitels über die quantitative Analyse sei noch erwähnt, daß Dean (20) den Winkel zwischen den Kurvenästen AB und BC des DTA-Diagrammes als Maß für die Menge der reagierenden Substanz heranzog; ein Auswertungsverfahren, das nur ausnahmsweise — und sicher nicht bei Phasenänderungen — zum Erfolg führen kann.

### DTA-Apparaturen

Seit der Einführung des Differenzmeßverfahrens durch Roberts-Austen wurde diese Meßtechnik in einer Vielzahl verschieden aufgebauter Apparaturen zur praktischen Realisierung gebracht. Mackenzie (21), der sich aus Gründen der Standardisierung des Meßverfahrens eingehend mit den Meßanordnungen

beschäftigte, schreibt in diesem Zusammenhang: „... es ist ziemlich wahrscheinlich, daß gegenwärtig über tausend DTA-Anordnungen in Benutzung stehen, und es sei zweifelhaft, ob auch nur zwei von diesen identisch aufgebaut sind...“.

Eine Besprechung der verschiedenen Einrichtungen würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit weit überschreiten und es soll daher nur auf zwei Meßanordnungen näher eingegangen werden, die der

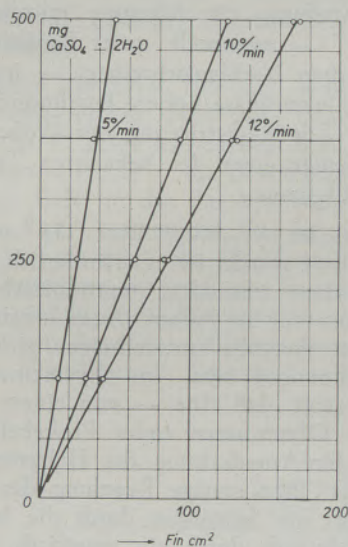


Abb. 7

Abhängigkeit der DTA-Diagrammfläche von der Heizgeschwindigkeit für die Kristallwasserabgabe nach Abb. 6

Autor seit längerer Zeit für eigene Untersuchungen verwendet. Die eine dieser Apparaturen dient für Messungen im Temperaturintervall zwischen Raumtemperatur und etwa 900 °C; die andere für Untersuchungen im Intervall Raumtemperatur bis -160 °C.

Abb. 8 zeigt einen Schnitt durch den Ofen und den Probebehälter der erstgenannten Anordnung. Der Ofen besitzt eine Leistung von etwa 350 W und wird normalerweise als kleiner Schmelztiegelofen für zahntechnische Arbeiten verwendet. Er ruht auf einem keramischen Abschlußstück, das gleichzeitig auch den Träger des Probebehälters darstellt. Für die Thermoelementdrähte sind spezielle Durchführungen durch das Anschlußstück vorgesehen und fallweise wird dieses auch noch durch eine rohrförmige Zuleitung durchbrochen, die zur Einführung eines Schutzgases — bei Untersuchungen organischer Substanzen — ins Ofeninnere dient. Der Probebehälter ist aus dem Spezialstahl Böhler-Antitherm-FFB hergestellt. Er enthält vier Bohrungen, von denen eine zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, die andere zu der des inerten Materials bestimmt ist. Die beiden anderen Bohrungen sind aus Symmetriegründen angebracht, um allseitig gleichartige Wärmeleitungsverhältnisse zu gewährleisten. Der hier gezeigte Probebehälter hat ein zylindrisches Bechervolumen von 12 mm Durchmesser und 12 mm Höhe.

Je nach Dichte und Korngröße der zu analysierenden Substanz können in diesem Volumen 0,5 bis 2,5 g einer Probe untergebracht werden. Die Grundplatte des Probebehälters ist im Zentrum der beiden erstgenannten Becher mit einer keramischen Durchführung für die Thermoelementdrähte versehen, die in dieser zur mechanischen Fixierung eingekittet werden. Die Lötstellen der Thermoelemente befinden sich etwa in halber Höhe der zylindrischen Becher. Neben jenen Thermoelementen, die zur Messung der Differenztemperatur erforderlich sind, befindet sich, je nach den Anforderungen an die Meßgenauigkeit, noch ein einzelnes weiteres Element entweder im Analysenbecher oder im Becher mit dem inerten Material. Dieses dient zur Bestimmung der Proben-temperatur gegenüber einer Fixtemperatur, zum Beispiel jener des Außenraumes. Hat man die Temperaturen von Reaktionen unbekannter Stoffe zu bestimmen, dann wird dieses temperaturmessende Element vorteilhafterweise im Becher mit der reagierenden Substanz angeordnet. Handelt es sich jedoch um die Ausführung von Routineanalysen an bekannten Stoffen, so kann dieses Thermoelement auch im Becher mit dem inerten Material untergebracht werden.

Die Wahl des Thermoelementmaterials hängt von drei Faktoren ab. Zu berücksichtigen ist: Temperaturempfindlichkeit, Meßbereich, das heißt zulässige Höchsttemperatur und chemische Beständigkeit. Die bekannten Pt-PtRh-Elemente können bis zu Temperaturen über 1000 °C auch in aggressiver Atmosphäre verwendet werden, ihre Empfindlichkeit ist jedoch erheblich geringer als etwa jene einer Ni-NiCr-Verbindung, deren Meßbereich sich allerdings nur bis zur Größenordnung von etwa 800 °C erstreckt. Die letztgenannte Kombination ist gegen chemische Angriffe, vor allem gegen Schwefel, erheblich weniger widerstandsfähig. Es sei hier noch erwähnt, daß in manchen DTA-Apparaturen auf die Verwendung des Temperaturmeßelementes überhaupt verzichtet wird

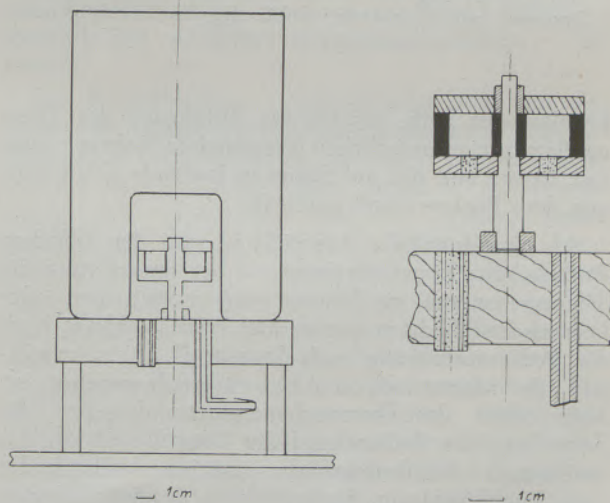


Abb. 8

Schnitt durch Ofen und Probebehälter sowie durch den Probebehälter allein



und die Proben­temperatur mit Hilfe des einen Differenztemperaturthermo­elementes ermittelt wird. Abb. 9 zeigt in der oberen Hälfte eine Photographie der eben beschriebenen Anordnung, aus der auch zu ersehen ist, wie der Ofen während des Probewechsels vom Probebehälter abgehoben werden kann. Eine etwas andere Anordnung von Probebehälter und Ofen läßt die untere Photographie in Abb. 9 erkennen. Hier ist der metallische Probe-

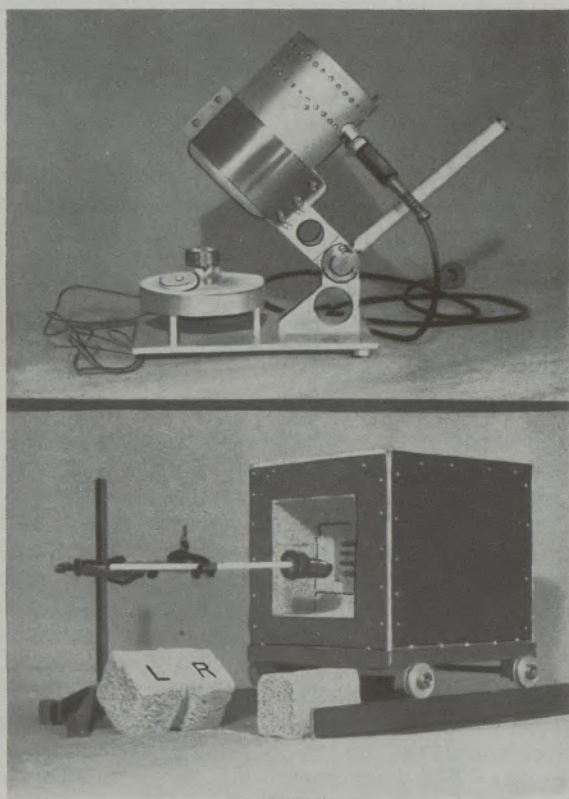


Abb. 9

DTA-Anordnung mit vertikal stehendem Probebehälter. Darunter: mit horizontaler Einführung des Probebehälters

behälter mit Hilfe des für die Zuführung der Thermo­elemente erforderlichen keramischen Rohres raum­fest fixiert und der auf Schienen laufende Ofen wird vor dem Probewechsel entfernt.

Als grundsätzliche Abweichung von den üblichen Probebehälterkonstruktionen — bei denen stets die Thermo­elemente im Inneren von metallischen oder keramischen Bechern angeordnet sind — bleibt noch die Becherausführung nach Sauzeat (l. c.) zu erwähnen, die schematisch in Abb. 10 wiedergegeben ist. Hier bildet das Thermo­elementmaterial selbst die Berandung des Bechers und die Lötstelle ist zur gemeinsamen Berührungsfläche zweier Halbzylinder (mit kugelförmigem Bodenverlauf) auseinandergesogen. Der Vorteil einer solchen Anordnung ist leicht zu erkennen. Die Wärmetönung einer Reaktion im Inneren dieser Becher wird nahezu quantitativ er-

faßt (Deckfläche fehlt). Allerdings wird die Empfindlichkeit dieser Anordnung durch die große Wärmekapazität der Thermo­elemente ungünstig beeinflusst. Eine ähnliche Probebecherkonstruktion wurde auch von Herold und Planje (22) angegeben.

Die Messung der Differenztemperatur erfolgt je nach Apparatur sehr verschieden. Bei jenen Anordnungen, die für Routinemessungen bestimmt sind, werden häufig Fallbügelschreiber oder kontinuierlich schreibende Instrumente benützt, während für die Grundlagenforschung die Messung mittels Spiegelgalvanometer — eventuell unter Benützung eines photoelektrischen Nachlaufschreibers — im Hinblick auf die leicht erreichbare höhere Empfindlichkeit vorzuziehen ist. Zur Registrierung der Proben­temperatur selbst genügt einer der bekannten Temperaturschreiber vollkommen.

Wie bereits im Abschnitt über die quantitative Analyse erwähnt wurde, ist es erforderlich, die Heizgeschwindigkeiten zumindest reproduzierbar, besser aber noch konstant zu halten. Auch hinsichtlich der Lösung dieser Aufgabe unterscheiden sich die einzelnen Anordnungen sehr. Im allgemeinen hat die Erfahrung gezeigt, daß eine — von einem Temperaturfühler im Ofeninneren (oder Probebehälter) gesteuerte — Ein/Ausschaltung des Heizstromes nicht vorteilhaft ist. Eine stetige Regelung des Heizstromes vermeidet die Störungen durch die Induktionsstöße und läßt sich durch ein empirisch ermitteltes Schaltprogramm mit Vorschaltwiderständen im Heizstromkreis relativ einfach realisieren. Häufig finden auch motorisch gesteuerte Drehtransformatoren Anwendung, seltener Schaltungen, bei denen der Temperaturanstieg durch ein Programm (etwa in Form eines zeitlich festgelegten Spannungsverlaufes) vorgegeben und mit Hilfe einer Kompensationsschaltung die Einhaltung dieses Programmes durch den Ofen erzwungen wird. Ausführliche Darstellungen solcher Steuerungen finden sich bei (8) und (21). Im übrigen hat sich in den verschiedenen Ländern in praktisch jahrzehntelanger und voneinander unabhängiger Arbeit ergeben, daß ein Temperaturanstieg von etwa  $10^{\circ}/\text{min}$  als günstigste Heizgeschwindigkeit bezeichnet werden kann.

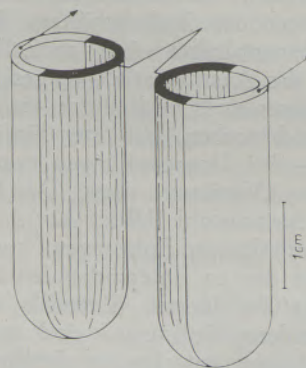


Abb. 10

Probebehälter nach Sauzeat

Abschließend sei zu dem Kapitel Apparaturen und Probebehälter nochmals darauf hingewiesen, daß neben metallischen Probebehältern auch keramische Verwendung finden. Die Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Probebehälterkonstruktionen waren und sind noch immer Gegenstand ausführlicher Untersuchungen und die Entwicklung auf diesem Gebiet darf keineswegs als abgeschlossen bezeichnet werden. Bei der nachfolgenden Beschreibung einer DTA-Anordnung für Untersuchungen im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis zu  $-160^{\circ}\text{C}$  wird auf eine neue keramische Behälterkonstruktion noch eingegangen werden.

Das Prinzip der DTA läßt sich selbstverständlich auch bei Temperaturen unter Null Grad Celsius anwenden. Abb. 11 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Apparatur (23). Im Dewargefäß 1 befindet sich flüssige Luft, in die das als Wärmeaustauscher verwendete Rohr 2 eintaucht. Die Lage des Spiegels der flüssigen Luft zeigt die strichlierte Linie 3. Die gesamte Anordnung ist auf der Basisplatte 4 aufgebaut. Im geschlossenen Rohrsystem 6 und 2, sowie den dazwischen liegenden Stücken, wird Normalluft durch den Ventilator 7 dauernd im Kreislauf ge-

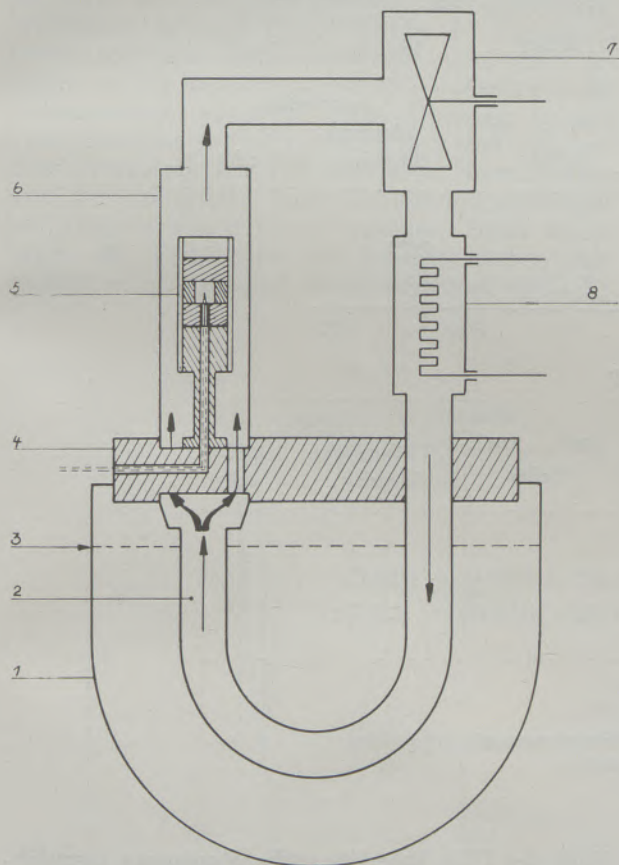


Abb. 11

DTA-Anordnung für Messungen im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis etwa minus  $160^{\circ}\text{C}$

- (1. Dewargefäß, 2. Kühlrohr, 3. Spiegel der flüssigen Luft,
4. Basisplatte, 5. Probebehälter, 6. Außenmantel,
7. Ventilator, 8. Heizwendel)

halten; sie wird in 2 stark abgekühlt und dient als sekundäres Kühlmittel. Die Pfeile in Abb. 11 lassen die Richtung der Luftbewegung erkennen. Beim Vorbeistreichen der Luft am Probebehälter 5 wird dieser abgekühlt; die Kühlgeschwindigkeit läßt sich durch die Ventilatorzahl innerhalb gewisser Grenzen regulieren. Ist die tiefste Temperatur — die etwa bei  $-165$  bis  $-170^{\circ}\text{C}$  liegt — erreicht, und will

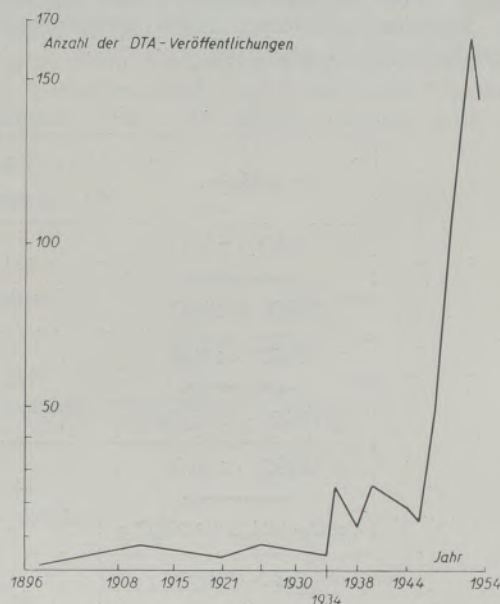


Abb. 12

Veröffentlichungen auf dem Gebiet der DTA  
(nach Smothers und Chiang)

man das Verhalten von Inversionsreaktionen untersuchen, so wird das beweglich angeordnete Dewargefäß 1 in einer Laufschienenanordnung so weit gesenkt, daß sich das Rohr 2 in Raumluft befindet. Mit Hilfe der Heizwendel 8 und des Ventilators 7 wird nun Warmluft umgepumpt und der Probebehälter — ebenfalls mit wählbarer Heizgeschwindigkeit — erwärmt.

Der Probebehälter 5 unterscheidet sich von den früher erwähnten Entwicklungen dadurch, daß das Volumen zur Aufnahme der zu analysierenden Probe bewußt klein gehalten wurde (etwa 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe, oder noch kleiner), ferner als Werkstoff für die Einzelteile des Behälters keramisches Material Verwendung fand und kein zweiter Becher für das Inertmaterial vorgesehen wurde. Das zweite Thermoelement wird nahe der Achse des Behälters und wenig unter dem Probebecher direkt im keramischen Material des Behälters angeordnet. Ein rohrförmiger, gemeinsamer metallischer Außenmantel reduziert sowohl beim Kühlen wie auch beim Erwärmen den zur Behälterachse parallelen Temperaturgradienten. Die Zuleitungen zu den Lötstellen werden achsial zur Grundplatte und durch diese nach außen geführt. Diese Probebehälterkonstruktion hat sowohl hinsichtlich der erzielbaren Meßempfindlich-

keit als auch des Verlaufes der Grundliniendrift recht gute Ergebnisse geliefert und wird von uns nunmehr auch in den früher beschriebenen Apparaturen (für Temperaturen über Raumtemperatur) fallweise verwendet.

Überlegungen haben gezeigt, daß es bei der Wahl passender Werkstoffe für den Aufbau einer DTA-Anordnung nicht schwer sein dürfte, eine Apparatur zu entwickeln, die die Messung im Temperaturintervall von  $-160^{\circ}\text{C}$  bis  $+1000^{\circ}\text{C}$  mit im wesentlichen konstant gehaltenen Heiz- beziehungsweise Kühlgeschwindigkeit gestattet.

Die graphische Darstellung der jährlichen Anzahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der DTA, wie sie Smothers und Chiang (l.c.) ihrer Zusammenstellung der Literatur vorangestellt haben — siehe Abb. 12 — läßt erkennen, wie sehr das Interesse an dieser Methode in den letzten zwei Jahren gewachsen ist. Damit selbstverständlich verbunden ist auch die Ausweitung des Anwendungsgebietes. Im folgenden soll daher nur eine Auswahl von Beispielen gegeben werden.

Der Zusammenhang zwischen der Fläche ABC im Diagramm und der Reaktionswärme gestattet es, mit

Reaktion	Wärmemenge in cal/g		Eichung mit:
	gemessen	berechnet	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\longrightarrow$ $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{Og}$	164 Barshad	160 Barshad	unbekannt
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\longrightarrow$ $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{Og}$	159 Schedling-Wein	158* ... 164* Kelley	Benzoessäure Schmelzpkt.: 122 °C Schmelzw.: 33,9 cal/g
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\longrightarrow$ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{Og}$	123 Schedling-Wein	115* ... 118* Kelley	Benzoessäure Schmelzpkt.: 122 °C Schmelzw.: 33,9 cal/g
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ $\longrightarrow$ $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{Og}$	36 Schedling-Wein	43* ... 46* Kelley	Benzoessäure Schmelzpkt.: 122 °C Schmelzw.: 33,9 cal/g
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\longrightarrow$ $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{Og}$	172 Schedling-Wein	158* ... 164* Kelley	$\text{AgNO}_3$ Schmelzpkt.: 212 °C Schmelzw.: 16,7 cal/g
<p>• <math>\alpha</math> Modifikation, z. B. <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\alpha) + 3/2 \text{H}_2\text{Og}</math>  + <math>\beta</math> Modifikation, z. B. <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\beta) + 3/2 \text{H}_2\text{Og}</math></p>			

Abb. 13

Zur Bestimmung von Reaktionswärmen mit Hilfe von Eichsubstanzen

### Anwendungsgebiete

Die Anwendung der Differentialthermoanalyse erstreckt sich heute auf ein so umfangreiches Gebiet, daß es auch hier wieder — wie bei der Beschreibung der Anordnungen — ausgeschlossen ist, eine auch nur annähernd vollständige Aufzählung zu geben.

Hilfe der DTA kalorimetrische Messungen auszuführen. Hier sind die Arbeiten von Ramachandran und Bhattacharyya (24), von Sabatier (l.c.), Stone (25), Barshad (l.c.) und anderen zu nennen. Abb. 13 zeigt eine Zusammenstellung von Meßresultaten, die die Wärmetönung des Prozesses der stufenweisen Abgabe von Kristallwasser bei Gips betreffen. Bei den

Messungen von Schedling und Wein (26) wurden die Schmelzwärmen von Benzoe-Säure und Silbernitrat zur Bestimmung des für die Diagrammauswertung erforderlichen Faktors  $\text{cal pro cm}^2$  Diagrammfläche herangezogen, wobei die Reaktion der Benzoe-Säure bei tieferen, jene des Silbernitrates bei höheren Temperaturen als die Abspaltung des Kristallwassers von Gips liegt. Bei ähnlichen Messungen von Sabatier wurden die Dissoziationswärmen verschiedener Carbonate bestimmt. Bei solchen Untersuchungen kann der Einfluß von Verunreinigungen auf den Verlauf des Vorganges, oder die Auswirkung des Partialdruckes eines bestimmten Gases auf die Temperatur und den quantitativen Ablauf einer Reaktion (Stone) recht gut beobachtet werden. Eine praktische Anwendung hat diese Art der quantitativen Analyse durch Glass (27) gefunden, dessen Messungen an Kohle eine Zuordnungsmöglichkeit zwischen Verlauf des DTA-Diagrammes und Inkohlungsgrad ergaben. Abb. 14 zeigt zwei ausgewählte DTA-Kurven für Flammkohle beziehungsweise Eßkohle nach Glass.

Eine ganz andere Anwendung der DTA lassen die Untersuchungen von Blum, Paladino und Rubin (28) erkennen. Die genannten Autoren beschäftigten sich mit dem Verhalten von ferroelektrischen und ferromagnetischen Substanzen und konnten zeigen, daß die DTA eine geeignete Methode zur Curiepunktbestimmung darstellt. Bekanntlich ist der Curiepunkt ferromagnetischer Stoffe durch jene Temperatur definiert, bei der das ferromagnetische Verhalten in das paramagnetische übergeht. Dieser Übergang ist eine Transformation zweiter Ordnung und muß nicht mit einer Phasenänderung verknüpft sein. Normalerweise wird der Curiepunkt durch Permeabilitätsmessungen bei Temperaturvariationen bestimmt. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei ferroelektrischen Substanzen, so zum Beispiel bei Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ).

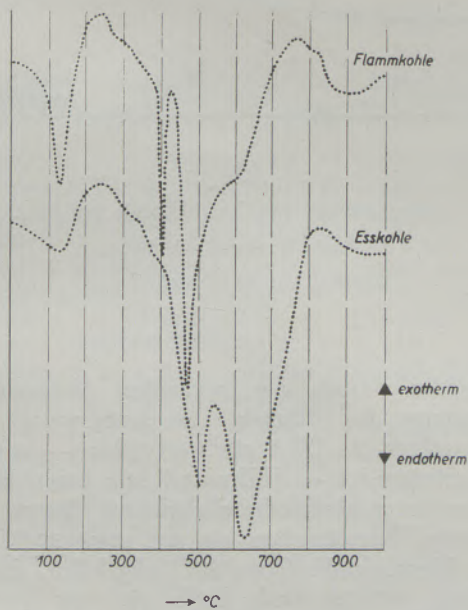


Abb. 14

DTA-Diagramme von Flammkohle bzw. Eßkohle (nach Glass)

Merz (29), der das elektrische und optische Verhalten von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen untersuchte, konnte zeigen, daß solche Kristalle über dem Curiepunkt (etwa  $120^\circ\text{C}$ ) kubisch, unter dem Curiepunkt tetragonal sind; nahe Null Grad Celsius und  $-80^\circ\text{C}$  treten zwei Transformationen erster Ordnung auf, die polare Achse geht spontan von  $[001]$  in  $[011]$  und später in  $[111]$  des ursprünglichen kubischen Systemes über. Die Kristallstruktur wechselt von der tetragonalen zur orthorhombischen und dann zur trigonalen Klasse. Ähnliche Vorgänge treten übrigens auch beim Rochelle-Salz auf (über dem Curiepunkt orthorhombisch, im Curiebereich monokline Symmetrie), sowie bei Alkali-Arsenaten und Phos-

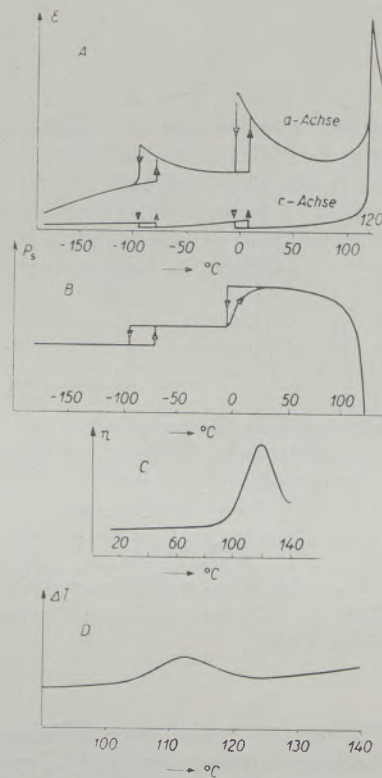


Abb. 15

Zum optischen, elektrischen und thermischen Verhalten von Bariumtitanat. (Diagramme A, B und C nach Merz; Diagramm D: DTA-Kurve von 40 mg  $\text{BaTiO}_3$ .)

phaten. Abb. 15 zeigt in den Diagrammen A, B und C das von Merz an  $\text{BaTiO}_3$  beobachtete Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstante, der spontanen Polarisation und des Brechungsindex. Das Diagramm D zeigt das DTA-Diagramm von 40 mg  $\text{BaTiO}_3$ . Ähnliche Resultate wurden auch von Blum und Mitarbeitern erhalten; die beobachtete Reaktion zwischen  $100$  und  $120^\circ\text{C}$  ist reversibel. Das eben geschilderte Verhalten der ferroelektrischen Substanzen bei tiefen Temperaturen bestätigt im übrigen, daß eine Tieftemperatur-DTA zu lösende Problemstellungen findet.

Daß die DTA auch bei der Klärung von technologischen Problemen mitwirken kann, haben Johnson, Fulkerson und Taylor (30) in einer Arbeit über „Die Technologie des Urandoxydes“ gezeigt.  $\text{UO}_2$  ist ein für den Aufbau von Reaktoren nicht unwichtiges Material. Es wird sowohl in Pulverform, als auch in Tabletten, Stäben, Platten und Blöcken ver-

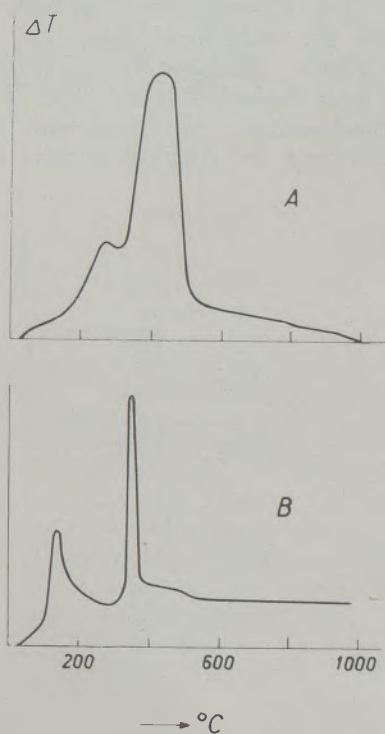


Abb. 16

- A: Übergang  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  bei geschmolzenem  $\text{UO}_2$ .  
 B: Übergang  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$ , wenn  $\text{UO}_2$  aus Ammoniumdiuranat gefällt wurde

wendet.  $\text{UO}_2$  ist ein dunkelbraunes Pulver, besitzt ein relativ offenes Gitter vom  $\text{CaF}_2$ -Typ (flächenzentriert-kubisch), Gitterkonstante 5,469 Å, sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 2800 °C, die Wärmeleitfähigkeit ist gering. Zahlreiche Untersuchungen wiesen wenig übereinstimmende Ergebnisse auf.  $\text{UO}_2$  soll schon bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur oxydiert werden; das Auftreten der Verbindungen  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  wurde berichtet. Die genannten Autoren haben nun das Verhalten verschiedenartig gewonnener  $\text{UO}_2$ -Verbindungen beim Erwärmen differentialthermoanalytisch und gravimetrisch untersucht und das Auftreten zweier größerer exothermer Reaktionen als charakteristisch festgestellt. Die Gipfeltemperaturen dieser Reaktionen liegen bei etwa 200 und 400 °C. Ausgehend von  $\text{UO}_2$  dürfte sich bei etwa 200 °C das flächenzentrierte, tetragonale  $\text{U}_3\text{O}_7$  bilden, das bei etwa 400 bis 500 °C in das orthorhombische  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeht. Dieses verliert bei weiterer Erwärmung Sauerstoff und geht bei Temperaturen zwischen 1150 und 1400 °C wieder in  $\text{UO}_2$  über. Dieser Ablauf der

einzelnen Übergänge hängt jedoch — wie aus den DTA-Diagrammen hervorgeht — davon ab, wie das  $\text{UO}_2$  gewonnen wurde. Abb. 16 zeigt zwei DTA-Diagramme A und B. Das Ausgangsmaterial für A waren im Kohlebogen erschmolzene  $\text{UO}_2$ -Stäbe, die pulverisiert wurden, jenes für B bestand aus  $\text{UO}_2$ -Pulver, das aus Ammoniumdiuranat durch Fällung gewonnen worden war. Je nach Art der Herstellung des Ausgangsmaterials verläuft das DTA-Diagramm des Überganges von  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  ganz anders. Offenkundig ist die Tendenz zur Bildung der Zwischenphase  $\text{U}_3\text{O}_7$  stark vom Herstellungsvorgang abhängig, womit auch die eingangs erwähnten Unstimmigkeiten in den Analysenergebnissen zu erklären sein dürften.

Abschließend sei nun noch über die Anwendung der DTA zur Kontrolle der Reinheit von Substanzen berichtet. Handley (31) hat am Beispiel des Benzols gezeigt, daß gerade bei der Herstellung von organischen Verbindungen und der Kontrolle ihres Rein-

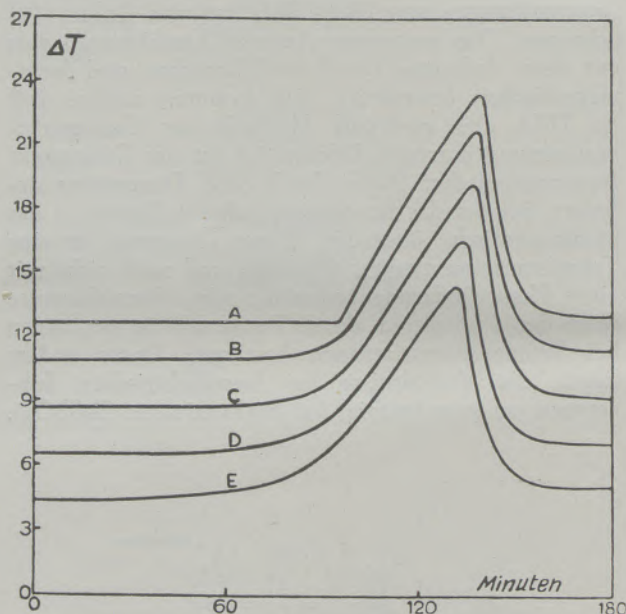


Abb. 17

Schmelzkurven von Benzol (nach Handley).

- A: 99,99, B: 99,92, C: 99,84,  
 D: 99,67, E: 99,35 Mol %

heitsgrades mittels der bekannten Methoden der Bestimmung des Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunktes die DTA ein wertvolles — vor allem rasch arbeitendes — Hilfsmittel sein kann. Handley hat in einem Mehrfachprobebehälter die zu untersuchenden Benzolproben bis auf etwa 30 °C unter ihren Schmelzpunkt (etwa 6 °C) abgekühlt, dann das Kühlbad entfernt und durch ein gut passendes Dewargefäß ersetzt. Nach etwa 20 Minuten ist die Testflüssigkeit vollständig ausgefroren und das ganze System befindet sich im Gleichgewicht. Nunmehr

wird langsam Wärme zugeführt (Heizgeschwindigkeit 0,2 bis 0,25 °C/min) und der Schmelzvorgang im Temperaturdifferenzmeßverfahren registriert. Abb. 17 zeigt einige DTA-Diagramme, die Handley für Benzol verschiedenen Reinheitsgrades erhielt; die Ab-

hängigkeit des Einsatz- und des Umkehrpunktes der Kurve, sowie des ganzen Kurvenverlaufes von der Verunreinigung ist deutlich zu erkennen und läßt sich bei Routinemessungen sicher auch quantitativ auswerten.

### Zusammenfassung

Die DTA stellt sicher — obwohl sie sich theoretisch und experimentell noch stark in Entwicklung befindet — eine auf breitem Gebiet erfolgreich anwendbare Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse dar. Hervorzuheben ist, daß sie als dynamisches Meßverfahren den zeitlichen beziehungsweise den temperaturmäßigen Ablauf von Reaktio-

nen erfaßt und damit den Einblick in die Reaktionskinetik gestattet. Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Deutung der erhaltenen Diagramme nicht immer ganz leicht ist und daher eine gewisse kritische Einstellung bei der Anwendung dieses sehr empfindlichen und rasch arbeitenden Analysenverfahrens unbedingt erforderlich scheint.

### Summary

Although the DTA still is in a stage of development — theoretically as well as experimentally — it appears to be a promising method for quantitative and qualitative analysis over a wide range. It must be emphasized that — being a dynamic method of measuring — the course of reactions regarding time and temperature may be established, thereby of-

fering an insight in the kinetics of the reaction. However it must not be overlooked, that the interpretation of the diagrams obtained is by no means easy, and that a certain critical attitude is indispensable for the application of this highly delicate and fast working method of analysis.

### Résumé

La thermo-analyse différentielle représente vraiment une méthode d'analyse quantitative et qualitative qui trouvera un champ étendu d'application, bien qu'elle soit encore à l'état de développement théorique et expérimental. Il faut souligner que ce procédé dynamique de mesurage permet de saisir l'écoulement temporel et de température des réac-

tions et, par conséquent, de donner un aperçu dans la cinétique de réactions. Toutefois, l'auteur attire l'attention sur le fait que les diagrammes obtenus ne s'interprètent pas toujours facilement et qu'en utilisant ce procédé d'analyse sensible et fonctionnant très vite, une attitude critique en sera indispensable.

### Literaturverzeichnis

1. Le Chatelier, H., C. R. 104 (1887), S. 1443.
2. Roberts-Aurten, W. C., Proc. Inst. Mech. Eng. (1889), S. 35.
3. Smyth, H. T., J. Am. Ceram. Soc. 34 (1951), S. 221.
4. Barshad, I., The Am. Min. 37 (1952), S. 667.
5. Speil, S., Rep. Invest. U. S. Bur. Min. No. 3764.
6. Webb, T. L., Nature, London, 174 (1954), S. 686.
7. Sewell, E. C., und Honeyborne, D. B., Kapitel 3 des in (21) genannten Buches von Mackenzie R. C.
8. Smothers, W. J., und Chiang, Y., „Differential thermal analysis“, Chemical Publishing Co. N. Y. 1958.
9. Boersma, S. L., J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955), S. 281.
10. Deeg, E., Ber. DKG. 33 (1956), S. 321.
11. Soulé, J. L., Journ. Phys. et Rad. 13 (1952), S. 516.
12. Sabatier, G., Bull. Soc. Franç. Miner. 77 (1954), S. 953 und S. 1077.
13. Grimshaw, R. W., und Roberts, A. L., Trans. Brit. Ceram. Soc. 52 (1953), S. 50.
14. Schedling, J. A., Ber. DKG. 30 (1953), S. 14.
15. Schedling, J. A., Staub, 39 (1955), S. 30.
16. Sauzeat, H., Bericht anlässlich der Expertentagung 1952 in Genf; Internationales Arbeitsamt, Genf.
17. Gérard-Hirne, J. und Lamy, Ch., Bull. Soc. Franç. Céram. 10 (1951), S. 26.
18. Norton, F. H., J. Am. Ceram. Soc. 22 (1933), S. 774.
19. Grimshaw, R. W., Trans. Brit. Ceram. Soc. 44 (1945), S. 76.
20. Dean, L. A., Soil Sci. 63 (1947), S. 95.
21. Mackenzie, R. C., „The differential thermal investigation of clays“, Verlag: Mineralogical Society, London, 1957, Kapitel 2, S. 23.
22. Herold, P. G., und Planje, T. J., J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948), S. 20.
23. Preining, O., und Schedling, J. A., Sitzungsberichte der Österr. Akad. d. Wissenschaften, II, 167. Bd. (1958), S. 137.
24. Ramachandran, V. S., und Bhattacharyya, S. K., J. Sci. Ind. Research, 13 A (1954), S. 365.
25. Stone, R. L., und Adams, L. H., J. Am. Ceram. Soc. 35 (1952), S. 76.
26. Schedling, J. A., u. Wein, J. B., Sitzungsberichte der Österr. Akad. d. Wissenschaften, II, 164. Bd. (1955), S. 175.
27. Glass, H. D., Fuel, 34 (1955), S. 253.
28. Blum, S. L., Paladino, A. E. und Rubin, L. G., The Amer. Ceramic Soc. Bull. 36 (1957), S. 175.
29. Merz, W. J., Phys. Rev. Vol. 76, 8 (1949), S. 1221.
30. Johnson, J. R., Fulkerson, S. D. und Taylor, A. J., The Amer. Ceramic Soc. Bull. 36 (1957), S. 112.
31. Handley, R., Anal. Chim. Acta, 17 (1957), S. 115.

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Physikalische Untersuchungen bei hohen Temperaturen von Brennstoffaschen, Schlacken und keramischen Werkstoffen mit dem Erhitzungsmikroskop

Von A. Metz, Wetzlar

Das Erhitzungsmikroskop ist ein Gerät zur Beobachtung mikroskopischer Proben bei hohen Temperaturen. In seiner ersten auf K. Endell zurückgehenden Ausführung ist es bereits früher für mineralogische Untersuchungen verwendet worden, hat aber erst in jüngster Zeit große Bedeutung er-

langt, dadurch, daß es für Schmelzpunktbestimmungen von Brennstoffaschen laufend eingesetzt worden ist. Für den Verbrennungs- und Vergasungsprozeß sind die anorganischen Bestandteile, die Asche, von wesentlichem Einfluß. In den Laboratorien von Zechen, Gas- und Kraftwerken, die heute gezwun-

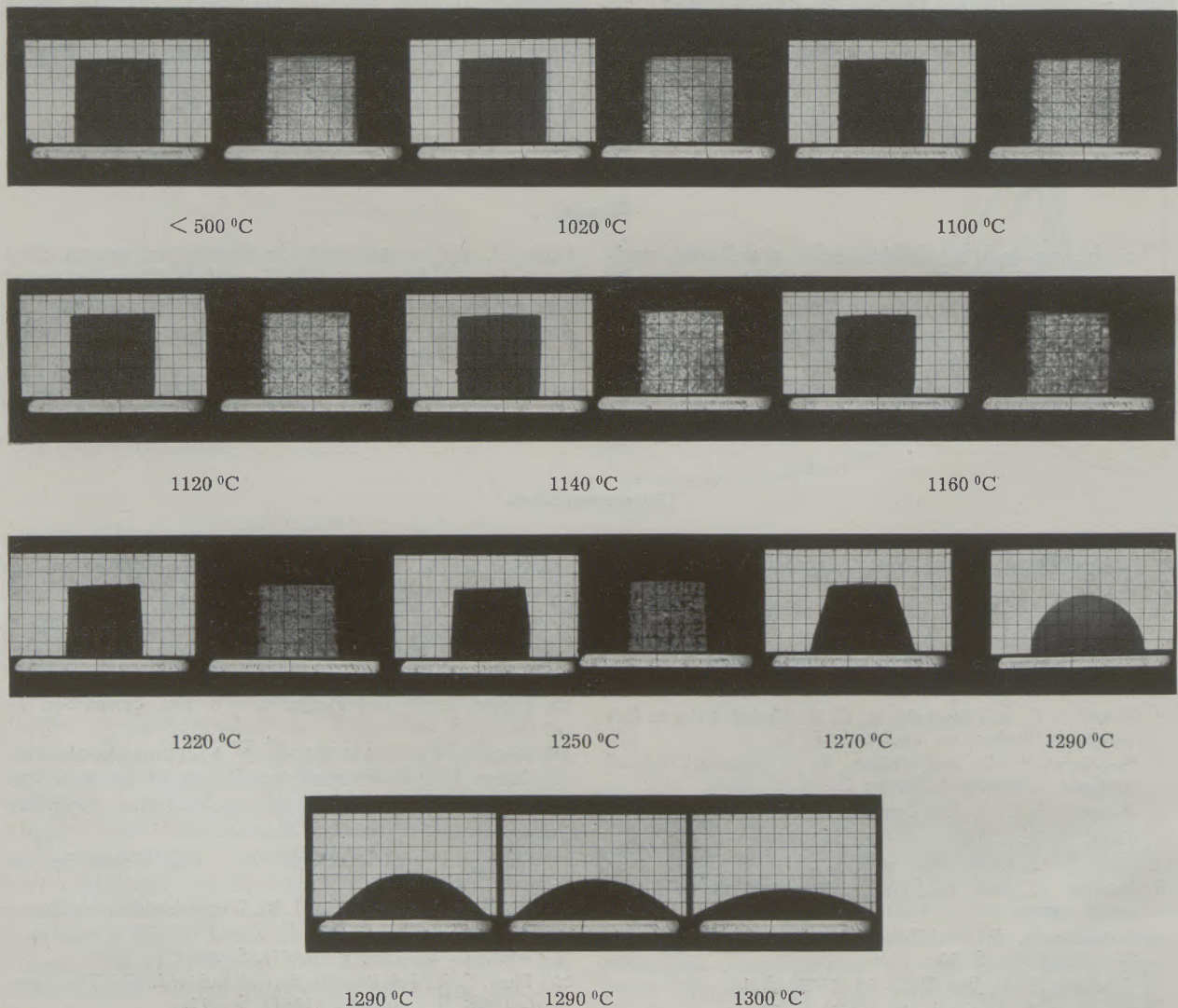


Abb. 1

Schmelzverhalten einer Steinkohlenasche, aufgenommen abwechselnd in durch- und auffallendem Licht.  
Erweichungstemperatur  $1160\text{ }^\circ\text{C}$ , Halbkugeltemperatur  $1290\text{ }^\circ\text{C}$ , Fließtemperatur  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

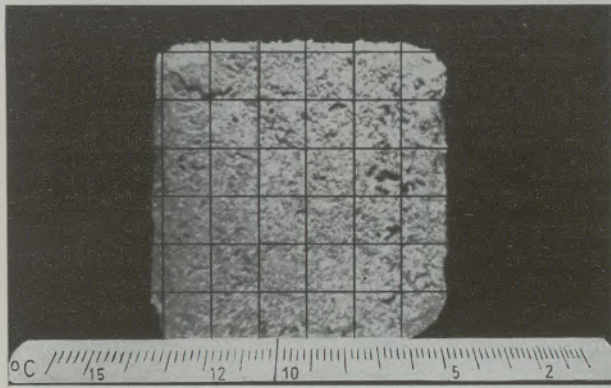


Abb. 2

Steinkohlenasche, oxydierend, in auffallendem Licht.  
Vergrößerte Aufnahme

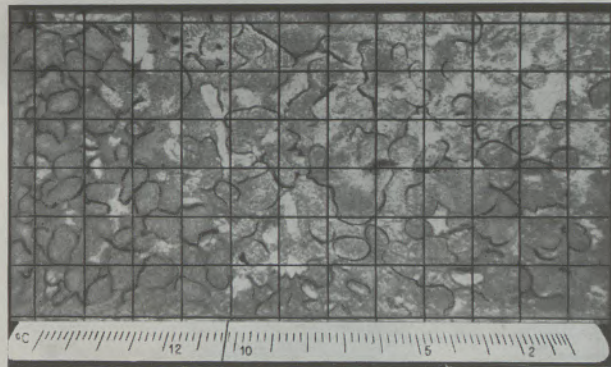


Abb. 3

Keramisches Material, Vergrößerung des LEICA-Negativs 3,5x

gen sind, Kohlen verschiedener Herkunft für ihre Kesselfeuerungen zu verwenden, müssen die Kohlenaschen auf ihr Erweichungs-, Bläh- und Schmelzverhalten untersucht werden, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Bei Verwendung ungeeig-

neten Kohlen mit ungünstigem Ascheschmelzverhalten kann ein Verkleben des Rostes und dadurch ein Ausfallen des Kessels verursacht werden. Dagegen wird bei modernen Kohlenstaubkesseln eine bei niedriger Temperatur schmelzende Asche verlangt, um diese leichtflüssig abziehen zu können.

Die analytischen Untersuchungen und Berechnung des Schmelzindex von Stein- und Braunkohlenaschen machen Schwierigkeiten, da es sich um ein Mehrstoffsystem handelt und ermöglichen keine sicheren Rückschlüsse auf den Schmelzverlauf. Diese komplizierten Gemische haben keinen definierten Schmelzpunkt, sondern sintern und erweichen zunächst beim Erhitzen und schmelzen je nach ihrer chemischen Zusammensetzung über einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich. Deshalb wurde nach DIN 51 730 ein Konventionsverfahren festgelegt, wonach ein im Ofen befindlicher Aschenkörper beobachtet und seine Formänderungen photographisch erfaßt werden. Die charakteristischen Erscheinungen des Schmelzverlaufs sind der Erweichungspunkt, der Halbkugelpunkt (Schmelzpunkt), der bei der Temperatur liegt, bei welcher der Probekörper zu einer halbkugelförmigen Masse zusammengeschmolzen ist, sowie der Fließpunkt.

Für dieses Untersuchungsverfahren wurde das ursprüngliche Erhitzungsmikroskop weiterentwickelt, das sich als besonders geeignetes Gerät erwiesen hat, da es bequem in der Handhabung ist und bei geringen Aschenmengen reproduzierbare Ergebnisse liefert. Dadurch, daß die Phasen des Erweichens und Schmelzens in Einzelbildern photographisch festgehalten werden, werden subjektive Beobachtungsfehler ausgeschaltet. Der Probekörper von 3 mm bis maximal 7 mm Größe, wird durch ein Mikroskop als vergrößertes Schattenbild auf die Beobachtungsmattscheibe beziehungsweise auf den Leica-Film projiziert. Die hintereinandergereihten photographischen Aufnahmen ergeben einen klaren Überblick über die Vorgänge; so läßt sich nach den Höhenänderungen des Probekörpers eine Schmelzkurve aufzeichnen.

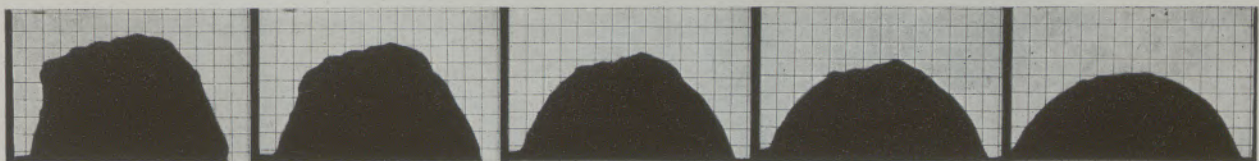


Abb. 4

Schmelzen von Basalt



Abb. 5

Randwinkelmessung beim Schmelzen von Glas



Das Erhitzungsmikroskop, in der konstruktiv vollständigsten Ausrüstung, unterscheidet sich von der einfachen Ausführung durch neuartige Temperaturregistrierung, bei der die Skala eines eingebauten Temperatur-Ableseinstrumentes gemeinsam mit der Probe im Bild erscheint. Dadurch, daß bei jeder Aufnahme auch der Temperaturwert miterfaßt wird, sind die Reihenbilder untrügliche Dokumente und es ist so eine bequeme Auswertung der Ergebnisse gewährleistet.

Die einzelnen Teile des Erhitzungsmikroskopes, nämlich die Lichtquelle, der elektrische Ofen und das Mikroskop mit der photographischen Einrichtung, sind auf einer Dreikantschiene aufgebaut. Die Proben werden auf einen kleinen rechteckigen Schmelz-

tiegel aufgesetzt und in das Ofengehäuse mit einer Haltevorrichtung eingeschoben, die gleichzeitig das Thermolement trägt. Da die umgebende Atmosphäre von Einfluß auf die Schmelzvorgänge der Kohlenaschen ist, läßt sich der Ofenraum durch Quarzplatten abschließen. Das horizontal liegende Beobachtungs- und Photomikroskop hat drei umschaltbare Okulare, die in Verbindung mit der Einstellupe eine Vergrößerung von etwa 18-, 25- und 55-fach ergeben. An der hinteren Seite der Photoeinrichtung ist das Spannbandgalvanometer untergebracht, dessen Temperaturskala durch ein Projektionsobjektiv eingespiegelt wird. Die gemeinsam mit der Probe abgebildete Netzteilung ermöglicht das genaue Erkennen des Halbkugelpunktes. Das für die

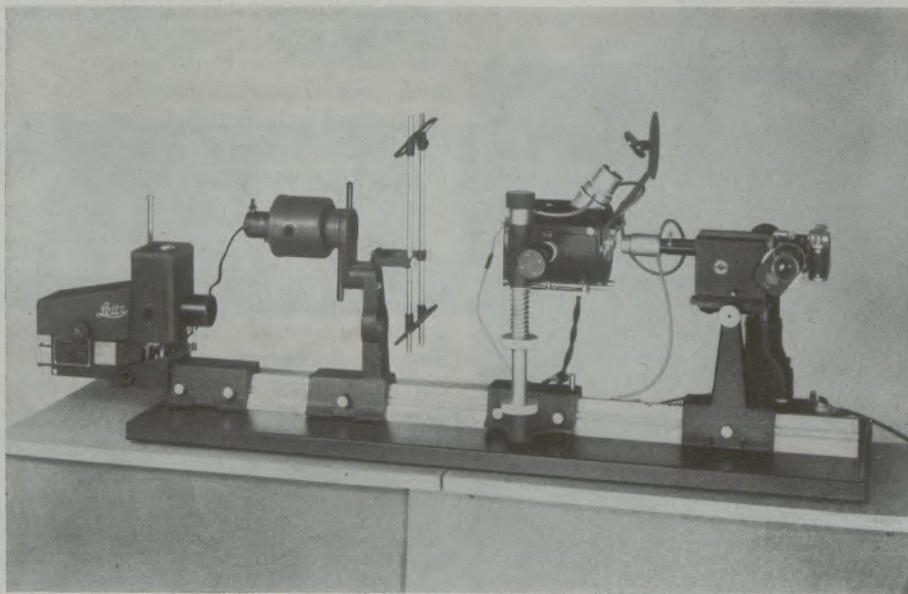


Abb. 6

Erhitzungsmikroskop mit Ofen für 1800 °C, mit Schrägbeleuchtung und Temperaturregistrierung

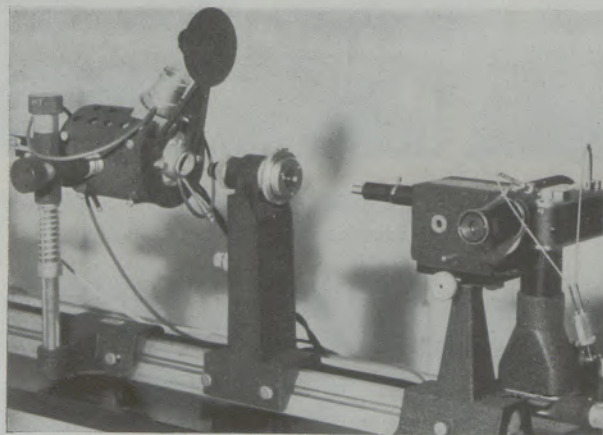


Abb. 7

Erhitzungsmikroskop mit Einrichtung zur Randwinkelmessung

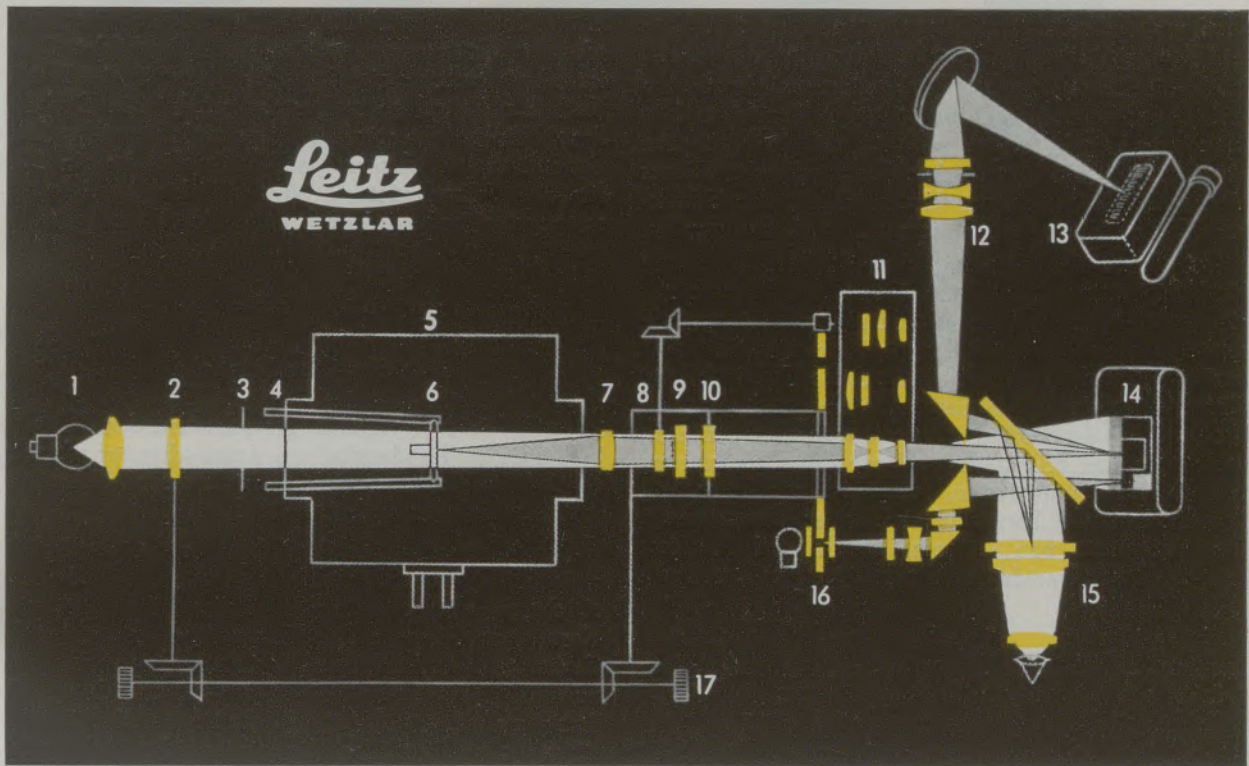


Abb 8

Strahlenführung im Erhitzungsmikroskop

- |                       |  |                              |
|-----------------------|--|------------------------------|
| 1 Niedervoltglühlampe | 7 Objektiv                                   | 13 Spannbandgalvanometer     |
| 2 Polarisator         | 8 Schlitz I                                  | 14 LEICA-Spiegelreflexansatz |
| 3 Irisblende          | 9 Schlitz II                                 | 15 LEICA-Kameragehäuse       |
| 4 Objekthalter        | 10 Analysator                                | 16 Berek-Kompensator-Skala   |
| 5 El. Ofen bis 700 °C | 11 Okularrevolver                            | 17 Synchroner Drehung        |
| 6 Probekörper         | 12 Projektionsoptik für die Temperatur-Skala |                              |

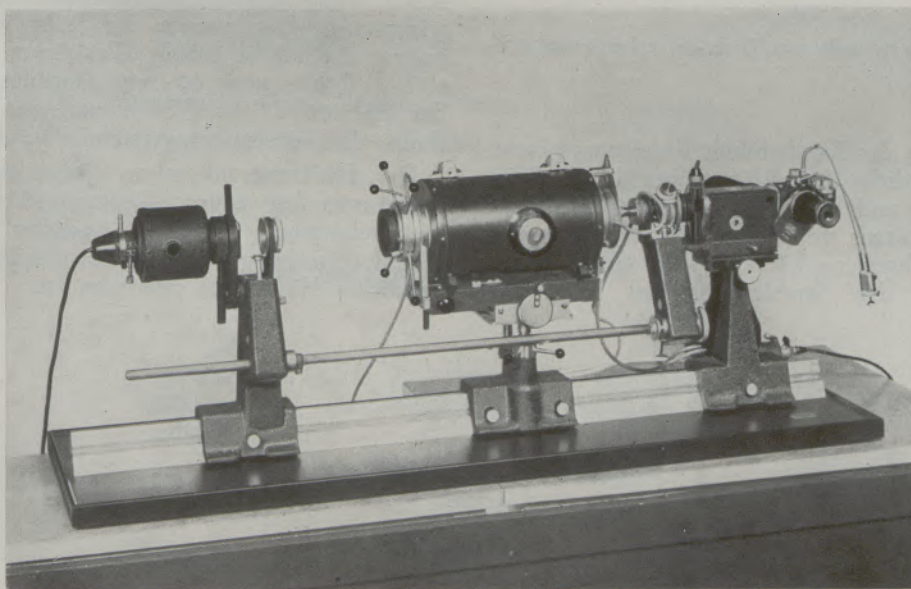


Abb. 9

Erhitzungsmikroskop, Ausstattung III P mit Polarisations-einrichtung und weitem Ofen

photographischen Aufnahmen vorgesehene Leica-Gehäuse gestattet 36 Aufnahmen.

Für die Herstellung der Probekörper wird nur eine geringe Aschenmenge (etwa 0,03 g) benötigt. Die zu untersuchende Asche wird in der beigegebenen Handpresse in die gewünschte Form gebracht. Dieses Verfahren kann auch zur Untersuchung von Schlacken, Email-Fritten und Glasuren angewendet werden.

Der elektrische Ofen mit einer Edelmetallwicklung für Temperaturen bis 1800 °C, wird auf Wunsch mit einer seitlichen Bohrung für Schrägbeleuchtung versehen. Die Beobachtungen im auffallenden Licht sind besonders wichtig für die keramische Industrie, zur Untersuchung von feuerfesten Stoffen und Ziegeleiprodukten, desgleichen zur Prüfung des Schmelzverhaltens von Feldspäten und zur Charakterisierung von Kaolinen und Tonen, schließlich zur Bewertung von Erzen sowie Formsanden. Bei der Untersuchung des Verhaltens von Gläsern, Emails und Metallen hat die Zusatzeinrichtung des Erhitzungsmikroskopes

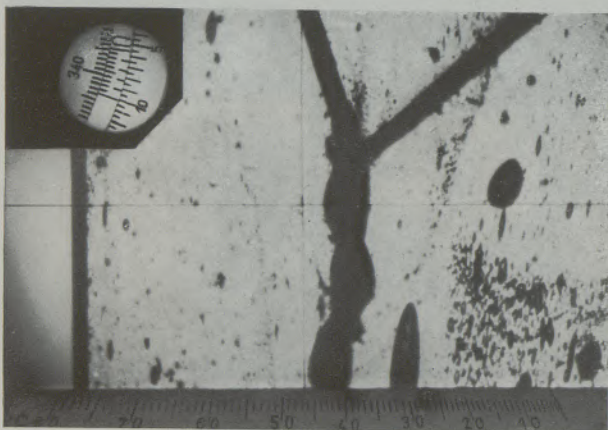


Abb. 10

Glasprobe mit eingeschmolzenem Draht in polarisiertem Licht

zur Bestimmung des Randwinkels Bedeutung gewonnen, die wesentliche Aufschlüsse über die Reaktion zwischen festen und flüssigen Phasen auf Grund des Benetzungsverhaltens vermittelt. Um derartige Messungen durchführen zu können, wird ein drehbares Fadenkreuz in den Strahlengang des Erhitzungs-

mikroskopes eingeschaltet und mit Hilfe einer Zwischenoptik zusammen mit der Probe abgebildet. Diese ist normalerweise ein Zylinder, der auf ein Platinblech als Unterlage aufgestellt wird. Die Drehung des Fadenkreuzes wird an einer außen angebrachten Gradteilung abgelesen. Der Randwinkel ist ein Maß für den Schmelzzustand oberhalb der Erweichungstemperatur und wird nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{w}{2} = \arctg \left( \frac{h}{r} \right)^0 \quad \Theta = 180 - W^0$$

$\Theta = \text{Randwinkel}$

$h = \text{Höhe}$ ,  $r = \text{Radius des schmelzenden Körpers}$ . Je kleiner der Randwinkel ist, desto schwerer schmelzbar ist das Probematerial. Außerdem sind Dehnungs- und Schwindmessungen möglich.

Das Erhitzungsmikroskop kann mit einer Polarisationseinrichtung ausgerüstet werden, für die Beobachtung von Modifikationsänderungen und Entglasungserscheinungen. In dieser Ausstattung ist das Gerät unter anderen zur Bestimmung von Glasspannungen gedacht und dient zur Überwachung der Fertigung von Glühbirnen, Radio- und Röntgenröhren sowie ähnlicher Erzeugnisse der elektrotechnischen Industrie. Bei der Herstellung von Glas- und Metallverbindungen wird eine möglichst gute Anpassung der Verschmelzpartner angestrebt. Spannungen entstehen durch Unterschiede in der thermischen Ausdehnung und werden beeinflusst von den thermoviskosen Eigenschaften des Glases.

Die Polarisationsfolien sind synchron drehbar und die Anwendung auswechselbarer Kompensatoren ist möglich. Die Gradteilung der Polarisationsvorrichtung und des Berekkompensators erscheint in der oberen Ecke des Mattscheibenbildes, während die Temperaturskala unterhalb des Objektes sichtbar ist. Abgesehen von dem Normalofen mit Edelmetall-Heizwiderstand (Durchmesser der Röhre etwa 20 mm) ist zur Aufnahme großer Glaskörper ein Ofen mit weiter Röhre von 60 mm Durchmesser lieferbar, der bis 700 °C unter Benutzung von Chromnickeldraht als Heizelement verwendet wird.

Das Erhitzungsmikroskop dürfte sich in Verbindung mit den neuen Zusatzeinrichtungen weitere Anwendungsgebiete sichern, nachdem es bereits für die Untersuchung von Brennstoffaschen ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden ist.

424,40

# RADDEX

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1959

### INHALT

	Seite
Entwicklung und Stand des LD-Verfahrens <i>Von O. Cuscoleca, Leoben, und K. Rösner, Donawitz . . .</i>	621
Basische Gewölbe und Decken metallurgischer Öfen <i>Von L. Hütter, München . . . . .</i>	629
Die Untersuchung der Kornzähigkeit von Schleifmitteln <i>Von K. Giesen, Düsseldorf . . . . .</i>	640
Bemerkungen über die Herstellungen von Ferro-Vanadium und Rein-Titan <i>Von E. Schwarz-Bergkampff, Leoben . . . . .</i>	660
Gas- und Staubmessungen <i>Von F. Matouschek, Villeneuve, Schweiz . . . . .</i>	665
Der Wärmearaufwand des Zementdrehofens im Naßverfahren <i>Von H. zur Strassen, Wiesbaden . . . . .</i>	673
Stellungnahme zu den vorstehenden Betrachtungen von H. zur Strassen <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep . . . . .</i>	677
Für den Praktiker: Einfaches Hilfsgerät zur Herstellung von Aufdampf- schichten für die elektronenmikroskopische Unter- suchung <i>Von G. Pohlmann und F. Oberlies, Würzburg . . . . .</i>	684



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Entwicklung und Stand des LD-Verfahrens\*)

Von O. Cuscoleca, Leoben, und K. Rösner, Donawitz

(Die Entwicklungsgeschichte des LD-(Linz-Donawitz-)Prozesses in den österreichischen Pionierwerken wird kurz geschildert; wichtige charakteristische Kennzahlen des Verfahrens werden genannt; die Ausmauerung der Gefäße wird besprochen; Angaben über die verwendeten Roheisensorten und erzeugten Stahlqualitäten zeigen die universelle Anwendbarkeit des Verfahrens; das Blasen von Kalkstaub und Sauerstoff durch die Lanze - das LDAC-Verfahren - erweist sich bei der Verarbeitung von Roheisensorten mit höherem Phosphorgehalt im LD-Verfahren als zweckmäßig; die Entwicklung des LD-Prozesses schreitet weiter fort; es wird geschätzt, daß in den nächsten Jahren etwa 20 Millionen Tonnen der Welterzeugung an Stahl jährlich nach dem LD-Verfahren erzeugt werden.)

(Evolution of the LD-(Linz-Donawitz-)process in the austrian pioneer works is briefly described; essential characteristic data of the process is presented; details regarding lining of the vessels; particulars regarding the types of pig iron used, and brands of steel produced indicate the versatile applicability of the process; blowing of lime dust and oxygen through the lance - when using pig iron of higher phosphorus contents in the LD-process, the LDAC-process proves its value; the development of the LD-process is in rapid advancement; it is estimated, that in the course of the next few years about 20 million tons of steel per year of the world's steel output will be produced by the LD-process.)

(L'auteur décrit succinctement le développement du procédé LD (Linz-Donawitz) dans les usines de pionnier autrichiennes; il donne les caractéristiques importantes de procédé; on discute la construction du four; les indications concernant les qualités de fontes utilisées et des aciers produits mettent en évidence l'application universelle du procédé; le soufflage de chaux pulvérisée et de l'oxygène par la lance, le procédé LDAC, a fait ses preuves au traitement des sortes de fonte à une teneur élevée en phosphore; le développement du procédé LD progresse continuellement; on estime qu'environ vingt millions de tonnes de la production mondiale en acier seront produites suivant le procédé LD au cours de prochaines années.)

Es sind fast 11 Jahre her, daß die Versuche in Linz und Donawitz anliefen, in größeren Versuchsanlagen Roheisen durch Aufblasen von reinem Sauerstoff in Stahl umzuwandeln. Dem Versuchsbetrieb sind Laboratoriumsversuche und Untersuchungen vorausgegangen, die Durrer (1) im Jahre 1947 durchgeführt hat. Mit Schmelzgewichten von 3 — 15 t wurden über vier Jahre hindurch Versuche (2) durchgeführt und mehrere 1000 Schmelzen erzeugt, die wohl die Berechtigung zum Bau der ersten produktionsreifen Stahlwerksanlagen ergaben, für die ja der Material- und der Arbeitsfluß, die Hallenprofile und die mechanischen Details für die Gefäße, Lanzen, Steuerungen erst entwickelt werden mußten. Die beiden ersten Großanlagen nach dem LD-Stahlverfahren kamen nach verhältnismäßig kurzer Bauzeit von etwa zwei Jahren, um die Wende 1952/53, in Betrieb. Nach über sechsjähriger Betriebszeit dieser beiden Stahlwerke kann wohl ausgesagt werden, daß die Auslegung derselben und die hierbei verwendeten mechanischen und elektrischen Einrichtungen sich im Betrieb allgemein bewährt haben und damit ein Stahlwerkstyp schon rein äußerlich entstanden ist, der mit einigen Variationen, die örtlich bedingt sind, als allgemein bekannt vorausgesetzt werden kann.

Die zwei schematischen Abbildungen zeigen die prinzipielle Anordnung ausgeführter LD-Stahlwerke mit Mischer und zwei Tiegeln. Abb. 1 (Anordnung in Donawitz) zeigt die Tiegel, aufgestellt in einem Mittelschiff, flankiert von der Einsetzhalle einerseits und der Gießhalle andererseits. Der Zutransport von Roheisen und anderen Einsatzstoffen erfolgt entweder über einen Kran oder über einen Einsetzwagen

von der Seite der Einsetzhalle her, während das Gießen und die Kokillenwirtschaft in einer getrennten Halle vorgenommen wird.

Abb. 2 (Anordnung in Linz) zeigt eine Stahlwerksanordnung, bei der die Einsetzhalle zwischen Konverterhalle und Gießhalle liegt. Die beiden österreichischen Stahlwerke haben bis heute etwa 5,2 Mio Tonnen LD-Stahl insgesamt erzeugt.

Die in Donawitz durchgeführten Vorversuche wurden bewußt darauf abgestellt, ob das LD-Verfahren auch geeignet ist, Stahlsorten mit höherem C-Gehalt

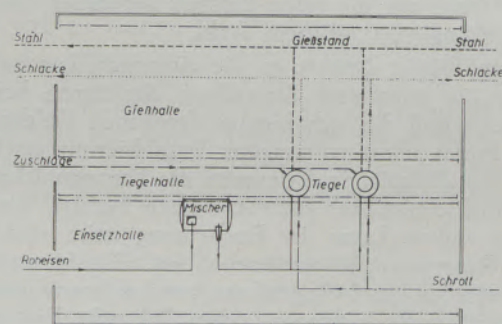


Abb. 1  
LD-Stahlwerks-Schema A

neben vorzugsweise zu erschmelzenden weichen Stahlsorten und Handelsgütern herzustellen. Dies lag an der speziellen Eigenart des Erzeugungsprogrammes der Alpine Montan-Gesellschaft, die mit Ausnahme von Feinblech und nahtlosen Rohren alle Walzwarensorten und Qualitäten, einschließlich schwach legierter Stähle als Massenprodukte herstellen muß.

\*) Vorgetragen am ANNUAL GENERAL MEETING of THE IRON AND STEEL INSTITUTE, London, May 1959. Vgl. Journal of THE IRON AND STEEL INSTITUTE, June 1959, Vol. 192 Pag. 147/53.

Die Tiegel der beiden Stahlwerke waren zunächst auch nur für eine Füllung von 25, beziehungsweise 30 Tonnen errechnet und ausgelegt. Der Tiegelinhalt ist  $28 \text{ m}^3$  beziehungsweise  $32 \text{ m}^3$ . Erst der spätere Betrieb hat gezeigt, daß bei dem LD-Stahlverfahren eine Tiegelgröße von rund  $30 \text{ m}^3$  Rauminhalt auch für größere Chargengewichte, zum Beispiel 36 t, verwendet werden kann.

Die beiden anlaufenden Betriebe haben sich nach kurzer Zeit auf die heute noch geltenden Betriebskennziffern eingearbeitet; diese sind: 54 — 56  $\text{m}^3$  Sauerstoff/t Rohstahl; eine Schmelzzeit von 36 min

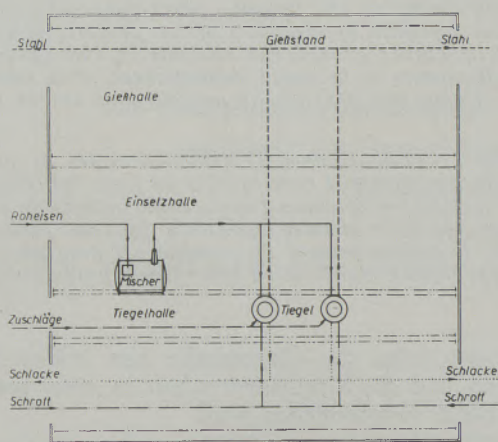


Abb. 2  
LD-Stahlwerks-Schema B

von Stich zu Stich bei einer reinen Blaszeit von 18 min; damit eine Leistung von 55 t/Stunde beziehungsweise ein Zeitaufwand von knapp 66 sek/t Stahl von Stich zu Stich gerechnet, oder knapp 33 sek/t Stahl auf die reine Blaszeit gerechnet, bei der Herstellung von weichem Stahl.

Etwas länger dauerte es, die günstigste Lanzenform sowie die günstigste Einstellung der Lanze herauszufinden und die sich hieraus ergebende Haltbarkeit der Lanzen selbst zu steigern. Es sei hier nur erwähnt, daß zum Beispiel in Donawitz die Lanzenhaltbarkeit im Durchschnitt über 1000 Schmelzen beträgt, kostengünstig daher kaum in Erscheinung tritt und daß eine Reserveanlage vorgesehen ist, die in wenigen Minuten aus- und eingefahren werden kann. Ausfallchargen durch Versagen oder Zubruchgehen einer Lanze kommen überhaupt nicht vor. Die Lanzenhaltbarkeit selbst ist sicherlich abhängig von der Blasdauer beziehungsweise der Prozeßführung im allgemeinen neben der konstruktiven Ausbildung der Lanze und der Kühlung derselben.

Am Anfang war auch wegen der hohen Temperaturen in der Badzone (bis über  $1700^\circ\text{C}$ ) die feuerfeste Zustellung ein zu lösendes Problem und es wird hier erinnert, daß bei einer Zustellung mit Teermagnesit, beziehungsweise Teerdolomitsteinen oder Stampfungen anfangs nur mit einer Haltbarkeit von etwa 150 Chargen gerechnet werden konnte.

Sicherlich ist die Haltbarkeit der Zustellung nicht nur abhängig von der Qualität des feuerfesten Materials und der Art der Zustellung, sondern auch von der Roheisenanalyse, von den Einsatzverhältnissen und den erzeugten Stahlqualitäten. In Donawitz und in Linz sind diese Probleme seit längerer Zeit gelöst. In Donawitz wird bei Verwendung von gebrannten handelsüblichen Magnesitsteinen eine Haltbarkeit von 500 — 600 Schmelzen erreicht (Abb. 3). In Linz verwendet man Teerdolomitsteine aus magnesitischem Dolomit. Die durchschnittliche Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung in Linz beträgt 340 Chargen. Der durchschnittliche Steinverbrauch je Tonne erzeugten Rohstahles beträgt damit in Donawitz 4,6 kg/t Stahl und in Linz 7,9 kg/t. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in Donawitz rund 20 % und in Linz rund 50 % des ausgebrochenen Materials wieder verwendet wird, so daß der effektive Steinverbrauch in Donawitz etwa 3,7 kg/t und in Linz etwa 3,9 kg/t Stahl beträgt und damit außerordentlich niedrig liegt. Soweit wir unterrichtet sind, ist der Steinverbrauch und damit die Tiegelhaltbarkeit auch bei anderen Stahlwerken mit sehr unterschiedlichem feuerfestem Material zufriedenstellend. So beträgt die Haltbarkeit

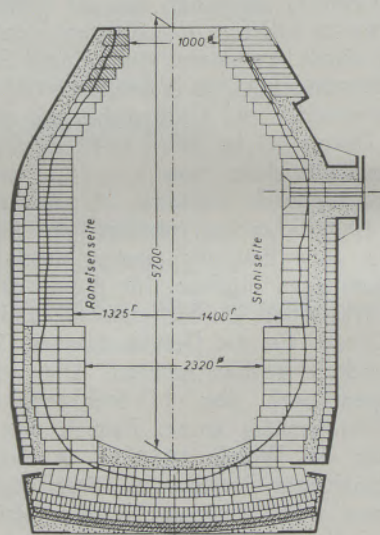


Abb. 3

Zustellung des LD-Tiegels. Verschleißlinie für 640 Schmelzen

der Auskleidung bei Verwendung von Teerdolomitsteinen zum Beispiel in einem fernöstlichen Werk etwa 300 Schmelzen und in einem amerikanischen mit 80 t Tiegel füllung etwa 200 Schmelzen. Versuche, die mit synthetischen Magnesitsteinen in Donawitz durchgeführt wurden, lassen Haltbarkeiten von 500 Schmelzen erwarten. Selbstverständlich werden Magnesitsteine immer die höchste Haltbarkeit ergeben. Es kann aber ausgesagt werden, daß dieses Problem, das anfänglich das schwierigste zu sein schien, als gelöst bezeichnet werden kann, wenn man es mit den anderen klassischen Verfahren vergleicht.

Es kann auch hier als bekannt vorausgesetzt werden, daß Donawitz einen symmetrischen Tiegel mit abnehmbarem Boden verwendet, während in Linz ein asymmetrischer Tiegel zur Aufstellung kam. Beide Ausführungsformen haben sich bewährt, ebenso auch die Ausführung mit und ohne abnehmbarem Boden. Nachdem für einen abnehmbaren Boden ein Bodenansetzwagen erforderlich ist, sind die Investitionskosten in diesem Fall etwas höher.

In Donawitz werden die Tiegel nun so zugestellt, daß etwa acht Stunden nach der letzten Charge der Boden abgenommen und die Abbrucharbeiten begonnen werden. Nach etwa 16 Stunden von der letzten Charge ab gerechnet, wird mit der Neuzustellung begonnen, die in 48 Stunden ausgeführt wird, wobei der neue Boden mit Anpreßwagen angesetzt wird. Nach einer Stillstandzeit von längstens 72 Stunden kann mit dem Ausheizen des Tiegels in der Dauer von 2—4 Stunden begonnen werden und somit nach insgesamt 74—76 Stunden der Tiegel wieder in Betrieb gehen. Das Ausheizen des Konverters erfolgt mittels Koks und Sauerstoff. Diese kurze Zustellungszeit wird an und für sich vom Betrieb oft nicht benötigt, ermöglicht aber eine theoretische Tiegelausnutzung, die an Donawitzer Verhältnissen gemessen, mehr als 80 % beträgt.

Die beiden österreichischen LD-Stahlwerke haben in der Zwischenzeit mit ihrer Gesamterzeugung von etwa 5,2 Millionen Tonnen ein sehr umfangreiches Qualitätsprogramm durchgeführt und damit wohl auch den Nachweis für die qualitative Bewährung dieses Stahlverfahrens gebracht. Diese Erzeugung verteilt sich auf nachstehend angeführte Walzprodukte:

- 600.000 t Grob- und Mittelbleche
- 3.100.000 t Breitband, Schmalband bzw. Feinblech,
- 100.000 t Schienen und höher gekohlte Stähle (4)
- 475.000 t Draht
- 50.000 t Röhrenstahl bzw. Rohre
- 875.000 t Halbzeug, Profile, Stabstahl.

Dazu kommt eine Reihe von Sonderstählen und leichtlegierten Stählen (5).

Die im LD-Verfahren hergestellten Stähle haben sich hinsichtlich ihrer Verarbeitungs- und Verwendungseigenschaften im Vergleich zu SM-Stählen voll bewährt, wie auf Grund der bei dem Verfahren einhaltbaren metallurgischen Bedingungen vorauszu- sehen war.

Das LD-Verfahren bietet ja ideale Voraussetzungen für die Erzielung eines an Fremdelementen, insbesondere aber an ausgesprochenen Stahlschädlingen sehr reinen Stahles. Da als Frischmittel praktisch stickstofffreier Sauerstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,5 % verwendet wird und die Durchführung des Verfahrens in einem entsprechend gestalteten Tiegel auch den Zutritt von Luftstickstoff vermeiden läßt, kann während des Prozesses keine Stickstoffaufnahme erfolgen. Durch die entgasende Wirkung der vehementen CO-Entwicklung beim raschen Ablauf des Frischens, wird nicht nur der aus dem Einsatz stammende Stickstoff bis auf den beim SM-Ver-

fahren kaum erreichbaren geringen Gehalt von etwa 0,002 % im fertig gefrischten Stahl ausgewaschen, sondern es werden auch sehr niedrige Gehalte an Wasserstoff im Stahl erreicht. Die rasche Bildung einer hochbasischen reaktionsfähigen Schlacke ergibt günstige Verhältnisse für die Verschlackung von Phosphor und Schwefel. Die Entphosphorung ist wie beim SM-Verfahren vor der Entkohlung beendet, der Entschwefelungsgrad ist höher als beim SM-Verfahren. Bei Roheisensorten mit Phosphorgehalten bis etwa 0,200 %, wie sie in Donawitz und Linz vorliegen, können im Einschlackenverfahren die Phosphorgehalte im Stahl ohne weiteres auf weniger als 0,020 % Phosphor gehalten werden. Der Schwefelgehalt im LD-Stahl ist vom Schwefelgehalt des Roheisens und von Sondermaßnahmen abhängig. Bei einem Schwefelgehalt des Roheisens bis 0,080 % lassen sich bei Einschaltung einer Sodaentschwefelung LD-Stähle mit maximal 0,020 % S, wenn nötig sogar mit maximal 0,015 % laufend herstellen. Durch die Beschränkung der Reaktion des Sauerstoffstrahles auf einen begrenzten Bereich der Badoberfläche entstehen dort so hohe Temperaturen, daß gewisse Verunreinigungen, wie zum Beispiel As, Pb und Zn und teilweise Schwefel durch Verdampfung verringert werden.

Der Kühlmittelbedarf des LD-Verfahrens liegt in einer solchen Höhe, daß ausschließlich entweder reiner Umlaufschrott oder reine Erze zum Kühlen verwendet werden können. Der Schrottsatz variiert je nach der Zusammensetzung des Roheisens und des erblasenen Stahles und liegt zum Beispiel in Donawitz bei einem Si-Gehalt im Roheisen von 0,1 % bei 10 % und bei einem Roheisen mit etwa 1,6 % Si bei 33—35 %.

Durch die Verwendung dieser reinen Einsatzstoffe ist es möglich, den Gehalt der LD-Stähle an Chrom, Nickel, Molybdän und dergleichen, also an Legierungselementen, wie sie aus dem Handelsschrott in unkontrollierbarer Weise in den SM-Stahl gelangen, sehr tief zu halten. In Donawitz beträgt zum Beispiel die Summe von Chrom, Nickel, Molybdän und Kupfer im LD-Stahl weniger als 0,10 %. Berücksichtigen wir noch, daß sich der Sauerstoffgehalt in LD-Stählen auf gleicher Höhe hält wie in SM-Stählen gleichen C- und Mn-Gehaltes, so rundet sich das Bild eines Stahles mit hohem chemischen Reinheitsgrad.

Dem entspricht auch die praktische Bewährung des LD-Stahles. Die Reinheit von Stahlschädlingen, insbesondere von Phosphor und Stickstoff, macht den LD-Stahl einem SM-Stahl gleicher Festigkeitsstufe in seinem Alterungsverhalten mindestens gleichwertig, in manchen Fällen sogar noch überlegen. Für das gute Verhalten des LD-Stahles beim Schweißen bzw. im geschweißten Zustand, spielt überdies der geringe einhaltbare Schwefelgehalt eine wesentliche Rolle. Bemerkenswert ist die durch seinen niedrigen Wasserstoffgehalt bedingte starke Überlegenheit des LD-Stahles gegenüber SM- und Elektrostählen hinsichtlich Flokkenanfälligkeit.

Stähle mit höheren C-Gehalten werden im Fangschmelzenverfahren hergestellt. Es sei hier nochmals



erwähnt, daß zum Beispiel bei der Herstellung von höher gekohltem Stahl und Schienen, die nach dem Fangschmelzenverfahren hergestellt werden, die Treffsicherheit (6) auch für enge Analysengrenzen von zum Beispiel 5 Punkten im Kohlenstoffgehalt gleich hoch wie beim SM-Ofen liegt, nämlich in Donawitz bei 94 %.

Es ist sicherlich richtig, daß beim LD-Verfahren, welches ja ähnlich dem Bessemer- und Thomas-Verfahren in kürzester Zeit abläuft, an die damit beschäftigten Ingenieure und Aufsichtspersonen hohe Anforderungen hinsichtlich Erfahrung und Geschicklichkeit gestellt werden müssen. Nicht immer kann eine Schnellanalyse angewendet werden.

Die Erfolge, die das LD-Verfahren in den beiden Werken Donawitz und Linz aufzuweisen hatte, bewogen eigentlich sehr bald andere Unternehmungen in verschiedensten Ländern, dieses Verfahren einzuführen. Hierbei waren vielfach ähnliche Gründe maßgebend, wie sie seinerzeit für die Entwicklung und Einführung in Österreich die Voraussetzung waren, nämlich die ausgezeichnete Stahlqualität, wobei dieser Stahl mit höchster Wirtschaftlichkeit erzeugt werden kann, die Schrottknappheit, die oft dazu zwingt, mit dem im eigenen Werk anfallenden Umlaufschrott das Auslangen zu finden und die weitgehende Unabhängigkeit des Stahlverfahrens von der Roheisenqualität. Dazu kommt, daß die Kosten für den Neubau eines LD-Stahlwerkes nur etwa 70 % eines erzeugungsgleichen SM-Stahlwerkes betragen, wie nachfolgender Vergleich durchkalkulierter Anlagekosten für Stahlwerke von verschiedener Jahreskapazität zeigt (Abb. 4).

Heute sind bereits 14 Stahlwerke mit 31 Tiegeln in Betrieb, die je eine Jahreskapazität von etwa 8,4 Mio t haben. Ebenso sind 13 Stahlwerke mit 23 Tiegeln und einer Jahreskapazität von etwa 6,5 Mio t in Bau. Die Roheisenanalysen dieser Werke schwanken zwischen

3,60 — 4,60 % C
0,05 — 2,50 % Si
0,30 — 3,50 % Mn
0,080 — 0,40 % P
und 1,70 — 2,00 % S

Diese Stahlwerke verwenden als Auskleidung zum Teil Teerdolomitsteine, beziehungsweise gebrannte Dolomitsteine und teilweise auch Magnesitsteine und es liegen die Haltbarkeiten, soweit wir wissen, zwischen 200 und 350 Schmelzen. Die Tiegelgrößen liegen mit einem Rauminhalt von 15 — 60 m<sup>3</sup> bei Chargengewichten von 15 — 80 t.

Diese Werke haben den Nachweis erbracht, daß sich das LD-Verfahren nicht nur in einem 30-t-Tiegel, mit dem man in Österreich begonnen hat, im Betrieb bewährt, sondern, daß heute bereits mit Tiegeln von 80 t beste Ergebnisse erzielt werden können. Damit ist die obere Grenze für die Tiegelgröße durchaus noch nicht erreicht. Soweit wir unterrichtet sind, erzielt ein Stahlwerk mit einem 80-t-Tiegel eine Stich zu Stichzeit von etwa 60 min und damit eine Stundenleistung von 80 t, beziehungs-

weise 45 sec/t. Bei den größten SM-Öfen von 500 bis 600 t in USA wird eine Leistung von 40 — 42 t Stahl/Stunde erreicht, wobei Duplex-Vormetall mitverwendet wird. Andererseits ist es vielleicht auch interessant hier aufzuführen, daß heute der kleinste in Bau befindliche Tiegel einen Rauminhalt von 4,5 m<sup>3</sup> hat und mit einer Füllung von 5,5 t arbeiten wird.

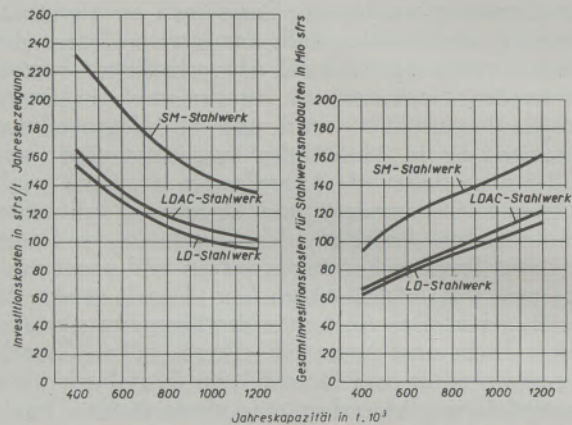


Abb. 4

Investitionskosten für LD-, LDAC- und SM-Stahlwerke

Ein sehr schwerwiegendes Problem war der rote Rauch, beziehungsweise rote Staub, der bei diesem Stahlverfahren durch Verdampfung des Eisens entsteht, wobei feinste Stäube mit einer Teilchengröße bis unter 1  $\mu$  gebildet werden, die hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen und immerhin etwa 0,6 % Eisenverluste bedeuten. Bei einer stündlichen Erzeugung von zum Beispiel 50 t Stahl werden durch die Abgase etwa 500 kg brauner Staub mitgeführt. Dieses bei der Einführung des LD-Verfahrens sicherlich schwerwiegende Problem wurde in der Zwischenzeit durch verschiedene Entstaubungsverfahren gelöst, so zum Beispiel das Waagner-Biro-Verfahren und das Pease-Anthony-Verfahren als Nebentstaubung und das Lurgi-Verfahren als Trockenentstaubung (7).

Aus Abb. 5 ist das in Donawitz angewendete Lurgi-Verfahren zu ersehen. Im Anschluß an eine Dampfkesselanlage für die Erzeugung von überhitztem Dampf, werden die Abgase in die Lurgi-Anlage geleitet. Die Dampfkesselanlage wurde von Waagner-

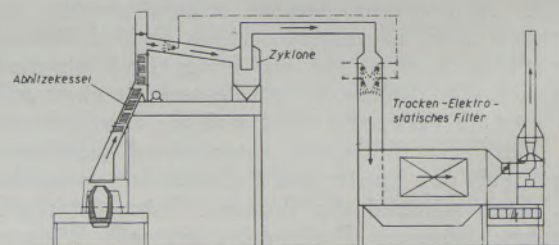


Abb. 5

Abhitzekegel, Zyklone, Trocken-Elektrostatisches Filter

Biro aufgestellt. Die erzeugte Dampfmenge beträgt etwa 0,31 t Dampf von 450 °C und 50 atü je Tonne Stahl. Die Entstaubung erfolgt auf elektrostatischem Wege mit pulsierendem Gleichstrom und es wird ein Entstaubungseffekt von 99,88 % erzielt.

Aus Abb. 6 ist die Entstaubungsanlage, wie sie in Linz ausgebildet wurde, ersichtlich. Nach der Dampfkesselanlage werden die Abgase mit einer mechanischen Naßreinigung und im Anschluß daran mit einer elektrostatischen Nachreinigung mit einem Gesamteffekt von 99,7 % entstaubt.

Eine Kessel- und nachfolgende Entstaubungsanlage erfordert sicherlich bedeutende Investitionen, ergibt aber andererseits eine Gutschrift für den in den meisten Hüttenwerken erforderlichen Dampf und die

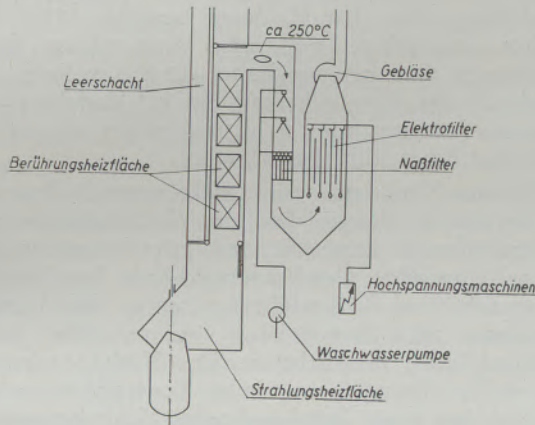


Abb. 6

Abhitzkessel, mechanische Naßreinigung, elektrostatische Nachreinigung

Rückgewinnung des Staubes, der damit wieder das Ausbringen des LD-Prozesses um 0,6 % verbessern kann.

Es ist wohl auch erstmalig beim Stahlschmelzen gelungen, einen Energieüberschuß zu erzielen, der sich wie folgt errechnet: Der Gesamtenergiebedarf eines LD-Stahlwerkes einschließlich Sauerstoffanlage, Kranbetrieb und so weiter, beträgt zum Beispiel in Donawitz 150.000 kcal/t Stahl. Durch den Abhitzkessel fallen pro Tonne LD-Stahl 230.000 kcal Energie in Dampfform an. Der Energieüberschuß pro Tonne LD-Stahl beträgt daher 80.000 kcal, die für die Stromerzeugung zur Verfügung stehen.

Jedes neue Verfahren, natürlich auch jedes neue Verfahren zur Herstellung von Stahl, braucht eine gewisse Zeit, um über Versuche in Laboratorien zu Versuchen in kleineren betriebsmäßigen Einheiten zu gelangen. Erst die darauffolgende Entwicklung im Großbetrieb läßt die optimalen Arbeitsbedingungen erkennen und die volle Wirtschaftlichkeit erreichen sowie die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die Herstellung verschiedener Stahlsorten nachweisen. An jedem Orte ist auch jedes Stahlverfahren abhängig von Rohstoffen, die dort zur Verfügung stehen und gewisse Roheisensorten bedingen. Dem Hüttenmann,

der solche Entwicklungen in seinem eigenen Werke durchzuführen hat, stellen sich damit große Aufgaben. Die Ingenieure in den beiden Stahlwerken in Donawitz und Linz hatten naturgemäß zuerst ihre eigenen Probleme zu lösen und die Stahlqualität bis zum letzten Verbraucher unter Beweis zu stellen gehabt. Ebenso waren sie natürlich hinsichtlich der Kosten im Vergleich zu den bei ihnen auch vorliegenden Erzeugungsmöglichkeiten im SM-Ofen oder Elektro-Ofen verantwortlich. Durch Lieferung mehrerer Millionen Tonnen Stahl in viele Länder haben sie wohl den Nachweis über eine gute Stahlqualität erbracht (8).

Es ist verständlich, daß die ersten nachfolgenden LD-Stahlwerke, zum Beispiel Dofasco (9) in Canada und Jones and Laughlin in den USA das Verfahren deshalb zur Anwendung brachten, da dort ähnliche Roheisenanalysen mit niedrigem P-Gehalt vorliegen und das Erzeugungsprogramm an erster Stelle niedrig gekohlte Sorten umfaßte. Durch die Entwicklungsarbeiten in Donawitz bei der Herstellung von höher gekohlten Stählen im Fangschmelzenverfahren und niedriglegierten Stählen in großen Mengen war auch die Möglichkeit der Erzeugung von Qualitätsstählen im LD-Verfahren erwiesen und damit war auch die Anwendung dieses Verfahrens für Stahlwerke mit ausgesprochenem Qualitätsstahlprogramm offen. Drei solche Stahlwerke sind inzwischen in Westeuropa in Betrieb gegangen.

Etwas anders lagen wieder die Verhältnisse bei den Stahlwerken in Japan, bei denen erstmalig Roheisen mit etwa 0,40 % P zu verarbeiten war. Abb. 7

Symbols Symbole	Operating Conditions Betriebsbedingungen	
x - - - -	One Slag Eine Schlacke	Hard Blow Harte Charge
o - - - -		Soft Blow Weiche Charge
• - - - -	Two Slag Zwei Schlacken	Soft Blow Weiche Charge

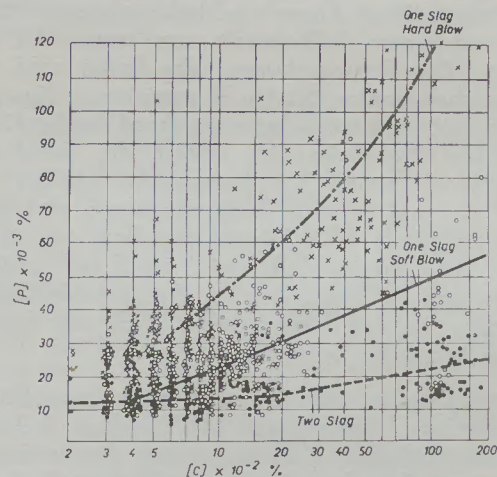


Abb. 7

Beziehung zwischen [C] und [P] unter verschiedenen Betriebsbedingungen bei Yawata (nach S. Maehara, S. Morita und Y. Hirose)

zeigt Versuche, welche die Yawata Iron and Steel Co. durchgeführt hat. Auch dieser Schritt ist gelungen und damit wurde der Nachweis erbracht, daß aus einem Roheisen mit etwa 0,5 % P Stähle bis zu 0,10 % C im Einschlackenverfahren, mit maximal 0,030 % P und mit einem Zweischlackenverfahren mit maximal 0,020 % P erzeugt werden können.

Wieder anders liegen die Probleme bei höherem P-Gehalt im Roheisen. Es soll hier kurz bemerkt werden, daß in Donawitz schon vor Jahren eine Reihe von Versuchen ausgeführt wurde, Roheisen mit P-Gehalten zwischen 0,5 und 1,5 % auf Stahl zu verblasen. Hierüber wurde schon im Jahre 1952 (10) erstmalig berichtet.

In letzter Zeit berichtet H. Trenkler (11) mehrmals ausführlich über die Verarbeitung von Roheisen mit diesen P-Gehalten (0,5 — 1,5 % P), die auf Versuche zurückgehen, die im LD-Stahlwerk von Linz durchgeführt worden sind. Es wurde bei einem Zweischlackenverfahren mit Zugabe von Feinerz vor dem ersten Umlegen und mit Verwendung der Zweitschlacke für die nächste Schmelze eine wirtschaftliche Anwendbarkeit des LD-Verfahrens auch für diese Roheisensorten nachgewiesen. Sicherlich ist eine gesamte Chargendauer beim 30-t-Tiegel (Stich zu Stich) von 45 min. wesentlich höher als bei Thomas-Verfahren. Das LD-Verfahren ist aber bei diesen Roheisensorten nicht im Vergleich zum Thomas-Verfahren zu sehen, auch nicht zum Thomas-Verfahren mit sauerstoffangereichertem Wind, sondern im Vergleich mit dem SM-Prozeß. Hierbei ist eben die Tatsache hervorzuheben, daß im LD-Verfahren zumindest eine SM-gleiche Stahlqualität erzeugt wird.

Wieder anders lagen die Probleme bei einem Roheisen mit hohem P-Gehalt zwischen 1,7 und 2,0 %, wie es in Thomas-Stahlwerken, vor allem in Westeuropa, verarbeitet wird. Mannesmann und Pompey haben in ihren Werken mittels eines Zweischlackenverfahrens mehrere 1000 t Stahl erzeugt (12). Hierbei wird im ersten Prozeßabschnitt der Hauptteil der Entphosphorungsarbeit geleistet und gleichzeitig eine verkaufsfähige Phosphatschlacke mit etwa 20 %  $P_2O_5$  und einem FeO-Gehalt von etwa 6 % gewonnen. Die Entphosphorung des Bades wird auf 0,5 beziehungsweise 0,2 % P getrieben. Die Abschlararbeit wird möglichst weitgehend durchgeführt. Im zweiten Prozeßabschnitt erfolgt die Schlußentphosphorung, wobei die Endschlacke weniger als 6 %  $P_2O_5$  und je nach Blasbedingungen und Endkohlenstoffgehalt FeO-Gehalte zwischen 15—25 % enthält. Die Zweitschlacke wird im Tiegel zurückgehalten und als Erstschlacke für die folgende Charge verwendet, so daß Eisenverluste durch die Schlußschlacke vermieden werden.

In allerjüngster Zeit ist nun nach langjährigen Versuchen ein abgeändertes LD-Verfahren bekannt geworden, nach dem Kalkstaub durch die Lanze mit dem Sauerstoff in den Tiegel eingeführt wird. Es sei hier erwähnt, daß auch in Donawitz mittels helfsmäßiger Einrichtungen Versuche mit Kalkstaubeinblasen und mit der Verwendung von Kalk in verschiedener Stückgröße durchgeführt wurden. Die

betriebliche Anwendung des Kalkstaubeinblasens ist der ARBED im Werk Düdelingen gelungen. Diese hat gemeinsam mit dem CNRM nach langen Versuchen eine sehr bemerkenswerte Anlage errichtet. In einem vorhandenen Thomas-Stahlwerk mit 26-t-Konvertern wurden durch Umbauten alle notwendigen Einrichtungen geschaffen. Dank der langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Anwendung staubförmiger Stoffe und insbesondere von Kalkstaub zu metallurgischen Zwecken, konnte das Problem der Zuführung genau regelbarer Kalkmengen in den Sauerstoffstrom schnell gelöst werden. Hingegen waren bei der Konstruktion der Lanze selbst einige Schwierigkeiten zu überwinden. Außerdem mußten bei der Zuführung des Sauerstoff-Kalkgemisches zur Lanze neue Wege begangen werden.

Über das Verfahren selbst, das den Namen LDAC-Verfahren trägt, hat P. Metz berichtet (13). Die bisher ausgeführte praktische Anwendung dieses Verfahrens hat bei annähernd 20.000 t Stahl den Nachweis der Anwendbarkeit des LD-Verfahrens auf Thomas-Roheisen sowohl in qualitativer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht erbracht.

Kalkstaub mit einer Korngröße unter 2 mm wird in regelbarer Menge über eine Zellschleuse dem Sauerstoffstrom zugesetzt und mit diesem in den Tiegel eingeführt. Durch entsprechende Regelung der Sauerstoff- und Kalkzuführung sowie des Lanzenabstandes wird bewußt auf eine möglichst rasche Schaumbildung hingearbeitet. Das Verfahren gestattet es, den Prozeß genau unter Kontrolle zu halten, so daß bei guter Entphosphorung Schlackenauswurf und sonstige Eisenverluste vermieden werden und ein hohes Ausbringen erzielt wird. In einem ersten Prozeßabschnitt mit einer Blasdauer von etwa 14 min. wird auf einen C-Gehalt von etwa 0,7 % gefrischt und der P-Gehalt auf durchschnittlich weniger als 0,2 % gesenkt. Zu diesem Zeitpunkt wird eine granalienfreie, hoch P-haltige Schlacke abgezogen. Sie enthält zwischen 20 und 27 %  $P_2O_5$ , 6—9 % Fe und hat eine überdurchschnittliche Löslichkeit. In Abhängigkeit vom erreichten C-Gehalt und der Temperatur des Metalls nach dem ersten Prozeßabschnitt wird die restliche Blasdauer und der Zusatz an Kühlmitteln zur Korrektur der Temperatur bemessen.

Der zweite Prozeßabschnitt dauert 3 bis 5 min. Trotz dieser kurzen Blaszeit in der zweiten Periode wird durch das Einblasen von Kalkpulver mit dem Sauerstoff eine gut flüssige zweite Schlacke erreicht. Es ist also nach diesem Verfahren in industriellem Maßstab gelungen, bei einem sehr guten Ausbringen von rund 90 % aus einem Roheisen mit einer Analyse von

3,35	—	4,12	% C
0,10	—	0,75	% Si
0,31	—	0,65	% Mn
1,60	—	2,15	% P
0,032	—	0,085	% S

einen Stahl mit P-Gehalten unter 0,025 % bzw. unter 0,015 % bei C-Gehalten unter 0,10 % zu er-

zielen. Ebenso liegen die Gehalte an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff auf den für LD-Stahl bekannten niedrigen Werten. Die Erzeugung höher gekohlter Stähle wurde ebenfalls mit Erfolg durchgeführt. Durch die niedrigen Verbrauchszahlen, vor allem an Sauerstoff (55 — 56 m<sup>3</sup>/t Roheisen) und Kalk (105,3 kg/t Roheisen) bei Entfall von Flußmitteln (Flußpat), hoher Frischgeschwindigkeit und hohem Stahlausbringen zeigt dieses Verfahren eine ausgezeichnete Wirtschaftlichkeit. In einem Abstichtiegel läßt sich die Zweitschlacke im Tiegel zurückhalten, wobei dieselbe der nächsten Charge zugute kommt, mit dem Erfolg, daß das Ausbringen noch weiter erhöht und der Kalkverbrauch vermindert werden kann.

Es wurde versucht, einen Überblick über den Stand des LD- und des LDAC-Verfahrens zu geben.

Die Tatsache, daß das LDAC-Verfahren bzw. das LD-Verfahren auch für Roheisensorten mit hohem P-Gehalt erfolgreich angewendet wird, liefert den Beweis, daß auch eine Verarbeitung von Roheisensorten mittleren P-Gehaltes ebenso möglich ist, auch wenn zur Zeit noch keine Stahlwerke in Betrieb stehen. Bei den 27 in Betrieb beziehungsweise im Bau befindlichen Stahlwerken lagen an jedem Ort unterschiedliche Verhältnisse hinsichtlich der Rohstoffe, der zu erzeugenden Produkte, der Preise für die Rohstoffe und der Arbeitsverhältnisse vor. Es mußte daher an jeder Stelle ein neues Problem im Detail gelöst werden. Es wird ebenso bei neuen zu bauenden LD-Stahlwerken in jedem einzelnen Fall ein ortsbedingtes Problem zu lösen sein. Bei der Wahl eines LD-Stahlwerkes wird das Unternehmen aber auf weite Sicht freizügig bleiben können in der Wahl seiner Erzbezüge.

Das LD-Verfahren wird heute schon für kleinste und größte Jahreserzeugungen, nämlich von 20.000 t bis zu 1,3 Mio t angewendet. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens wurde wohl in den uns sehr nahe liegenden Zeiten der Recession überall unter Beweis gestellt und haben in Europa wie im fernen Osten und in Amerika alle LD-Stahlwerke keine Einschränkung erfahren. Das LD-Stahlverfahren ist anderer-

seits grundsätzlich ohne besondere Schwierigkeiten anpassungsfähig an den jeweiligen Bedarf an Rohstahl, denn es kann sowohl durchgehend betrieben werden, als auch in einem zweischichtigen Betrieb und nur wochentags. Die Schnelligkeit des Prozeßablaufes erfordert wohl ein besonderes Einfühlungs- und Reaktionsvermögen der dort Arbeitenden, andererseits wird aber das LD-Verfahren heute in Gebieten mit Erfolg angewandt, in denen man nicht von alter Stahltradition sprechen kann. Bei einer heute vorliegenden Jahreskapazität von über 8 Mio t LD-Stahl wird dieser für alle Stahlsorten, die in großen Mengen erzeugt werden müssen, angewandt und hat sich bewährt.

Die Entwicklung des LD-Verfahrens kann nach sechsjährigem Großbetrieb sicher noch nicht zu Ende sein. Sie ist es ja auch nicht beim 100 Jahre alten SM-Verfahren. Wir beschäftigen uns daher weiterhin mit den verschiedensten Problemen, die erwarten lassen, daß noch weitere Verfeinerungen und Verbesserungen erzielt werden können.

Es kann wohl angenommen werden, daß das LD- und das LDAC-Verfahren durch weitere Bauten bald eine Jahreskapazität von 20 Mio t erreichen wird.

Wenn wir hier in England die Ehre haben, über ein neues Stahlverfahren, welches sich in so kurzer Zeit durchgesetzt hat, zu sprechen, so müssen wir uns daran erinnern, daß vor über 100 Jahren zwei große englische Erfinder und Ingenieure, Sir Henry Bessemer und Sidney Gilchrist Thomas, die nach ihnen benannten Stahlverfahren ins Leben riefen, die ersten Ideen der Anwendung von Sauerstoff brachten und das Thomas-Verfahren bis heute hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bei hochphosphorhaltigem Roheisen nicht zu schlagen war. Das LD-Verfahren hat viele Ideen dieser hervorragenden Erfinder übernommen und ist in der Lage, zu noch größeren Offenheiten und Leistungen zu gelangen, unabhängig von der Roheisensorte zu werden und eine Stahlqualität zu liefern, die bisher der Vorzug des SM- und Elektroofens war.

### Zusammenfassung

Nach einem kurzen Rückblick auf die Entwicklung des LD-Verfahrens werden die in den österreichischen Pionierwerken erarbeiteten Standardergebnisse angeführt. Die sich stellenden Probleme: die bauliche Gestaltung und apparative Ausstattung sowie die Größenverhältnisse und die Leistungsfähigkeit von LD-Stahlwerken, die feuerfeste Auskleidung und Zustellung der Tiegel, die Entstaubung der Abgase und vor allem die Metallurgie des Verfahrens wurden in kurzer Zeit in so günstiger Weise gelöst, daß das LD-Verfahren in den wenigen Jahren seit seiner ersten Einführung in Österreich bereits eine weltweite Verbreitung gefunden hat. Für diesen raschen Aufschwung sind folgende Umstände bestimmend: Niedrige Investitionskosten, niedrige Umwandlungskosten, weitgehende Unabhängigkeit von der Roh-eisenzusammensetzung, insbesondere seit Einführung

des LDAC-Verfahrens für die Verarbeitung von Roheisen mit höheren P-Gehalten, hohe Leistungsfähigkeit mit großer Elastizität in der Produktionshöhe und hervorragende Güte des erzeugten Stahles mit einem Qualitätsprogramm, das nicht nur der Erzeugungsmöglichkeit des Siemens-Martin-Verfahrens entspricht, sondern darüberhinaus in Gebiete vordringt, die bisher eine Domäne des Elektroofens gewesen sind. Die Entwicklung ist natürlich noch nicht abgeschlossen. Die laufenden Arbeiten lassen erwarten, daß noch weitere Verfeinerungen und Verbesserungen erzielt werden können. In einer Besprechung dieses Berichtes wird noch darauf hingewiesen, daß ein amerikanisches Werk mit einem 80-t-Tiegel eine Durchschnittserzeugung von 125 t Ingots/Stunde erreicht hat, welches wohl einen absoluten Rekord in der Leistung darstellt.

## Summary

A brief review of the development of the LD-process is given, together with the standard results attained in the austrian pioneer works. Numerous problems had to be solved, amongst others: The shape and the construction of the vessels together with their optimum size, the capacity of LD-steel the refractory lining materials and their installation, precipitation the dust from the waste gases, and first of all the metallurgical end of the process were favourably resolved in such a perfect manner that the LD-process is spreading all over the world, despite the fact that this process was introduced in Austria only a few years ago. The reasons for this rapid development were: Low initial cost, low transformation cost, a considerable independence of the analysis of the pig iron, particularly since the intro-

duction of the LDAC-process for the use of pig iron with high phosphorus contents. A high output combined with the superior characteristics of the steel produced by the LD-process, which does not only offer the same conditions of production as the open hearth furnace, but which successfully competes with the brands of steel, which heretofore only could be made in the electric furnace speak for the LD-process. The current investigations justify the prospects, that a further refinement of the methods and improvements in the production may be expected, because the development is by no means finished at the present moment. In an american report it is mentioned, that an american steel mill averaged 125 tons of ingots per hour in a 80 to vessel, which may by rights be considered an absolute record figure.

## Résumé

Résumant succinctement la mise au point du procédé LD l'auteur précise les résultats obtenus aux aciéries pionnières autrichiennes. Les problèmes posés à savoir la construction de l'aciérie, les appareils, la capacité des aciéries LD, le revêtement réfractaire et la construction du four, le dépoussiérage des gaz d'échappement et la métallurgie du procédé ont été résolus en peu de temps d'une manière tellement avantageuse que le procédé LD, depuis son introduction en Autriche, s'utilise maintenant dans le monde entier. Cet essor rapide doit être attribué aux circonstances suivantes: coûts réduits de l'installation, grande indépendance de la composition de la fonte surtout depuis l'introduction du procédé LDAC pour la mise en oeuvre de la fonte à une

teneur élevée en phosphore, grand rendement avec possibilité de modifier la production. En outre, il faut souligner que la qualité excellente de l'acier produit correspond non seulement à l'acier élaboré au four Martin mais permet également la production des aciers spéciaux réservée jusqu'à présent aux fours électriques. Il s'entend de soi-même que le développement n'est pas encore terminé. Les travaux en cours permettent d'attendre des améliorations ultérieures. Un rapport soulignait le fait qu'une aciérie américaine obtint une production moyenne de 125 tonnes de lingot/par l'heure dans un four de 80 tonnes, une production qui représente en effet un record absolu.

## Literaturverzeichnis

1. Durrer, R., Stahl u. Eisen 66/67 (1947).
2. Cuscoleca, O., K. Rösner, H. Trenkler, W. Kühnelt, H. Hauttmann, Stahl u. Eisen 72 (1952).
3. Wegscheider, F., Stahl u. Eisen 76 (1956).
4. Laizner, H., Radex-Rundschau 1956, H. 8, S. 384.
5. Cuscoleca-Rösner, Journal of Metals 10 (1958).
6. Cuscoleca-Rösner, Journal of Metals 10 (1958).
7. Vacek, A., u. A. Schertler, Special Report No. 61, The Iron and Steel Inst.; siehe auch Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte 104 (1959), Heft 2.
8. Hauttmann, H., Die Eigenschaften der im basischen Konverter durch Aufblasen von reinem Sauerstoff gefrischten Stähle. Mitteilung aus der Forschungs- u. Versuchsanstalt d. Vereinigten österreichischen Eisen- u. Stahlwerke, Linz, Dezember 1951.  
Kühnelt, W., Stahl u. Eisen 72 (1952).  
Hauttmann, H., Stahl u. Eisen 72 (1952).  
Cuscoleca, O., K. Rösner u. W. Kühnelt, Stahlfrischen mit reinem Sauerstoff. Mitteilung der Österreichischen Alpine Montanges. Wien 1952 und 1956.  
Legat, A., Schweizer Archiv f. angewandte Wissenschaft und Technik 1956.  
Laizner, H., Radex-Rundschau 1956, H. 8, S. 384.  
Laizner, H., Stahlbau-Rundschau 3 (1957).
9. McMulkin, F. J., Canadian Mining and Metallurgical Bulletin 47 (1954). Iron Age 175 (1955), Journal of Metals 7 (1955).
10. Stahl u. Eisen 73 (1953) und Revue univ. min. 96 (1953).
11. Trenkler, H., u. R. Rinesch, Stahl u. Eisen 78 (1958).  
Trenkler, H., Comptes rendus, Journées Internationales de Sidérurgie, Liège-Luxembourg-Charleroi et Bruxelles, 18-28 juin 1958.
12. Springorum, F. A., K. G. Speith u. W. Oelsen: Stahl u. Eisen 73 (1953), Metall Progress 64 (1953).  
Springorum, F. A., K. G. Speith, O. Därmann u. H. vom Ende: Stahl u. Eisen 77 (1957).  
Springorum, F. A., K. G. Speith: Revue Universelle des Mines 96 (1953).  
Lambert, M., Comptes rendus, Journées Internationales de Sidérurgie, Liège-Luxembourg-Charleroi et Bruxelles, 18-28 juin 1958.
13. Metz, P., Iron and Coal Trades Review 1958; Comptes rendus, Journées Internationales de Sidérurgie, Liège-Luxembourg-Charleroi et Bruxelles, 18-28 juin 1958.  
Metz, P., Neue Untersuchungen über die Verfahren zum Frischen von Roheisen mit reinem Sauerstoff-OCP-Verfahren, Liège Okt. 1958, C. N. R. M.

## Basische Gewölbe und Decken metallurgischer Öfen\*)

Von L. Hütter, München

*(An den thermisch am stärksten beanspruchten Ofenteilen - den Gewölben bzw. Decken - von Hochleistungsöfen kommt man nicht mehr in allen Fällen mit einer sauren Ausmauerung aus; die Entwicklung basischer Gewölbe und Decken hat bei verschiedenen Ofenbauarten und Konstruktionsformen mehrere Stufen zu immer größerer Anwendung basischer Steine durchschritten; den verschiedenen Beanspruchungsarten werden je nach Prozeßführung und Ofenbauart entsprechende Steinqualitäten entgegengesetzt; die Ergebnisse mit basischen Steinqualitäten berechtigen zur Einführung dieser Zustellungweise auf breiter Basis.)*

*(Arches and roofs of heavy duty furnaces, which are subject to the maximum thermal strain cannot always be economically operated with acid lining; the development of basic arches and roofs for different types of furnaces and styles of construction led to an increased use of basic bricks; special brands of bricks were developed in order to meet the requirements of the metallurgic process and the characteristics of the furnace; the results obtained with basic lining material justify its introduction on a large scale.)*

*(Dans la plupart des cas la construction acide ne suffira plus aux parties d'une voûte à arc ou d'une voûte entièrement suspendue soumises à une très forte sollicitation thermique; la mise au point des voûtes à arc et des voûtes entièrement suspendues basiques aux fours de construction différente a conduit en plusieurs étapes à une utilisation toujours croissante des briques basiques; on préconise des différentes qualités de brique appropriées pour les différentes sollicitations en tenant compte du procédé et de la construction du four en question; les résultats obtenus avec des briques basiques permettent d'introduire cette construction sur une grande échelle.)*

Die Gewölbe metallurgischer Öfen, von allen Ofenteilen am stärksten thermisch beansprucht, bilden fast immer ein Kriterium der Lebensdauer, so daß man das Ofengewölbe oder die Decke mit Recht beispielgebend für die Gesamtanlage behandeln kann.

Im Zuge der Leistungssteigerung zur Erzielung einer hohen Wirtschaftlichkeit — vor allem bei Verarbeitung ärmerer Einsatzstoffe — konnte auch die Nichteisen-Metallindustrie, ähnlich wie in der Stahlherzeugung, an den am stärksten beanspruchten Ofenteilen mit sauren Materialien nicht mehr in allen Fällen das Auslangen finden. Es mußten daher für die dort einsetzenden basischen Ofenbaustoffe der Beanspruchung entgegenwirkende Qualitäten, dazugehörige Zustellungsmethoden und Ofenkonstruktionen entwickelt werden, alle mit der Absicht, die Gesamtlebensdauer des Ofens einschließlich des Gewölbes auf ein optimales Maß zu bringen.

So wurden zum Beispiel bei größeren Kupferflamöfen, bei welchen die Angriffe auf einem Silikagewölbe infolge der angestiegenen Härte der Betriebsbedingungen im Bereiche der Chargieröffnungen abnormal groß waren, Längsstreifen mit basischen Steinen eingebaut, die eine Verlängerung der Gesamt-Ofenreise mit dieser gemischten Gewölbe-Bauweise brachten (Abb. 1). Die Haltbarkeit des Gewölbes wurde durch die Haltbarkeit des mittleren Teiles aus Silika bestimmt. Der Anteil der basischen Schultern eines solchen kombinierten Gewölbes wurde später weiter erhöht, führte aber in der Folge zu einer verstärkten Neigung, übermäßig auszuknicken und auch mehr abzuplatzen. Die logische Antwort gab der nächste Schritt, das gesamte Ofengewölbe mit aufgehängten, blechummantelten, chemisch gebundenen Magnesit-Chromsteinen auszuführen.

Ein anderes Entwicklungsstadium stellt die basische Zustellungsform bei einem Kupferflamöfen für jene Ofenpartien dar, die durch seitlich eingeführte Brenner am Kopf und durch das Polen beim Abzug stärker als die übrigen Gewölbeteile beansprucht werden.

Hier wurde die Abdeckung in ihrer ganzen Breite mit basischen Steinen verlegt, während der dazwischenliegende Teil des Gewölbes in der Ofenlängsrichtung noch mit Silika verblieb (Abb. 2). Das verschiedene Verhalten der basischen und sauren Steine

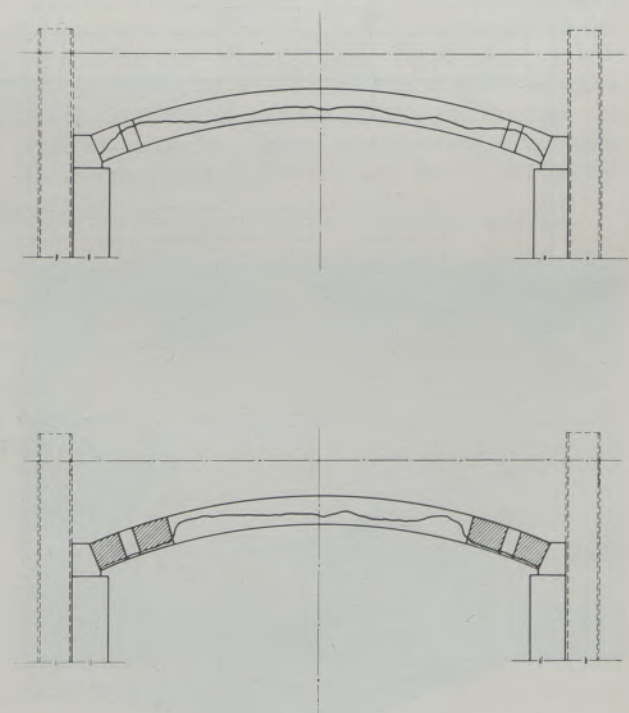


Abb. 1

Kombinierte Verlegung saurer und basischer Gewölbesteine in Ofenquerrichtung

\*) Ausführliche Wiedergabe des Vortrages, gehalten bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute am 9. 9. 1958 in Wiesbaden.

hinsichtlich Wärmedehnung, Absorption und chemischer Reaktion führte in späterer Zeit ebenfalls zur ganzbasischen Hängedecken-Konstruktion.

Das sogenannte Zebra-Gewölbe, das die variierende Anwendung von Silika und basischen Gewölbestreifen in dem jeweils benötigten Umfang gestattet, soll in diesem Zusammenhange genannt werden, da diese Konstruktion — für Siemens-Martin-Öfen öfters verwendet — auch als Übergangslösung in der Metallindustrie angesehen werden kann (Abb. 3).

Eine ähnliche konstruktive Lösung ist das sogenannte Schwarz-Grau-Gewölbe (1), welches in solchen Fällen bei Flammöfen angewendet wird, als die besondere Beanspruchungsform bei ganzbasischer Zustellung die abwechselnde Anordnung von Chrommagnesit- und Magnesitchrom-Gewölbestreifen erfordert und damit eine optimale Lebensdauer erzielen läßt.

Nun ist bei den kombinierten Verlegungsarten die Hängedecke im Gegensatz zum freitragenden Gewölbe bedeutend leichter und einfacher der Form des Silikagewölbes anzupassen. Dies ist wiederum der Grund, warum sich die Hängedecke bei Kupfer-Schmelzöfen viel schneller eingeführt hat als bei Siemens-Martin-Öfen, wo erst mit dem zeitlich län-

geren Übergang über das Hängestützgewölbe der heutige Entwicklungsstand der basischen Hängedecke erreicht werden mußte.

Für die Zustellung von Siemens-Martin-Öfen in der Stahlindustrie, die trotz verschiedener Konstruktion als Flammöfen gerne mit den Öfen der Kupferindustrie verglichen werden, ist es im Verlaufe der Entwicklungsjahre ziemlich leicht gewesen, ein Schema aufzustellen, um die Konstruktion und Steinauswahl in eine Norm zu bringen. Die Prozesse in der Metallindustrie sind zufolge verschiedener Rohstoffe und Aufschließungs-Verfahren viel komplizierter. Der Ofenbauer und Zustellungstechniker ist daher gezwungen, jeden Fall einzeln zu behandeln.

So bildet beispielsweise das sogenannte Kupfertreiben, das einerseits nichts mit der Burstingbeanspruchung, wie sie beim Stahlverfahren auftritt, zu tun hat, und andererseits auch kein Wärmedehnungsvorgang ist, ein schwieriges Problem. Das geschmolzene Cu dringt, wegen zu großer Oberflächenspannung, nicht in den Stein ein.

Durch den im Prozeß vorkommenden Wechsel von Reduktion und Oxydation kann im Entstehungszustand ein Eindringen von Metall- und Metalloxyddämpfen stattfinden, welches zur Primärdehnung, also

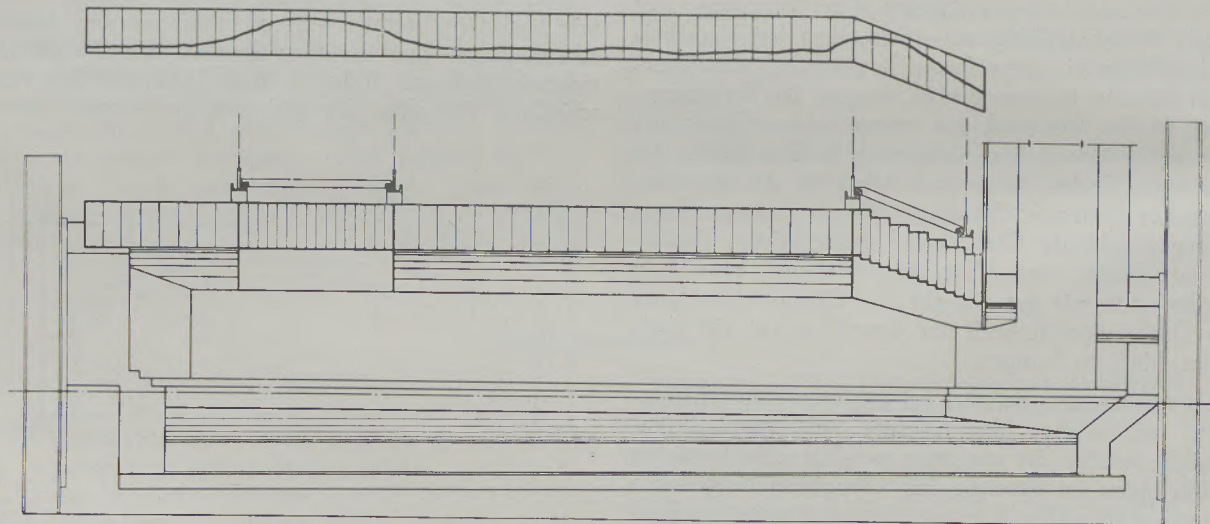


Abb. 2

Kombinierte Verlegung saurer und basischer Gewölbesteine in Ofenlängsrichtung

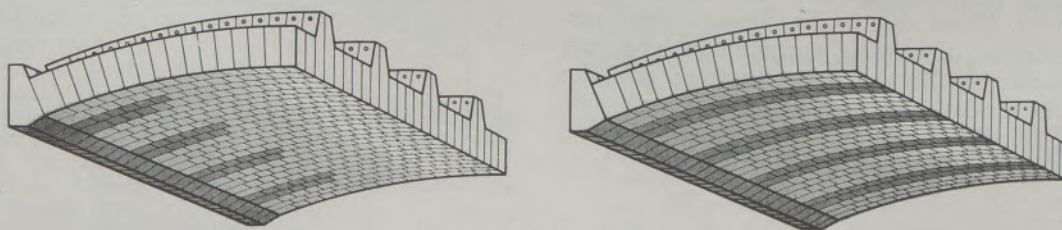


Abb. 3

Zebra-Gewölbe und Schwarz-Grau-Gewölbe

der reinen Wärmedehnung, noch die Sekundärdehnung durch Eindringen von  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}$  hinzufügt und so zu zeitlich nicht begrenzter Ausdehnung eines Steines beziehungsweise Ofenteiles führt und diesen in seiner Stabilität gefährdet. F. Trojer, Radenthein, hat am 19. September 1958 in Wiesbaden (2) in einer ausführlichen Arbeit über dieses Thema berichtet und anhand von zwei Schliffbildern, die hier gezeigt werden, ungefähr folgende Erläuterungen gegeben:

„In die feuerfesten Steine dringt von der Feuerseite her  $\text{Cu}_2\text{O}$  entlang der Poren ein. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  kann natürlich sowohl aufgespritztes  $\text{Cu}_2\text{O}$  sein, als auch von oxydierten Kupfertröpfchen stammen. Im

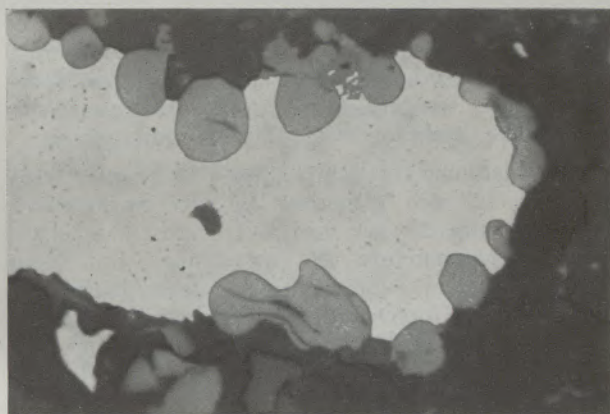
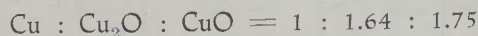


Abb. 4

Auflicht, Detail aus Chrommagnesitstein, 200 x vergrößert. Pore mit metallischem  $\text{Cu}$  gefüllt. Randlich beginnende Oxydation zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  (graue Kugeln). Die Steinkomponenten sind nahezu schwarz

Stein kommt es im Laufe des ständigen Wechsels der Ofenatmosphäre (Dichtpolen — Zähpolen) zum Abbau des  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu metallischem  $\text{Cu}$ , neuer Porenfüllung und schließlich zum Auftreiben der feuerseitigen Steinbereiche, wenn vornehmlich die kleineren Poren voll gefüllt sind (Abb. 4 u. 5).

Das Treiben ergibt sich aus der Oxydation des  $\text{Cu}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch den Wechsel der reduzierenden Verhältnisse zu oxydierenden (Zähpolen → Dichtpolen). Hierbei tritt in den gefüllten Poren ein erhöhter Raumbedarf im Verhältnis



ein, errechnet aus den betreffenden spezifischen Gewichten 8.95 : 6.14 : 6.4 (leider nur für Raumtemperatur bekannt). Wir beobachteten ein lineares Treiben von Gewölbesteinen bis + 8 % und fanden bisher bei Versuchen + 6 % sowohl bei Chrommagnesit- als auch Magnesitsteinen.“

Das von der Ofen-Atmosphäre und von der Steinporosität stark abhängige Kupfertreiben kann im Verlaufe einer Ofenreise — wie F. Trojer schon erwähnte — bewirken, daß die Ausdehnung bis zu 8 % ansteigt.

Eine solche Dehnung, die bei verschiedenen Öfen und Prozessen verschieden groß auftritt, hat dazu geführt, zum Beispiel die Gewölbe von großen Öfen unabhängig von der Herdarmierung, also von den Stehern, aufzuhängen. Es wurde praktisch festgestellt, daß im Verlaufe eines Jahres die Herdsteher sich in der Ofenlängs- und auch in der Querrichtung bis zu 10 cm, der Herddehnung folgend, verschoben haben. Aus diesem Grunde baut man auch in die Herdarmierung für die Ausdehnung des nach unten gewölbten Herdes Federn, welche über Anker gestülpt sind, ein.

Manche Werke, die diese Erscheinungen bei ihren Öfen in richtiger Weise erkannten, verlegten die Hängedecke unabhängig von der Herdarmierung, indem sie die Decke auf Gebäude- oder Kranbahnsäulen aufhängten. Auch hier war wieder ein Anlaß gegeben, bei Kupferöfen früher zur reinen Hängedecke überzugehen, um so der unkontrollierbaren Ausdehnung der Gewölbesteine auszuweichen.

In einigen Fällen hatte man bei  $\text{Cu}$ -Raffinieröfen gewisse Bedenken, in den Wänden, aber auch im Gewölbe Eisen in Form von Blech-Zwischenlagen oder als Steinummantelung zu verwenden, da man den schädlichen Einfluß des Eisens in der Endanalyse des raffinierten  $\text{Cu}$  fürchtete. Die Praxis hat bewiesen, daß auch bei längerer Verwendung von blechummantelten basischen Steinen in den Brennern, Seiten- und Stirnwänden, über der Badzone, keine wesentliche Beeinflussung der Analyse und der Qualität des  $\text{Cu}$  festgestellt werden konnte, so daß die geschilderte Zustellungsart einschließlich basischer Deckensteine ziemlich allgemein geübt wird.

Die Ergebnisse der letzten Zeit zeigen (3), daß die basischen Steinqualitäten, die in den verschiedensten Ofensystemen der Metallindustrie verwendet werden, weitgehend ihre wirtschaftliche Bewährung gefunden haben (Tabelle 1). Es ist nicht immer leicht, abschließende Resultate zu erfassen, da die gleichzeitige Verwendung basischer Steine verschiedener Provenienz, der intermittierende Betrieb und das oft wechselnde

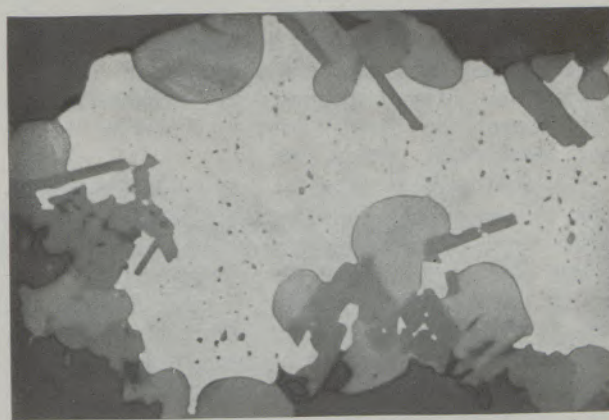


Abb. 5

Auflicht, Detail aus Chrommagnesitstein, 200 x vergrößert. Ähnliche Verhältnisse wie in Abb. 4, nur zusätzliche Delafossitbildung durch Gegenwart von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Delafossit ist tafelig ausgebildet



Tabelle 1

Haltbarkeiten von Gewölben und Hängedecken auf Raffinierflammöfen

Werk Nr.	Kapazität t	Steinqualität	Zahl der Schmelzen
1	70	Radex-E	564
	70	Radex-E	530
2	70	Radex-E	700
3	175	Radex-E	400
	200	Radex-E	425
4	280	Radex-E	250
5	250	Radex-ESK	mit 240 Chargen noch in Betrieb
6	225	Radex-E	206
3	175	Radex-E	mit 574 Chargen noch in Betrieb
3	200	Radex-E	mit 437 Chargen noch in Betrieb

Produktionsprogramm, neben der Zurückhaltung der Werke, Betriebszahlen zu nennen, eine genaue Statistik fast unmöglich machen. Man muß sich daher oft darauf beschränken, nur den zeitlichen Abschluß einer Kampagne zu registrieren und die Tatsache der Nachlieferung diesem abschließenden Resultat als Bestätigung beizufügen.

Einige Beispiele:

Bei einem 225 t/24 h kohlenstaubgefeuerten Cu-Raffinier-Flammofen schließt die Ofenreise — auf die Gewölbehaltbarkeit bezogen — meistens in 12 bis 15 Monaten ab, wobei die in der Hängedecke verwendeten Chrommagnetsteine verschiedener Provenienz sich fortlaufend bewähren.

In Erzschnmelzöfen desselben Werkes, in welchen im Zuge der Leistungssteigerung die Kapazität der Öfen von 600 t auf 800 — 900 t/24 h Konzentrat erhöht werden konnte, wurden mit gebrannten und ungebrannten Chrommagnetsteinen in der Hängedecke eine Lebensdauer von 12 bis 18 Monaten erzielt. Mit ungebrannten Chrommagnetsteinen und chemisch gebundenen Magnesitchromsteinen, welche letztere noch Innenbleche hatten, konnten ebenfalls 14 Monate Betriebszeit erreicht werden.

In einem anderen Werk — bei einem Erzschnmelzofen mit einem täglichen Durchsatz von 800—900 t Konzentrat — zeigte sich wieder ein besseres Verhalten der verwendeten Chrommagnetsteine, gebrannt und chemisch gebunden, je nach Einbaustelle, als die gleichzeitig versuchten chemisch gebundenen blechummantelten Magnesitchromsteine. Das Verhältnis der Lebensdauer 12—15 Monate Chrommagnet zu 5 Monaten Magnesitchrom spricht in diesem Falle deutlich für den temperaturwechselbeständigeren Chrommagnetstein. Es schält sich immer mehr die Methode heraus, sowohl Chrommagnet gebrannt und ungebrannt, aber auch chemisch gebundene Magnesitchrom innenarmiert, je nach der verschiedenen

Beanspruchung der Gewölbeteile, simultan als Hängedeckensteine zu verwenden. Ein derartiges Ergebnis bei einem 800—1000 t/24 h Erzschnmelzofen, schwankend zwischen 15—24 Monaten Haltbarkeit, unterstreicht die Richtigkeit solcher Überlegungen.

Welcher Qualität und Zustellungsart zum Beispiel für das Gewölbe beziehungsweise die Decke der Vorzug gegeben werden muß, kann also nicht eindeutig zugunsten einer basischen Steinqualität entschieden werden. Es stehen demnach für Gewölbe und Decken sowohl gebrannte Magnesitsondersteine mit geringen fremden Beimengungen, zum Beispiel Tonerde, als auch gebrannte Chrommagnetsteine mit mehr als 50 % Chromerzgehalt mit Erfolg in Verwendung. Darüber hinaus setzt sich je nach Ofengröße und Prozeßführung immer mehr der chemisch gebundene Magnesitchromstein, vor allem auch der Hängestein durch (Abb. 6), der mit seinem Chromerzgehalt von maximal 30 % ganz bestimmten Beanspruchungen weitaus besser genügt als der bisher verwendete hochprozentige Chrommagnetstein.

Den blechummantelten Steinen der chromerzärmeren Sorte hat sich in neuerer Zeit der innenarmierte Stein (4) zugesellt mit dem Ziel, durch diese eingepreßte Innenarmierung die Fortsetzung von Rissen aufzufangen und auch die Temperaturwechselbeständigkeit durch Unterteilung des Steines zu erhöhen.

Der Zug zur basischen Hängedecke mit allen ihren Vorteilen in der Steinerzeugung, Lagerung und Einbau, wie sie in zahlreichen Siemens-Martin-Ofen-Zu-

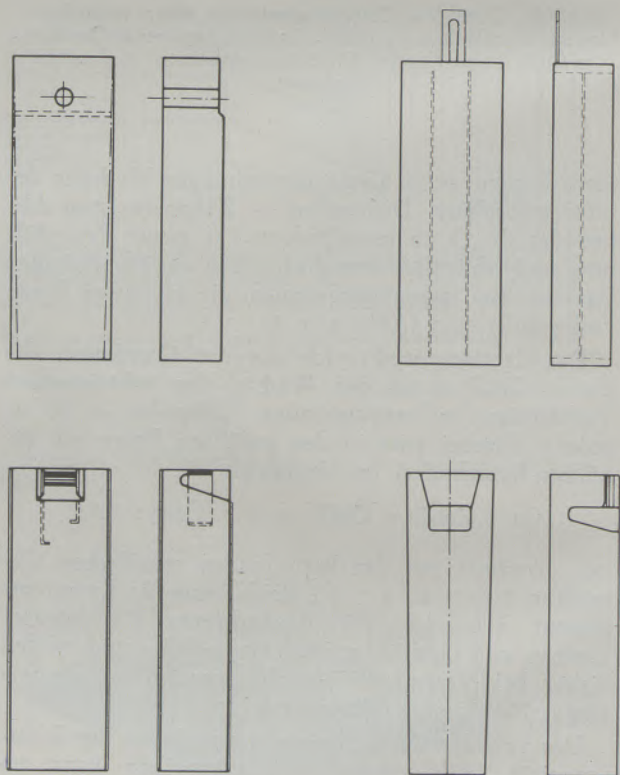


Abb. 6

Verschiedene Hängesteine

stellungen erkannt wurden, ist unverkennbar. Die praktischen Erkenntnisse, die sich ohne weiteres auch auf das gesamte Gebiet der Flammöfen der Metallindustrie übertragen lassen, können in folgender Weise kurz zusammengefaßt werden (5):

1. Vermeidung von schädlichen Kantenpressungen durch drucklose Aufhängung der Rechteck-Steinpaare.
2. Verkürzung der Zustellzeit durch Fortfall des Lehrgerüsts.
3. Verkürzung der Zustellung durch Einsatz von Arbeitsgruppen über die ganze Ofenlänge.
4. Möglichkeit von Heißreparaturen während des Betriebes.
5. Nur zwei Steinformate, Grundformat und kürzere Reparatursteine, damit einfachere Lagerhaltung.
6. Verkürzung der Anheizzeit, da keine Druckbeanspruchung zu befürchten ist.
7. Geringerer Aufwand für Gewölbekontrolle, da keine Federbehandlung.

Die Anwendung dieser Praxis in der Metallindustrie macht jedenfalls schon gute Fortschritte. In den nächstfolgenden Abbildungen können einige für Metallöfen typische Entwicklungs- und Anwendungsbeispiele gebracht werden, da schon positive Resultate vorliegen.

Vergleichsweise sei noch ein Beispiel eines Hängestützgewölbes vorausgeschickt, ausgeführt als Rippen- und Furchengewölbe mit gebrannten Chrommagnesitsteinen bei einem 100-t-Cu-Raffinierofen (Abb. 7). Es kann festgestellt werden, daß in diesem Werk seit vielen Jahren wirtschaftliche Ergebnisse erzielt werden. Bei fortgeschrittenem Verschleiß erlaubt eine solche Konstruktion ein Nachsetzen der Furchenfelder mit neuen Steinen. Das durch Aufhängung und gleichzeitige Abstützung in der ursprünglichen Form gehaltene Gewölbe wird während dieser Prozedur nicht außer Betrieb genommen.

Bei einem kohlenstaub-gefeuerten Erzschnmelzofen von 500 t täglicher Kapazität wurde eine kombinierte Anordnung einer basischen Hängedecke und des anschließenden Silika-Gewölbeteiles vorgesehen

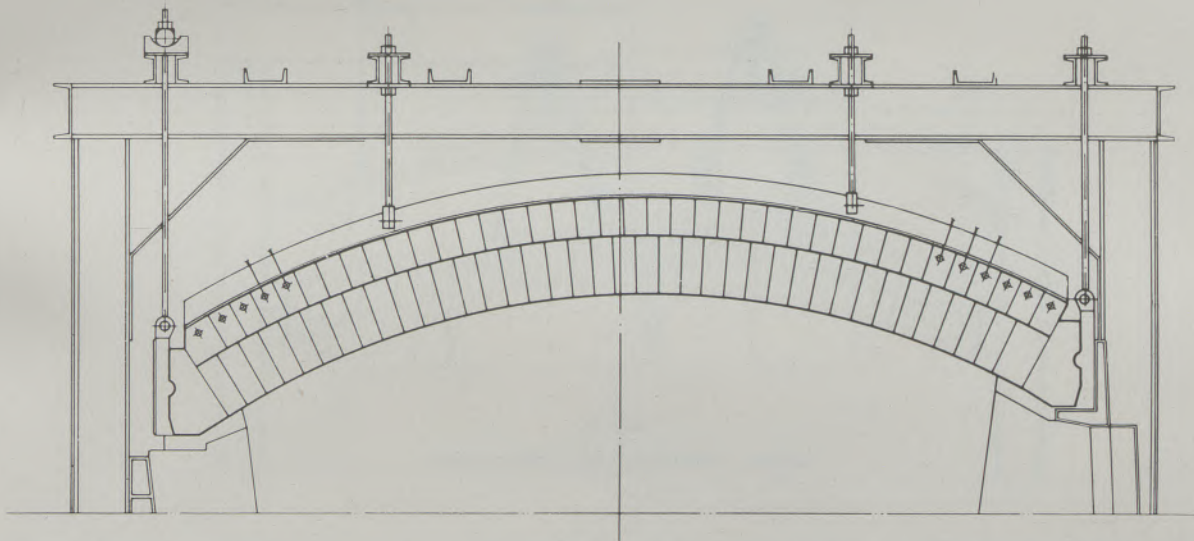


Abb. 7

Das Radentheiner Hängestützgewölbe

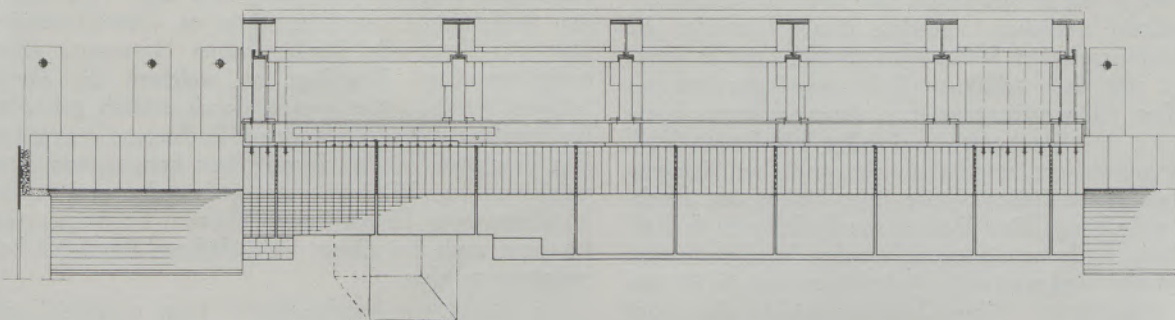


Abb. 8

Basische Hängedecke im stärkstbeanspruchten Gewölbeteil

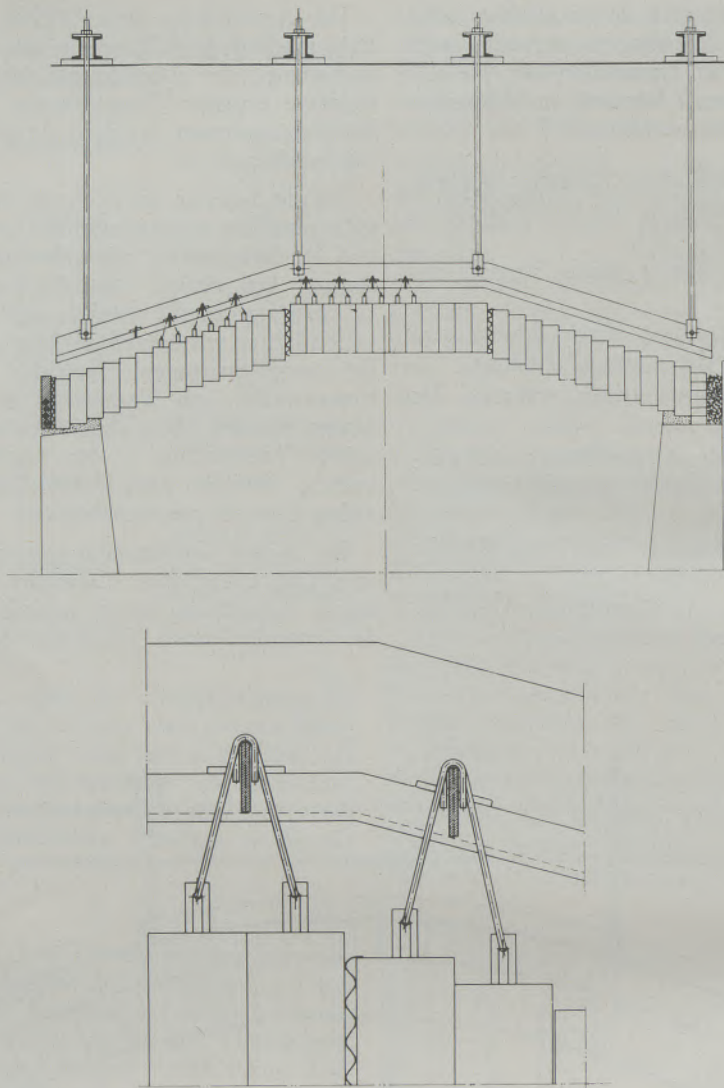


Abb. 9

Basische Hängedeeke mit Laschensteinen

(Abb. 8). Aus Kostengründen hat man in diesem Falle den stärkstbeanspruchten Gewölbeteil mit basischen Rechtecksteinen verlegt. Hier hat sich diese Methode gut bewährt.

Ein Cu-Anodenofen mit einer täglichen Kapazität von 340 t wurde schließlich mit einer Laschenstein-Hängedeeke versehen, nachdem dieses Gewölbe die Entwicklungsphasen Silika-Stichgewölbe, später kombiniert mit dem schrägen Teil zum Fuchs hin als basisches Hängestützgewölbe, durchschritten hatte (Abb. 9). Die Laschensteine in Qualität Radex-SK-I, also innenarmiert, wurden in der auch bei Siemens-Martin-Öfen üblichen Weise über Haken auf Flacheisen aufgehängt. Den Dehnungsverhältnissen in Raffinerieöfen Rechnung tragend, wurden Wellblechfugen mit 30 mm und weiterhin Dehnfugen von je 60 mm offen angeordnet. Diese Dehnung reichte aber noch immer nicht aus, so daß nach 179 Chargen (= Betriebstagen) teilweise abgerissene Laschensteine durch

Lochsteine ersetzt werden mußten, worauf das Gewölbe für die spätere Kampagne wieder in Ordnung war.

Aus einem 225-t-Cu-Raffinerieofen wurden zwei Ausführungsmöglichkeiten für Hängedeecken mit Rechtecksteinen erprobt (Abb. 10). Die erste Ausbildung der Aufhängung von komplizierten Gewölbesteinen über ein Tragblech, das an seiner Unterseite einen aufgeschweißten Steg hat, an welchem die Steine hängen, wurde später ersetzt durch einfach gebogene Drahthaken, die in die Radex-E-Lochsteine eingreifen. Die Tragbügel, die an Rundstäben hängen und diese wiederum von Winkeln getragen werden und an der Herdarmierung durch lange Bolzen befestigt sind, konnten auch bei dieser vereinfachten Bauweise beibehalten werden.

Ein 225 t/24 h Erzschnmelzofen zeigt weitere Typen von Hängedeecken. Auch hier werden die Steine mittels Flacheisen paarweise aufgehängt, so daß sich eine

annähernd stichbogenförmige Gewölbeausführung ergibt. Die darüberliegende Aufhänge-Armierung wird der Gewölbeform angepaßt (Abb. 11).

Durch die Ausbildung einer Hängedecke mit Rechtecksteinen ist es viel einfacher, die Chargieröffnungen zuzustellen, wie das Beispiel eines 400 t/24 h kohlenstaubgefeuerten Erzschnmelzofens zeigt (Abb. 12). Auf der linken Seite ist die frühere mit Silikasteinen verlegte Gewölbekonstruktion mit runden Aufgabelöffnungen erkennbar. Die Hängedecke rechts sieht Radex-E-Lochsteine mit Doppelaufhängung über Flacheisen in Ofenlängsrichtung vor, wobei die Aufgabelöffnung rechteckig durch Herausnahme von je sechs Steinen gebildet wurde. Das rechteckige Einfüllrohr wird von einem Dichtungsring abgeschlossen. In diesem Bereich wurden die Flacheisen so ausgeführt, daß sie das Füllrohr als Rahmen umschließen, wodurch hier die Aufhängung sehr vereinfacht werden konnte.

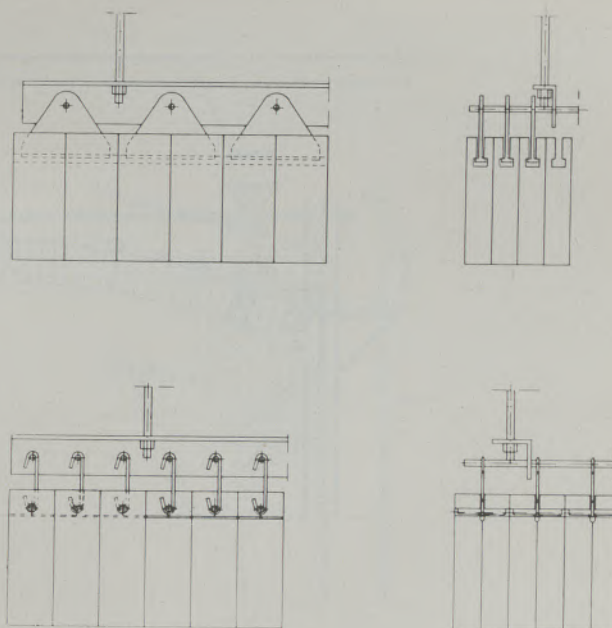


Abb. 10

Besondere Aufhängungsart für basische Deckensteine

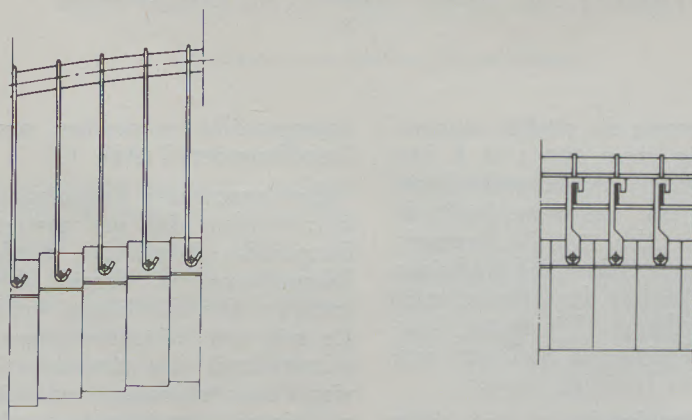
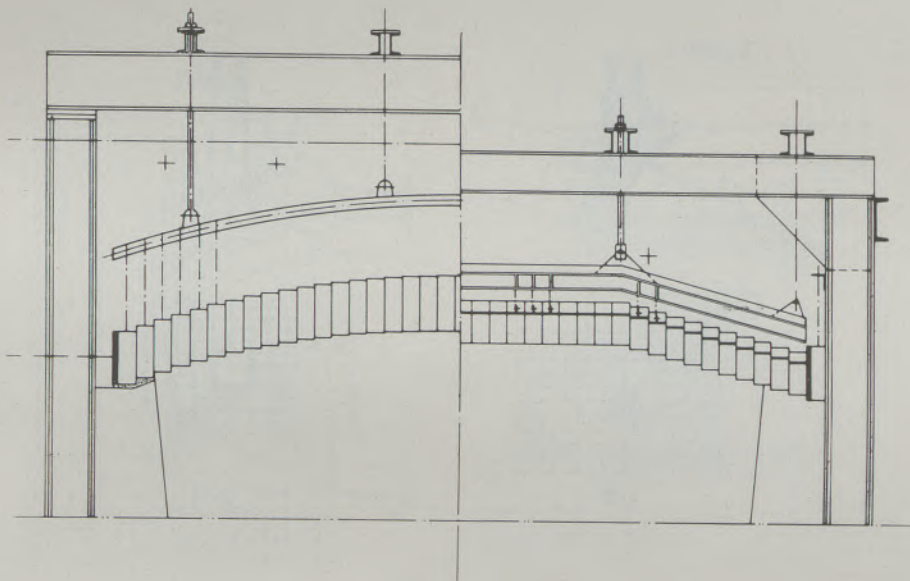


Abb. 11

Aufhängebeispiele bei stichbogenförmiger basischer Hängedecke

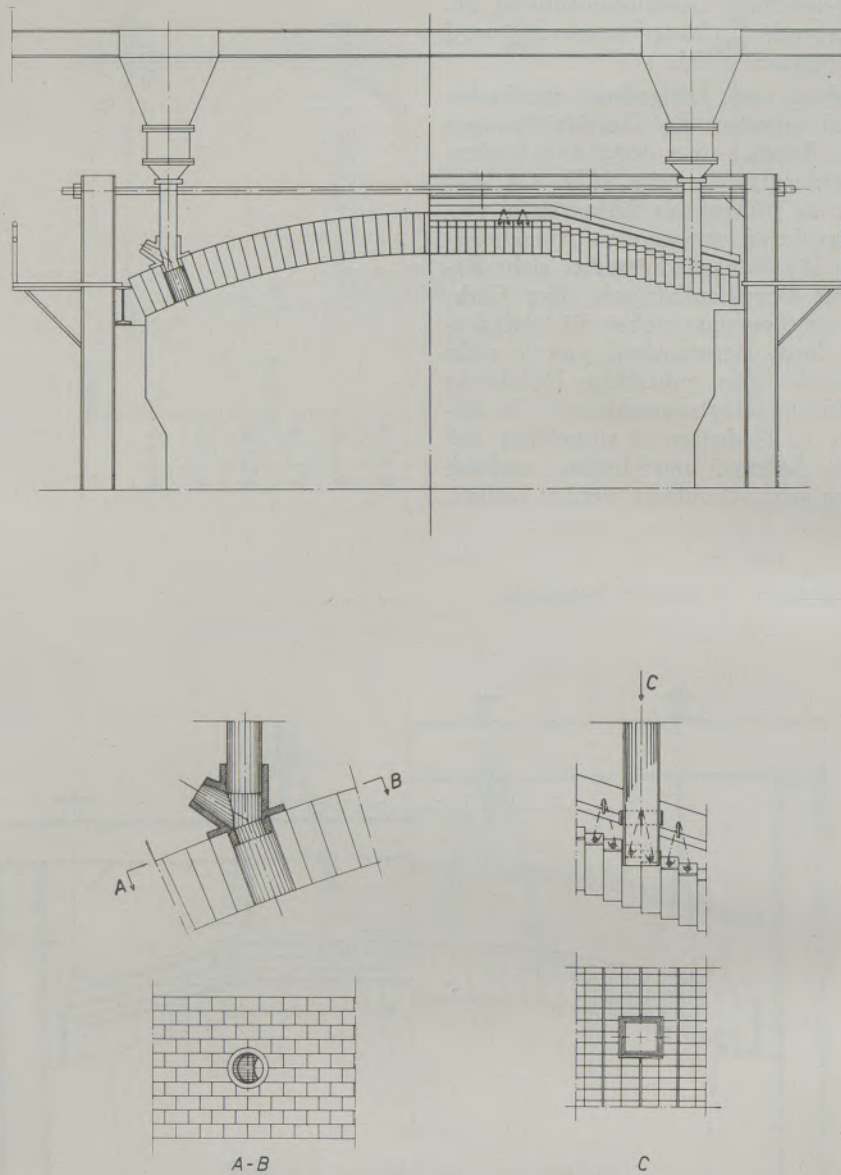


Abb. 12

Ausbildung einer basischen Hängedecke mit Chargieröffnungen

Mit einer Hängedecke konnte die seitlich angeordnete große Chargieröffnung eines 500 t/24 h Erzschnmelzofens von dem schwierig einzubauenden kreisförmigen Füllzylinder auf eine einfachere Rechteckform umkonstruiert werden (Abb. 13). Die Rechtecksteine wurden an extrem lange Haken und Flacheisen, über Breitflanschprofile im Bereiche der Öffnung an ein Konsolen-Trageelement aufgehängt. Die starre Querarmierung dient hier gleichzeitig als Auflager, weshalb besonders lange Haken benötigt wurden.

Auf einen Elektro-Bleierzschmelzofen mit einem Anschlußwert von 4000 KVA bildeten die Elektrodenöffnungen und Füllstutzen — solange ein Stich-

bogengewölbe vorgesehen war — ein schwieriges Zustellungsdetail (Abb. 14).

Eine wesentliche Vereinfachung konnte dadurch erzielt werden, daß das gesamte Gewölbe als ebene Hängedecke ausgebildet wurde, wodurch sämtliche Behauarbeiten im Bereich der Elektrodenöffnungen entfielen. Die Kühlkästen wurden so ausgeführt, daß sie mit den Steinabmessungen übereinstimmten. Es gelang durch eine sinnreiche Zusammenfassung von vier Chargieröffnungen mit einer Elektrodenöffnung zu einem gemeinsamen rechteckigen Kühlkasten, dieses schwierige Konstruktionsdetail einfach zu lösen (Abb. 15).

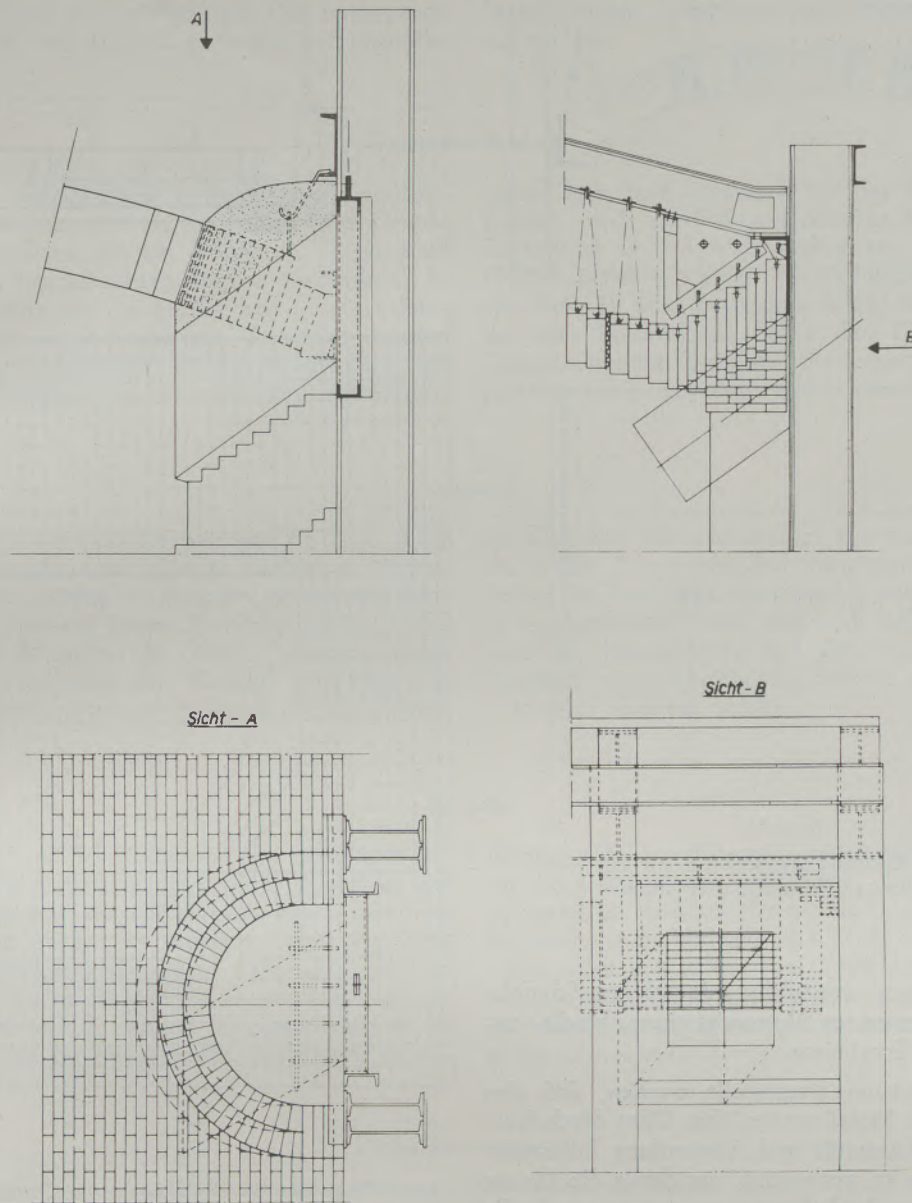


Abb. 13

Ausbildung einer großen Chargieröffnung

Auch diese mit Spezialmagnesitsteinen verlegte Decke wurde ähnlich wie bei Siemens-Martin-Öfen mit Haken und Flacheisen aufgehängt, wobei die Flacheisen mit U-Profilen gehalten werden, die ihrerseits wieder an der starren Ofenarmierung befestigt sind. Mit dieser neuen Zustellungsart, die schon seit mehr als einem Jahr in Verwendung ist, wurde erreicht, daß die Haltbarkeit des früher schon basisch zugestellten Gewölbes weiterhin verbessert werden konnte. Nach einem Jahr Betrieb — da sonst das Gewölbe schon verbraucht war — ist bei der ebenen

Hängedeeke mit Rechtecksteinen noch fast kein Verschleiß festzustellen.

Das Verbindungsstück zwischen der zylindrischen Schwebekammer und dem darunterliegenden Herdofen der Autogen-Schmelzanlage bildete sowohl konstruktiv als auch haltbarkeitsmäßig ein schwieriges Problem. Nach mehreren Versuchen wurde eine Konstruktion gefunden, die — ähnlich der Detrick-Aufhängung der Schachtmündungen bei Regenerativöfen — an eine ringförmige Armierung Lochsteine in gewölbter Form anzuhängen gestattet (Abb. 16). Diese

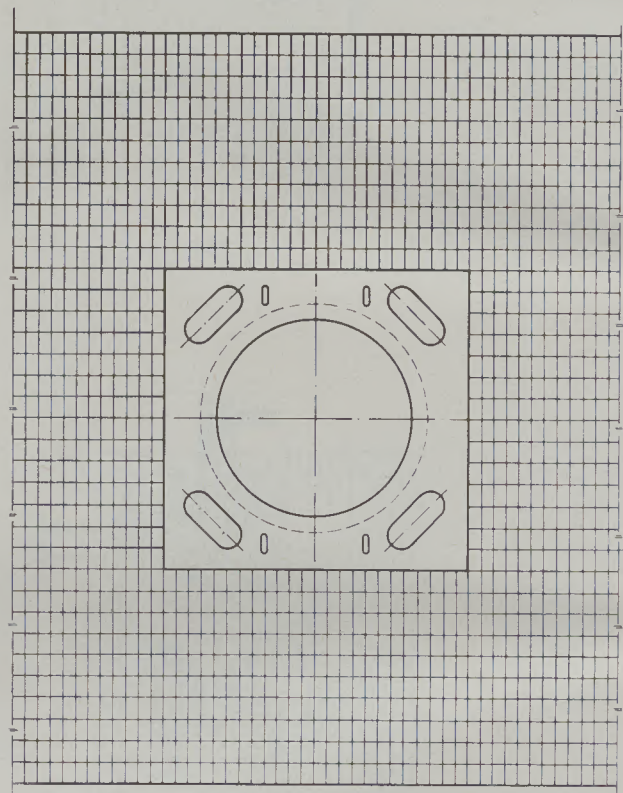
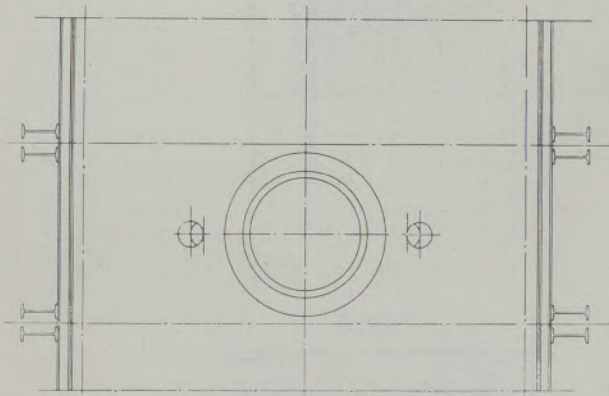
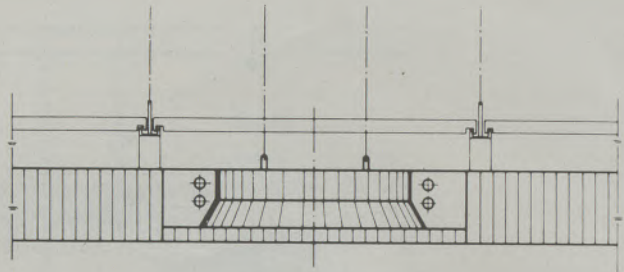
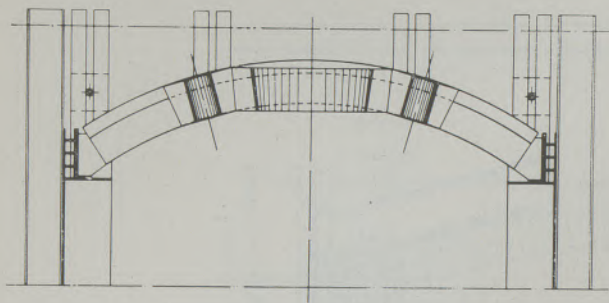


Abb. 14

Gewölbe eines Elektro-Erzschnelzofens mit Elektroden-einführung und Chargieröffnungen

Abb. 15

Ebene Hängedecke mit Kühlkästen, die Chargieröffnungen und Elektrodeneinführung zusammenfassen

einfache Anordnung, ausgeführt mit aus dem Schmelzfluß hergestellten reinen Magnesitsteinen, brachte zufriedenstellende Ergebnisse.

Abschließend kann festgestellt werden, daß den Bemühungen der Metallwerker, ihre Öfen durch Vergrößerung der Kapazität und Anwendung höherwertiger Brennstoffe zu verbessern, um damit die Menge und Qualität des Ausbringens zu steigern, auch die

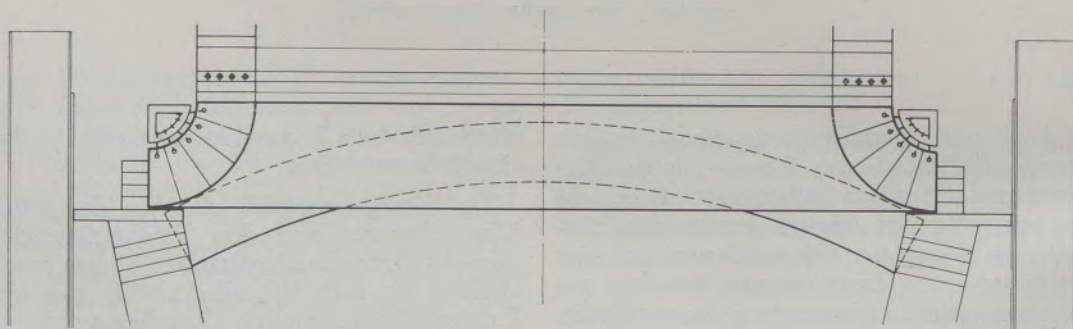


Abb. 16

Übergang Reaktionsschacht / Gewölbe eines Autogen-Schnelzofens

Steinerzeuger und Zustellungstechniker auf der basischen Seite weitgehend gefolgt sind. Das vorliegende Kurzreferat auf dem speziellen Sektor der Gewölbe

und Decken hat versucht, mit einigen Anwendungsbeispielen die Gedanken und Resultate in der Praxis aufzuzeigen.

### Zusammenfassung

Ausgehend von der Einführung basischer Ofenbaustoffe bei Ausmauerung von Gewölben und Decken metallurgischer Öfen, werden die ersten Versuche an den besonders beanspruchten Stellen geschildert. Es wird hierbei nicht nur die konstruktive Seite behandelt, sondern in einer Reihe von Beispielen werden die Überlegungen angeführt, die den thermischen und chemischen Vorgängen in verschiedenen metallurgi-

schen Öfen und Prozessen bei der Wahl der Steinformate und -qualitäten Rechnung tragen. Die bei Zustellung und Betrieb ermittelten Ergebnisse und Erfahrungswerte werden in ausführlicher Weise besprochen. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß der hier beschriebene Stand der Technik in enger Zusammenarbeit zwischen Steinerzeuger, Ofenbauer und Metallhüttenwerken erzielt worden ist.

### Summary

In connection with the introduction of basic lining of arches and roofs of metallurgic furnaces a description of the experiments at places of exceptional wear is given. The research is not limited to constructive problems, but a number of cases is quoted, where deliberations regarding the thermal and chemical processes in the various metallurgic furnaces were

decisive for the selection of the size and brand of the bricks. The results and the empiric data obtained during the lining and operation are discussed in detail. It is emphasized that the high technical standard described was achieved in a close cooperation of the manufacturers of bricks, the furnace constructors and the metal smelting works.

### Résumé

Commençant par l'introduction des matériaux basiques à la construction des voûtes à arc et des voûtes entièrement suspendues des fours métallurgiques, l'auteur décrit les premiers essais faits aux parties de four particulièrement sollicitées. Il n'en traite pas seulement les aspects constructifs mais en citant des exemples, il indique les considérations qui tiennent compte des phénomènes thermiques et chi-

miques dans les différents fours métallurgiques lors du choix des formats et qualités de brique. Les expériences et résultats obtenus au montage et pendant la marche sont discutés en détail. On insiste particulièrement sur le fait que l'état actuel de la technique a été atteint par l'étroite collaboration entre les fabricants de briques, les constructeurs de four et les usines métallurgiques.

### Literaturverzeichnis

1. Schwarz-Grau-Gewölbe, Österr. Patent Nr. 184.197 und 182.725, Deutsches Patent Nr. 954.509, Erfinder Hütter L., München.
2. Trojer, F., Vortrag am 19. September 1958, Keramische Tagung in Wiesbaden, „Kupferoxyd-Bursting an feuerfesten Magnesit- und Chrommagnesitsteinen“.
3. Papst, K., Zustellung von Öfen der Nichteisenmetallindustrie. Radex-Rundschau 1958, Heft 3/4, S. 185.
4. Innenarmerter Stein, Österr. P.-A. Nr. A 1609. USA-A. Nr. 301.942, Erfinder Heuer, R. P., Philadelphia.
5. Leitner, K., Die Einführung von Hängedecken auf Siemens-Martin-Öfen. Radex-Rundschau 1958, H. 3/4, S. 152/153.



# Die Untersuchung der Kornzähigkeit von Schleifmitteln\*)

Von K. Giesen, Düsseldorf

*(Beschreibung verschiedener Zertrümmerungs-Verfahren zur Messung der Zähigkeit von Schleifmittel-Körnungen; Ergebnisse praktischer Untersuchungen; Vorschläge für die Weiterentwicklung von Prüfverfahren - Ergebnisse: Nur scharf ausgesiebte Einzelkörnungen können zur Prüfung Verwendung finden; es wird der Anteil an unbeschädigtem Korn nach der Prüf-Beanspruchung bestimmt; als Siebung hat sich nur die Maschinensiebung bewährt; bei der Handsiebung ergeben sich untragbare Streuungen; die Genauigkeit der Methode ist wesentlich abhängig von der Prüfmenge, welche mindestens 10 g betragen sollte; von den untersuchten Verfahren brachten Zerreibmethode, Druckprüfung und Schleuderverfahren die bisher besten Werte; die Beurteilung eines Prüfverfahrens erfolgt nach seiner Empfindlichkeit, da nicht verschiedene Schleifmittel unterschieden werden sollen, sondern bei jeder einzelnen Schleifmittelsorte die Eigenschaftsunterschiede festzulegen sind.)*

*(Description of various methods of pulverizing abrasants for determining the tenacity of their grains; results of empiric investigations; suggestion for further development of the testing methods; only thoroughly screened grains of one material can be used for the experiments; only mechanical screening has given satisfactory results; deviation found when screening by hand, was beyond tolerance; the precision of the method is dependent to a large extent upon the size of the sample, which should weigh at least 10 g; the best results by the methods tried out up to now were found with pulverizing, compression tests and centrifuging; the methods are judged according to their sensibility, since it is not a case of investigating different abrasants, but to establish characteristics of each individual brand of abrasant.*

*(Description de quelques méthodes de pulvérisation pour mesurer la ténacité des grains des produits abrasifs; résultats des expériences empiriques; propositions pour le développement des méthodes d'essai; résultats: Seulement des grains d'une grosseur uniforme du même matériel, passés au tamis peuvent être utilisés pour les essais; on détermine la portion des grains non-endommagés après l'essais; seulement le tamissage mécanique répond à l'attente; au tamissage à la main on trouve des écarts intolérables; la précision de la méthode dépend principalement de la quantité de la prise d'essai, qui devrait être au moins 10 g; jusqu'à présent les meilleurs résultats furent obtenus avec la trituration, l'examen de pression et avec la centrifugation; une méthode d'essai est jugée selon la sensibilité, comme il ne s'agit pas de distinguer de différents produits abrasifs, mais de déterminer les caractéristiques de chaque espèce de produit abrasif.)*

## Einleitung

Das Verhalten der Schleifkörner in Schleifscheiben, Segmenten, Ringen, Trennscheiben usw. ist wesentlich für die Standfestigkeit der Schleifwerkzeuge. Wenn auch die Natur des Bindemittels keramischer, mineralischer oder organischer Art einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Leistung der damit hergestellten Schleifkörper ausübt, so ist doch der Schleifstoff Siliziumkarbid oder Korund von ausschlaggebender Bedeutung für das Verhalten beim Schleifvorgang.

Schon lange besteht der Wunsch, die charakteristischen Eigenschaften der Schleifkörnungen selbst zu bestimmen, um daraus Schlußfolgerungen auf das spätere Verhalten im Schleifkörper ziehen zu können. Eine Reihe der in dieser Richtung liegenden Prüfmethoden sind — ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben — in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Rahmen der erwähnten Eigenschaftswerte interessiert in steigendem Maße die Widerstandsfähigkeit des Siliziumkarbid- oder Korund-Kornes gegenüber Schlag, Stoß, Druck, Schubbeanspruchung und Abrieb, einer Summe von Eigenschaften, die man — unter Verzicht auf exakte theoretische Deutungen — mit der Elastizität und dem Widerstand gegen dauernde Deformation, sowie der Veränderung der

Oberfläche in Verbindung bringen kann (1). Dieser Eigenschaftsbegriff ist in den vorliegenden Erörterungen als Zähigkeit des Schleifkornes bezeichnet. Je zäher ein Korn ist, um so widerstandsfähiger wird es gegenüber Stoß und Schlag sein. Sein Verhalten gegenüber dem Abrieb wird sich nach der Kohäsion der einzelnen Kornkristallite richten. Ein sprödes Korn dagegen wird gegenüber Stoß und Schlag empfindlicher sein und leichter zerbrechen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die komplexen Eigenschaften der Kornzähigkeit durch verschiedene Prüfmethode zu messen, ohne daß jedoch bis heute ein einheitliches Verfahren entwickelt wurde. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen ist die Beschreibung der dem Verfasser aus der Literatur, durch eigene Arbeiten und durch das Entgegenkommen seiner Fachkollegen bekannt gewordenen Methoden, von denen nachfolgend versucht wird, sie systematisch einzuordnen und ihre Wirkungsweise zum Zwecke weiterer Forschungen zu beschreiben. Bei einem Vergleich verschiedener Methoden hat sich herausgestellt, daß das gleiche Schleifkorn nach unterschiedlichen Verfahren untersucht, oder aber nach derselben Methode unter Außerachtlassung exakt gleicher Untersuchungsbedingungen geprüft, keine übereinstimmenden Werte ergibt.

## Einteilung der verschiedenen Meßmethoden

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden der Zähigkeit von Schleifmitteln kann man nach den Gesichtspunkten der Beanspruchungsart folgendermaßen einteilen:

\*) Erweiterte Fassung zweier Vorträge vor der Forschungsgemeinschaft Schleifscheiben im Verein Deutscher Schleifmittelwerke am 26. 9. 1958 in Tübingen und am 19. 6. 1959 in Würzburg.

**Tabelle 1**  
Prüfmethoden für Schleifkörnungen

Eigenschaft	Bestimmungsmethoden	Bemerkungen
Zusammensetzung	Chemische Analyse	
Gehalt an Spurenelementen	Spektralanalyse	
Laugenkochverlust	Kochen mit KOH (27 %) 9 Stunden	Reinheitsprüfung für Siliziumkarbid (Si-Restgehalt)
Spezifisches Gewicht	Pyknometer	
Oberflächenbenetzbarkeit	Kapillaritätsmessung in einem Glasrohr von 7-8 mm Innendurchmesser durch Bestimmung der Steighöhe von gefärbtem Wasser	
Korngröße	Rotap-Siebmaschine, Korn 8 (2,4 mm) bis Korn 220 (44 My) Mikroskop Schlammanalyse für feinste Körnungen: Andreasen Sedimentationswaage photometrisch	
Schüttgewicht	Oestrich-Becher 200 cm <sup>3</sup> in USA Zylinder von 100 cm <sup>3</sup> Inhalt	Die Werte des Schüttgewichtes erlauben Rückschlüsse auf die Kornform
Rüttelgewicht	Norton-Rüttelmaschine mit Becher von 3538 cm <sup>3</sup> Inhalt	Das Rüttelgewicht wird hauptsächlich bei Korngemischen zur Bestimmung der dichtesten Packung benutzt
Magnetischer Kornanteil	Bestimmung des Gehaltes an magnetischen Bestandteilen mit Handmagnet	Laboratoriumstest zur Ermittlung der magnetischen Fe-Anteile (Fe, FeSi, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Brennfarbe	Brennprobe 1300 °C	Diese Farbprobe ist nur bei Normal-Korund gebräuchlich
Härte	Mikrohärte mit Diamantpyramide	Verfahren nach Vickers, Leitz oder Knoop
Kornzähigkeit	Statische und dynamische Abscher- und Abriebprüfungen	

### 1. Statische Methoden

Bei diesem Testverfahren wird die betreffende Körnung einem langsam steigenden oder aber einem schlagartig auftretenden Druck unterworfen, wodurch eine abscherende Beanspruchung erfolgt. Die in dieser Richtung liegenden Untersuchungsverfahren sind das Pemberton-Verfahren, sowie die Preßstempel-Methode der Diskus-Werke.

### 2. Dynamische Methoden

Die dynamischen Methoden beanspruchen das Schleifkorn im Zustand der Bewegung. Teilweise

handelt es sich hier um Testverfahren, bei denen das Korn einer Kollerung durch Kugeln in einer Mühle oder ähnlichen Aggregaten unterworfen wird (Kugelmühlen-Test, Mahlbarkeitsprüfung). Eine Abart hiervon ist die Methode der Feldmühle, bei der zwei Kugeln als Schlagwerkzeug wirken.

Nach einer anderen Beanspruchungsart wird dem zu prüfenden Korn durch Preßluft oder Zentrifugal-Beschleunigung eine kinetische Energie erteilt, die durch Aufprall auf eine Metallplatte plötzlich vernichtet wird und dadurch das Korn zertrümmert

(Zeiß-Mackensen-Gerät, Impact-Test der General Abrasive Co.). Eine zerreibende Beanspruchung erfolgt bei derjenigen Methode, welche das Korn zwischen zwei Platten unter Gewichtsbelastung prüft (Rumpelverfahren). Ebenfalls eine Zähigkeitsmessung durch Reibung stellen das Zerreibverfahren der Tyrolit-Werke und die ähnlich gebaute Maschine des Elektroschmelzwerkes Kempten dar.

Die vorstehend erwähnten zehn Verfahren werden nachfolgend besprochen, die Apparaturen schematisch und in ihrer Ausführungsform gezeigt und ihre Wirkungsweise erläutert. Es ist bei der bisher nur sehr wenig durchgearbeiteten Materie verständlich, daß nicht alle in den Laboratorien der Industrie in Gebrauch befindlichen Testverfahren ermittelt werden konnten. Man kann jedoch annehmen, daß die hauptsächlichsten Typen erfaßt wurden und daß hiermit erstmalig das interessante Gebiet der Zähigkeitsmessung von Schleifkörnungen zusammenfassend behandelt wird.

### Beschreibung der Prüfverfahren

Verschiedene der nachfolgend speziell im Hinblick auf Schleifmittel entwickelten Prüfmethoden sind in ihren Grundzügen bereits für andere grobere, körnige Güter, zum Beispiel Straßenschotter, Gesteine, Beton-Zuschlagsstoffe in Gebrauch. Einen zusammenfassenden Überblick gibt O. Graf (2). Es werden dort Prüfmethode des Widerstandes gegen Schlag und Druck sowie die Abnutzung durch Fallwerk, langsam steigenden Preßdruck, Kugelmühlenbehandlung und Sandstrahlgebläse beschrieben.

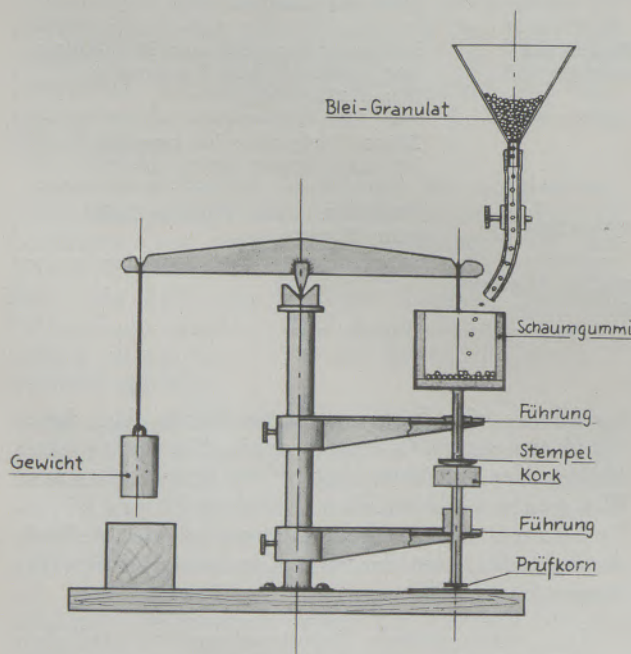


Abb. 1

Vorrichtung zur Härte- und Zähigkeitsprüfung nach Pemberton (Schema)

Eine der wenigen Arbeiten, die sich speziell mit der Bestimmung der Zähigkeit von Schleifmitteln beschäftigt, wurde 1951 von A. Pemberton, London, veröffentlicht (3). Das Pemberton-Verfahren bestimmt die Härte und die Zähigkeit von Schleifmitteln an Einzelkörnern durch Belastung in einer Apparatur, deren Prinzip in Abb. 1 dargestellt ist.

Aus einem Vorratsbehälter wird in ein Auffanggefäß das zur Belastung dienende Bleigranulat einlaufen lassen, welches über ein Gestänge mit Führung das darunter liegende Prüfkorn (Größe etwa  $250 \mu = 0,25 \text{ mm}$ ) bis zum Bruch belastet. Das Gewicht des einlaufenden Bleies bis zum Bruch ist ein Maß für die „Härte“. Bei der Bestimmung der Zähigkeit wird die Apparatur nicht mit Blei, sondern mit Wasser als Belastungsflüssigkeit beschickt, gleichzeitig das Gegengewicht entfernt und das Korn schlagartig beansprucht. Auch hier gilt wieder das Gewicht der belastenden Flüssigkeit als Maß für die „Zähigkeit“ in Gramm. Die Bestimmung der Zähigkeit an einzelnen Körnern bringt es mit sich, daß große Schwankungen bei diesem Verfahren auftreten. Diese Streuung erfordert eine mehrmalige Wiederholung. Pemberton fand als Mittel von zwölf Messungen für einige Schleifmittel folgende Härte- und Zähigkeitswerte:

	Härte in g	Zähigkeit in g
Industrie-Diamant	3500	18,75
Elektrokorund	1280	16,0
Naturkorund	870	9,5
Siliziumkarbid	1740	8,5
Granat	588	7,0
Natursand	235	3,3

In einer zweiten Arbeit werden die früher erhaltenen Ergebnisse ergänzt und die Meßwerte diskutiert (4). Auch bei dieser Veröffentlichung werden die erheblichen Abweichungen, die sich durch die Verwendung einzelner Kristallite ergeben, erwähnt und festgestellt, daß zu den Zähigkeitsuntersuchungen mindestens 30 Bestimmungen notwendig sind, wenn die Abweichungen vom Mittelwert nicht mehr als  $\pm 5\%$  betragen dürfen. Übereinstimmende Ergebnisse brachten Untersuchungen mit der nachgebauten Pemberton-Apparatur im Laboratorium der L o n z a - W e r k e, Waldshut.

Das Gerät ist in Abb. 2 dargestellt.

Die unvermeidlich großen Streuungen für Härte und Zähigkeit, welche sich sowohl bei der Untersuchung von Siliziumkarbid als auch bei Korund-Schleifkörnungen ergaben, ließen erkennen, daß das Verfahren mit größeren Unsicherheitsfaktoren behaftet ist und zur Durchführung infolge der erheblichen Anzahl der Einzelprüfungen viel Zeit erfordert. Nachfolgend sind als Beispiel eine Reihe von Härte-Versuchswerten mit Siliziumkarbid und Block-Korund aufgeführt, an denen die erheblichen Schwankungen ersichtlich sind. Als Korngröße der Schleif-

mittel fanden entsprechend der Vorschrift Körner von 210 bis 250  $\mu$  Größe Verwendung.

Härte nach P e m b e r t o n in Gramm

SiC schwarz	Block-Korund 96 % $Al_2O_3$
1481	2763
1925	2235
1680	2220
1820	2023
1462	2847
1770	2653
1435	1872
2130	2416
1790	2117
1295	2689
1487	1933
1814	1987
Mittelwert 1674	Mittelwert 2312
Abweichungen + 27 %	Abweichungen + 23 %
- 22 %	- 19 %

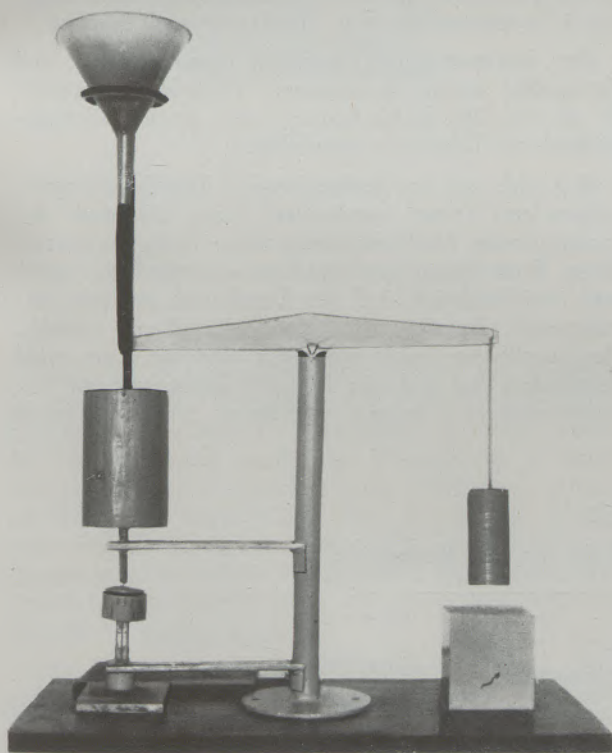
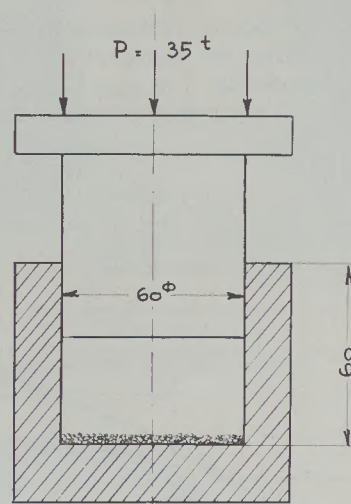


Abb. 2  
Pemberton-Apparatur (Gesamtansicht)

Die zweite Methode der statischen Prüfung von Schleifkornungen ist das Preßstempelverfahren nach Diskus (5). Es besteht darin, daß eine Menge von 100  $cm^3$  des betreffenden Schleifkornes in einem

zylindrischen Gefäß von 60 mm Durchmesser einem langsam ansteigenden hohen Druck von 35.000 kg unterworfen wird. Der spezifische Druck pro  $cm^2$  Preßfläche beläuft sich auf 1,23 t pro  $cm^2$ . Die Prüfmethode gestattet, sämtliche Kornungen bis Korn 220 zu untersuchen. Für die Prüfung wird ein reines aus-gesiebtes Nennkorn verwendet. Die Abb. 3 zeigt das Prinzip dieser Meßmethode.



100  $cm^3$  Prüfkorn

Abb. 3  
Statische Preßprobe (Schema)

Nach der Pressung wird das verbleibende Korn-gemisch einer Rotap-Siebung unterworfen und der unbeschädigte Kornanteil bestimmt. Dieser wird in Prozent des ursprünglich 100 % betragenden Nenn-kornanteiles angegeben und stellt ein Maß für die Kornzertrümmerung und damit für die Zähigkeit des betreffenden Schleifmittels dar.

Die beschriebene Methode ist sehr einfach durch-zuführen und ergibt bei sorgfältiger Arbeitsweise reproduzierbare Werte. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Pemberton-Verfahren sind die Streu-ungen gering, sie betragen, wie zahlreiche Unter-suchungen an SiC und Korund ergeben haben, etwa  $\pm 0,5$  % der Meßzahl. Die nachfolgenden Zahlen zeigen für ein grünes Siliziumkarbid Korn 30 die bei 10 Messungen erhaltenen Werte. Diese stellen den Anteil an unzertrümmertem Korn nach der Behand-lung dar.

34,7 %	34,6 %	
34,6 %	34,8 %	
34,6 %	34,5 %	Mittelwert 34,62 %
34,5 %	34,7 %	
34,6 %	34,6 %	

Als wesentliche Erkenntnis aus zahlreichen Vor-untersuchungen mit dieser Methode muß festgestellt

werden, daß nur ein sehr scharf ausgesiebtcs Nennkorn Verwendung finden darf. Die technischen Körnungen — die bekanntlich eine gewisse Toleranz für grobe und feinere Anteile zulassen — sind ungeeignet, weil sie das Ergebnis sehr stark beeinflussen und keine exakten Schlußfolgerungen zulassen. Diese Erkenntnis, daß nur ein Nennkorn verwendet werden darf, wurde bei sämtlichen Prüfverfahren bestätigt und dürfte damit als wichtigste Voraussetzung für weitere Untersuchungen gelten.

Bei den zahlreichen Versuchen hat sich weiterhin ergeben, daß neben der Korngröße auch die Kornform für die Meßergebnisse von ausschlaggebender Bedeutung sind. Ein abgerundetes, gekollertes Korn, bei

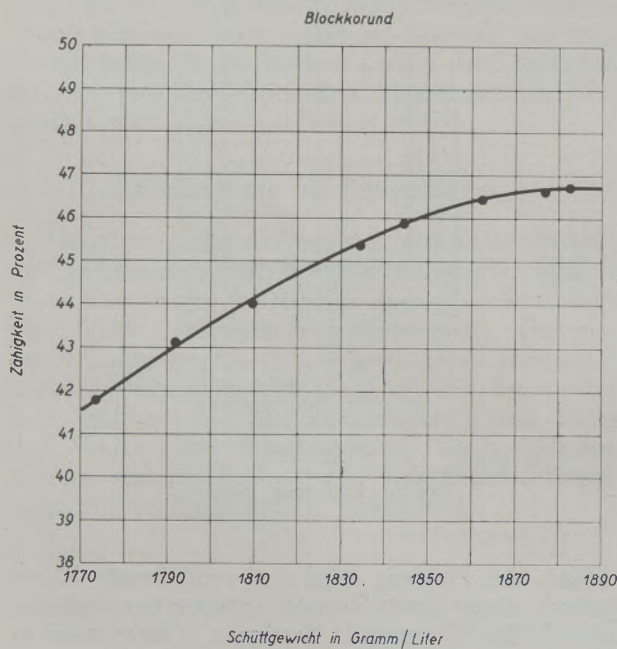


Abb. 4

Abhängigkeit der Kornzähigkeit von der Kornform — ausgedrückt durch das Schüttgewicht

dem die Ecken und Kanten bereits durch eine Vorbehandlung weitgehend abgeschliffen sind, ergibt höhere Zähigkeitswerte, weil das Abbrechen von kleineren Partikeln bereits vorweggenommen ist. Als Maß für das mehr oder minder abgerundete Korn muß das Schüttgewicht herangezogen werden, welches mit dem Oestrich-Becher (200 cm<sup>3</sup>) bestimmt wurde.

Die nebenstehende Abb. 4 zeigt die Zunahme der Kornzähigkeit (unzertrümmertes Korn in %, ermittelt durch die Preßstempelmethode) in Abhängigkeit von dem Schüttgewicht. Es handelt sich jeweils um das Korn 30 eines Block-Korundes, welches durch unterschiedliche Kollierung auf höhere Schüttgewichte gebracht wurde. Die Kurve läßt erkennen, daß mit zunehmender Kornabrundung (höheres Schüttgewicht) die Zähigkeit scheinbar zunimmt. Diese Erscheinung erklärt sich aus der durch die Kollierung vorweggenommenen Absplitterung der Ecken bei den einzelnen Körnern.

Bei den Untersuchungen von Feinkörnungen hat sich ergeben, daß die enthaltene adhäsive Feuchtigkeit von Einfluß auf das Meßergebnis ist. Sobald das Korn etwas Feuchtigkeit enthält, wird der Anteil an unbeschädigtem Korn höher, was sich zum Beispiel bei Korn 150 dahingehend äußerte, daß 1,2 % Feuchtigkeit den Anteil an unzertrümmertem Korn um 3 % gegenüber dem Trockenzustand erhöhte.

Der Zusammenhang zwischen Kornzähigkeit und Korngröße wurde in weiteren Versuchen ermittelt. Er ist für den Block-Korund und grünes Siliziumkarbid aus Tabelle 2 ersichtlich.

Wie sich aus der nachstehenden Tabelle 2 ergibt, steigen mit feiner werdendem Korn die nach der beschriebenen Methode bestimmten Zähigkeitswerte. Diese Beobachtung ist durchaus verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Druck sich auf eine zunehmende Anzahl von Korn-Individuen verteilt. Der spezifische Druck auf jedes einzelne Korn wird vermindert, so daß ein höherer Restgehalt an unzertrümmerter Körnung vorhanden ist. Interessant

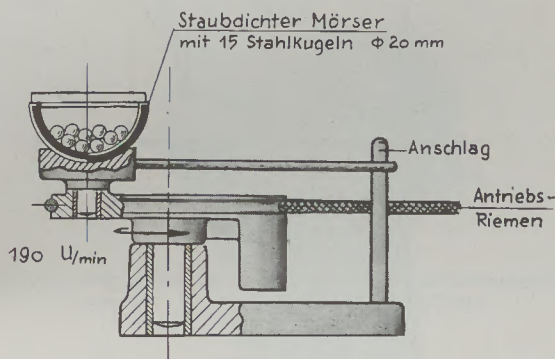
Tabelle 2

Abhängigkeit der Kornzähigkeit von der Korngröße

Siliziumkarbid, grün		Block-Korund	
Korngröße	Kornzähigkeit (unzertrümmertes Korn)	Korngröße	Kornzähigkeit (unzertrümmertes Korn)
8	22 %	8	20 %
12	25 %	12	31 %
20	32 %	20	40 %
30	37 %	30	44 %
60	51 %	60	49 %
100	60 %	100	52 %
150	64 %	150	55 %
220	67 %	220	63 %

ist die Tatsache, daß nach dieser Methode bei feineren Körnungen von 60 ab das grüne SiC eine höhere Kornzähigkeit besitzen soll als Block-Korund. Diese Beobachtung hat sich auch bei schwarzem SiC im Vergleich zu anderen Normal-Korund-Sorten bestätigt. Sie dürfte zusammenhängen mit der Verminderung der Beanspruchung bei feiner werdender Körnung.

Zusammenfassend kann über die beschriebene Preßstempelmethode gesagt werden, daß sie für die Beurteilung der Zähigkeit von Schleifkörnungen gute Anhaltswerte liefert. Bei genügender Reproduzierbarkeit ergeben sich Richtwerte für das Verhalten der Schleifkörnungen. Das Verfahren ist benutzbar bis zum Korn 220, wobei die Schwankungen der Einzelwerte gering sind.



15 Minuten

Einwaage: 50 gr Körnung

Abb. 5a

Horizontal-Kugelmühle (Schema)

Von den dynamischen Prüfverfahren sei zunächst die Methode der Erprobung des Verhaltens in einer kleinen Kugelmühle erwähnt. Es liegt nahe, die Schleifkörnung durch eine Behandlung in einer Laboratoriums-Kugelmühle einer ähnlichen Beanspruchung zu unterwerfen, wie sie in der Praxis beim Schleifvorgang vorkommt. Die Untersuchungen fanden in einer kleinen horizontalen Kugelmühle mit exzentrischem Antrieb statt, wie sie in den Abb. 5a, 5b und 5c gezeigt wird.

Die Durchführung eines Versuches erfolgte dergestalt, daß 50 g der zu prüfenden Nennkörnung mit 15 Stahlkugeln (Durchmesser 20 mm) 15 Minuten lang bei konstanter Umdrehungszahl dem Mahlvorgang unterworfen wurde. Nach der Mahlung wurde das anfallende Korngemisch abgesiebt und aus der Menge des unzertrümmerten Kornes und der sich bildenden feineren Kornfraktion das Zähigkeitsverhalten beurteilt. Auch diese Prüfung ergab, daß mit einem technischen Korn keine reproduzierbaren Werte erreichbar waren, weil die Ausgangskörnung bereits zu große Differenzen hatte. Nur ein ausgesiebtes Nennkorn erbringt übereinstimmende Werte.



Abb. 5b

Gesamtansicht der Kugelmühle



Abb. 5c

Mahlgefäß, geöffnet

doch innerhalb einer Gruppe keine Differenzierung erlaubt. Es läßt sich ganz grob eine Abstufung des Zähigkeitsverhaltens in der nachstehenden Reihenfolge feststellen (in Richtung zunehmender Zähigkeit):

- Siliziumkarbid
- Edelkorund
- Normal-Korund
- Schwarzer Korund (geschmolzener Bauxit).

Das Kugelmühlen-Verfahren gestattet zwar eine grobe Unterscheidung der genannten Schleifmaterialien; es ist jedoch nicht möglich, innerhalb einer Gruppe — beispielsweise des Block-Korundes — Aussagen über größere oder kleinere Zähigkeiten zu machen, wie Abb. 6 zeigt. Der Maßstab dieses Verfahrens ist also zu grob.

Ähnliche Ergebnisse, die darin gipfeln, daß sowohl mit einer technischen Körnung als auch mit Nennkörnungen keine exakten Werte zu erhalten sind, wurden auch in sehr eingehenden unveröffentlichten Untersuchungen der Diskus-Werke in Zusammenarbeit mit dem Battelle-Institut ermittelt. Es bestätigte sich, daß die Abweichungen zu groß sind, um

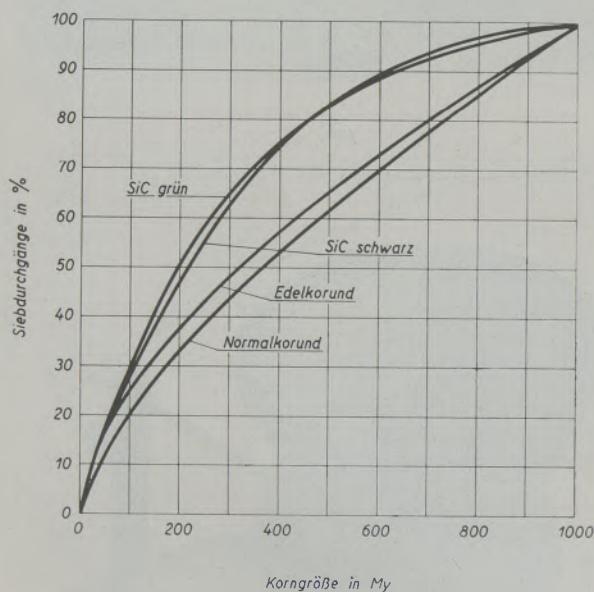
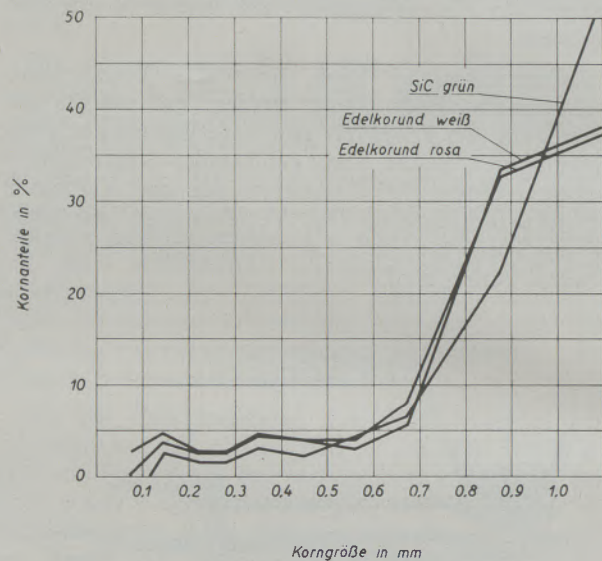


Abb. 6

Ergebnisse der Zähigkeitsprüfung an verschiedenen Schleifmitteln mit der Laboratoriums-Kugelmühle

eine exakte Auswertung der Zertrümmerungswerte zu ergeben. Bei normalen technischen Körnungen ist ein Zusammenhang überhaupt nicht mehr erkennbar. Bei der Verwendung von doppelt ausgesiebten Nennkörnungen kann man eine gewisse Abhängigkeit erkennen, jedoch ist die Empfindlichkeit der Methode nicht ausreichend. Auch hier zeigte sich, daß das Verfahren gewisse Unterschiede zwischen verschiedenen Stoffen (SiC oder Korund) nachweist, jedoch innerhalb dieser Gruppen keine Differenzierung ermöglicht. Die folgende Abb. 7 enthält die ermittelten Mahlwerte aus einem Ausgangskorn 16. Wie die Kurven ergeben, liegen die beiden Edelkorundsorten weiß und rosa so nahe zusammen, daß sie praktisch nicht unterscheidbar sind. Das SiC ergibt in den feineren Körnungen keinen Unterschied gegenüber dem Korund und erst von 0,7 mm ab verläuft die Kurve etwas anders als die Korund-Kurve. Irgendwelche Schlußfolgerungen aus diesen Daten sind nicht möglich, da die Werte zu nahe aneinander liegen.

Schlußfolgernd kann nach den bisherigen Erfahrungen über die Kugelmühlen-Methode gesagt werden, daß sie nicht aussichtsreich beurteilt wird. Man erhält keine verwertbaren Ergebnisse über Zähigkeit und Verwendbarkeit von Schleifkörnungen.



Korngröße in mm

Abb. 7

Zähigkeitsuntersuchungen mit der Kugelmühle nach DISKUS-BATTELLE, Ausgangskorn 16 (1–1,2 mm)

Auch der Mahlbarkeitsprüfer (6) ist versuchsweise für die Bestimmung der Zähigkeit herangezogen worden.

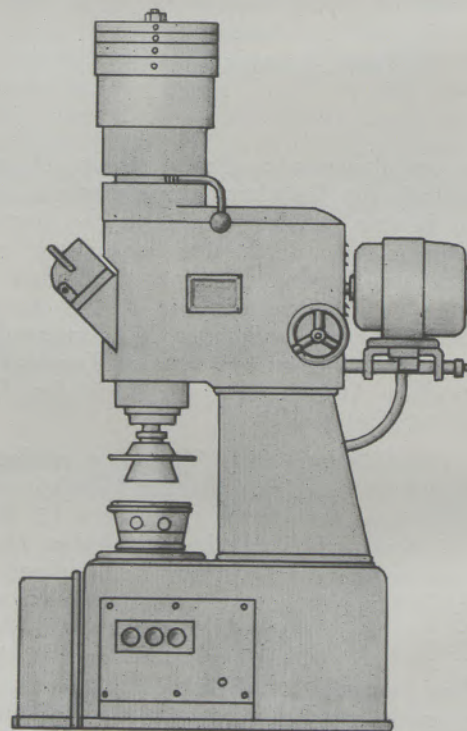


Abb. 8a

Mahlbarkeitsprüfer (Schematische Darstellung)

Der Mahlbarkeitsprüfer besteht aus einem durch Motor gedrehten Mahlring, der durch einen Hebel gehoben und gesenkt werden kann. Der Mahlring ruht mit einer zwischen 20 und 50 kg wählbaren Last auf acht stählernen Mahlkugeln von 25 mm Durchmesser, die in der Mahlschüssel auf einer kreisförmigen Bahn geführt werden. Die drehbar gelagerte Mahlschüssel besitzt ein Feder-Dynamometer, durch

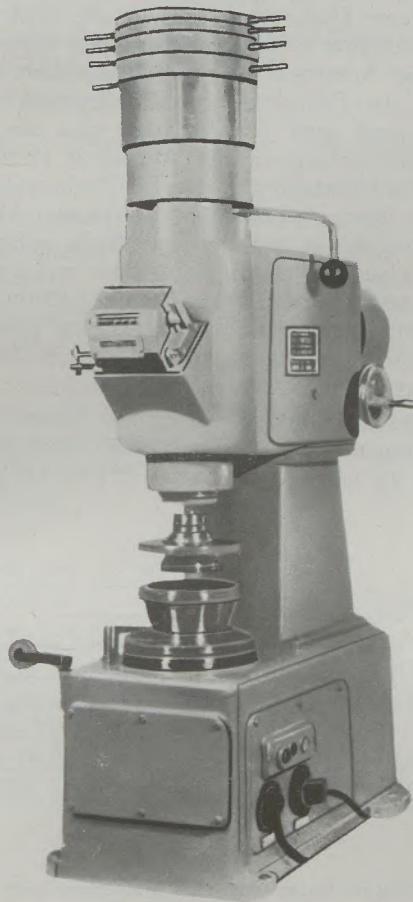


Abb. 8b  
Mahlbarkeitsprüfer (Bauart Tonindustrie)

welches ein Drehmoment übertragen wird, welches dem Mahlwiderstand proportional ist. Eine elektrische Meßvorrichtung registriert die Mahlarbeit über einen Streifen-Schreiber.

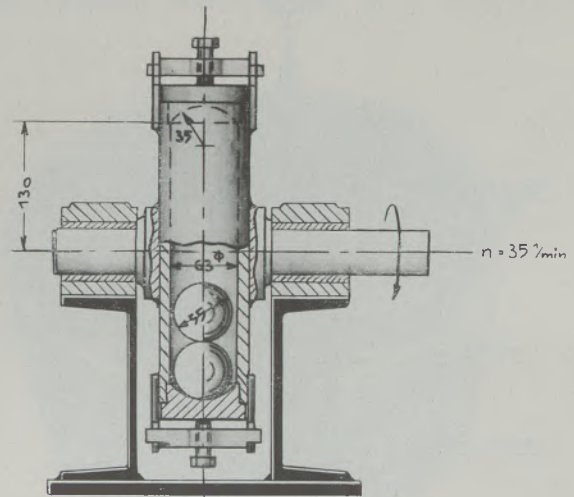
Der Mahlbarkeitsprüfer wird in vereinfachter Form versuchsweise zur Bestimmung der Zähigkeit von Korundkörnungen herangezogen, wobei nicht der Mahlwiderstand, sondern die Veränderung der Körnung bei bestimmter Last und festgelegter Mahldauer gemessen wird (7).

Über diese Prüfung liegen noch nicht genügend Erkenntnisse vor. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sich ähnliche Ergebnisse zeigen werden, wie sie sich bei der Kugelmühle ergeben haben, indem die ermittelten Werte nur Anhaltspunkte erbringen und

keine exakten Unterschiede im Kornverhalten aufzeigen.

Eine Abart des Mahlvorganges durch Kugeln, ergänzt durch eine Fallprüfung, liegt bei dem Testgerät der Feldmühle vor (8).

Wie die Skizze (Abb. 9a) und die Ansicht der Apparatur (Abb. 9b) zeigen, handelt es sich um ein Rohr von 70 mm Durchmesser und 400 mm Länge, welches senkrecht zu seiner Längsachse mit einer Geschwindigkeit von 35 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. In dem Rohr befinden sich zwei Stahl-



Einwaage: 10 gr

Versuchsdauer 8 min (280 Umdr.)

Abb. 9a

Kugelmühle für Zähigkeitsuntersuchung (Feldmühle A. G.)

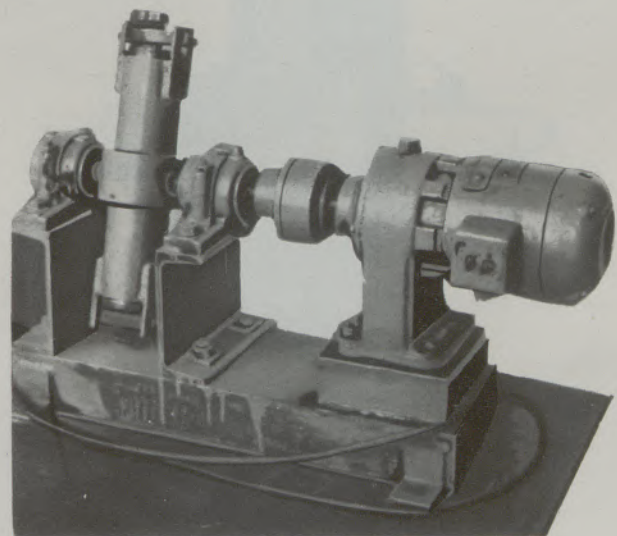


Abb. 9b

Kugelmühle für Zähigkeitsuntersuchung, Ansicht



kugeln von 55 mm Durchmesser, welche als Fallgewichte die eingebrachte Schleifkörnung beanspruchen. Zur Verwendung kommt eine Kornmenge von 10 g, welche aus sorgfältig ausgesiebttem Nennkorn besteht. Die Versuchsdauer beträgt 8 Minuten. Nach beendeter Behandlung wird das Mahlgut erneut gesiebt und aus der entstehenden Siebkurve auf die Kornzähigkeit geschlossen.

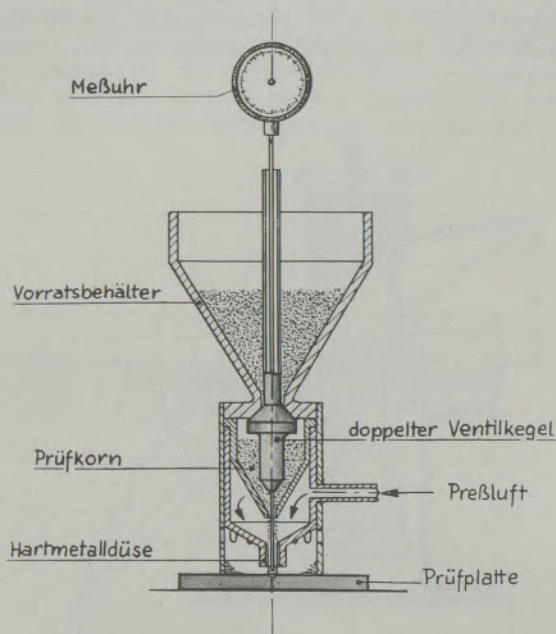


Abb. 10a  
Zeiß-Mackensen-Gerät (Schema)

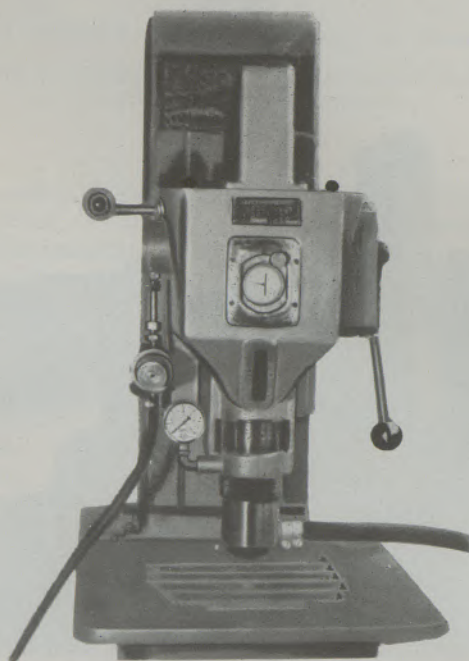


Abb. 10b  
Härteprüfmaschine nach dem Mackensen-Prinzip

Ergebnisse über diese Apparatur sind bisher noch nicht veröffentlicht worden. Es handelt sich um eine Methode, welche vorzugsweise für die Bestimmung der Zähigkeit von Korund ausgearbeitet wurde.

In der Schleifscheibenprüfung wird zur Feststellung des Härtegrades der Scheiben eine Strahlmaschine benutzt, welche unter dem Namen Zeiß-Mackensen-Gerät bekannt wurde (9). Das Prinzip der Apparatur besteht darin, daß ein bestimmtes Korn auf die zu untersuchende Fläche gestrahlt wird und der Verschleiß dieser Fläche ein Maß für die Widerstandsfähigkeit („Härte“) der Schleifscheiben ergibt. Man kann diese Apparatur nun auch umgekehrt zur Bestimmung der Zähigkeit von Schleifmittelkörnungen benutzen, und zwar dadurch, daß man eine ausgesiebte Nennkörnung in die Apparatur einfüllt und sie mit dem Luftstrahl auf eine Prallfläche aufschlagen läßt. Das Korn erhält eine bestimmte kinetische Energie, mit der es auf die Gegenfläche auftrifft und je nach seiner Zähigkeit mehr oder weniger große Absplitterungen erhält. Wenn man die Körnung nach dem Versuch durch eine Siebvorrichtung prüft, kann aus der erhaltenen Kornverteilung auf die Zähigkeit des Kornes geschlossen werden.

Orientierende Untersuchungen mit dieser Maschine zur Bestimmung der Kornzähigkeit wurden bereits vor etwa 20 Jahren von A. Guilleaume durch-

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Edelkorund weiß			30				36	46	60	B
Edelkorund rosa			30				36	46	60	B
Feinkorund			30				36	46	60	B
Halbedelkorund'			30			36	46	60	B	
Blockkorund			30		36	46	60	B		
SiC schwarz			30		36	46	60	B		
SiC grün			30		36	46	60	B		

Abb. 11  
Zähigkeitswerte mit dem Mackensen-Gerät  
(nach Werten von A. Guilleaume)

geführt. Die erhaltenen Werte sind aus dem vorstehenden Schaubild (Abb. 11) ersichtlich (10). Als Ausgangskörnung diente das Korn 30.

Die Zusammenstellung der Abb. 11 läßt erkennen, daß noch keine Einordnung nach der Zähigkeit getroffen ist, da die Normalkorunde weniger zäh sind als die Edelkorund-Sorten. Hier scheinen noch Ungenauigkeiten bei der Messung vorzuliegen, die erst durch eine größere Anzahl von Meßwerten eliminiert werden können.

Die gleiche Zeiß-Mackensen-Apparatur haben Ridgway, Ballard und Bailey (11) benutzt, um die sogenannte Schlag-Abrieb-Festigkeit zu bestimmen. Sie benutzten diese Apparatur zur Ermittlung der Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, indem sie als Strahlmittel Korund verwendeten und verschiedene harte Materialien mit diesem Korund-Strahl behandelten. Es wird also nicht die Zähigkeit

eines Kornes bestimmt, sondern die Erosionsbeständigkeit gegenüber einem strahlenden Korund. Trotzdem sind diese Werte im Zusammenhang mit den vorliegenden Betrachtungen von Interesse. Die nachfolgende Tabelle 3 gibt einige Werte der Untersuchungen wieder, wobei als Verhältniswert die Erosion mit derjenigen einer genormten Glasplatte (Verhältniswert = 1) verglichen wurde.

Tabelle 3

Schlag-Abrieb-Festigkeitswerte nach Ridgway, Ballard und Bailey, gestrahlt mit Korund-Korn 30

Prüfkörper	Verhältniswert
Wolframkarbid-Legierung	600
Borkarbid	182
Stellit	150
Tantalkarbid-Legierung	71
SiC	53
Elektrokorund (Normalkorund 94,5 %)	18
Elektrokorund (Halbedel-Korund 98 %)	17
Quarz	3
Glas	1

Die Schlag-Abrieb-Festigkeit des Glases ist willkürlich mit dem Wert 1 bezeichnet. Die Probe wird solange gestrahlt, bis eine Tiefe von 1 mm erreicht ist, wobei man nach jeder Strahlung die Erosionstiefe mit einer Genauigkeit von 0,01 mm mißt. Die Anzahl der Strahlvorgänge, welche erforderlich sind,

um eine gleiche Tiefe wie bei der Glasplatte hervor-zurufen, wird angeführt. In der Tabelle sind somit die höheren Werte ein Zeichen für eine wesentlich größere Widerstandsfähigkeit als Glas. Es geht aus ihr hervor, daß Korund und Siliziumkarbid dem Strahlmittel einen wesentlichen Widerstand entgegen-setzen, jedoch die karbidhaltigen Legierungen Stellit und WC neben Borkarbid erheblich standfester sind. Diese Untersuchung beweist somit, daß es sich bei der beschriebenen Schlag-Abrieb-Festigkeit weniger um einen Zähigkeitstest als um eine Widerstandsfähig-keit gegen Erosion handelt.

Eine weitere Methode, welche dem Korn eine gewisse kinetische Energie erteilt, um es dann gegen

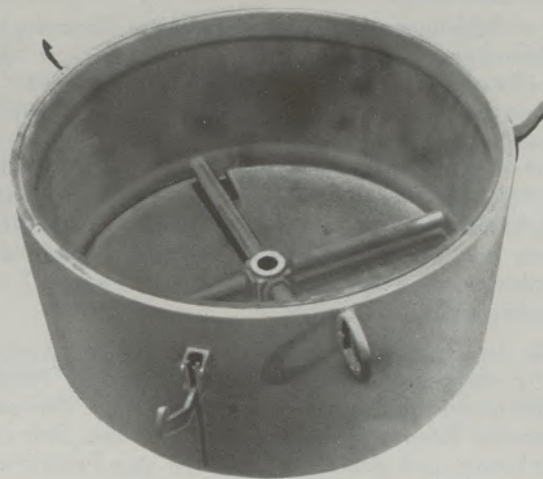


Abb. 12b

Impact-Maschine (Innenansicht)

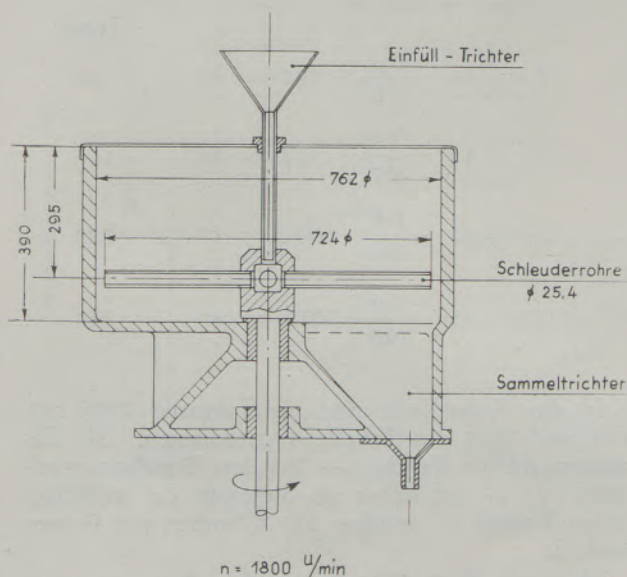


Abb. 12a

Impact-Maschine (Schema)

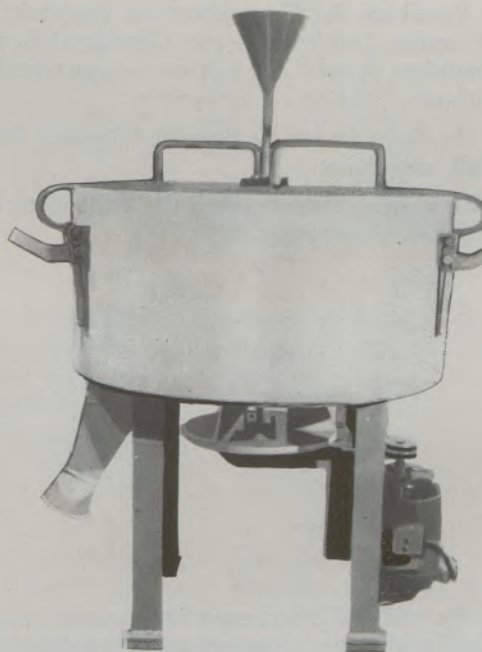


Abb. 12c

Impact-Maschine (Außenansicht)

eine feste Wand zu schleudern, wird von der General Abrasive Co. in Niagara-Falls, N. Y., USA, angegeben. Die zu dieser Prüfung benutzte Apparatur (Impact-Maschine) ist in der Abb. 12a als Skizze, sowie 12b und 12c in der Ausführung abgebildet.

Es handelt sich um eine rotierende kreuzförmige Rohr-Anordnung mit 25,4 mm Rohrdurchmesser (1 Zoll). Die Tourenzahl beträgt 1800 Umdrehungen pro Minute, der Durchmesser des Rohrkreuzes ist 724 mm. Das heraustretende Korn wird gegen eine zylindrische Wandung von 762 mm Durchmesser geschleudert. Die Impact-Apparatur eignet sich nach amerikanischen Angaben für Körnungen von 10 bis 36. Bei feineren Körnungen wurden so große Schwankungen festgestellt, daß die ermittelten Werte nicht verwendbar sind.

Die Schleudermethode benutzt die Zentrifugal-Beschleunigung, um die Widerstandsfähigkeit der Schleifkörnungen gegen Druck, Schlag und Stoß — wie sie bei Schleifscheiben auftreten — zu prüfen. Diese Bruchbeanspruchung wird als Zähigkeit bezeichnet und bedeutet damit den reziproken Wert der Sprödigkeit. Nach der Impact-Methode wird eine Zähigkeitszahl in % ermittelt, die sich aus dem Verhältnis der ursprünglichen Kornzahl pro Gramm des Nennkornes und der Anzahl an zerkleinerten Körnungsbestandteilen ergibt.

Für die Durchführung der Untersuchungen werden 200 g des sorgfältig doppelt ausgesiebten Nennkornes in der Schleudermaschine beansprucht. Das zertrümmerte Korn wird anschließend mit dem Sieb des Nennkornes und den anschließenden vier Fraktionen nach der Rotap-Methode abgesiebt.

Die Berechnung der Kornzähigkeit aus der dann vorliegenden Siebanalyse des behandelten Korngemisches nach den amerikanischen Vorschriften ist außerordentlich kompliziert. Grundsätzlich wird derjenige Anteil an der Gesamtkörnung ermittelt, welcher in seiner Teilchenzahl pro Gewichtseinheit der ursprünglichen Anzahl der Körner — ausgehend von der größten Fraktion — entspricht.

Für ein Korn 16 ist als Beispiel folgender Berechnungsfall aufgeführt:

Die Untersuchungswerte nach der Schleuderprüfung (ROTAP-Sieb-Analyse) sind:

Korn 16	. . . . .	37,7 %
18	. . . . .	21,0 %
20	. . . . .	8,9 %
25	. . . . .	5,6 %
30	. . . . .	4,0 %
feiner	. . . . .	17,8 %
		<u>95,0 %</u>
Verlust	. . . . .	5,0 %
		<u>100,0 %</u>

Für die weitere Berechnung ist nunmehr die Anzahl der Teilchen pro Gramm von Wichtigkeit, da die Zentrifugalkraft nicht nur vom Durchmesser der Zentrifuge und der Winkel-Geschwindigkeit der-

selben, sondern auch von der Masse der geschleuderten Teilchen abhängig ist. ( $K = m \cdot r \cdot \omega^2$ , die Zentrifugalkraft  $K$  ergibt sich aus dem Produkt von Masse  $m$ , Halbmesser  $r$  und dem Quadrat der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ ). Es ist daher notwendig, bei dieser Schleuderprüfung die Anzahl der Kornteilchen zu berücksichtigen, entsprechend der nachstehenden Tabelle 4.

Tabelle 4

Anzahl der Korund-Teilchen pro Gramm

Korn-Reihe	Anzahl der Korundkörner pro Gramm	
	Empirischer Faktor*)	Berechneter Faktor
8/10	48	46,5
10/12	80	78,6
12/14	135	132,6
14/16	227	223
16/18	382	373
18/20	641	629
20/25	1073	1052
25/30	1818	1785
30/35	3087	3023
35/40	5125	5030
40/45	8752	8570
45/50	14540	14460
50/60	24040	23950
60/70	41000	40200

\*) Für die laufende Qualitätskontrolle wird der empirische Faktor verwendet

Aus der Siebanalyse wird nunmehr die Anzahl der Teilchen der verschiedenen Korngrößen berechnet:

		Total
Korn 16	$\frac{37,7}{100} \cdot 227 = 86$	86
18	$\frac{21,0}{100} \cdot 382 = 80$	166
20	$\frac{8,9}{100} \cdot 641 = 57$	223
25	$\frac{5,6}{100} \cdot 1073 = 60$	283

In der Aufstellung sind die Faktoren 227, 382, 641 und 1073 aus Tabelle 4 entnommen. Die Gesamtanzahl der Teilchen — bei dem Berechnungsbeispiel 283 — ist höher als diejenige des ursprünglichen Kornes 16, welches 227 Körnchen pro Gramm enthielt.

Um nun auf die Zähigkeitszahl zu kommen, ist es notwendig, die gefundenen prozentualen Anteile in der feinsten Kornfraktion auf die ursprüngliche Kör-

nerzahl zu reduzieren. In dem vorliegenden Fall muß hierzu die Differenz zwischen der endgültigen Kornanzahl 283 und der Ausgangskornzahl 227 dividiert werden durch die Anzahl der feinen Körner (60 Teilchen des Kornes 25):

$$\frac{283 - 227}{60} \cdot 100 = 93 \%$$

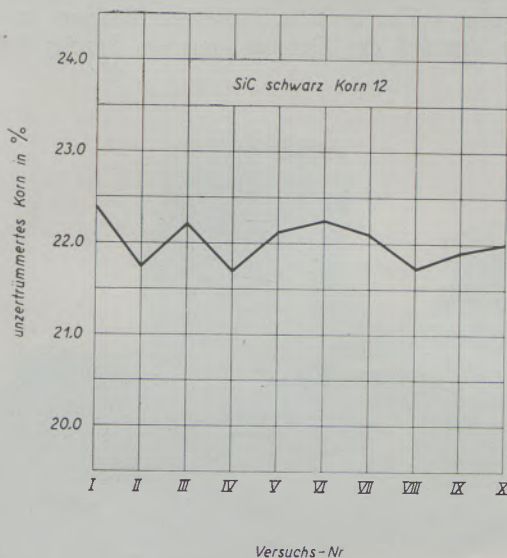
Der Wert des letzten Siebes wird um diesen Betrag (93 %) korrigiert.  $5,6 \cdot 0,93 = 5,2 \%$ . Aus den ermittelten Zahlen wird nun der Zähigkeitswert errechnet:

Korn 16 . . . .	37,7 %
18 . . . .	21,0 %
20 . . . .	8,9 %
25 . . . .	5,6 %
Summe der Fraktionen 16-25	73,2 %
vermindert	
um Teilchen-Überschuß	— 5,2 %
	68,0 % Zähigkeitszahl

Diese Zähigkeitszahl 68,0 % beleuchtet die Wirkung der Schleuderbehandlung bis zu einer Endkörnung, die derart zusammengesetzt ist, daß 68 % davon eine gleiche Teilchenanzahl pro Gramm wie die Ursprungskörnung 16 besitzt. Eine niedrigere Zähigkeitszahl (zum Beispiel 51 %) weist auf ein spröderes, leichter zerreibliches Korn hin.

Es wird in der Arbeitsvorschrift der General Abrasive Co. festgestellt, daß die Berechnung sehr mühsam ist. Aus diesem Grunde werden bei serienmäßigen Bestimmungen Eichkurven verwendet, wodurch ebenfalls befriedigende Werte erreicht werden. Die Fehlergrenze des Verfahrens wird nicht angegeben.

Das Impact-Verfahren ist in seiner Durchführung



Versuchs-Nr

Abb. 13

Streuungen bei 10 Untersuchungen von schwarzem SiC-Korn 12 nach der Impact-Methode

einfach und schnell und — wie Versuche im Laboratorium des Verfassers ergeben haben — gut reproduzierbar. Die bei gleichem Kornmuster in verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte streuen nur gering. Es wurde gefunden, daß die Abweichungen  $\pm 0,5 \%$  des Meßwertes betragen, was als sehr günstig zu bezeichnen ist. Die nebenstehende Abb. 13 zeigt die geringen Streuungen bei der Untersuchung von schwarzem Siliziumkarbid Korn 12.

Schwierig ist die außerordentlich langwierige Auswertung des Impact-Testes bis zum Erhalt der Zähigkeitszahl. Ein Vergleich der erhaltenen Werte, angegeben als unzertrümmerte Körnung — also nicht nach General Abrasive Co. berechnet — zeigt, wie die nachfolgende Tabelle 5 verdeutlicht, daß von der Körnung 36 ab das Siliziumkarbid scheinbar zäher ist als Korund. Hier täuscht also die Methode, was auch wohl der Grund dafür sein dürfte, daß General Abrasive Co. nur bis zur Körnung 36 nach dem Schleuderverfahren prüft. Diese scheinbare Umkehrung des Zähigkeitsverhaltens deckt sich mit den gleichen Beobachtungen bei dem Preßstempel-Verfahren (siehe Tabelle 2). Sie hängt vermutlich zusammen mit der Verminderung, der dem Korn aufgezwungenen Belastung mit feiner werdender Körnung.

Tabelle 5

Schleudermethode: Abhängigkeit des Anteiles an unzertrümmertem Korn bei verschiedenen Korngrößen

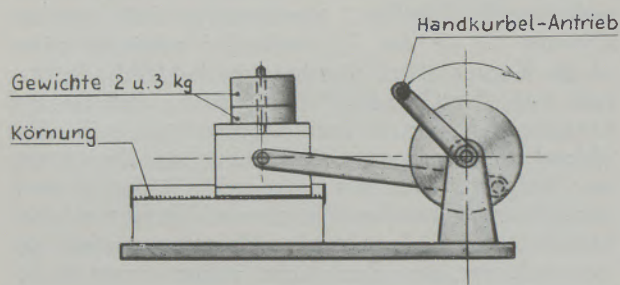
Korn	Block-Korund	SiC grün
8	17,5 %	13,8 %
12	33,1 %	27,4 %
16	47,3 %	40,0 %
20	52,6 %	45,2 %
24	57,0 %	50,9 %
30	59,5 %	56,1 %
36	62,0 %	60,8 %
46	65,1 %	68,7 %
60	66,7 %	76,0 %
80	67,2 %	80,9 %

Die aufgeführten Zähigkeitszahlen sind nicht nach der angegebenen Korn-Auszähl-Methode berechnet, sondern als unzertrümmertes Korn angegeben. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß die nach der vorgeschriebenen Berechnung ermittelten Werte zwar etwas höher, aber in gleicher Richtung liegen, so daß die Tendenz sich durch das Berechnungsverfahren nicht ändert.

Eine andere Art der Schleifkorn-Prüfung besteht in der Bestimmung des Widerstandes gegen Reibung bei bestimmten Belastungen. In diese Kategorie gehört zunächst die sogenannte Rumpel-Methode, welche bereits Ende der dreißiger Jahre in Dresden-Reick entwickelt wurde (12). Bei dem Rumpel-Ver-

fahren handelt es sich um eine Apparatur, bei der das zu prüfende Korn zwischen zwei Reibplatten auf die Abriebfestigkeit und damit auf die Kornzähigkeit untersucht wird. Abb. 14a zeigt das Prinzip der Apparatur und Abb. 14b und 14c die Ansichten. Das Verfahren wird in der Besprechung der Schleiftechnischen Tagung, Berlin, vom 23. September 1953 SVT, Band 185 (Verlag Technik, Berlin), kurz angedeutet, ohne daß Einzelheiten erwähnt werden.

Eine Druckplatte von 120 x 120 mm wird durch einen handbetätigten Exzenter auf einer Grundplatte von 125 x 185 mm hin- und hergeschoben. Die Druckplatte kann durch Zusatzgewichte über ihr Eigen-



50 Umdrehungen

Einwaage 5 gr Körnung

Abb. 14a

Rumpelmaschine (Schema)

gewicht von 3,2 kg hinaus auf 5,2 kg und 8,2 kg Gesamtlast gebracht werden. Die Flächenbelastungen betragen dann 22 g/cm<sup>2</sup> (Eigengewicht der Druckplatte), 35 g/cm<sup>2</sup> mit 2 kg Zusatzgewicht und 56 g/cm<sup>2</sup> mit 5 kg Zusatzgewicht.

Die Untersuchung erfolgt an 5 g der besonders sorgfältig ausgesiebten Nennkörnung. Auch hier ist die Verwendung der technischen Körnung wegen der auftretenden Streuungen nicht möglich. Das Nennkorn wird auf die Mitte der Grundplatte verteilt und nach Auflegen der Druckplatte dieses durch 50 Umdrehungen der Handkurbel dem Zerreibvorgang unterworfen. Die gleiche Prüfung wird mit dem Eigengewicht der Druckplatte allein, mit 2 kg Zusatzgewicht und mit 5 kg Zusatzgewicht durchgeführt.

Das zerriebene Korn wird nach einem besonderen Schema ausgewertet. Es werden bestimmt:

1. Die Menge des völlig unbeschädigten Kornes, das heißt derjenige Kornanteil, der auf dem Ausgangssieb liegen bleibt.
2. Die Menge des abgeriebenen Kornes, welches nach dem Zerreibvorgang noch mehr als die Hälfte des Durchmessers des Ausgangskornes hat.
3. Die Menge des gesplitterten Kornes, das heißt derjenigen Körner, die einen Durchmesser unterhalb des halben Korndurchmessers haben.

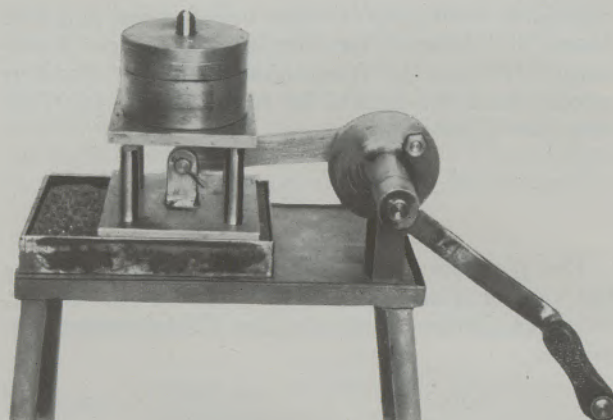


Abb. 14b

Gesamtansicht der Rumpelmaschine

Die Auswertung besagt, daß beispielsweise ein Nennkorn 20 nach dem Zerreibvorgang abgesiebt wird in verbleibendes Nennkorn 20 (unbeschädigtes Korn), Körnung grober als 40 (abgeriebenes Korn mit größerem Durchmesser als die Hälfte des Ausgangskornes) und Körnung feiner als 40 (gesplittertes Korn). Diese Körnungsanteile werden für jede Belastungsstufe bestimmt und in ein Koordinatensystem eingetragen. Nachstehende Abb. 15 zeigt ein Diagramm dieser Abrieb-Charakteristik, mit dem gleichen Korn in zwei verschiedenen Laboratorien durchgeführt. Es ergibt sich daraus eine gewisse Streuung der Ergebnisse, die auch bei zahlreichen Vergleichsuntersuchungen nicht völlig beseitigt werden konnte. Bei eingehenden Prüfungen stellte sich heraus, daß diese Streuungen zum großen Teil verursacht wurden durch die Handsiebung, mit der die zerriebene Körnung getrennt wurde. Eine weitere Ursache liegt in der kleinen Versuchsmenge von 5 g, bei der schon durch kleine Verluste ein verhältnismäßig großer Fehler auftritt. Derartige Verluste treten nicht nur bei der Siebung, sondern bereits bei

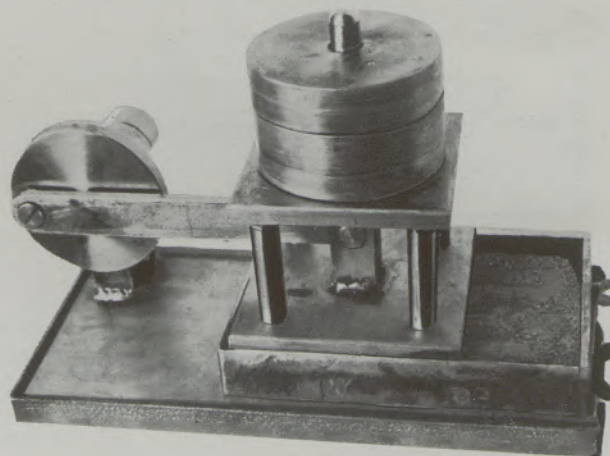


Abb. 14c

Rumpelmaschine mit Prüfgut

der Durchführung des Zerreib-Vorganges in der Rumpel-Maschine durch Verspritzen auf. Die unterschiedlichen Werte werden sich wesentlich herabdrücken lassen durch die Vermeidung der Handsiebung und Einführung der R o t a p - Siebung für die zerriebene Körnung, wobei allerdings die geringe Menge von nur 5 g hinderlich ist.

Aus einem Diagramm einer neueren Veröffentlichung über die Abrieb-Methode (13) geht hervor,

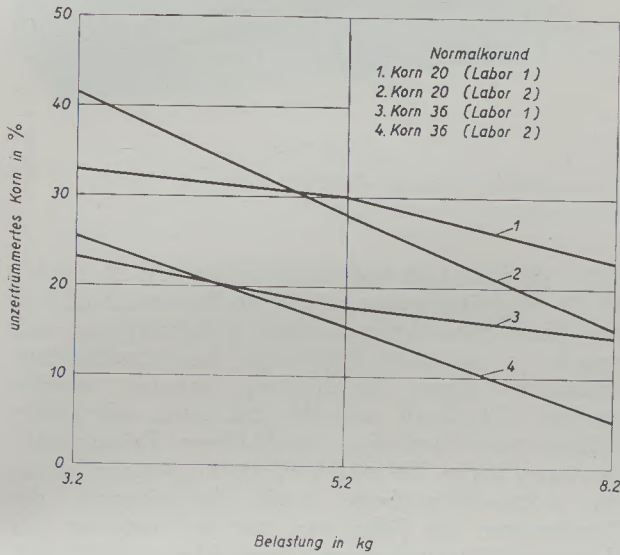


Abb. 15

Prüfung von Korund nach der Rumpel-Methode in zwei verschiedenen Laboratorien

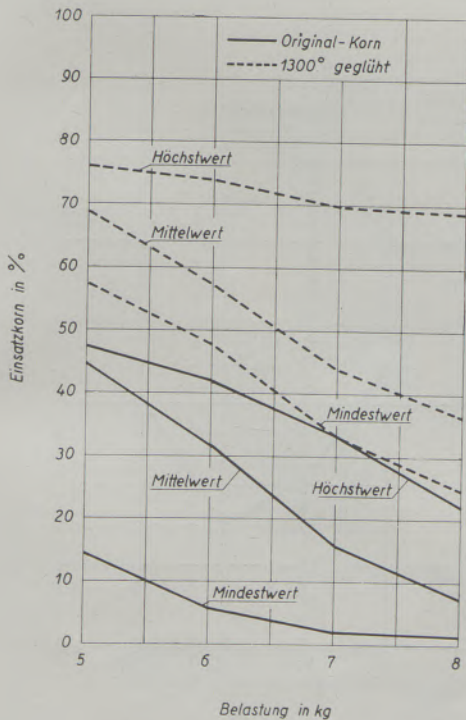


Abb. 16

Abriebwerte von Elektrokorund, normal (SVT)

daß eine Glühung des Korundes bei 1300 °C zum Teil einen beträchtlichen Zähigkeitszuwachs erbringt (siehe Abb. 16). Bei Edelmetallkorund ist diese Steigerung gering, bei Siliziumkarbid sind teils geringe Steigerungen teils Verminderungen beobachtet worden, welche auf verminderte Feuerfestigkeit zurückgeführt werden. Abb. 17 zeigt Abriebwerte von verschiedenen Schleifmitteln.

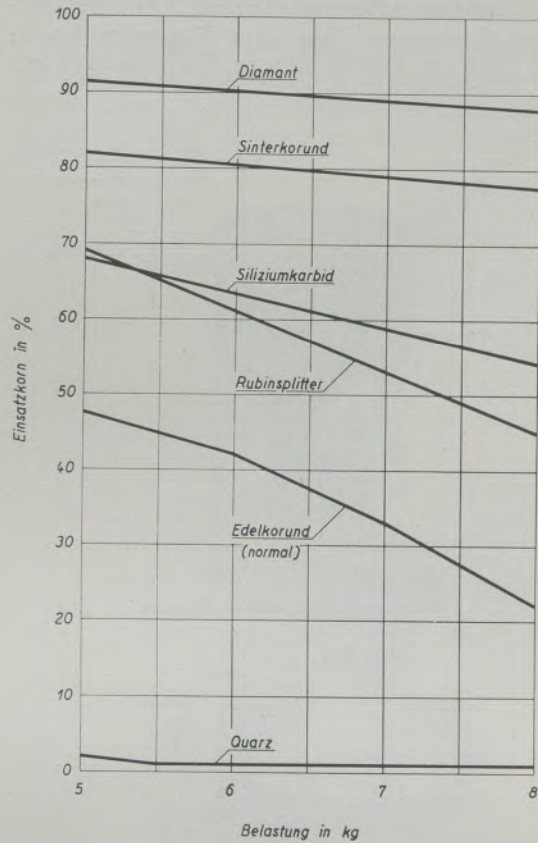


Abb. 17

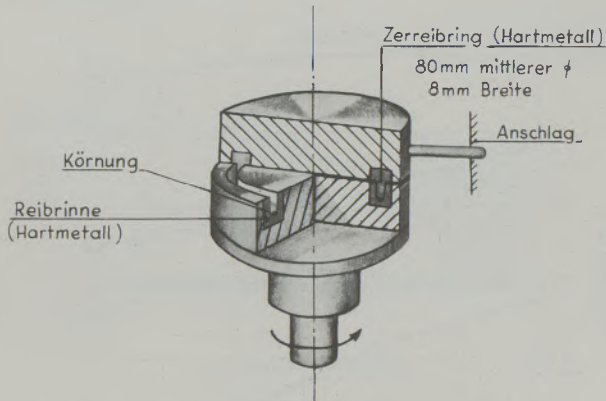
Abriebwerte von verschiedenen Schleifmitteln (SVT)

Zur Untersuchung der Kornzähigkeit unter Benutzung einer Zerreibvorrichtung wurde in Schwaz (Österreich) eine vollautomatisch wirkende Zerreibmaschine entwickelt (14). Es handelt sich, wie die Abb. 18a, 18b und 18c zeigen, um eine aus Hartmetall bestehende Reibrinne mit einem Durchmesser von 80 mm bei einer Breite von etwa 8 mm. Diese Rinne dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 60 Umdrehungen pro Minute. In dieselbe ragt ein Stempel, bestehend aus einem Hartmetall-Zerreibring, welcher in diese Rinne genau hineinpaßt und nicht beweglich ist. Es werden 3 g rein ausgesiebte Nennkörnung dem Zerreibvorgang während 15 Sek. unterworfen, wobei die Steuerung des Gerätes elektrisch erfolgt.

Die Untersuchungsmethode eignet sich sowohl für Siliziumkarbid als auch für Korundkörnungen. Nach der Beanspruchung durch den Zerreibvorgang wird das entstandene Korngemisch gesiebt, wobei die verbleibende Restkörnung und die nächsten vier Frak-

tionen ermittelt werden. Die Werte werden prozentual errechnet und in ein Diagramm aufgetragen. Aus der Form der entstehenden Kurve kann auf die Zähigkeit des betreffenden Kornes geschlossen werden.

Das Schaubild Abb. 19 zeigt ein mit der Zerreibmaschine erhaltenes Diagramm. Aus der Form desselben kann man die Kornzähigkeit ersehen. Die Abb. 20 verdeutlicht die bei verschiedenen Prüfungen der gleichen Körnung (Korund Korn 46) eintretenden Streuungen. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß im groben Bereich die Schwankungen



15 Sek. - 60 U/min

Einwaage: 3 gr reine Körnung

Abb. 18a

Zerreibmaschine nach Tyrolit (Schema)

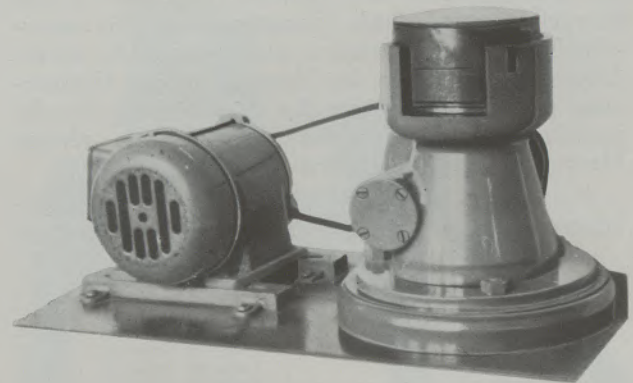


Abb. 18c

Gesamtansicht der Zerreibmaschine nach Tyrolit

ganz erheblich sind und einen Betrag von  $\pm 10$  bis  $15\%$  des Mittelwertes annehmen können. Zum Teil sind diese Schwankungen darauf zurückzuführen, daß wegen der geringen Prüfmenge die verschiedenen Fraktionen durch Handsiebung getrennt werden mußten. Hierdurch entsteht ein ganz erheblicher Fehler, wie Vergleiche verschiedener Prüfpersonen bewiesen haben. Es wird sich nicht umgehen lassen, die Rotap-Siebmethode durch Verkleinerung der Durchmesser der Siebe von 200 auf 100 mm für derartige Untersuchungen einzurichten.

Die kleine Kornmenge von 3 g ist für derartige Untersuchungen reichlich wenig. Schon ein geringer Verspritzungsverlust von 0,3 g entspricht einem Zehntel der Einwaage und kann dadurch das Ergeb-

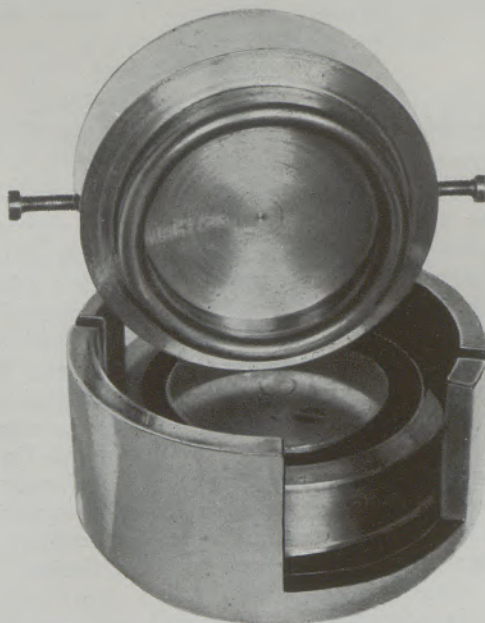


Abb. 18b

Ansicht der rotierenden Reibrinne und des feststehenden Reibringes

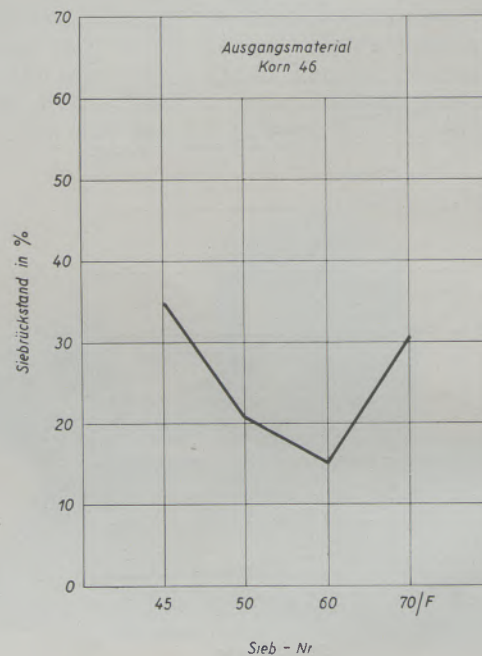


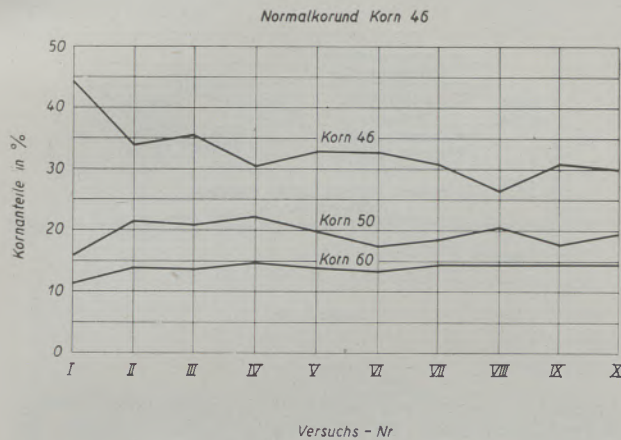
Abb. 19

Auswertung der Tyrolit-Untersuchungen (nach Tyrolit)

nis entscheidend fälschen. Trotzdem wird diese Zerreibmaschine mit beachtenswertem Erfolg für die Prüfung von Schleifkörnungen laufend eingesetzt. Sie ergibt im Gegensatz zu der Kugelmühle eine differenzierte Beurteilung des Verhaltens der Körnung ein und desselben Schleifmittels, so daß ihre Werte allgemeine Schlußfolgerungen auf die endgültigen

um den Mittelwert von je 10 Untersuchungen, wobei die Menge des unzertrümmerten Nennkornes als Zähigkeitswert angegeben wurde.

Normalkorund (96 % $Al_2O_3$ ) . . . . .	36,8 %
Halbedelkorund (97,4 % $Al_2O_3$ ) . . . . .	27,4 %
Edelkorund, weiß (99,4 % $Al_2O_3$ ) . . . . .	15,9 %
Siliziumkarbid, schwarz . . . . .	4,4 %
Siliziumkarbid, grün . . . . .	1,2 %



Versuchs - Nr

Abb. 20

Streuungen bei 10 Versuchen an Normal-Korund nach der Tyrolit-Methode

tige Bewahrung des Kornes in der Scheibe zulassen. Daß die Zerreibmethode auch die einzelnen Schleifmittel genau unterscheidet, verdeutlichen die nachfolgenden Zahlen, welche am Korn 20 der verschiedenen Materialien ermittelt wurden. Es handelt sich

Die vorstehend genannten Zahlen verdeutlichen, daß die Zerreibuntersuchung die einzelnen Schleifmittel infolge ihrer unterschiedlichen Zähigkeit gut zu unterscheiden vermag, im Gegensatz zur Kugelmühle.

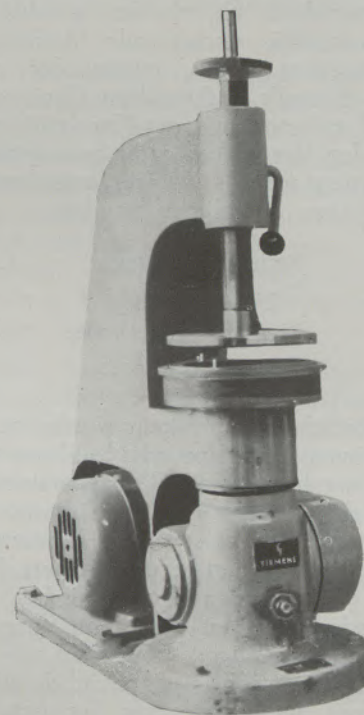
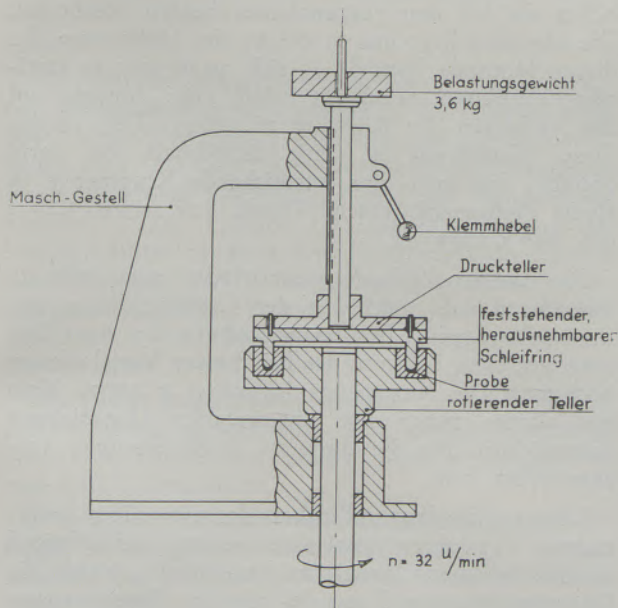


Abb. 21b

Schleifkorn-Prüfmaschine Kempton



Einwaage : 6 gr reine Körnung  
 Reibrinne : Mittl. Durchmesser 135 mm  
 Breite 30 mm

Abb. 21a

Schleifkorn-Prüfmaschine Kempton (Schema)

mühle. In einem späteren Kapitel wird unter Beweis gestellt, daß auch innerhalb einer Schleifmittelgruppe durch dieses Prüfverfahren eine Qualifikations-Einordnung möglich ist, so daß dieses Verfahren sehr günstig beurteilt wird.

In einem Hersteller-Werk von Siliziumkarbid-Schleifkörnungen wird eine ähnliche Maschine, welche nach dem gleichen Prinzip arbeitet, für die Beurteilung der Zähigkeit und des Schleifverhaltens benutzt (15). Die Abb. 21a und 21b zeigen Schema und Ansicht der Schleifkorn-Prüfmaschine Kempton.

Auch hier handelt es sich um eine Reibrinne, welche das Korn aufnimmt und einen Druckteller mit einem Reibring, durch den — unter Umständen unter Benutzung verschiedener Belastungsgewichte — eine mehr oder minder große Zerreiblast aufgebracht



werden kann. Als Prüfdauer wird eine Minute angewendet. Die Reibrinne hat einen mittleren Durchmesser von 135 mm bei einer Breite von 30 mm. Sie ist somit etwas größer als bei der vorher beschriebenen Tyrolit-Maschine und gestattet dadurch die Verwendung der doppelten Körnungsmenge von 6 g. Auch hier wird wieder reine Nennkörnung verwendet. Nach dem Prüfungsvorgang wird das entstandene Korngemisch ausgesiebt und daraus die Zähigkeit ermittelt. Je größer der Anteil an unzerstörtem Einsatzkorn ist, um so zäher ist das betreffende Schleifkorn.

### Kornzähigkeitswerte nach verschiedenen Prüfverfahren

Um ein charakteristisches Bild von den verschiedenen Prüfverfahren zu erhalten, wurden vier besonders zweckmäßig erscheinende Methoden, deren Geräte nachgebaut waren, miteinander verglichen. Die beiden ebenfalls vorhandenen Geräte des Testverfahrens Pemberton und der Kugelmühlen-Prüfung wurden zu den Vergleichen nicht herangezogen, weil diese Verfahren sich als weniger aussichtsreich herausgestellt haben. Verglichen wurden:

- Schleuderprüfung,
- Zerreißprüfung,
- Preßstempel-Methode,
- Rumpel-Verfahren.

Zur einheitlichen Beurteilung wurden je 10 Versuche mit einem Block-Korund Nennkorn 20 durchgeführt, in der betreffenden Prüfapparatur einer für das Gerät charakteristischen Beanspruchung unterworfen und die sich einstellende Körnung gesiebt. Zur Vereinfachung ist nicht das gesamte Kornspektrum des resultierenden Korngemisches bestimmt worden, sondern nur der Anteil an unzertrümmertem Ausgangskorn. Dieser Weg wird sich nach den bisherigen Erkenntnissen wahrscheinlich als einfachstes Verfahren der Auswertung herausstellen. Die Siebung erfolgte bei großer Menge durch das Rotap-Gerät, bei den kleinen Mengen von 3—5 g von Hand. Es muß also bei der Betrachtung der Streuungen berücksichtigt werden, daß für die Zerreißmethode nach Tyrolit und für die Rumpel-Maschine ein Teil der entstandenen Streuungen nicht dem Zerreißverfahren, sondern der Bestimmungsmethode der Siebung zuzuschreiben ist. Für weitere Untersuchungen ist daher die Verwendung der Rotap-Maschine auch für die kleinen Kornmengen dieser beiden Prüfmethoden unerlässlich.

Die nachfolgende Abb. 22 zeigt die Kornzähigkeitswerte nach verschiedenen Prüfverfahren, wobei jeweils 10 Versuche durchgeführt wurden.

Von den vier aufgeführten Prüfverfahren besitzt die Impact-Methode den kleinsten Zertrümmerungsgrad, das heißt die Körnung ist der geringsten Beanspruchung ausgesetzt. Die erhaltenen Werte sind außerordentlich gleichmäßig, Streuungen treten nur in einem Umfange auf, der bei etwa 0,5 % des Meßwertes liegt. Bedauerlich ist die Tatsache, daß

diese Maschine sich nur für grobe Körnungen bis Korn 36 eignet.

Die zweite Kurve des Zerreißtestes nach Tyrolit zeigt die größten Streuungen. Diese sind sowohl auf die geringe Kornmenge (nur 3 g) als auch auf die nachfolgende Handsiebung zurückzuführen. Nach einer großen Anzahl von Versuchen wurde der Mit-

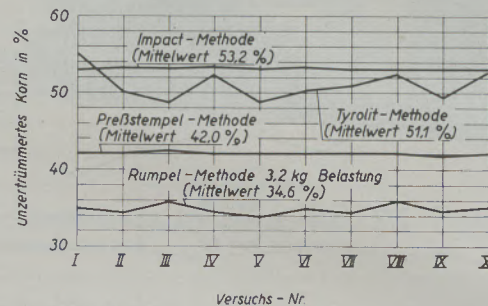


Abb. 22

Kornzähigkeitswerte nach verschiedenen Prüfverfahren. Prüfgut: Normalkorund Korn 20. Auswertung durch Ermittlung des prozentualen Anteiles an unbeschädigtem Korn

telwert der Streuung mit  $\pm 10\%$  des Meßwertes festgestellt. Das Verfahren ist in seiner Beanspruchung etwas höher als bei der Schleudermethode. Es dürfte sich verbessern lassen, wenn man die Reibrinne im Durchmesser größer und breiter wählt, so daß eine höhere Prüfmenge eingesetzt werden kann.

Die Preßstempel-Methode ergibt wieder sehr gleichmäßig liegende Ergebnisse. Die Beanspruchung ist höher als bei den vorgenannten beiden Methoden. Die Streuung liegt um  $\pm 0,5\%$  des Meßwertes. Bei dieser Methode handelt es sich zwar um ein statisches Verfahren, es scheint jedoch gute Hinweise auf das Verhalten der Körnung zu geben. Der Vorzug dieses Verfahrens ist seine Einfachheit, die darin besteht, daß man eine ausreichende Kornmenge in einem Preßgesenk einem Druck von etwa 1,23 t pro  $\text{cm}^2$  unterwirft.

Die Rumpel-Methode weist wieder etwas stärkere Streuungen auf, welche in der Größenordnung von  $\pm 3,5\%$  liegen. Die Beanspruchung der dem Test unterworfenen Körnung ist bei diesem Verfahren am höchsten. Die Kornmenge ist mit 5 g etwas klein und dürfte neben der angewandten Handsiebung hauptsächlich für die noch zu große Streuung verantwortlich sein.

Um nun die Empfindlichkeit der vier näher untersuchten Verfahren gegenüber einem Schleifmittel unterschiedlicher Qualität zu begutachten, wurde die Körnung 20 eines Korundes gleicher Zusammensetzung, jedoch verschiedener Primärkorngrößen miteinander verglichen. Der dieser Untersuchung zugrunde liegende Gedanke ist, die verschiedenen Prüfverfahren daraufhin zu untersuchen, welches von ihnen die größten Unterschiede erbringt und damit am leichtesten einen Test über die Qualität gut oder

schlecht bei der gleichen Schleifmittelsorte zuläßt.

Geprüft wurde einheitlich in 10 Versuchen das Nennkorn 20 eines Block-Korundes. Der Korund I ist ein feinkristallines Material, Korn II ist grobkristallin. Beide Sorten haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Sie unterscheiden sich nur durch die Größe der aus der Schmelze auskristallisierten Primär-Kristallite.

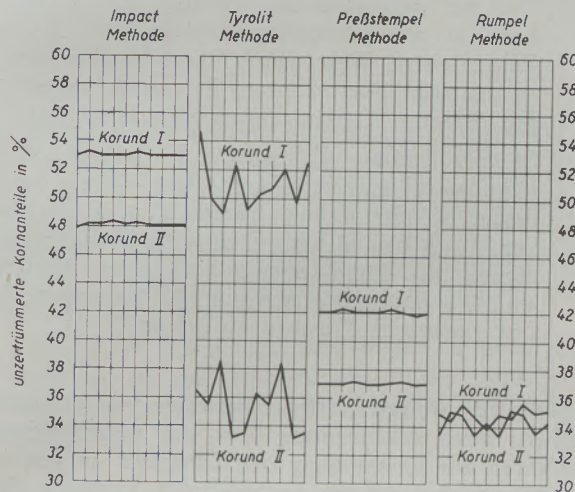


Abb. 23

Empfindlichkeitsvergleich der Zähigkeitsprüfung nach verschiedenen Methoden

Block-Korund I . . . feinkörnig  
 Block-Korund II . . . grobkristallin  
 Ausgangskorn 20, Anzahl der Proben 10

Der Empfindlichkeitsvergleich bei den verschiedenen Prüfmethoden zeigt eindeutig die Überlegenheit des Tyrolit-Verfahrens. Die Zerreibprobe ergibt — wenn man von den noch vorhandenen Streuungen durch zu kleine Kornmengen und der Handsiebung absieht — den größten Unterschied (Abstand der beiden Linien) zwischen dem feinkristallinen zäheren Block-Korund I und dem grober kristallinen Block-Korund II gleicher Zusammensetzung. Der Unterschied ist — ausgedrückt in Anteilen an unzertrümmertem Korn — 14,45 %.

Die nächst empfindliche Methode ist das Preßstempel-Verfahren, welches bei sehr geringer Streuung einen Unterschied der beiden Block-Korund-Sorten von 5,01 % registriert.

Die Impact-Methode weist bei ebenfalls sehr geringer Streuung einen Unterschied von 3,05 % auf, während bei der Rumpel-Maschine kaum ein Unterschied besteht (0,37 %), der aber innerhalb der Streuungsgrenze liegt.

Die gewonnenen Erkenntnisse weisen darauf hin, daß als dynamische Methode das Zerreibverfahren in der Empfindlichkeit überlegen an der Spitze steht, während als statische Methode der Preßstempeltest für die Kornuntersuchung noch gute Aussichten hat.

Es ist vorgesehen, die Untersuchungen fortzusetzen und durch Hinzuziehung weiterer Korund- und SiC-Proben, verschiedenster Körnungen, Vergleiche mehrerer Laboratorien, Verbesserung der Test-Apparaturen und Einbeziehung noch bekannt werdender weiterer Prüfmethoden zu ergänzen.

### Vergleich der untersuchten Verfahren

Von den beschriebenen zehn Prüfmethoden konnten im Laboratorium des Verfassers durch Nachbau der Geräte sechs Verfahren einer Beurteilung unterzogen werden, wobei sich bei allen Methoden Vor- und Nachteile ergaben. Die eingehende Beschäftigung mit der Materie ergab jedoch gewisse Erkenntnisse, die für alle Untersuchungsmethoden gültig sind. Sie sind in den folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt:

1. Die Verwendung technischer Körnungen mit ihrem breiten Streubereich ist unzuweckmäßig. Wegen der natürlichen Schwankung des Kornbereiches kann nach dem Prüfvorgang kein Rückschluß mehr auf das Verhalten der Körnung erfolgen. Für die Durchführung von Kornzähigkeitsmessungen muß man ein reines Nennkorn verwenden, welches in einem gesonderten Nachsieb-Vorgang hergestellt worden ist.
2. Feinkorn muß vor der Durchführung der Versuche getrocknet werden, da andernfalls Wasser, welches durch die Kapillarität der Körnung aufgesaugt worden ist, die Ergebnisse fälschen kann. Derartige Überlegungen gelten jedoch nur für Körnungen, welche feiner sind als Korn 100.
3. Bei der Durchführung der Prüfung ist das Herausspritzen von Körnern aus der Apparatur zu vermeiden, da durch diesen Verlust die Ergebnisse entscheidend beeinflusst werden. Dieser Gesichtspunkt gilt besonders bei geringen Prüfmengen.
4. Die Geschwindigkeit des Prüfvorganges muß in allen Fällen vollständig einheitlich sein. Eine Steigerung oder Verminderung derselben verändert das Ergebnis erheblich.
5. Die verschiedenen Verfahren haben eine sehr unterschiedliche Belastung. Nach den bisherigen Ermittlungen ist die Impact-Methode diejenige der schwächsten Beanspruchung, während das Rumpel-Verfahren die stärkste Zerrümmung aufweist.
6. Bei der Auswertung hat sich eindeutig ergeben, daß die Handsiebung je nach der Person des Prüfers, verschiedene Werte ergibt. Diese Tatsache bringt es mit sich, daß die Ergebnisse von zwei Laboratorien kaum mehr vergleichbar sind. Nur die Maschinensiebung (Rotap-Verfahren) bürgt für immer gleichmäßige Siebanalysen-Werte, unter der Voraussetzung, daß geprüfte Siebe verwendet werden. Bei denjenigen Prüfmethoden, die eine kleine Korn-

menge verwenden, muß der Durchmesser der Rotap-Siebe wesentlich verkleinert werden (beispielsweise von 200 mm auf 100 mm).

7. Die Genauigkeit der Methode ist zu einem großen Teil abhängig von der verwendeten Kornmenge. Verluste durch Verspritzen spielen beispielsweise bei großen Kornmengen (100 — 200 g) keine so entscheidende Rolle wie bei 3 — 5 g. Außerdem wirken sich Ungenauigkeiten in der Siebung durch die Vielzahl der Körner bei größeren Mengen nicht so stark aus. Es ergibt sich — wie die nachstehende Aufstellung zeigt — daß die Methoden mit ausreichenden Kornmengen auch tatsächlich die geringsten Streuungen aufweisen, während die Schwankungen bei kleinen Prüfmengen erhebliche Werte annehmen können.

Prüfmethode	Prüfmenge in Gramm	Streuung in % des Meßwertes
Impact-Schleudermaschine	200	± 0,5
Preßstempel-Methode	160 (100 cm <sup>3</sup> )	± 0,5
Kugelmühle	50	± 4,0
Rumpel-Maschine	5	± 3,5
Tyrolit-Methode	3	± 10,0

8. Die zweckmäßigste Methode scheint trotz der noch vorhandenen großen Streuungen das Zerreibverfahren zu sein, welches innerhalb einer Schleifmittelsorte am empfindlichsten auf Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Kornes anspricht.

### Schlusfolgerungen

Für die Weiterentwicklung eines allseitig befriedigenden Verfahrens zur Messung der Zähigkeit von Schleifkornungen sind nach den bisherigen Erkenntnissen folgende Gesichtspunkte maßgebend:

- a) Das Verfahren muß sowohl für SiC als auch für Korund anwendbar sein.

- b) Die Prüfmethode soll so genau arbeiten, daß sie nicht nur die einzelnen Schleifmittelsorten unterscheidet, sondern auch innerhalb einer Gattung Differenzierungen erlaubt.
- c) Die Auswertung muß möglichst einfach erfolgen. Ein kompliziertes Berechnungsverfahren sollte möglichst vermieden werden. Nach den augenblicklichen Kenntnissen besteht die Wahrscheinlichkeit, daß es genügt, den Restgehalt an unbeschädigtem Einsatzkorn zu bestimmen.
- d) Die zur Untersuchung verwendete Methode darf nur geringe Streuungen aufweisen. Diese sollten einen Wert von  $\pm 0,5\%$  des Meßwertes nicht überschreiten. Es wurde bewiesen, daß derartige Genauigkeiten erreichbar sind.
- e) Die zur Prüfung kommende Kornmenge darf nicht zu klein sein, damit sich Verluste und Fehler bei der Siebung nicht zu stark auswirken. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen dürfte eine Mindestmenge von nicht weniger als 10 g notwendig sein, um die Streuwerte in den genannten Grenzen zu halten.

Es wird weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, neue Erkenntnisse über die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Zähigkeit zu gewinnen. Vorgesehen ist ein ausgedehnter Vergleich der verschiedenen Zähigkeitsteste, um weitere Meßwerte zu erhalten, welche die in der vorliegenden Veröffentlichung mitgeteilten Meßdaten durch ergänzende Angaben erhärten.

Es ist dem Verfasser ein besonderes Bedürfnis, zahlreichen Fachkollegen für ihre wertvollen Informationen auf dem recht selten behandelten Gebiete der Schleifkorn-Zähigkeitsprüfung verbindlichst zu danken. Nur durch dieses Entgegenkommen ist es möglich gewesen, die behandelten Verfahren ausführlich zu beschreiben und verschiedene dieser Apparaturen zur Erprobung nachzubauen.

Der Verfasser dankt auch seinen Mitarbeitern, Chem.-Ing. A. B a b l und Dipl.-Ing. J. L u k a c s im Entwicklungs-Laboratorium der L o n z a - W e r k e GmbH, Waldshut, für die tatkräftige Unterstützung bei den umfangreichen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

### Zusammenfassung

Es wird über eine Reihe von Verfahren zur Messung der Zähigkeit von Schleifmittelkornungen berichtet, von denen ein Teil praktisch erprobt wurde. Die Prüfmethoden werden beschrieben und ihre Vor- und Nachteile erläutert. Die übereinstimmenden Merkmale der Verfahren bestehen in einer Korn-Zertrümmerung und der anschließenden Messung des resultierenden Korngemisches durch Siebung.

Als Ausgangsgut können nur sehr scharf gesiebte Einzelkornungen Verwendung finden. Die

Versuchsbedingungen müssen exakt eingehalten werden. Von den Siebverfahren für die Ermittlung der Prüfergebnisse hat sich nur die Maschine bewährt. Eine Handsiebung verursacht erhebliche Streuungen. Die Ausgangskornmenge bestimmt wesentlich die Genauigkeit des Verfahrens. Als beste Verfahren haben sich nach den bisherigen Prüfungen die Zerreib-Methode und der Preßstempel-Test erwiesen, welche durch das Schleuder-Verfahren nicht ganz erreicht werden.

### Summary

Report about a number of methods for measuring the tenacity of abrasive grains part of which were practically tried out. Description of the testing methods with references regarding their advantages and disadvantages. The characteristics of these methods have in common a destruction of the grains with subsequent sieving of the resulting grain mixture.

Only rigidly classified individual grains can be used as an original material. The test conditions

must be strictly adhered to. Of the various sizing methods in order to establish the results of the tests only the mechanical method proved adequate. Sizing by hand causes considerable dispersion. The starting quantity of grain materially influences the precision of the method. According to the present cognition the best methods are the abrasion, and the press ram test, which are not entirely equalized by the centrifugal method.

### Résumé

L'auteur indique des méthodes de mesurage de la tenacité des grains d'abrasifs dont quelques-uns ont été mis à l'épreuve. On décrit les méthodes différentes en expliquant leurs avantages et inconvénients. Tous les procédés sont caractérisés par une destruction du grain suivie d'un mesurage de mélange des grains en résultant par tamisage.

Seulement les grains individuels soigneusement tamisés et classés peuvent servir des produits de base. Il faut respecter rigoureusement les conditions

d'essai. Parmi les méthodes de tamisage pour interpréter les résultats obtenus d'essai seulement la méthode mécanique a fait ses preuves. Un tamisage à main cause des dispersions considérables. La quantité de grains de base détermine et influence sensiblement l'exactitude de la méthode. Suivant les expériences actuelles, le broyage et l'essai à l'aide du piston foulant sont les meilleures méthodes; leurs résultats ne sont pas complètement atteints par l'essai à l'aide du centrifuge.

### Literaturverzeichnis

1. Vgl. auch F. P. Bowden und D. Tabor: „Reibung und Schmierung fester Körper“. Springer-Verlag, Berlin, 1959, S. 394 ff.
2. Graf, O., „Die Prüfung nichtmetallischer Baustoffe“ im Handbuch der Werkstoffprüfung, herausgegeben von E. Siebel, Springer-Verlag, Berlin, 1957, S. 170 u. 178—181.
3. Pemberton, A., „Simple Laboratory Technique for Determining Hardness and Toughness of Abrasives“, *Ind. Diamond Revue*, Vol. 11, 1951, pp. 116—117 (May).
4. Pemberton, A., „Determining Hardness and Toughness of Abrasives“, *Ind. Diamond Revue*, Vol. 13, 1953, pp. 67—70 (March).
5. In dankenswerter Weise mitgeteilt von Diskus-Werke Frankfurt am Main Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.—Fechenheim.
6. Lehmann, H., und U. Haese, „Der Mahlbarkeitsprüfer, ein Gerät zur Untersuchung der Mahleigenschaften harter Stoffe“, *Tonind. Ztg.* 77 (1955), S. 91—94.
7. Nach freundlicher Mitteilung der Fa. H. C. Starck, Berlin, Werk Rhina in Laufenburg/Baden.
8. Angaben durch das Entgegenkommen der Feldmühle A. G., Werk Koholyt, Lülsdorf bei Troisdorf/Rheinland.
9. Guilleaume, A., „Charakter und Eigenschaften keramischer Schleifmittelbindungen. Härteprüfung von Schleifscheiben“. Dissertation. Auszugsweise veröffentlicht in *Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 8 (1927), S. 258—276.
10. Daten aus einem Prospekt des Guilleaume-Werkes W. u. A. Guilleaume, Schleifmittelfabrik, Beuel bei Bonn.
11. Ridgway, R. R., A. H. Ballard u. B. L. Bailey, „Hardness Values for Electrochemical Products“, 63. Kongreß der American Electrochemical Society, 12. 5. 1953 in Montreal, Can.
12. Nähere Angaben erhielt der Verfasser durch die Freundlichkeit der Firma Karl Seiffert, Schleifmittelwerk, Hilden/Düsseldorf.
13. Schriftenreihe des Verlages TECHNIK, Berlin, Band 185: Schleiftechnische Tagung 26. 9. 1953.
14. Einzelheiten über Bau und Wirkungsweise der Zerreibmaschine erhielt der Verfasser durch das Entgegenkommen der Tyrolit-Schleifmittelwerke, Sarovski K. G., Schwaz, Österreich.
15. Eine Beschreibung dieser Schleifkorn-Prüfmaschine erhielt der Verfasser liebenswürdigerweise vom Elektroschmelzwerk Kempten A. G., Kempten/Allgäu.

## Bemerkungen über die Herstellungen von Ferro-Vanadium und Rein-Titan

Von E. Schwarz-Bergkampff, Leoben

*(Allgemeine Betrachtung über die Bedeutung und das natürliche Vorkommen von Vanadium und Titanium; Überblick, mit besonderen Bemerkungen, über Gewinnungsverfahren von Ferro-Vanadium und Rein-Titanium.)*

*(General deliberations regarding the importance and the deposits of vanadium bearing and titaniferous ores; survey with special attention to the methods of extraction of ferrovandium and pure titanium.)*

*(Considérations générales sur l'importance et les gisements du vanadium et du titane; résumé des méthodes d'extraction de ferro-vanadium et du titan pur.)*

Viele Metalle, die lange Zeit als selten bezeichnet wurden, haben in den letzten Jahren plötzlich eine große Bedeutung gewonnen und manche sind heute schon unentbehrliche Hilfsmittel der Technik. Diese Anwendung betrifft einige Metalle, die in schon kleinsten Mengen durch ihre ganz besonderen physikalischen Eigenschaften von Bedeutung sind, bis zu großen Mengen anderer Metalle, die heute schon als Werkstoffe bezeichnet werden können oder wesentliche Gehalte solcher ausmachen. Zu der letzten Gruppe gehören die hier zur Besprechung kommenden Metalle Vanadium und Titanium, wovon das Vanadium derzeit hauptsächlich als Legierungselement für Eisen, beziehungsweise Stahl in Anwendung steht, während sich das Titan zu einem Grundmetall mit neuen charakteristischen Eigenschaften entwickelt hat.

Beide genannten Metalle haben noch niedrigere Atomgewichte und kommen daher ihrer ebenfalls niedrigen Ordnungszahl entsprechend, ziemlich häufig in der Natur vor; das geradzahlige Titan sogar in einer Menge von 1 % Oxyd als durchschnittlichem Gehalt in der Erdkruste und es schien seinerzeit dem Verfasser nötig, durch Ausarbeitung eines Analyseverfahrens, die gleichberechtigte Bestimmung des Titans neben seinen analytischen Nachbarn Eisen und Aluminium durchzuführen; ein Verfahren, das bis in die letzte Zeit auch als Schiedsverfahren in Anwendung stand (1).

Das Vanadium mit ungerader Ordnungszahl kommt in der Natur durchschnittlich viel seltener vor, und zwar werden dafür etwa 0,02 % und neuerdings 0,07 % angegeben.

Über die Erze, ihre Entstehung und ihre Fundorte geben viele Arbeiten Aufschluß (2), wobei besonders bemerkenswert ist, daß beide Metalle andere häufigere Elemente wie Silizium, Aluminium und Eisen in ihren Verbindungen begleiten und dadurch oft günstig in Form von Nebenprodukten der Aufarbeitung dieser anderen Metalle zur Verfügung stehen, beziehungsweise noch das Vanadium als Nebenprodukt der Urangeinnung aus dem Carnotit in bedeutenden Mengen anfällt. Beim Titan hingegen konnte gezeigt werden, daß die Anreicherung der schweren Sande durch den Wellenschlag nicht nur in manchen Buchten der Weltmeere, sondern auch schon an der Ostsee stattfindet (B. Granigg).

Für die Herstellung der beiden Metalle durch Reduktionsmittel ist zu beachten, daß beide auf der linken Seite des Perioden-Systems stehenden Metalle

paramagnetisch sind, also begierig, elektronenreiche Atome der nichtmetallischen Elemente in ihr Metallgitter aufzunehmen. Diese Aufnahme führt zu intermetallischen Einlagerungen, ohne wesentliche Änderung des Metallgitters, jedoch mit starken Änderungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften und endet bei Sättigung durch genügende Aufnahme dieser Komponenten oft bei der Bildung richtiger chemischer Verbindungen. Daher führt die Reduktion mit Kohlenstoff gleich zum Karbid und bei allen anderen Reduktionen muß die Anwesenheit, besonders der häufig anwesenden gasförmigen Nichtmetalle streng vermieden werden.

Nachdem diese Tatsachen über die Bedeutung, und das natürliche Vorkommen und die Gewinnung der beiden Metalle gemeinsam erwähnt wurden, weil sie in manchem übereinstimmen, kann die weitere Besprechung aber nur getrennt erfolgen.

Das Vanadium kommt in vielen besonderen Mineralien vor, aber meist sind diese fein verteilt in Sandstein oder mit anderen Erzen vergesellschaftet, mit Ausnahme der reichen Lagerstätte des Patronites ( $V_2S_5$ ) in Minasragra, hoch oben in den Anden von Peru (2). Die Anreicherung der fein verteilten mineralischen Erze erfordert eine Trennung von anderen Salzen der gleichen Basis-Metalle Pb, Zn, Cu von den Vanadaten und ist ein schwieriges Problem der Flotation, an dem noch gearbeitet wird (3). Meist hat man die gesamte erzhaltige Masse durch chemische Behandlung mit Hilfe einer Säure ( $H_2SO_4$ , HCl) oder neuerdings in immer stärkerem Maße durch Rösten mit Natriumsalzen abgeschlossen, um das Vanadium in Lösung zu bringen. Dieses Verfahren der Röstung mit Alkalisalzen wird sogar für die Vanadium-Spinell-hältigen Titanomagnetite (1 %  $V_2O_5$ ) in Form von Briketts oder Pellets angewendet (4).

Neben den reicheren Vanadiumerzen werden noch weit verbreitete Lager sehr verschiedener Minerale mit Gehalten von etwa 0,1 %  $V_2O_5$  nach entsprechender Anreicherung ausgenutzt, die sich oft schon bei der Gewinnung des Hauptbestandteiles ergibt. So ist entsprechend dem Patronit-Vorkommen in Asphalt auch der Vanadiumgehalt der Erdöle zu erwähnen, der häufig mit dem Asphaltgehalt ansteigt und aus der Ansammlung durch niedrige Lebewesen stammt. So enthält die Asche dann das Vanadiumoxyd stärker angereichert und kann im allgemeinen leicht aufgearbeitet werden (5).

In ähnlicher Weise dürfte der Vanadium-Gehalt der natürlichen Phosphate älterer Lagerstätten zu erklären sein, der oft bis 1 %  $V_2O_5$  ansteigt. Aus den organischen Quellen dürfte das Vanadium auch weiter in den Kupferschiefer von Mansfeld, in die Minette und Dogger-Eisenerze, sowie in die Bauxite, beziehungsweise Tone gekommen sein. So daß bei der Aufarbeitung in dem Kupfer-Stein der Kupfererzeugung oder in den Roheisen der sedimentären Eisenerze — ebenso wie in denen der titanhaltigen Magnetite — beziehungsweise im Eisen, das nach dem Pedersen-Verfahren aus dem Bauxit oder Ton reduziert wird, ein bemerkenswerter Vanadiumgehalt zustandekommt (6). Aber auch bei der normalen Bauxitaufarbeitung nach dem Bayer-Verfahren ist das Vanadium zum Teil im Rotschlamm enthalten (7) und reichert sich außerdem in den Rücklaugen an, wo es im Soggsalz zur Kristallisation gebracht wird.

Mengenmäßig mit den Vanadium-Erzen in Konkurrenz tretend sind aber nur die Vanadium-Gehalte der Eisenerze, die bei der Verhüttung in viele Stahlwerke gelangen. Ausgehend von Schweden, ist in Deutschland und Rußland die Vanadiumgewinnung ganz auf die geeignete Aufarbeitung des Roheisens aufgebaut worden und hat einen Stand erreicht, bei dem durch die Vanadiumgewinnung kein störender Einfluß auf die weitere Stahlerzeugung ausgeübt wird, was in erster Linie auf der Erhaltung des notwendigen Mangangehaltes beruht.

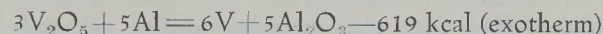
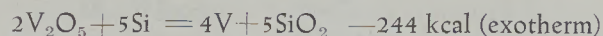
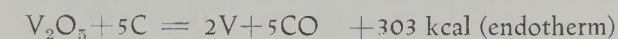
Die angewendeten Verfahren beruhen auf der leichten Oxydierbarkeit des Vanadiums, das noch etwas stärker als das Mangan oder das Silizium den Sauerstoff bindet und daher schon bei geringer Oxydation, beziehungsweise gleich am Anfange des Blasens in der Bessemerbirne verschlackt wird. Durch geeignete Ausnutzung dieser Möglichkeit, eventuell mit zweimaliger Wiederholung des Blasens, wobei als Zwischenprodukt aus der ersten Vanadinschlacke in einem kleinen Hochofen ein Vanadin-Roheisen hergestellt wurde, gelang es das Vanadium in hohem Maße in Vanadinschlacken mit etwa 10 % Vanadium anzureichern.

Da mit dem Vanadium auch das Mangan aus dem Roheisen entfernt wird, muß das Verfahren zur Beibehaltung einer guten Manganbilanz auf dieses Rücksicht nehmen, entweder durch Verzicht auf einen Teil des Vanadiumgehaltes der Erze oder durch Rückführung des mit dem Vanadium oxydierten Mangans in den Herstellungsprozeß.

Die Aufarbeitung der Vanadinschlacke erfolgt ähnlich wie die der gerösteten Vanadium-Erze und der vanadiumreichen Titanmagnetite, durch oxydierendes Rösten bei Gegenwart von Alkalisalzen, wie Steinsalz, Glaubersalz, Soda oder Ätznatron in ausgewählter Mischung. Die Schlacke wird fein gemahlen und mit Salzzusatz in Drehrohröfen bei etwa 800 °C geröstet. Ebenso wäre es möglich wie bei den Magnetiten die Mischung in Form von Pellets in Schachtöfen auch höher zu erhitzen. Das gewonnene Sintergut wird allgemein mit Wasser ausgelaut, eventuell vom Phosphorgehalt befreit und die Vanadinsäure durch Ansäuern und Abfiltrieren ge-

wonnen. Diese Vanadin-Säure besitzt einen merk- baren Natrongehalt, der aber weiterhin nicht stört; sie wird niedergeschmolzen und bildet dann einen einwandfreien Rohstoff für die Vanadinherstellung.

Von den Reduktionsverfahren liefert das Aluminium die höchste Energie und verläuft damit am günstigsten.



Das entspricht für die folgend angeführten Wärmemengen für die atomare Menge von 51 g Vanadium bei Reduktion mit

Kohlenstoff: + 151 kcal/Atom V,

Silizium: — 61 kcal/Atom V,

Aluminium: — 103 kcal/Atom V,

woraus ersichtlich ist, daß bei der Kohlenstoff-Reduktion noch eine erhebliche Wärmemenge durch den Lichtbogen zugeführt werden muß, während die aluminothermische Reaktion selbstgehend ist.

Aus den Arbeitsbeträgen (der freien Energie) kann man ersehen, daß bei einer notwendigen Schmelztemperatur von 2000 °K für alle Reduktionsreaktionen eine genügende Größe frei wird, die Reaktionen also wirklich gut ablaufen können (8). Für die Reduktion mit Aluminium ergibt sich auch hier der höchste Arbeitsbetrag.

Für die Kohlenstoffreduktion des  $V_2O_5$ :

— 71 kcal/Atom V, freiwerdende Arbeit

bzw. wenn nach der Vorreduktion  $V_2O_3$  vorliegt nur:

— 12 kcal/Atom V, freiwerdende Arbeit

Für die Siliziumreduktion:

— 50 kcal/Atom V, freiwerdende Arbeit

Für die Aluminiumreduktion:

— 109 kcal/Atom V, freiwerdende Arbeit

Eine gewisse Erhöhung der für die Kohlenstoffreduktion gültigen Werte tritt durch die dabei unvermeidliche Karbidbildung des Vanadiums ein.

In der Praxis zeigt sich, daß durch Nachschmelzen im elektrischen Lichtbogenofen auch der in der aluminothermischen Tonerdeschlacke normalerweise verbleibende Vanadiumgehalt von etwa 5 % weitgehend reduziert werden kann (9).

Damit erhält man ein metallurgisch hochwertiges Ferrovanadium, das allen Ansprüchen genügt. Gerade diese Ansprüche sind aber bei dem Ferrovanadium in den verschiedenen Ländern sehr verschieden und ermöglichen im Grenzfall sogar die Anwendung der Kohlenstoffreduktion.

Beispiele der Zusammensetzung von Ferrovandium, das zum Beispiel in den bezeichneten Ländern bei der Verwendung bevorzugt wird:

	USA		Deutschland		
Gehalte:	35	— 55	— 80		% V
	2	— 0,5	— 0,1		% C
	5	— 3,5	— 1,5		% Si
				1—2	% Al

Zum Schluß kann noch bemerkt werden, daß auch ganz reines, duktiles Vanadiummetall, vorerst aus wissenschaftlichem Interesse hergestellt wird, entweder durch Reduktion der gereinigten Oxyde mit doppelt destilliertem Kalzium und mit Schwefel, bzw. Jod als Reaktionsvermittler in einer Bombe, wobei das Vanadium als Schmelzkörper erhalten wird, oder durch Reduktion der gereinigten Chloride mit Wasserstoff bei 1000°C, wobei man Metallflocken erhält (10).

Die Verwendung des Ferrovandiums erfolgt ausschließlich in der Edeltahlerzeugung, wobei außer der Legierungswirkung auch eine besondere Reinigungswirkung erzielt wird (11). Außerdem ist es möglich mit etwa 20% Vanadium im Eisen die Ausdehnung des gewöhnlichen Weichglases zu erreichen und so ergibt sich noch eine aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeit als Einschmelzlegierung (12).

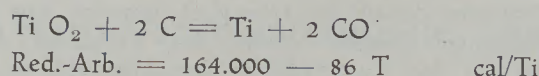
Für die Gewinnung des Titaniums (13) und seines Oxydes wird in erster Linie der Ilmenit herangezogen, weil er infolge seines Eisengehaltes auf magnetischem Wege gut angereichert werden kann. Da er in großer Menge an vielen Orten der Erde gefunden wird (14) und heute auf dem Wege der thermischen Reduktion vom Eisengehalt leicht befreit werden kann, hat der Ilmenit die anderen Titanerze, wie Rutil, und alle ärmeren Vorkommen (Ton + Bauxit) und technische Nebenprodukte (wie den Rotschlamm) weitgehend verdrängt.

Die Reinigung des Ilmenites erfolgte früher ausschließlich durch Lösung mit Schwefelsäure, wonach durch Hydrolyse ein Titansäurehydrat in reiner Form ausgeschieden werden kann, das nach dem Trocknen und Erhitzen schon als weiße Pigmentfarbe geeignet war, beziehungsweise heute genau so wie fein aufbereiteter Rutil zur Herstellung des Titaniummetalles herangezogen wird. Viel wirtschaftlicher bezüglich Anlagevolumen und Verfahrenshilfsmittel ist aber eine Reduktion des Eisengehaltes durch Kohlenstoffreduktion unter Kalkzusatz im Lichtbogenofen, wobei auch aus Titanmagnetiten eine Kalziumtitanat-Schlacke erhalten wird, die für die weitere Verarbeitung gut geeignet ist.

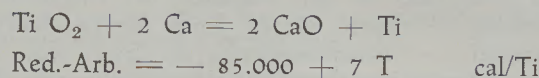
Die Herstellung des Metalles erfordert nun chemisch sehr wirksame Reduktionsmittel, wobei der Kohlenstoff nicht mehr genügt und noch dazu wegen der erfolgenden Karbidbildung ungeeignet wäre. Also kommen nur die reaktionsfähigen niedrigwertigen Metalle in Betracht.

Für die verschiedenen Reduktionsverfahren zur Gewinnung des Titaniums kann man die notwendigen

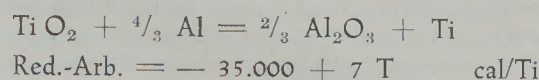
Arbeitsbeträge errechnen (15) und erhält für die Reaktionen:



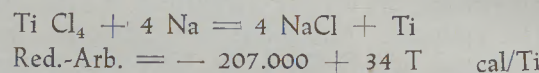
daraus ergibt sich für die notwendige Reduktionstemperatur  $T_0 = 1640^\circ\text{C}$  (wenn keine Karbidbildung eintritt).



und für die übliche Arbeitstemperatur von 1300°K einen freiwerdenden Arbeitsbetrag von - 74 kcal/Ti

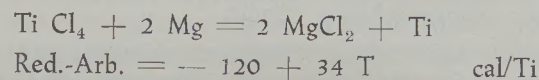


also viel kleiner, so daß diese Reduktion nur für die Herstellung der Ferrolegierung angewendet werden kann.



und ergibt den höchsten Arbeitswert von - 173 kcal/Ti, der bei 1000°K frei wird.

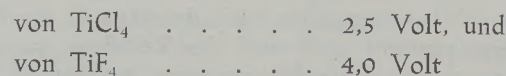
Ein nur etwas kleinerer Wert ist für die entsprechende Reduktion des Fluorides zu erwarten.



und bei 1000°K : - 86 kcal/Ti freiwerdende Arbeit.

Also können die beiden letzten Reduktionen leicht und vollständig ablaufen.

Zum Vergleich kann man noch die elektrischen Reduktionsarbeiten heranziehen, wobei man näherungsweise die Normalspannung zur Entladung des Ti (4) Ions zu - 1,0 V entsprechend - 92 kcal/Ti annehmen kann. Danach erhält man für die Zersetzungsspannungen



Bei der Metallherstellung muß nun noch angestrebt werden, eine möglichst gute Trennung des gebildeten Metalles von der Schlacke zu erzielen, was aber wegen des hohen Schmelzpunktes des Titaniums vollständig nicht zu erreichen ist und daher der gebildete Metallschwamm oft sogar durch Säure von den gebildeten Verbindungen der Reduktionsmetalle getrennt werden muß. Daher ging die Entwicklung zuerst in der Richtung, daß wenigstens das Salzprodukt leicht schmelzbar und löslich ist, so daß der Metallschwamm sich sammeln kann und ohne Verluste nach dem Lösungsvorgang zurückbleibt.

Allein durch Elektrolyse von Titanverbindungen in Salzschnmelzen gelingt es, direkt ein kompaktes Metall zu gewinnen; während man durch thermische Zersetzung des flüchtigen Jodides an einem hoch-

erhitzten Draht dichte Stäbchen in reinster Zusammensetzung bekommen kann, wobei man jedoch auch von Metall, allerdings in weniger reinem Zustand, ausgehen muß (van Arkel).

Der zuerst angewendete Weg zur Titaniumherstellung bestand in der Auflösung des natürlichen Rutils in Flußsäure und Bildung von  $K_2TiF_6$ , Kaliumhexafluorotitanat, das nun durch Natriummetall eingeschlossen in einem Eisenrohr bei etwa 400 °C reduziert wurde, allerdings konnte dadurch nur ein unreiner Titanschwamm (85%ig) erhalten werden. Durch Elektrolyse des Fluorides im NaCl-KCl Eutektikum bei etwa 700 °C kann man hingegen reinstes, kompaktes Metall gewinnen.

Später gelang es, das  $TiO_2$  direkt durch Kalziummetall im Einschlußrohr unter Druck bei etwa 1000 °C zu reduzieren. Dabei erhält man aber erst nach Herauslösung des gebildeten Kalziumoxydes einen reinen Metallschwamm von etwa 98 %. Dieses Verfahren wird in Kanada technisch angewendet.

Ein wesentlicher Schritt zur Herstellung reinerer Titanschwämme geschah durch die Überführung des  $TiO_2$  in das Tetrachlorid durch Erhitzen mit Kohlenstoff im Chlorstrom. Diese flüchtige Flüssigkeit ist leicht zu reinigen und kann nun durch Natrium (und Kalium) bei 700—900 °C reduziert werden, was wegen des auftretenden Druckes in einem Eisenkessel erfolgen muß (Hunter, Degussa, Union Carbide) (16).

Noch günstiger und leichter ist die Reduktion nach Kroll durch Magnesium durchzuführen, was in einem mit Molybdän ausgekleideten Eisengefäß bei 700—1200 °C, erfolgt, ein Verfahren, das heute in weitestem Maße angewendet wird und dessen Wirtschaftlichkeit genauestens untersucht ist (USA).

Bei den beiden letzterwähnten Verfahren setzt sich in den geschmolzen entstehenden Salzprodukten der Titanschwamm gut ab und es besteht die Möglichkeit, aus den anfallenden Salzschnmelzen die Reduktionsmetalle durch Elektrolyse wieder zurückzugewinnen.

Der Salzrest muß aus dem Metallschwamm aber noch durch Lösen mit Wasser eventuell angesäuert oder im Hochvakuum durch Abdestillieren entfernt werden.

Eine wesentliche Verbesserung aller dieser Trennungs- und Rückgewinnungsvorgänge bezweckt der Vorschlag das Titanchlorid durch Amalgame des Natriums und Kalziums zu reduzieren, was bei Entstehung eutektischer Salzgemische bei Temperaturen bis zu 400 °C herunter möglich ist. Durch Filtrieren und Destillieren bei 800 °C erhält man einen schon gesinterten Titanschwamm guter Reinheit. Bei diesem neu vorgeschlagenen Verfahren ist besonders der Energieaufwand bei der Elektrolyse zur Gewinnung der Reduktionsmetalle infolge der Amalgambildung bedeutend — fast um die Hälfte — niedriger (17).

Um kompaktes Titanmetall zu gewinnen, wurde auch das Titanchlorid zuerst mit Wasserstoff bei 1000 °C zu dem wenig flüchtigen, im normalen Zustand festen Titanchlorid reduziert und dieses im

Eutektikum verschiedener Alkalichloride gelöst durch den elektrischen Strom zerlegt, was bei 500—700 °C zwischen Graphitelektroden erfolgen kann (18).

Aber technisch mußten noch Schmelzverfahren entwickelt werden, die es gestatten, ohne Verunreinigungsmöglichkeit den Titanschwamm in Metallblöcke umzuschmelzen, wozu der Schwamm in Elektrodenform gepreßt wird und in Edelgas oder am besten im Hochvakuum durch einen Lichtbogen in eine wassergekühlte Kupferform geschmolzen wird. Dadurch kann man Metallblöcke in höchster Reinheit mit Durchmessern bis zu einem halben Meter herstellen (19), damit also das Jodidzersetzungsv erfahren weit übertreffen, welches nur Stäbe von 5—10 mm Durchmesser liefert.

Den Herstellungspreis hofft man in größeren Anlagen noch wesentlich senken zu können, so daß das Titanmetall einen Preis erreicht, der der erzeugten Menge, über die Art des natürlichen Vorkommens spricht (20).

Das erhaltene reine Titan ist weich und in jeder Weise verarbeitbar, selbst schweißbar. Es wird heute in reiner Form und als Grundmetall schon vieler Legierungen angewendet, besonders zur Herstellung von Leichtbauteilen und in manchen Fällen auch als Überzug wegen seiner chemischen Korrosionsfestigkeit.

### Zusammenfassung

Für die vormals seltenen und jetzt bedeutungsvollen Metalle Vanadium und Titanium werden zuerst allgemeine Angaben über die durchschnittliche Menge, über die Art des natürlichen Vorkommens gemacht.

Darlegung der Wege der Anreicherung und Gewinnung von Ferrovandium mit Berücksichtigung neuer Angaben. Überblick über die Aufarbeitung der Titanerze mit den Wegen zur Gewinnung von kompaktem Reintitanium.

### Summary

General data is presented regarding the magnitude and the character of deposits of vanadium and titanium — previously rare metals, which recently obtained particular importance. Description of the methods of concentration and extraction of ferro-vanadium with consideration of the latest cognition. Survey regarding the dressing of titanium ores, and methods for producing solid pure titanium.

### Résumé

L'auteur donne des indications sur la grandeur et le caractère des gisements du vanadium et du titane; métaux autrefois très rares et devenus actuellement très importants. La description des méthodes de la concentration et de l'extraction du ferro-vanadium en tenant compte des connaissances les plus récentes. Résumé de la préparation du minerai de titane et procédés de la production du titane pur et compact.



## Literaturverzeichnis

1. Z. analyt. Chem.; Bd. 83 (1931), S. 347.
2. v. Royen-Bowles: Mineral Resources of the World; Prentice Hall, New York, 1952. Chem. Zentralblatt; 1953, S. 8309. Steel; 8. Oct. 1951. Berg- u. Hüttenm. Monatshefte; Bd. 97 (1952), S. 113. Hampel: Rarer Metals Handb.; Reinhold, New York, 1954.
3. Extraction and Refining of the rarer Metals. Inst. Min. Met., London, 1957, S. 212.
4. Tikkanen: (Chem. Ing. Technik 1955, S. 694).
5. Treibs: Angew. Chemie 1936, S. 682. Schreiter, Neue Hütte, Bd. 1 (1956), S. 381. Ind. Eng. Chem.; 1952, S. 2615 u. 2591; 1957, S. 1157.
6. Tafel-Wagenmann: Lehrb. der Metallhüttenkunde, Bd. III; Verl. Hirzel, Leipzig 1954. Smetana: Ferrovandium in Durrer-Volkert: Met. d. Ferrolegierungen, Verl. Springer, Berlin 1953. Stahl und Eisen; Jg. 61 (1941), S. 933. Eljutin - Pawlow - Lewin: Ferrolegierungen, Verl. Technik, Berlin 1953. Schmidt-Harms: Ferrolegierungen; Radex-Rundschau 1952, Heft 7, S. 283. Rostoker: Met. of Vanadium; Verl. Wiley, New York 1958. Chem. Zentralblatt; 1958, S. 10299.
7. Chem. Zentralblatt, 1953, S. 432 u. 1063.
8. Eljutin, I. c.
9. Smetana, I. c.
10. L. c. 3), S. 175 u. 196.
11. Z. Elchem.; Bd. 34 (1928), S. 813. Glas- u. Hochvakuum-Technik; Jg. 2 (1953), S. 254. Archiv Eisenhüttenw.; Bd. 30 (1959), S. 95.
12. Zur Analyse: Radex-Rundschau 1952, S. 222. Archiv Eisenhüttenw., Bd. 25, 1954, S. 225.
- Analyt. Chemistry; 1955, S. 1392. Mikrochim. Acta; 1957, S. 803. Z. analyt. Chemie; Referate.
13. Gmelins Handbuch, No. 41; Verl. Chemie, Weinheim, 1951. Winnacker-Weingaertner: Chem. Technologie, Band. 5; Hanser Verl., München, 1953. Kirk-Othmer: Encycl. Chem. Techn., Bd. 14; Interscience Enc., New York, 1955. Everhart; Reinhold Publ., New York 1954. Abkowitz; van Nostrand, New York, 1955. OEEC; Paris, 1956. Mac Quillan; Butterworth, London, 1956.
14. Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte, Bd. 97 (1952), S. 155. Egypt. J. Chem., Bd. 1 (1958), S. 127.
15. Darken-Gurry: Phys. Chem. of Metals, Mc. Graw Hill, London, 1953. Eljutin, I. c.
16. Chem. Ing. Technik 1957, S. 692 u. 557. Chem. Lab. Betr. 1956, S. 319, 408.
17. Hohn: Berg- u. Hüttenm. Monatshefte, Bd. 101 (1956), S. 277.
18. Extraction and Refining of the rarer Metals Inst. Min. Met. London 1957, S. 381. Chem. Ing. Technik 1958, S. 406. Chem. Lab. Betr. 1956, S. 316; 1957, S. 215. Z. Elektrochem., Bd. 62 (1958), S. 437. Egypt. J. Chem., Bd. 1 (1958), S. 47.
19. Benesovsky: Stahl u. Eisen, Bd. 74 (1954), S. 210.
20. Kellogg: Eng. Min. J., 1955, S. 72. Kieffer: Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte. Bd. 101 (1956), S. 292. Extraction and Refining of the rarer Metals. Inst. Min. Met. London 1957, S. 21. Chemie Lab. Betr.; 1956, S. 275, 319.

# Gas- und Staubmessungen

Von F. Matouschek, Villeneuve, Schweiz

(Gas- und Staubmessungen mit Staurohr, der BEWAG-Nullsonde und Zyklon; Gegenüberstellung von Netz- und Meßlinienmessung und des gemessenen Staubanfalls mit der in der Praxis anfallenden Staubmenge.)

(Measurement of gas and dust with the Pitot tube, the BEWAG zero probe and the cyclone; comparison between the measurement obtained at the network and from diagrams and the quantities of dust measured, and the actually in practice accruing quantities of dust.)

(Les mesurages de gaz et de poussières avec le tube de Pitot, la sonde de point zéro système BEWAG et le cyclone; les mesurages obtenus sur toute la surface et aux lignes de mesuré et le dépôt de poussières mesuré sont comparés avec la quantité de poussière résultant en pratique.)

## 1. Einleitung

Für die Staubmessungen an Feuerungen und Industrieöfen sind die verschiedensten Apparaturen vorgeschlagen worden: Tuchfilter, Glasfilter, Filterpapiere, lösliche Membranfilter, Konimeter, elektrostatische Verfahren, Tyndallometer, Lichtabsorption. Bei den meisten Beschreibungen beschränkte man sich jedoch auf die Wiedergabe der apparativen Einzelheiten eventuell auch noch auf Reproduzierbarkeit der Resultate. Selten jedoch wurde der effektive Vergleich mit der Praxis erörtert.

In den nachfolgenden Ausführungen wird über Gasgeschwindigkeitsmessungen in Rohrleitungen sowie Staubbestimmungen mit der BEWAG-Sonde nach der Nullmethode berichtet. Insbesondere werden die Streuungen berechnet und einige Resultate mit den effektiv durch Absacken des Staubes an verschiedenen Trocken- und Ofenanlagen erhaltenen Werten diskutiert.

## 2. Methodik

### 21. Das spezifische Gewicht des Trägergases

Das spezifische Gewicht des Trägergases muß aus den Daten der zu untersuchenden Anlage errechnet werden ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Luftüberschuß), da leider noch keine Apparatur besteht, um  $\gamma_t$  in einfacher Weise zu messen. Man muß sich darüber klar sein, daß durch die Verwendung von errechneten Mittelwerten eine gewisse Unsicherheit in die Messung getragen wird. Vergleiche bei der Annahme von Extremwerten haben ergeben, daß die Abweichung von der Größenordnung  $\pm 5\%$  relativ sein kann. Es wäre sehr wünschenswert, hier eine zuverlässige Methode zu suchen.

### 22. Gasgeschwindigkeiten

Die Bestimmung der Gasmengen ist dann unerlässlich, wenn es sich um die Projektierung von Entstaubungsanlagen handelt. Die Messung der Geschwindigkeiten in den staubhaltigen Abgasen erfolgt mit dem Staurohr. Meßquerschnitt und Meßpunkte können aber nicht immer frei gewählt werden, sondern man ist an die Verhältnisse gebunden. Doppelwandige isolierte Schlote mit einer Öffnung erlauben nur längs einer Linie zu messen. Bei

dünnwandigen Kaminen mit Blechmantel kann der Einführwinkel des Staurohres variiert werden. Die nachfolgenden Abbildungen und Berechnungen geben über die Verteilung der Gasgeschwindigkeiten Auskunft. Bei allen Darstellungen ist angenommen, daß die Geschwindigkeiten zwischen den Meßpunkten stetig, das heißt nicht sprunghaft verlaufen. Der Fehler des Einzelwertes  $F_E$  wurde nach der bekannten Formel

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \text{ berechnet.}$$

### 22. 1. Messungen längs Meßlinien

Die Tabelle 1 gibt Auskunft über die Verhältnisse in technischen Anlagen.

Besseren Einblick erhält man, wenn man

### 22. 2. Netzmessungen

ausführen kann. Bei einigen Versuchen wurden die sehr günstigen örtlichen Verhältnisse dazu benützt und solche Berechnungen durchgeführt. Sie sind nachstehend beschrieben. Die Lage der Isotachen und des

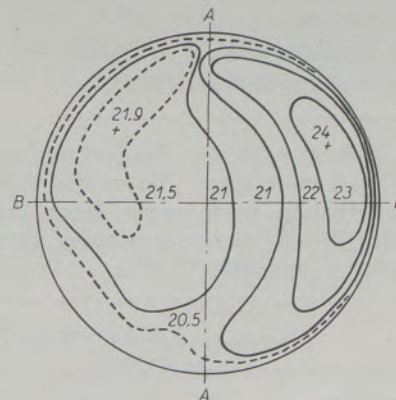


Abb. 1

Gasgeschwindigkeiten nach einem Ofenventilator  
Die Zahlen bedeuten m/sec

Tabelle 1

Maschinen Aggregat	Gasmenge regulierbar durch	Zahl der Meßlinien ML u. Meßpunkte MP		Anzahl Versuche	Mittlere Gas- geschwindigkeit $V_m$ m/sec	Relativer Fehler des Einzelwertes $\pm \%$
		ML	MP			
Trocken- trommel Rohmaterial	Schieber	1	6	4	16,0	5,5
Trocken- trommel Kohlen	Schieber und Klappe	1	4	4	9,5	0,7
Primär- luft	Konstant	1	9	4	14,1	4,2*
Luftmenge von Ventilator	Konstant	1	6	2	19,0	2**
Ofen- Abgasmenge	Ventilator	1	10	3	2,46	5,2
Ofen- Abgasmenge	Ventilator	1	10	4	3,82	2,5
Ofen- Abgasmenge	Ventilator	1	9	4	2,72	2,0

\* Ungünstige Lage der Meßlinie, zu nahe am Kohle-Einfallstutzen

\*\* Ungünstige Lage, Meßlinie zu nahe am Ausblasstutzen

Geschwindigkeitsverlaufes längs der beliebig gewählten Meßlinien geschah durch graphische Interpolation.

22. 21. Abb. 1 zeigt die Gasgeschwindigkeitsverteilung im Abgaskamin eines Ofens; die Abb. 2 diejenige, die erhalten wird, wenn längs der Linien A—A oder B—B gemessen worden wäre. Netzmessung, 31 Meßpunkte.

	Mittlere Gas- geschwindigkeit $V_m$ m/sec	Differenz in %
Aus den Isotachen	21,4	Basis
Längs der Meßlinie A-A	21,0	- 1,9
Längs der Meßlinie B-B	21,6	+ 0,9

22. 22. Abb. 3 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung im Abgaskamin eines Ofens; die Abb. 4 diejenige, die erhalten wird, wenn längs der Linien  $A_1$ — $A_2$  oder  $B_1$ — $B_2$  gemessen worden wäre. Netzmessung, 100 Meßpunkte.

	$V_m$ m/sec	Differenz in %
Aus den Isotachen	16,75	Basis
Längs der Meßlinie $A_1$ — $A_2$	17,1	+ 2,1
Längs der Meßlinie $B_1$ — $B_2$	17,0	+ 1,5

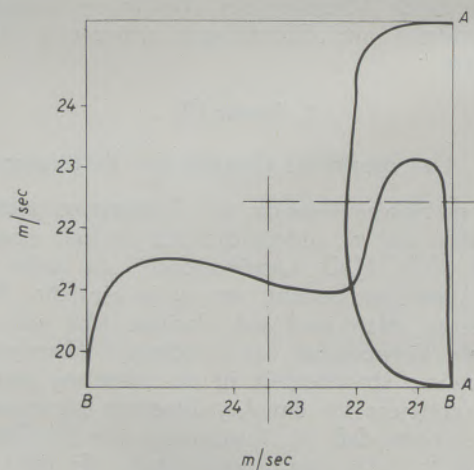


Abb. 2

Gasgeschwindigkeiten nach einem Ofenventilator

Die Abb. 5 ist die Ansicht dieses Geschwindigkeitsprofils.

22. 23. Abb. 6 ist die Geschwindigkeitsverteilung im Abgasrohr eines Ofens, Abb. 7 diejenige, die erhalten wird, wenn längs der Linien  $A_1$  und  $B_1$  oder  $A_2$  und  $B_2$  gemessen worden wäre. 2 Serien, Netzmessungen, je 44 Meßpunkte

	$V_m$ m/sec	Differenz in %
1. Serie		
Aus den Isotachen	15,0	Basis
Längs der Meßlinie $A_1$	15,3	+ 2,0
Längs der Meßlinie $B_1$	15,4	+ 2,7
2. Serie		
Aus den Isotachen	14,5	Basis
Längs der Meßlinie $A_2$	14,6	+ 0,7
Längs der Meßlinie $B_2$	14,8	+ 2,4

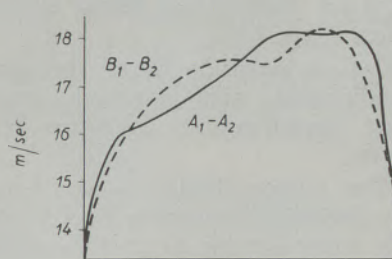


Abb. 4

Gasgeschwindigkeiten im Kamin eines Ofens

22. 24. Ein weiteres interessantes Beispiel zeigen die Abb. 8 — 12. Es handelt sich dabei um die Geschwindigkeitsverteilung der Abgase desselben Ofens, gemessen in demselben Querschnitt, aber zu verschiedenen Zeiten. Netzmessungen, 25 Meßpunkte. Der Fehler der Einzelmessung  $F_E$  war in diesem Fall  $\pm 2,9\%$ .

In einigen Fällen wurden die aus den Betriebsdaten errechneten mit den effektiv gemessenen Werten verglichen. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

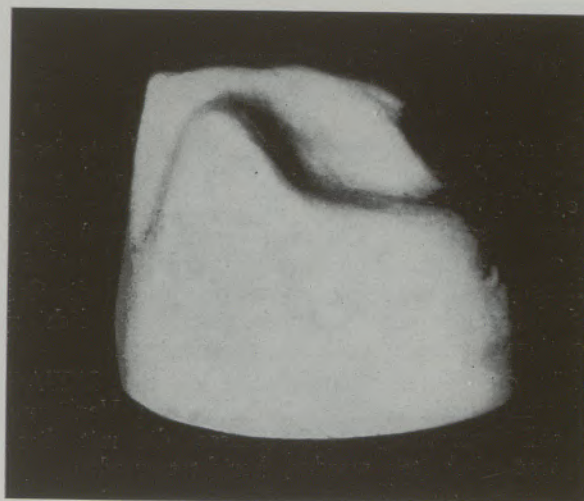


Abb. 5

Gasgeschwindigkeitsprofil der Abb. 3 räumlich dargestellt

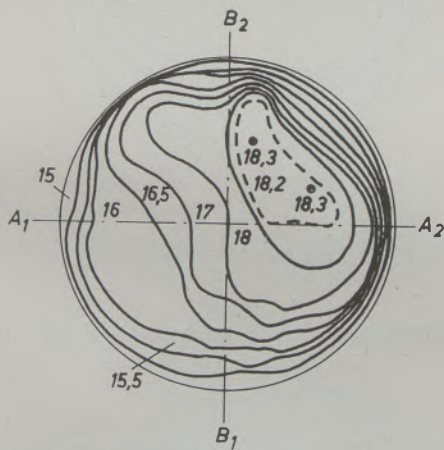


Abb. 3

Isotachen im Meßquerschnitt eines Ofenkamins  
Die Zahlen bedeuten m/sec

23. Folgerungen

23. 1. Die Isotachen liegen nie auf Kreisen, auch dann nicht, wenn der Abstand der Meßebe-  
nen mehr als die 5 — 6 vorgeschriebenen Rohrdurch-  
messer von der Gaseintrittsstelle oder einem Krüm-  
mer entfernt ist. Berechnungen, die sich auf die An-  
ordnung der Geschwindigkeiten auf konzentrischen  
Kreisen stützen, sind problematisch.

23. 2. Es genügt in der Regel, längs einer Linie  
zu messen. Die Differenz zwischen dem Resultat der

Tabelle 2

Maschinen Aggregat	$V_m$ m/sec		Differenz in %	Bemerkungen
	gemessen	berechnet		
Ofen, Abgase	3,79	3,35	— 11,6	Unregelmäßiger Ofengang
Ofen, Abgase	2,4	2,3	— 4,1	
Ofen, Abgase	15,5	15,2	— 2,0	
Ofen, Abgase rechteckiger Meßquerschnitt	3,8	3,9	+ 3,0	

Meßlinie und der Netzmessung betrug in den untersuchten Fällen 1 bis 3 %.

23. 3. Das arithmetische Mittel der gemessenen Gasgeschwindigkeiten gibt nur bei entsprechend gleichmäßiger Verteilung der Isotachen angenähert richtige Werte.

23. 4. Der relative Fehler  $F_E$  des Einzelwertes einer Gasgeschwindigkeitsmessung liegt in der Regel bei  $\pm 2\%$ , kann aber bis zu  $\pm 5\%$  erreichen.

23. 5. Der Unterschied zwischen errechneter und gemessener Gasgeschwindigkeit liegt bei 3 — 4 %; er kann aber bei unregelmäßigem Ofengang oder schwierigen Meßverhältnissen bis zu etwa 10 % betragen.

24. Staubmengen

24. 1. Allgemeines

Es ist ziemlich schwierig, eine einwandfreie Staubbmessung durchzuführen, weil die gegebenen Verhältnisse meist nicht den idealen Forderungen entsprechen. Der Meßquerschnitt muß oft an einer ungünstigen Stelle gewählt werden. Nur in den seltensten Fällen wird es auch möglich sein, die Gasentnahmesonde im Meßquerschnitt beweglich zu montieren, um ihn vollständig abzutasten.

Für die Untersuchungen standen die BEWAG-Nullsonde und der BEWAG-Zyklon zur Verfügung. Es soll kurz über die Ergebnisse, die mit dieser Apparatur erhalten wurden, berichtet werden.

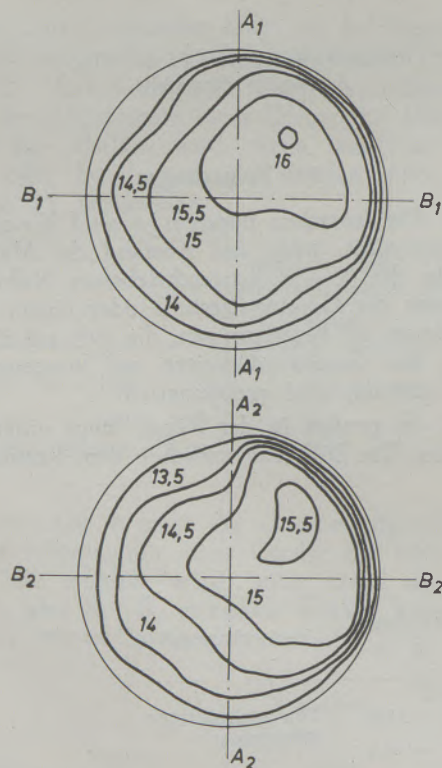


Abb. 6

Isotachen im Meßquerschnitt eines Rohres für Ofenabgase  
Die Zahlen bedeuten m/sec

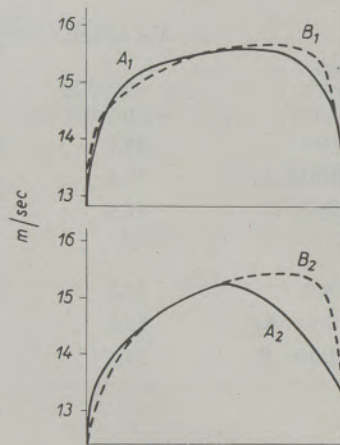


Abb. 7

Gasgeschwindigkeiten im Meßquerschnitt eines Rohres für Ofenabgase

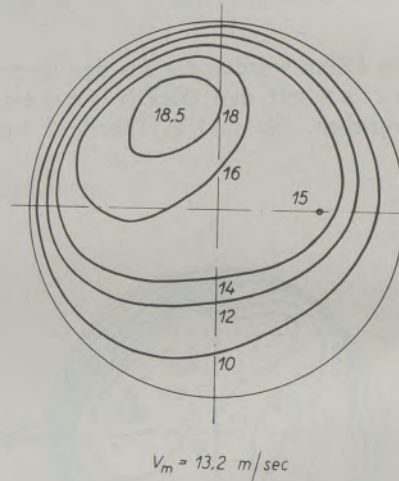


Abb 8

Gasgeschwindigkeiten im Austrittsquerschnitt eines Ofens  
Die Zahlen bedeuten m/sec

24. 2. Vor- und Nachteile des Gerätes

Die Vorteile sind:

Große Genauigkeit der Ergebnisse, wie weiter unten ersichtlich. Die Versuchsdauer kann über Stunden ausgedehnt werden, sofern die Staubkonzentration es gestattet und somit Schwankungen erfassen.

Das Staubmuster ist groß für Analysen, Kornaufbau usw.

Die Apparatur ist für hohe Temperaturen bis etwa 350 °C verwendbar.

Anwendungsgebiet für sehr verschiedene Staubkonzentrationen von einigen Zehntelgrammen bis zu 100 g/Nm<sup>3</sup>.

Mit der Nullsonde kann die Absauggeschwindigkeit sofort kontrolliert und neu eingestellt werden.

Eine Abweichung der Sondenachse von etwa 25 Winkelgraden von der Richtung des Gasstromes gibt noch keine nennenswerten Fehler.

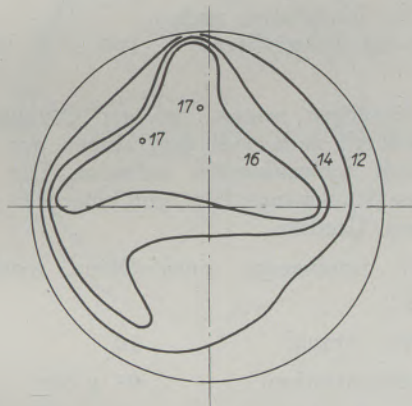
Als Nachteile kommen in Betracht:

Die seinerzeitige Apparatur war etwas schwerfällig. Staubablagerungen im Ansaugrohr müssen berücksichtigt werden.

Anfängliche Schwierigkeiten durch Kondensation der Gase im Ansaugrohr konnten später behoben werden.

24. 3. Messung

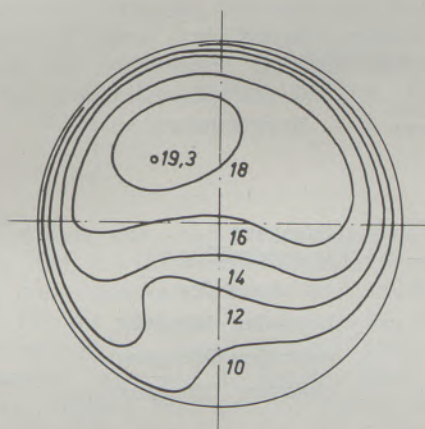
Aus den unter 24. 1. dargelegten Gründen mußte man sich meistens entschließen, die Sonde fest im Punkte der mittleren Geschwindigkeit einzubauen, da sie nicht beweglich angebracht werden konnte.



$v_m = 13,1 \text{ m/sec}$

Abb. 9

Gasgeschwindigkeiten im Austrittsquerschnitt eines Ofens  
Die Zahlen bedeuten m/sec



$v_m = 14,0 \text{ m/sec}$

Abb. 10

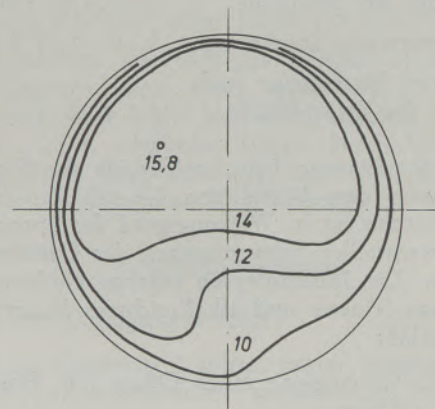
Gasgeschwindigkeiten im Austrittsquerschnitt eines Ofens  
Die Zahlen bedeuten m/sec

Außerdem wurde angenommen, daß die Staubverteilung über den Meßquerschnitt gleichmäßig sei, das heißt, daß zum Beispiel die schwereren Körner nicht eine gewisse Region im Meßquerschnitt bevorzugen. Bei Gasgeschwindigkeiten von 3 — 20 m/sec dürfte dies der Fall sein. Unter diesen Voraussetzungen wurden folgende

24. 4. Resultate

erhalten.

Es muß besonders erwähnt werden, daß in diesen Angaben auch die Abweichungen enthalten sind, die durch veränderten Ofengang verursacht werden.



$v_m = 13,1 \text{ m/sec}$

Abb. 11

Gasgeschwindigkeiten im Austrittsquerschnitt eines Ofens  
Die Zahlen bedeuten m/sec

Man ersieht daraus, daß die Staubkonzentration von Fall zu Fall verschieden ist. Auch der relative Fehler ist erheblich. Er wird aber meist durch Unregelmäßigkeiten im Ofengang verursacht.

24. 5. Fehlerbewertung

Für die Fehlerbewertung kommt insbesondere in Betracht, daß bei der Messung des Staubauswurfes mehrere Fehler bei den Einzelbestimmungen auftreten, zum Beispiel beim spezifischen Gewicht des Gases, der Gasgeschwindigkeitsverteilung, der Gasmenge, der Sondenkonstanten, der Staubmenge, wobei noch systematische und zufällige Fehler gemischt sein können. Es dürfte besonders schwierig sein, den Fehler der Staubbmessung allein zu bestimmen.

Diese Fehler können sich nun addieren oder gegenseitig aufheben. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eher letzteres der Fall ist und daher nicht auf die Theorie der Fehlerfortpflanzung zurückgegriffen werden muß. Außerdem ist der Staubanfall zum Beispiel eines Ofens so großen Schwankungen unterworfen, daß diese Variationsgröße allein die anderen im allgemeinen in sich schließt.

Dies belegt wohl am eindeutigsten

#### 24. 6. Der Vergleich mit Betriebsverhältnissen

In einigen Fällen war es möglich, gleichzeitig mit den Staubbmessungen auch den effektiv anfallenden Staub abzusacken und zu wägen oder die vorausgesagte Staubmenge nach Einbau des Elektrofilters zu ermitteln. Die Resultate dieser Untersuchungen sind nachstehend wiedergegeben

24. 61. Staubmenge eines Ofens, normaler Ofengang.

Versuche, Anzahl	3
Staubkonzentration	4,6 g/Nm <sup>3</sup>
Streuung der Meßreihe	± 7,3 % relativ
Zu erwartende Staubmenge	3,15—3,65 t/24 h
Effektive Staubmenge nach Einbau des Elektrofilters	3,2 t/24 h

Diese Staubmenge liegt im Bereich der Streuung, jedoch unter dem Mittel von 3,4 t/24 h. Die Erklärung hierfür ist im Wirkungsgrad der Entstaubung und in eventuellen Schwankungen des Ofenbetriebes zu suchen. Die Staubanalysen ergaben eindeutig, daß noch etwas feinstes und alkalireichstes Material den Schlot verläßt.

24. 62. Staubmenge eines Ofens mit Einbauten, normaler Ofengang.

Versuche, Anzahl	8
Staubkonzentration	2,8 g/Nm <sup>3</sup>
Streuung der Meßreihe	± 8,3 % relativ
Zu erwartende Staubmenge	1,56—1,92 t/24 h
Gleichzeitig mit Staubbmessung abgesackte Staubmenge	1,65 t/24 h

Auch hier liegt die effektive Staubmenge im erwarteten Streubereich.

24. 63. Staubmenge eines Schachtofens mit unregelmäßigem Ofengang.

Rechteckiger Meßquerschnitt

Anzahl Versuche, ein Ausreißer	5
Staubkonzentration	2,0 g/Nm <sup>3</sup>
Streuung der Meßreihe mit Ausreißer	± 9,5 % relativ
Streuung der Meßreihe ohne Ausreißer	± 2,9 % relativ
Zu erwartende Staubmenge mit Ausreißer	750—910 kg/24 h
Zu erwartende Staubmenge ohne Ausreißer	735—780 kg/24 h
Effektive Staubmenge nach Einbau des Elektrofilters	800—900 kg/24 h

Die Messungen zeigen, daß der Ofengang bzw. der Staubanfall auch nach dem Einbau des Elektrofilters noch Schwankungen aufweist. Die wiedergewonnene Staubmenge liegt gut innerhalb der vorbestimmten Grenzen.

24. 64. Staubmenge eines Ofens, regelmäßiger Ofengang.

Versuche, Anzahl	10
Staubkonzentration	93 g/Nm <sup>3</sup>
Streuung der Meßreihe	± 3,8 % relativ
Zu erwartende Staubmenge	45 — 49 t/24 h
Effektive Staubmenge nach Einbau des Elektrofilters	45 — 52 t/24 h

Tabelle 3

Maschinen Aggregat	Anzahl Versuche	Mittlere Staubmenge g/Nm <sup>3</sup>	Relativer Fehler des Einzelwertes ± %	Bemerkungen
Ofen	3	1,19	21	Ofengang unregelmäßig
Ofen	4(5)	2,0	5,9(21)	ein Ausreißer
Ofen	8	2,77	23,4	normaler Ofengang
Ofen	6	3,05	12,4	normaler Ofengang
Ofen	3	4,6	12,7	normaler Ofengang
Trocken- trommel	2	5,0	4	
Ofen	6	13,4	13,8	normaler Ofengang
Ofen	5	22,4	31	normaler Ofengang
Ofen	5	27,8	26	Ofengang unregelmäßig
Ofen	10	92,6	11,3	normaler Ofengang

Auch hier, bei einer so staubbeladenen Atmosphäre, wurden noch sehr gute Resultate erhalten.

24. 65. Staubmenge einer Trockentrommel, verbunden mit den Abgasen des Ofens, Ofengang oft sehr unregelmäßig.

Versuche, Anzahl	3
Staubkonzentration	24,7 g/Nm <sup>3</sup>
Streuung der Meßreihe	± 32 % relativ
Zu erwartende Staubmenge	3,1—5,8 t/24 h
Effektive Staubmenge nach Filtereinkauf	5—5,5 t/24 h

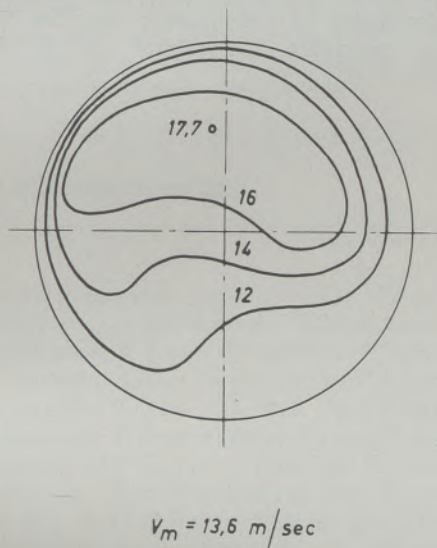


Abb. 12

Gasgeschwindigkeiten im Austrittsquerschnitt eines Ofens  
Die Zahlen bedeuten m/sec.

Bei so großer Streuung der Meßreihe, die auf sehr unregelmäßige Ofen- und Materialverhältnisse hinweist, ist die Voraussage der anfallenden Staubmenge mit großer Unsicherheit behaftet. In solchen

Fällen können zahlreiche Messungen das Resultat unter Umständen sicherer gestalten. Ist dies aus zeitlichen oder anderen Gründen nicht möglich, so ist die Messung eher als Schätzung zu bewerten, worüber man sich bei der Wahl des Filters im klaren sein muß.

24. 66. Daneben gibt es auch Fälle, bei denen die Staubmessung versagt. Dies ist oft dann der Fall, wenn nachträglich konstruktive Veränderungen vorgenommen werden. So wurde in einem Kamin vorgängig ein Staubanfall von 4,3—5,4 t/24 h berechnet. Die Praxis ergab später nach Filtereinbau etwa 15 t/24 h. Der Grund dieser Differenz lag darin, daß ein bedeutend größerer Ventilator näher am Ofenende eingebaut wurde, welcher durch stärkeren Zug erheblich mehr Staub aus dem Ofen riß.

Zum Schlusse sei noch das Beispiel einer Ofenanlage gegeben, deren Gang regelmäßig ist, wo der Staubanfall aber sehr erheblich, nämlich zwischen 14—53 t/24 h, schwankt. Unter diesen Umständen wird die Beurteilung schwierig, denn die Abweichung der Einzelmessung vom Mittel beträgt ± 41 %.

### 3. Schlußfolgerungen

Aus den Darlegungen folgt:

1. Für die Gasmengen sollen, wenn möglich, Netzmessungen durchgeführt werden. Die Messungen längs einer Linie weichen jedoch im allgemeinen nur 1—3 %, selten 5 % von Netzmessungen ab.
2. Es scheint erwiesen, daß für Staubmessungen die Sonde an der Stelle der mittleren Gasgeschwindigkeit eingebaut werden kann.
3. Bedingt durch den Ofengang, kann der relative Fehler der einzelnen Staubmessung bis zu ± 30 % betragen.
4. Durch Vergleich mit der effektiv anfallenden Staubmenge wird gezeigt, daß die Resultate, die mit der BEWAG-Nullsonde und deren Abscheidemessung erhalten werden, innerhalb der Streuung der Meßreihe liegen und mit der Praxis sehr gut übereinstimmen.

### Zusammenfassung

Es wird über Gas- und Staubmessungen mit dem Staurohr und der BEWAG-Nullsonde berichtet. Es werden die relativen Fehler der Einzelwerte berechnet. Für die Messung der Gasgeschwindigkeiten sind, wenn möglich, Netzmessungen durchzuführen. Die Isotachen liegen nie auf Kreisen. Muß man sich mit einer Meßlinie begnügen, so beträgt die Differenz gegen Netzmessungen 1—3 %. Der relative

Fehler des Einzelwertes der Gasgeschwindigkeit ist meist ± 2 %, in Ausnahmefällen ± 5 %. Vor- und Nachteile des BEWAG-Zyklons werden angeführt. Durchführung von Staubmessungen an Industrieöfen. Der relative Fehler beträgt, hauptsächlich je nach Ofengang ± 4 bis ± 30 %. Der Vergleich mit den Betriebsverhältnissen zeigt die ausgezeichnete Brauchbarkeit des Gerätes.

### Summary

Report about measurements of gas and dust with the Pitot tube and the BEWAG zero sound. Calculation of relative errors of the individual

values. For measurements of the velocity of the flow of gas, measurements on the distributing net work should be taken — if possible. Isotachs never



will be found on circles. If one has to be satisfied with a single measuring line, the difference with the measurements on the net work amount to about 1—3%. The relative error of the individual values of speed of gas as a rule amounts to  $\pm 2\%$ , in exceptional cases to  $\pm 5\%$ . Advantages and disadvantages of the BEWAG

cyclone are cited. Measurements of dust at industrial furnaces. The relative error — depending principally upon the working of the furnace — ranges from  $\pm 4\%$  to  $\pm 30\%$ . A comparison with the conditions of actual operation proves the remarkable usefulness of the apparatus.

#### Résumé

On décrit des mesurages de gaz et de poussières avec le tube Pitot et le cyclone BEWAG, combiné avec une sonde de point zéro. On calcule les erreurs relatives. Pour la mesure des gaz il est préférable d'effectuer, si possible, des mesurages sur toute la surface. Les isotaches ne sont jamais situées sur des cercles. Si l'on doit se contenter d'une seule ligne d'arpenter la différence avec une mesure couvrant toute la surface est de 1 à 3%. L'erreur relative

d'une mesure de vitesse des gaz est en général de  $\pm 2\%$ , mais peut atteindre  $\pm 5\%$ . Avantages et inconvénients du cyclone BEWAG. Mesure des poussières aux fours industriels. L'erreur relative est de  $\pm 4$  à  $\pm 30\%$ , due surtout à l'irrégularité de la marche des fours. La comparaison avec les résultats industriels montrent l'excellente utilité de cet appareil.

# Der Wärmeverbrauch des Zementdrehofens im Naßverfahren

Von H. zur Strassen, Wiesbaden

Die Arbeit von H. Eigen (1) „Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren“ gibt Veranlassung zu den folgenden Betrachtungen.

## 1. Die Formel für den Wärmeverbrauch

Eigen unterteilt den Drehofen bei 550 °C Materialtemperatur — der Durchschnittstemperatur der Rohmasse, bei der die Karbonatzersetzung beginnt — in ein Haupt- und ein Nebenwärmesystem. Für beide Systeme wird eine Wärmebilanzgleichung aufgestellt, und zwar für das Hauptwärmesystem

$$X + G + S_2 = R_1 + (W_1 + K + L) + (B + S_1), \quad [1]$$

für das Nebenwärmesystem

$$(B + S_1) = (G + S_2) + R_2 + D + W_2 + A. \quad [2]$$

Im Hauptwärmesystem stehen — alle Werte in kcal/kg Klinker — auf der Seite der Wärmeeinnahmen der Brennstoffaufwand  $X$  und die fühlbare Wärme des auf 550 °C erhitzten Gutes  $G$  ( $= 215$ ) zuzüglich der des Kreislaufstaubes  $S_2$  ( $= 12$ ), auf der Ausgabenseite der theoretische Wärmeverbrauch für das Zementbrennen oberhalb 550 °C  $R_1$  ( $= 380$ ), die Wärmeverluste, bestehend aus dem Wandverlust des Hauptwärmesystems  $W_1$ , der fühlbaren Wärme des Klinkers  $K$ , und dem eventuell (bei Rostkühler) vorhandenen Abluftverlust des Kühlers  $L$ , und schließlich der fühlbare Wärmeinhalt des Brennzonenabgases  $B$ , wozu noch der Wärmeinhalt des auf die Temperatur  $t_b$  des Brennzonenabgases erhitzten Kreislaufstaubes  $S_1$  kommt.

Im Nebenwärmesystem bildet der Wärmeinhalt des staubhaltigen Brennzonenabgases  $(B + S_1)$  die Einnahmequelle. Die Ausgaben bestehen aus der Erhitzung des Gutes + Kreislaufstaub auf 550 °C ( $G + S_2 = 227$ ), der in diesem Temperaturintervall aufzuwendenden theoretischen Reaktionswärme für Hydratzersetzung  $R_2$  ( $= 28$ ), der Verdampfungswärme des im Rohschlamm enthaltenen Wassers  $D$ , und den Wärmeverlusten, die sich hier aus dem Wandverlust des Nebenwärmesystems  $W_2$  ( $\sim 16$ ) und dem Abgasverlust  $A$  zusammensetzen.

Für die Wärmebilanzgleichung des Hauptwärmesystems schreibt Eigen, indem er für  $G$ ,  $R_1$  und  $S_2$  die Zahlenwerte einsetzt und die Verlustgrößen zu  $W_1 + K + L = V$  zusammenfaßt,

$$X_{HWS} = 153 + V + (B + S_1) \quad [3]$$

In die Wärmebilanzgleichung des Nebenwärmesystems [2] setzt er ebenfalls alle konstanten oder als konstant angenommenen Zahlenwerte ein:

$$B + S_1 = 271 + D + A \quad [4]$$

Durch Eliminieren von  $(B + S_1)$  aus [3] und [4] ergibt sich

$$X_{NWS} = 424 + V + D + A \quad [5]$$

In diesem, wie Eigen sagt, aus dem Nebenwärmesystem errechneten Wärmeverbrauch  $X_{NWS}$  spielt danach wieder  $V$ , die Verlustgröße des Hauptwärmesystems, eine Rolle.

Man gelangt aber zu einer anderen Interpretation der Gleichung [5], wenn man  $B + S_1$  nicht aus [3] und [4], sondern unmittelbar aus [1] und [2] eliminiert. Man sieht dann, daß sich auch die Größen  $G$  und  $S_2$  herausheben, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} X &= R_1 + R_2 + W_1 + W_2 + K + L + D + A \\ &= R + D + W + K + L + A \end{aligned} \quad [6]$$

Diese Gleichung [6] ist identisch mit [5]. Sie stellt nichts anderes dar als die einfache Wärmebilanzgleichung des Gesamtsystems: auf der einen Seite die Wärmeeinnahmen aus der Verbrennung, auf der anderen die Ausgaben für Nutz- und Verlustwärmern; mit dem Nebenwärmesystem als solchem hat sie gar nichts zu tun. Eine Zusammenfassung der Verlustgrößen muß auch  $W_2$  einschließen, so daß man mit  $V_{ges} = V + W_2 = W + K + L$  für [6] schreiben kann

$$X = R + D + V_{ges} + A \quad [7]$$

In Gleichung [6] oder [7] ist der Ausdruck für den Abgasverlust  $A$  noch zu zergliedern. Wir halten uns an den von Eigen gewählten Gang der Ableitung, nur daß wir zunächst allgemeine Symbole statt spezieller Zahlenwerte einsetzen, um die Gesetzmäßigkeiten besser hervortreten zu lassen.

Wir erhalten für den Wärmeinhalt

1. des Wasserdampfs aus Rohschlamm bei  $h$  kg  $H_2O/kg$  Klinker:  $h \cdot c_{H_2O} \cdot t_a$ ,
2. des Wasserdampfs aus Hydratzersetzung bei  $hy$  kg  $H_2O/kg$  Klinker:  $hy \cdot c_{H_2O} \cdot t_a$ ,
3. des Kohlendioxyds aus Karbonatzersetzung bei  $k$  kg  $CO_2/kg$  Klinker:  $k \cdot c_{CO_2} \cdot t_a$ ,
4. des theoretischen Verbrennungsgasvolumens bei  $\frac{V_{th}}{Hu}$   $Nm^3/kcal$  Heizwert und  $X$  kcal/kg Klinker Wärmeverbrauch, also bei  $\frac{V_{th}}{Hu} \cdot X$   $Nm^3/kg$  Klinker:  $\frac{V_{th}}{Hu} \cdot X \cdot c_{vth} \cdot t_a$ ,
5. des  $(n-1)$ -fachen Luftüberschusses bei einem theoretischen Bedarf an Verbrennungsluft von  $\frac{V_L}{Hu}$   $Nm^3/kg$  Heizwert:  $\frac{V_L}{Hu} \cdot X \cdot (n-1) \cdot c_L \cdot t_a$ .

Durch Zusammenfassung der Ausdrücke 1 bis 5 ergibt sich der gesamte Abgasverlust:

$$A = (h \cdot c_{H_2O} + hy \cdot c_{H_2O} + k \cdot c_{CO_2}) \cdot t_a + \left( \frac{v_{th}}{Hu} \cdot c_{vth} + \frac{v_L}{Hu} \cdot c_L \cdot (n-1) \right) \cdot X \cdot t_a \quad [8]$$

Einsetzen von [8] in [7] und Auflösen nach X liefert

$$X = \frac{R + D + V_{ges} + (h \cdot c_{H_2O} + hy \cdot c_{H_2O} + k \cdot c_{CO_2}) \cdot t_a}{1 - \left( \frac{v_{th}}{Hu} \cdot c_{vth} + \frac{v_L}{Hu} \cdot c_L \cdot (n-1) \right) \cdot t_a} \quad [9]$$

In dieser allgemeinen Wärmearaufwandsformel ist noch D mit h durch die Beziehung  $D = h \cdot 597$  verknüpft, wo 597 die Verdampfungswärme von 1 kg Wasser bei 0°C ist. Wir drücken mit Eigen h durch D aus und erhalten

$$X = \frac{R + V_{ges} + D(1 + 0,001674 \cdot c_{H_2O} \cdot t_a) + (hy \cdot c_{H_2O} + k \cdot c_{CO_2}) \cdot t_a}{1 - \left( \frac{v_{th}}{Hu} \cdot c_{vth} + \frac{v_L}{Hu} \cdot c_L \cdot (n-1) \right) \cdot t_a} \quad [10]$$

## 2. Folgerungen aus der Wärmearaufwandsformel

### a) Verlustmultiplikator und Temperaturintervall an der Systemgrenze

In den Gleichungen [9] und [10] ist der Nenner des Bruches kleiner als 1; er gibt den Ausnutzungsgrad des bis auf die Abgastemperatur  $t_a$  abgekühlten Verbrennungsgases an. Den reziproken Wert hierzu bezeichnen wir mit

$$m_a = \frac{1}{1 - \left( \frac{v_{th}}{Hu} \cdot c_{vth} + \frac{v_L}{Hu} \cdot c_L \cdot (n-1) \right) \cdot t_a} \quad [11]$$

$m_a$  ist der Faktor, mit dem man den Absolutwert der im Zähler von Formel [9] oder [10] stehenden Verlustgrößen multiplizieren muß, um den diesen Größen entsprechenden Brennstoffaufwand zu erhalten, das heißt  $m_a$  ist der Verlustmultiplikator des Gesamtsystems.

Eigen spricht nicht diesen aus der Wärmebilanzgleichung des Gesamtsystems [6] abgeleiteten Faktor  $m_a$  als „Verlustmultiplikator“ an, sondern die entsprechende Größe aus der Wärmebilanz-Gleichung des Hauptwärmesystems [1]

$$m = m_b = \frac{1}{1 - \left( \frac{v_{th}}{Hu} \cdot c_{vth} + \frac{v_L}{Hu} \cdot c_L \cdot (n-1) \right) \cdot t_b} \quad [12]$$

die wir analog als Verlustmultiplikator des Hauptwärmesystems bezeichnen.  $m_b$  unterscheidet sich formal von  $m_a$  dadurch, daß

$t_b$ , die Temperatur des das Hauptwärmesystem verlassenden Brennzoneabgases, an Stelle der Abgastemperatur  $t_a$  steht. Der Wärmeinhalt des Verbrennungsgases ist bei der Temperatur  $t_b$  weniger ausgenutzt als bei  $t_a$ . Der Unterschied der Temperaturen und demnach auch der Verlustmultiplikatoren ist um so größer, je mehr Wasser im Rohschlamm zu verdampfen ist. Eigen (1) gibt Werte von 2,3 bis 2,8 für den Verlustmultiplikator  $m_b$  des Naßdrehofens an, während  $m_a$  bei den üblichen Abgastemperaturen etwa 1,05 bis 1,1 beträgt.

Wie kommt es, daß sich aus den beiden verschiedenen, aber doch zweifellos in gleicher Weise richtigen Wärmebilanzgleichungen [1] und [6] so unterschiedliche Verlustmultiplikatoren ableiten lassen, und welcher dieser Faktoren ist der richtige?

Die Antwort können wir aus Eigens Abb. 8 entnehmen. In diesem Doppeldiagramm ist die Abhän-

gigkeit des Gesamtwärmeverbrauchs X vom Wärmeverlust V dargestellt, wobei alle anderen Größen konstant gehalten werden. Unter dieser Voraussetzung ist die Beziehung zwischen X und V linear, und die Steigung der Geraden, die also angibt, um wieviel sich X ändert, wenn sich V um einen bestimmten Betrag ändert, ist die geometrische Bedeutung des Verlustmultiplikators. Im linken Teil des Diagramms, der sich auf das Hauptwärmesystem bezieht, ist die Lage der Geraden steil, das heißt der Verlustmultiplikator ist hoch; im rechten Teil, den wir nach den Ausführungen im ersten Abschnitt nicht dem Nebenwärmesystem, sondern dem Gesamtsystem zuordnen müssen, liegen die Geraden flach, das heißt der Verlustmultiplikator ist niedrig. Man sieht noch genauer: Im rechten Diagramm, das für die konstante Abgastemperatur  $t_a = 130^\circ\text{C}$  gilt, liegen die Geraden, die für verschiedene Werte von D als Parameter gezeichnet sind, parallel, im linken Diagramm, das verschiedene Werte von  $\Delta t = t_b - 550^\circ\text{C}$  als Parameter enthält, sind die Geraden divergent, und zwar liegen sie um so steiler, je höher  $t_b$  ist.

Die Voraussetzung dafür, daß eine Änderung des Gesamtwärmeverbrauchs X in Abhängigkeit vom Wärmeverlust V längs einer der in dem Diagramm eingezeichneten Geraden erfolgt, ist also die, daß durch die Änderung des Wärmeverlustes die Gastemperatur ( $t_a$  oder  $t_b$ ) nicht verändert wird. Nach den Grundlagen der Eigen'schen Berechnung für den Naßdrehofen ist diese Voraussetzung für die Abgastemperatur  $t_a$  erfüllt, die konstant auf  $130^\circ\text{C}$  gehalten werden soll. Für die Änderung des Wärmeverbrauchs mit dem Wärmeverlust ist also die Neigung der Geraden in dem rechten Diagramm maß-

gebend, das heißt der richtige Faktor ist  $m_a$ , der Verlustmultiplikator des Gesamtsystems.

Auch in dem linken Teil des Diagramms verläuft demnach eine Änderung des Wärmehaufwands mit dem Wärmeverlust längs der gleichen flach geneigten Geraden wie im rechten Teil, da beide Seiten des Diagramms die gleichen Koordinaten haben. Dabei werden die steilen Geraden für  $\Delta t = \text{const.}$  geschnitten, und zwar hat eine Verringerung des Wärmeverlustes  $V$  zwangsläufig eine Erhöhung des „Temperaturintervalls an der Systemgrenze“  $\Delta t$  zur Folge, und umgekehrt.

aus dem Eigen'schen Diagramm entnehmen kann, sehr nützlich; notwendig ist sie aber nicht, und das Operieren mit  $t_b$  kann hier unter Umständen zu Fehlschlüssen führen, wie wir am Beispiel des Verlustmultiplikators  $m_b$  gesehen haben.

#### b) Luftüberschuß und spezifisches Rauchgasvolumen

Nachdem wir den Einfluß der Gastemperatur auf den Verlustmultiplikator diskutiert und die Wahl des Verlustmultiplikators  $m_a$  und der Abgastemperatur  $t_a$

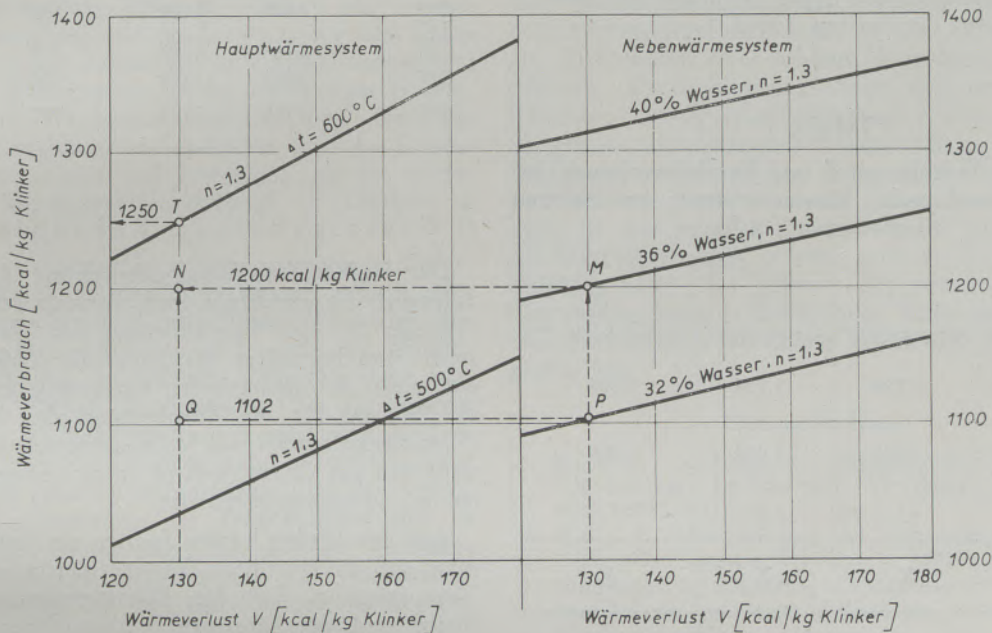


Abb. 8 (nach H. Eigen (1))

Das Wärmegleichgewicht zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem bei Luftfaktor 1,3

Man sieht also, daß die Richtigkeit der Wärmebilanz allein noch keine ausreichende Voraussetzung für die Richtigkeit eines bestimmten Verlustmultiplikators ist, sondern daß noch eine weitere Bedingung erfüllt sein muß. Die Bedingung  $t_a = \text{const.}$  kann in erster Näherung für Naßdrehöfen mit sehr geringer Temperaturdifferenz zwischen Gas und Gut in der Nähe des Ofeneinlaufs gelten, ebenso  $t_b = \text{const.}$  für Trockendrehöfen mit sehr geringer Temperaturdifferenz an der „Systemgrenze“. Entsprechend sind die Verlustmultiplikatoren  $m_a$  und  $m_b$  als Grenzwerte aufzufassen, denen sich der wirkliche Wert, je nach den Verhältnissen, mehr oder weniger nähern kann.

Für die Beurteilung des Ofenbetriebes ist also die Gastemperatur an der Stelle der niedrigsten Temperaturdifferenz zwischen Gas und Gut von Bedeutung, das ist im Trockenverfahren  $t_b$ , im Naßverfahren  $t_a$ , wie auch Weber (2) festgestellt hat. Sicher ist auch beim Naßdrehofen für manche Betrachtungen die Kenntnis der Brennzonenabgastemperatur  $t_b$ , die man

begründet haben, ist jetzt noch auf die anderen Einflußgrößen des Verlustmultiplikators, das spezifische Rauchgasvolumen  $\frac{V_{th}}{H_u}$  und den Luftüberschuß  $\frac{V_L}{H_u} \cdot (n-1)$  einzugehen. In Tabelle 1 sind die nach Formel [10] für einige Temperaturen von  $t_a = 120^\circ\text{C}$  bis  $t_a = 200^\circ\text{C}$  berechneten Wärmeverbrauchszahlen zusammengestellt, wobei die Werte für die konstanten oder angenommenen Größen so weit wie möglich von Eigen übernommen sind ( $V = 130$  beziehungsweise  $V_{ges} = 146$  kcal/kg Klinker).

Die Erhöhung des Wärmehaufwands bei Erhöhung des Luftfaktors von  $n = 1,1$  (Spalte 1 in Tabelle 1) auf  $n = 1,3$  (Spalte 2) ist sehr gering, wie auch von Eigen immer betont wurde. Diese Erhöhung würde durch eine Senkung der Abgastemperatur von  $130$  auf  $120^\circ\text{C}$  gerade kompensiert werden.

Der Ersatz von Steinkohlenstaub durch Braunkohlenstaub hat eine noch geringere Erhöhung

des Wärmeverbrauchs zur Folge, wie aus dem Vergleich der Spalten 1 und 3 ersichtlich ist. Das mag überraschend erscheinen, ergibt sich aber daraus, daß wärmebilanzmäßig sich die Verwendung von Braunkohlenstaub nur in einem etwas vergrößerten spezifischen Rauchgasvolumen (Tabelle 1) und demzufolge in einer Vergrößerung des Abgasvolumens äußert, in gleicher Weise wie eine Erhöhung des Luftfaktors. In den Formeln [9] bis [12] stehen spezifisches Rauchgasvolumen und Luftüberschuß als additive Größen gleichberechtigt nebeneinander und können sich daher auch gegenseitig kompensieren. Das Verbrennungsgas des Braunkohlenstaubes mit einem Luftfaktor  $n = 1,1$  entspricht bei  $130^\circ\text{C}$  dem des Steinkohlenstaubes mit  $n = 1,17$ . Infolgedessen liegen die Werte der Spalte 3 zwischen denen der Spalten 1 und 2.

Tabelle 1

Einfluß von Luftüberschuß und Rauchgasvolumen auf den Wärmeverbrauch, Wasserverbrauch im Schlamm konstant = 36 %

Brennstoff	(1) Steinkohle*)	(2) Steinkohle*)	(3) Braunkohle**)
$\frac{v_{th}}{Hu} \cdot 10^3$	1,124	1,124	1,198
$\frac{v_L}{Hu} \cdot 10^3$	1,082	1,082	1,096
n	1,1	1,3	1,1
$t_a$	X	X	X
120°	1199	1209	1202
130°	1209	1220	1213
150°	1231	1244	1235
170°	1253	1268	1258
200°	1286	1306	1293

\*) Daten nach H. Eigen (1), Tabelle 1

\*\*\*) Daten nach G. Bornschein (3), Tabelle 1

Die großen Unterschiede im Wärmeverbrauch, die Bornschein (3) findet, rühren daher, daß er dem Vergleich der beiden Brennstoffe gleiche Gastemperatur an der Systemgrenze ( $t_b = 1250^\circ\text{C}$ ) zugrunde legt. Aber auch bei dieser Betrachtungsweise kann sich der wärmewirtschaftliche Vorteil des Steinkohlenstaubes nur dann auswirken, wenn der Luftfaktor niedriger als  $n = 1,18$  liegt, das ist der Kompensationswert gegenüber dem Braunkohlenstaub-Verbrennungsgas mit  $n = 1,1$  bei  $1250^\circ\text{C}$ . Verglichen mit einer Mischfeuerung mit 70 % Braunkohlenanteil ist der kompensierende Luftfaktor der reinen Steinkohlenstaub-Feuerung etwa  $n = 1,16$ .

Tabelle 2

Einfluß des Wassergehaltes im Rohschlamm auf den Wärmeverbrauch, berechnet für Steinkohlenstaub und Luftfaktor  $n = 1,1$

	(1)	(2)	(1)–(2)	
H <sub>2</sub> O-Gehalt	36 %	32 %		
D	524	438	86	
$t_a$	X	X	$\Delta X$	$\Delta X : \Delta D$
120°	1199	1100	99	1,15
130°	1209	1109	100	1,16
150°	1231	1129	102	1,18
170°	1253	1149	104	1,21
200°	1286	1179	107	1,25

### c) Wassergehalt im Rohschlamm

Der Einfluß des Wassergehaltes auf den Wärmeverbrauch ist gleichfalls nach Formel [10] berechnet (Tabelle 2). Die Verminderung des Wassergehaltes stellt eine besonders wirkungsvolle Maßnahme dar, weil außer der theoretischen Verdampfungswärme auch die Wärme für die Überhitzung des betreffenden Wasserdampfanteils auf Abgastemperatur eingespart wird und das Ganze noch mit dem Verlustmultiplikator  $m_a$  zu multiplizieren ist.

Aus den beiden letzten Spalten der Tabelle 2 sieht man, daß die erzielbare Wärmeersparnis — unter der Voraussetzung, daß die Abgastemperatur konstant bleibt und die sonstigen Verlustgrößen sich nicht ändern — um 15 bis 20 % höher als die theoretische Verdampfungswärme ist. Wenn gerade dieser Überschub als Abgasverlust bei erhöhter Abgastemperatur verlorenght, ist immer noch die theoretische Verdampfungswärme zu 100 % eingespart.

### 3. Die Grenzen der Wärmebilanzrechnung

Die auf der Grundlage der Wärmebilanzgleichungen entwickelten Formeln erlauben, für einen beliebigen Brennstoff und eine beliebige Abgas- oder Brennzonenabgastemperatur die Wärmebilanz aufzustellen. Von den auf der Ausgabenseite stehenden Posten ergibt sich der Abgas- beziehungsweise Brennzonenabgas-Verlust aus der Formel selbst; die übrigen Größen sind teils anderweitig zu berechnen (Reaktions- und Verdampfungswärmen), teils aus der Erfahrung zu entnehmen (Verlustwärmen).

Man kann nach diesen Formeln weiterhin berechnen, wie sich der Wärmeverbrauch ändert, wenn eine dieser Einflußgrößen variiert wird, aber unter der Voraussetzung, daß alle übrigen Größen konstant bleiben. Unter dieser Voraussetzung gelten die Eigen'schen Formeln und Diagramme und auch die Schlußfolgerungen, die wir im vorangehenden Abschnitt gezogen haben. Die Wärmeeinsparung an einer Stelle hat aber

im allgemeinen eine Verringerung der mittleren Temperaturdifferenz und damit eine gewisse Verschlechterung des Wärmeübergangs an einer anderen Stelle zur Folge, die man nur schätzen, aber nach diesen Formeln nicht berechnen kann. Man kann nur sagen: Wenn für eine solche Verbesserung des Wärmeübergangs Sorge getragen wird, daß sich die übrigen Verlustgrößen nicht ändern, dann tritt bei Wärmeeinsparung an einer Stelle auch der volle berechnete Effekt im Gesamtwärmeverbrauch ein.

Weitergehende Aussagen werden erst durch die Berechnung der Wärmeübertragung ermöglicht, die außer der gegenseitigen Abhängigkeit der Verlustgrößen in einem gegebenen Ofen — die aus der Wärmebilanzrechnung nicht zu erhalten ist — auch den Zusammenhang mit der Leistung des Ofens liefert. Die in der Zeiteinheit in jedem Ofenabschnitt übertragene Wärmemenge ist das Produkt aus Wärmeübergangszahl, Wärmeaustauschfläche und Temperaturdifferenz zwischen Gas und Gut, und die Summe dieser Wärmemengen muß ausreichen, um das in der Zeiteinheit durchgesetzte Material zu Klinker zu brennen.

Während es wärmebilanzmäßig kaum einen Unterschied macht, ob ein Naßdrehofen mit hohem oder niedrigem Luftüberschuß, mit Steinkohlenstaub oder Braunkohlenstaub betrieben wird, ergibt die Wärmeübergangsrechnung eine stärkere Differenzierung nach der Leistung. Webers Untersuchung über die Wasserverdampfung im Naßdrehofen (2) zeigt, daß die Leistung des Ofens um so mehr steigt, je niedriger der Luftüberschuß gehalten werden kann. Aus der experimentellen Untersuchung des Trocknungsverlaufs in der Kettenzone ergibt sich klar, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Gas und Gut ansteigt, solange das Wasser noch ungehindert an der Oberfläche verdamp-

fen kann, das heißt bei mehr als 13 bis 16 %  $H_2O$  im Schlamm. Auch der Übergang von Steinkohlenstaub- zu Braunkohlenstaubfeuerung hat ein geringeres mittleres Temperaturgefälle und demnach einen Leistungsabfall zur Folge.

Verbesserung der Wärmewirtschaft ist durch Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche oder der Wärmeübergangszahl zu erreichen. Den Betrachtungen Eigens über die Ofendimensionierung ist insoweit zuzustimmen, als in den Zonen, in denen die Wärme vorwiegend durch Gasstrahlung übertragen wird, eine Verlängerung des Ofens lediglich eine entsprechende Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche bringt, während mit einer Erweiterung zusätzlich eine Steigerung der Wärmeübergangszahl, etwa mit der 0,5ten Potenz des Durchmessers, verbunden ist (2). Man darf aber die Wirksamkeit einer solchen Maßnahme nicht überschätzen. Durch Einbauten kann man eine stärkere Erhöhung der Wärmeübertragung erzielen, und im übrigen ist die Wärmeübertragungsfläche des Ofens als Ganzes zu betrachten; da in der Kettenzone des Naßdrehofens schon eine sehr große Oberfläche vorliegt, ist der relative Zuwachs durch Vergrößerung des Wärmeaustauschs in einer anderen Zone verhältnismäßig klein. Im Rahmen der gesamten Wärmeübertragung kann es dabei keine Rolle spielen, welchen Durchmesser der Ofen gerade an der Systemgrenze hat.

#### Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren, Radex-Rundschau 1959, 465—475.
2. Weber, P., Wärmeübergang und Wasserverdampfung beim Naßdrehofen, Zement-Kalk-Gips 11 (1959), 208—223.
3. Bornschein, G., Beurteilung des Betriebes braunkohlenstaub-teilgefeuerter langer Naßdrehöfen, Silikatechnik 9 (1958), 561—566.

## Stellungnahme zu den vorstehenden Betrachtungen

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep (1)

### 1. Formel für den Wärmearaufwand

Der Verfasser hat in Abschnitt B seiner ersten Zementarbeit (2) die von H. zur Strassen entwickelte Gleichung [6] bereits gebracht! Ausgehend von dem Gedanken, daß man die Wärmeeinheiten nach ihrem Wert trennen muß, um zu richtigen Ergebnissen zu kommen, hat der Verfasser damals durch Aufteilung des Gesamtwärmesystems in ein Hauptwärme- und Nebenwärmesystem die notwendige scharfe Trennung nach Hoch- und Niedertemperaturwärme vorgenommen und erstmals eine exakte Wärmearaufwandsformel des Zementdrehofens entwickelt (2). Diese hat sich in der Praxis bewährt, und P. Weber (3) hat die Methode des Verfassers als richtig und zweckmäßig anerkannt und übernommen.

Daß eine solche Trennung in Hoch- und Niedertemperaturwärme notwendig ist, um zu richtigen Ergebnissen zu kommen, hat auch W. Heiligenstaedt (4) hervorgehoben und betont, daß bei wärmetechnischen Rechnungen immer zu beachten sei, daß die anscheinend absolute Angabe der verfügbaren Energie nur eine unvollständige Kennzeichnung ist, solange die Temperatur des Wärmeträgers unbekannt ist.

Während der Verfasser in Beachtung dieser thermophysikalischen Forderung die Wärmegleichung des Gesamtsystems in je eine Gleichung für das Hauptwärmesystem (nachstehend HWS genannt) und für das Nebenwärmesystem (nachstehend NWS genannt) aufgegliedert hat, um zu richtigen Ergebnissen zu kommen, hat H. zur Strassen in seinen obigen Aus-

fürungen den umgekehrten Weg beschränkt und die Gleichungen des Verfassers für das HWS und NWS wieder zur Gesamtgleichung [6] vereinigt. Obwohl dies rechnerisch richtig ist, ist dies thermophysikalisch zu bemängeln und ein Rückfall in die Zeit vor 1953, weil nunmehr die Unterschiede zwischen der Wertigkeit wieder völlig verwischt werden. Thermophysikalisch können  $V$  und  $W_2$ ,  $R_1$  und  $(R_2 + D)$ ,  $L$  und  $A$  usw. nicht einfach zusammen gerechnet werden, wie die folgenden Ausführungen zeigen.

Die von H. zur Strassen entwickelte Gleichung [10] stellt es so dar, als ob der Naßdrehofen nur eine Prozeßebene der Wasserverdampfung hätte. Das aber ist nicht der Fall. Der Naßdrehofen hat zwei Prozeßebenen, nämlich einerseits die der  $\text{CaCO}_3$ -Entsäuerung und andererseits die der Schlammwasserverdampfung (streng genommen sogar noch eine dritte, nämlich die der Dehydratisierung der Tonerdemineralien). Weil dem so ist und man es mit zwei Prozeßebenen zu tun hat, ist die Thermophysik des Naßdrehofens nicht richtig erkannt worden.

Der Naßdrehofen benötigt erstens zur Deckung der Reaktionswärme und der Verluste des Hauptwärmesystems Hochtemperaturwärme, und zweitens zur Deckung der Reaktions- sowie Schlammwasserverdampfungswärme und der Verluste des Nebenwärmesystems Niedertemperaturwärme. Es ist aber keinesfalls gleich, in welchem Verhältnis die Niedertemperaturwärme zur Hochtemperaturwärme steht. Dieses Verhältnis muß vielmehr, wenn ein hoher thermischer Wirkungsgrad erreicht werden soll, so gering sein, daß sich keine höhere Abgastemperatur als  $130^\circ\text{C}$  ergibt. Ist die Abgastemperatur höher als  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ , so ist das ein Zeichen dafür, daß das Verhältnis der Nieder- zur Hochtemperaturwärme zu hoch ist, das heißt, daß zu viel Hochtemperaturwärme in Niedertemperaturwärme abgewertet wird (zum Beispiel zu hohes  $\Delta t$  an der Systemgrenze) oder verloren geht (zu hoher Wert  $V$  des HWS). Im HWS fällt eine gewisse Menge an Hochtemperaturwärme an, die Entsäuerung von  $\text{CaCO}_3$  bewirken kann, und es ist nun die Aufgabe der Ofenbauunternehmen, den Ofen so zu bauen, daß ein genügend hoher Prozentsatz dieser wertvollen Hochtemperaturwärme auch zur Entsäuerung verwendet wird und daher nur ein solcher geringer Prozentsatz der Hochtemperaturwärme in minderwertige Niedertemperaturwärme abgewertet wird, daß der Niedertemperaturwärmebedarf des NWS für  $130^\circ\text{C}$  Abgastemperatur gerade gedeckt wird. Jeder zusätzliche Hochtemperaturwärmeverlust je kg Klinker, zum Beispiel Erhöhung von  $V$ , zieht einen zusätzlichen Niedertemperaturwärmeeinfall nach sich, der  $(m - 1)$  mal so groß ist, wie der zusätzliche Hochtemperaturwärmeverlust, so daß der gesamte Wärmeeinwand um das  $m$ -fache des zusätzlichen Hochtemperaturwärmeverlustes steigt, wo  $m$  der Verlustmultiplikator des HWS ist. Dies zwingt dazu, die Wärmewirtschaft des Naßdrehofens vom HWS her so zu steuern, daß Nieder- und Hochtemperaturwärme in einem solchen Verhältnis anfallen, daß dem NWS, welches ja seine Wärme nur vom HWS erhält, nur soviel Niedertem-

peraturwärme zufließt, daß sich eine höhere Abgastemperatur als  $130^\circ\text{C}$  nicht bilden kann. Daher ist auch die Ansicht von P. Weber, daß  $\Delta t$  an der Systemgrenze „uninteressant“ sei, ganz unzutreffend, und der Verfasser sieht es daher als Fortschritt an, daß H. zur Strassen im Gegensatz dazu die Betrachtung des Temperaturintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze als „sehr nützlich“ bezeichnet.

H. zur Strassen hat leider physikalisch in seinen Gleichungen den so wichtigen Unterschied zwischen Hoch- und Niedertemperaturwärme wieder völlig verwischt. Er hat in seinen Gleichungen Hoch- und Niedertemperaturwärme zusammengefaßt und es also so dargestellt, als gebe es eine obere Prozeßebene ( $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung) nicht, beziehungsweise sie falle mit der unteren Prozeßebene zusammen. Dadurch ergeben sich aber unrichtige Schlussfolgerungen. Dies soll an Beispielen gezeigt werden.

In dem neuen Werte  $V_{\text{ges}}$  hat H. zur Strassen die Hochtemperaturwärme  $V$  ( $= W_1 + K + L$ ) mit der Niedertemperaturwärme  $W_2$  vereinigt. Nur der Wert  $V_{\text{ges}}$  erscheint in seinen Gleichungen. Das erweckt die Vorstellung, als führe eine Erhöhung von  $V_{\text{ges}}$  zum Beispiel um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker zum gleichen wärmewirtschaftlichen Ergebnis, ganz gleich, ob innerhalb des Wertes  $V_{\text{ges}}$  der Hochtemperaturwärmeanteil  $V$  oder der Niedertemperaturwärmeanteil  $W_2$  um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker steige. Das aber ist unrichtig.

In der Tabelle 1 sind in der Spalte „Ofen A“ die Daten des Naßofens A angegeben. Bei diesem Ofen A ist  $V_{\text{ges}} = V + W_2 = 130 + 16 = 146\text{ kcal/kg}$  Klinker. Beim Ofen B ist gegenüber Ofen A der Hochtemperaturwärmeverlust  $V$  um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker erhöht, hingegen beim Ofen C gegenüber Ofen A der Niedertemperaturwärmeverlust  $W_2$  um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker höher. Beim Ofen B ist  $V_{\text{ges}} = 180 + 16 = 196\text{ kcal/kg}$  Klinker, aber auch beim Ofen C ist  $V_{\text{ges}} = 130 + 66 = 196\text{ kcal/kg}$  Klinker. Obwohl bei den beiden Öfen B und C der Wert  $V_{\text{ges}}$  gleich groß und in beiden Fällen um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker höher ist als beim Ofen A, ist der Wärmeverbrauch der Öfen B und C nicht gleich, sondern weicht erheblich voneinander ab (B:  $1381\text{ kcal/kg}$  Klinker, C:  $1251\text{ kcal/kg}$  Klinker). Während beim Ofen C durch die Erhöhung von  $W_2$  um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker der Abgaswärmeverlust um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker verringert und daher überhaupt keine zusätzliche Brennstoffwärme erforderlich ist, ist bei dem Ofen B, dessen Hochtemperaturwärmeverlust  $V$  um  $50\text{ kcal/kg}$  Klinker gegenüber Ofen A höher ist, infolge zusätzlichem Niedertemperaturwärmeangebot an das NWS der Abgaswärmeverlust um  $80\text{ kcal/kg}$  Klinker gewachsen, so daß der Aufwand an Brennstoffwärme um  $130\text{ kcal/kg}$  Klinker gestiegen ist. Die Wirkung der Erhöhung von  $V_{\text{ges}}$  um den gleichen Betrag ist also in beiden Fällen völlig entgegengesetzt, was aus Gleichung [10] von H. zur Strassen nicht entnehmbar ist.

Damit keine Zweifel darüber bestehen, daß Tabelle 1 richtig aufgestellt worden ist, wird folgendes ausgeführt:

Der Wärmeinhalt des staubhaltigen Brennzonenabgases an der Systemgrenze des mit Luftfaktor 1,3

und  $\Delta t = 600^\circ\text{C}$  fahrenden Naßdrehofens ist nach Tabelle 3 meiner Arbeit (1)

$$B + S_1 = 196 + 0,6169 X$$

und der Wärmeverbrauch ist nach Tabelle 4 der gleichen Arbeit (1)

$$X = 911 + 2,61 V$$

Die Richtigkeit dieser Formeln ist von H. zur Strassen nicht bestritten worden.

Beim Ofen C erfährt V keine Veränderung, so daß sich auch der gleiche Wärmeverbrauch wie beim Ofen A ergibt:

$$\begin{aligned} X &= 911 + 2,61 \cdot 130 = \\ &= 1251 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B + S_1 &= 196 + 0,6169 \cdot 1251 = \\ &= 968 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

Damit ist der Beweis erbracht, daß Tabelle 1 richtig ist.

Tabelle 1\*)

Alles in kcal/kg Klinker	Ofen A	Ofen B	Unterschied B minus A	Ofen C	Unterschied C minus A
$R_1 - (G + S_2)$	153	153	0	153	0
$V = W_1 + K + L$	130	180	+ 50	130	0
Als Hochtemperaturwärme aus Brennstoff verbraucht	283	333	+ 50	283	0
Niedertemperaturwärme $B + S_1$	968	1048	+ 80	968	0
Wärmeaufwand X	1251	1381	+ 130	1251	0
Gliederung der Niedertemperaturwärme:					
G	215	215	0	215	0
$S_2$	12	12	0	12	0
$R_2$	28	28	0	28	0
$W_2$	16	16	0	66	+ 50
D	524	524	0	524	0
A (Abgaswärme)	173	253	+ 80	123	- 50
Niedertemperaturwärme $B + S_1$	968	1048	+ 80	968	0

\*) Alle Zahlen gelten für  $n = 1,3$  und  $\Delta t = 600^\circ\text{C}$

Beim Ofen A ist

$$\begin{aligned} X &= 911 + 2,61 V = 911 + 2,61 \cdot 130 = \\ &= 1251 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B + S_1 &= 196 + 0,6169 \cdot 1251 = \\ &= 968 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

Letzterer Wert ergibt sich aber auch dadurch, daß man vom Wärmeverbrauch X den Wert  $(153 + V)$  abzieht:  $1251 - 283 = 968$  kcal/kg Klinker (Kontrolle).

Beim Ofen B ist

$$\begin{aligned} X &= 911 + 2,61 \cdot 180 = \\ &= 1381 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B + S_1 &= 196 + 0,6169 \cdot 1381 = \\ &= 1048 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

Letzterer Wert ergibt sich auch, wenn man vom Wärmeverbrauch X den Wert  $(153 + V)$  abzieht:  $1381 - 333 = 1048$  kcal/kg Klinker (Kontrolle).

Ein Vergleich der Öfen B und A zeigt, daß die Erhöhung des Hochtemperaturwärmeverlustes V um 50 kcal/kg Klinker sich in einer starken Erhöhung des Wärmeverbrauchs beziehungsweise des Abgaswärmeverlustes auswirkt. Der Verlustmultiplikator m ist  $130 : 50 = 2,61$ , also sehr hoch. Auf die Vermeidung von Hochtemperaturwärmeverlusten kommt es also entscheidend an. (In Wirklichkeit ist die Erhöhung des Wärmeverbrauchs noch höher als 130 kcal/kg Klinker, weil bei gleicher Ofenleistung die Gasgeschwindigkeit und damit  $\Delta t$  an der Systemgrenze steigt und also höher als  $600^\circ\text{C}$  wird! Das unterstreicht aber noch die enorme Bedeutung der Forderung, den Wert V klein zu halten.)

H. zur Strassen meint ohne nähere Beweisführung, daß der von ihm entwickelte Verlustmultiplikator  $m_a$  nur 1,05 bis 1,1 sei. Tabelle 1 beweist das Gegenteil, wenn man  $V_{\text{ges}}$  bei den Öfen B und A vergleicht.  $V_{\text{ges}}$  ist um 50 kcal/kg Klinker gestiegen, X aber um  $2,61 \cdot 50 = 130$  kcal/kg Klinker. H. zur Strassen geht bei seiner rechnerisch richtigen, aber thermo-



physikalisch nicht zutreffenden Darstellung davon aus, daß  $t_a$  bei einer Änderung von  $V_{ges}$  konstant bleibt. Wird  $V$  erhöht, steigt aber  $t_a$  stark an, selbst wenn  $\Delta t$  an der Systemgrenze bei Erhöhung von  $V$  nicht steigen würde!

Aus der Zustandsgleichung [10] von H. zur Strassen lassen sich für die Praxis keine Schlußfolgerungen ziehen, höchstens die eine, daß man mit niedriger Abgastemperatur  $t_a$  fahren muß, um einen niedrigen Wärmeverbrauch  $X$  zu erhalten. Das weiß der Praktiker bereits und gibt ihm daher keinen Aufschluß darüber, wie er es nun anstellen soll, eine geringe Abgastemperatur durch richtige Ofenplanung zu erreichen. Demgegenüber hat der Verfasser den Weg zu einer geringen Abgastemperatur und zu einem hohen thermischen Wirkungsgrad klar aufgezeigt: geringe Gasgeschwindigkeit an der Systemgrenze durch weite vordere Kalzinierzone, dadurch geringes  $\Delta t$  an der Systemgrenze, dadurch auch niedrige Abgastemperatur. Diese Kette ist klar und schlüssig. Unklar ist hingegen, welche praktische Lehre H. zur Strassen dem Ofenbau zur Erzielung eines hohen thermischen Wirkungsgrades vermitteln will. Der Ansicht von H. zur Strassen, der Verlustmultiplikator sei auch bei Erhöhung des Hochtemperaturwärmeverlustes  $V$  nur 1,05—1,10, kann nach der vorstehenden Untersuchung nicht beigetreten werden.

In Tabelle 2 einer neuen Arbeit (5) hat der Verfasser anhand von drei Naßdrehöfen die Richtigkeit seiner Theorie nachgewiesen. Der Ofen mit dem größten  $\Delta t$  und dem höchsten Wert  $V$  hat danach trotz nur 30/oigen Luftüberschusses den geringsten thermischen Wirkungsgrad, während der Ofen mit dem geringsten  $\Delta t$  bei 46/o Luftüberschuß den höchsten thermischen Wirkungsgrad (80,4/o) hat. Weitere Beweise für die Richtigkeit der Theorie des Verfassers werden anhand zahlreicher Öfen demnächst veröffentlicht werden (11), während bisher auch nicht der geringste Beweis des Gegenteils erbracht ist. Der Verfasser hat vielmehr in einer neuen Arbeit (5) nachgewiesen, daß die Ofenvergleiche von P. Weber (6) ein schiefes Bild ergeben und daher keinen Beweis für die Unrichtigkeit der Theorie des Verfassers darstellen.

Daß die Wärmewirtschaft vom HWS her gesteuert werden muß, ergibt sich auch aus dem letzten Teil des Abschnittes 1 der neuen Arbeit (5) des Verfassers, in welchem nachgewiesen ist, daß der Gesamtwirkungsgrad am höchsten ist, wenn  $X_{HWS}$  auf den Mindestwärmeaufwand  $X_{NWS \min}$  durch Fortfall von  $\dot{U}$  verkleinert wird.

Zwischen dem Gesamtwirkungsgrad  $\eta$  und dem Wirkungsgrad des HWS

$$\eta_k = \frac{R_1}{X}$$

besteht folgender mathematischer Zusammenhang (12):

$$\eta = \eta_k \left( 1 + \frac{R_2 + D}{R_1} \right)$$

Diese Gleichung beweist ebenfalls, daß der Gesamtwirkungsgrad  $\eta$  hoch ist, wenn möglichst viel

der erzeugten Wärme für die Entsäuerung ausgenutzt wird; denn bei gleichem Rohmehl und gleichem Wassergehalt des Rohschlammes ist der Gesamtwirkungsgrad  $\eta$  dem Wirkungsgrad  $\eta_k$  nach vorstehender Gleichung proportional, weil dann der Klammerwert eine Konstante  $M$  ist (s. Abb. 1). Die Proportionalität des Gesamtwirkungsgrades mit dem Wirkungsgrad des Hauptwärmesystems ist vom Verfasser neuerdings nachgewiesen worden (12). Im Gegensatz zu P. Weber (6) kommt es also beim Naßofen wie beim Trockenofen entscheidend auf das Hauptwärmesystem an!

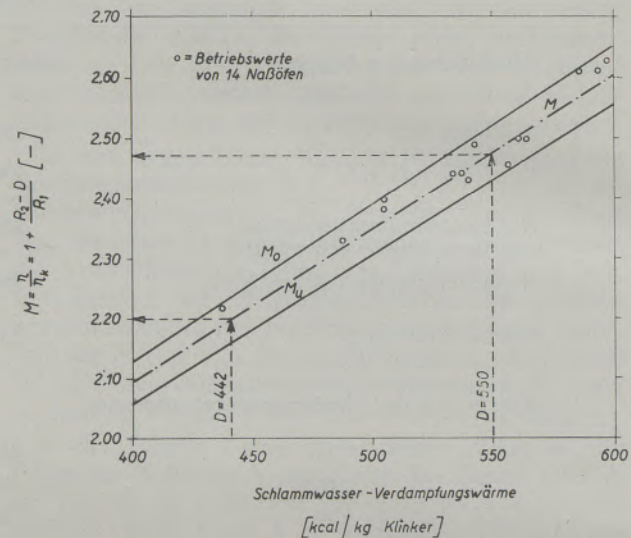


Abb. 1

Der Multiplikator  $M = \frac{\eta}{\eta_k} = 1 + \frac{R_2 + D}{R_1}$  in Abhängigkeit von der Schlammwasserverdampfungswärme.

## 2. Diagramm zur Ermittlung von $\Delta t$ an der Systemgrenze

H. zur Strassen hat Abb. 8 der Arbeit (1) des Verfassers wiedergegeben. Die linearen Gleichungen der rechten Seite geben aber nicht den Wärmeaufwand  $X_{NWS}$  wieder, wie H. zur Strassen meint, sondern den Mindestwärmeverbrauch  $X_{NWS \min}$ , der mit dem Wärmeverbrauch  $X_{NWS}$  nicht identisch ist. Es ist vielmehr (5)

$$X_{NWS} = X_{NWS \min} + \dot{U}$$

Während der Wärmeverbrauch des Naßofens bei bestimmtem Luftfaktor — in diesem Falle 1,3 — vom Hauptwärmesystem her eindeutig bestimmt ist, wenn zwei weitere Einflußfaktoren, nämlich  $\Delta t$  und  $V$ , gegeben sind (linke Seite des Diagramms), ist der Wärmeverbrauch vom Nebenwärmesystem her noch lange nicht bestimmt, wenn lediglich die Werte  $n$  und  $V$  sowie der Schlammwassergehalt gegeben sind. Der effektive Wärmeverbrauch  $X_{NWS}$  ist vielmehr, wie auch die Anwendung des Diagrammes zeigt, erst dann bestimmt, wenn a u ß e r d e m als Einfluß-

faktor das Temperaturintervall  $\Delta t$  an der Systemgrenze gegeben ist. Die Linien gleichen Wassergehaltes geben lediglich an, welcher Wärmeverbrauch  $X_{NWS \min}$  mindestens aufgewendet werden muß; der effektive Wärmeverbrauch  $X_{NWS}$  hängt aber von dem Werte  $\Delta t$  an der Systemgrenze ab. Dies ist ein klarer Beweis dafür, daß letzten Endes  $V$  und  $\Delta t$  den Wärmeverbrauch bestimmen, der Wärmeverbrauch des Naßdrehofens also in jedem Falle vom HWS her bestimmt ist. Ist zum Beispiel bei 32 % Wasser im Schlamm und  $V = 130$  kcal/kg Klinker, was  $X_{NWS \min} = 1102$  kcal/kg Klinker bedeutet,  $\Delta t$  an der Systemgrenze nicht  $520^\circ\text{C}$ , sondern  $600^\circ\text{C}$ , so arbeitet der Naßdrehofen mit dem Wärmeverbrauch  $X_{HWS} = 1250$  kcal/kg Klinker (Punkt T). Er verbraucht also 148 kcal/kg Klinker mehr, als wenn nur der Mindestwärmeverbrauch verbraucht würde, und die Gleichung lautet dann

$$X_{HWS} = X_{NWS} = X_{NWS \min} + \ddot{U}$$

$$1250 = 1102 + 148$$

Damit der Abgaswärmeverlust  $A$ , auf den es ankommt und der nach Gl. [10] der früheren Arbeit (1)  $A = (B + S_1) - (D + 271)$  kcal/kg Klinker ist, niedrig wird, muß  $(B + S_1)$  niedrig sein, das heißt, dem Abgas der Brennzone muß vor dem Passieren der Systemgrenze soviel Hochtemperaturwärme als möglich durch Umwandlung in  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzungswärme, (durch Umwandlung von fühlbarer Wärme in „verschwundene“ latente Wärme) entzogen werden, wie dies im Abschnitt 1 dieser Stellungnahme bereits nachgewiesen wurde. Da ferner  $X_{HWS} = 153 + V + (B + S_1)$  kcal/kg Klinker ist (1), wird auch mit der Verminderung von  $(B + S_1)$  der Wert  $X_{HWS}$  klein, und da ferner

$$X = X_{NWS \min} + \ddot{U} \text{ kcal/kg Klinker}$$

ist (5), verschwindet damit auch der Abgaswärmeverbrauch  $\ddot{U}$ .

Diese Überschusswärme  $\ddot{U} = 148$  kcal/kg Klinker kann nur dadurch beseitigt werden, daß  $\Delta t$  an der Systemgrenze von  $600^\circ\text{C}$  auf  $520^\circ\text{C}$  herabgesetzt wird. Es zeigt sich also in aller Klarheit, daß  $\Delta t$  die Entscheidung über den Wärmeverbrauch je kg Klinker bringt, wenn  $n$  und  $V$  gegeben sind. Die allgemeine Empfehlung, man möge mit der Abgaswärmetemperatur  $t_a = 130^\circ\text{C}$  fahren, ist für den Praktiker wertlos und somit auch Gleichung [10] von H. zur Strassen, während es für die Ofenbaufirmen von außerordentlichem Wert ist zu wissen, daß geringes  $\Delta t$  an der Systemgrenze durch geringe Gasgeschwindigkeit in der vorderen Kalzinierzone bewirkt werden muß, wenn man nach der Inbetriebnahme des Ofens einen hohen Gesamtwirkungsgrad erreichen soll. Ist der Ofen aber falsch konstruiert, so ist nicht mehr viel zu verbessern. Daher habe ich in meiner letzten Arbeit die notwendigen Hinweise gegeben (5).

Daß H. zur Strassen aus meiner Arbeit (1) den Schluß gezogen hat, daß die Beachtung des Tempera-

turintervalles Gas-Gut an der Systemgrenze sehr nützlich ist, ist aber ein großer Sprung nach vorn.

### 3. Luftüberschuß

H. zur Strassen kommt in seiner Tabelle 1 zum Ergebnis, daß man mit hohem Luftüberschuß fahren kann, da bei gleicher Abgastemperatur die Erhöhung des Abgaswärmeverlustes bei Erhöhung des Luftüberschusses von 10 % auf 30 % nur sehr gering sei und zum Beispiel bei  $130^\circ\text{C}$  Abgastemperatur nur 11 kcal/kg Klinker betrage. Dieser geringe Mehrverbrauch werde aber durch eine Senkung der Abgastemperatur von  $130$  auf  $120^\circ\text{C}$  schon beseitigt. H. zur Strassen bestätigt damit die Ansicht des Verfassers, daß man nicht mit niedrigem Luftüberschuß fahren muß, um einen hohen thermischen Wirkungsgrad zu erreichen. Er hat aber bei seinen Darlegungen außer Betracht gelassen, daß hoher Luftüberschuß den Wärmeverlust  $V$  mindert, was sehr wichtig ( $m > 2,21$ ) ist. Wird ein Ofen mit hohem Luftfaktor geplant, ergibt sich außerdem noch eine hohe Sonderprämie in Form einer Leistungsreserve und einer beträchtlichen Kostenersparnis bei Anwachsen der Zementerzeugung (5).

Alle diese Vorteile des höheren Luftüberschusses können aber nur dann voll genutzt werden, wenn für entsprechend niedriges  $\Delta t$  an der Systemgrenze gesorgt und damit der nachteilige Einfluß des höheren Luftüberschusses auf den Grad der Ausnutzung der Hochtemperaturwärme durch geringes  $\Delta t$  kompensiert wird, so daß nur noch die Vorteile des höheren Luftüberschusses verbleiben. Man braucht hierzu lediglich eine entsprechend weite Kalzinierzone zu wählen (siehe Abschnitt 6 unten).

In Tabelle 2 meiner letzten Arbeit (5) habe ich nachgewiesen, daß durch geringes  $\Delta t$  und hohen Luftfaktor ein Gesamtwirkungsgrad von 80,4 % in der Praxis erreicht wird. Wer noch der Ansicht ist, daß auch mit niedrigem Luftfaktor und obendrein vielleicht hohem  $\Delta t$  80 % Wirkungsgrad erreicht werden kann, möge den praktischen Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie erbringen.

### 4. Braunkohlenstaub als Brennstoff

Da H. zur Strassen es bei seinen Betrachtungen über den Einfluß der Verbrennungsgasmenge je 1000 kcal Heizwert unterlassen hat, Hoch- und Niedertemperaturwärme zu trennen, wie dies thermophysikalisch notwendig ist, vermag ich seine Ausführungen nicht anzuerkennen. Demgegenüber hat G. Bornschein (7) zwischen Hochtemperaturwärme und Niedertemperaturwärme unterschieden. Es wird auf die in Nr. 6/1959 der „Silikatechnik“ von G. Bornschein gebrachte graphische Darstellung verwiesen. Auch nach H. zur Strassen (Tabelle 1) ist das Rauchgasvolumen bei Braunkohlenstaub 6,4 % höher als bei Steinkohlenstaub, bezogen auf 1 kcal Heizwert, was bei gleicher Leistung und gleichem Querschnitt des Ofens eine höhere Gasgeschwindigkeit und daher ein höheres Temperaturintervall Gas-Gut  $\Delta t$  an der Systemgrenze ergibt. Dazu kommt als weiterer Nachteil, daß der Wasserdampfanteil weit höher ist und dadurch auch

die mittlere spezifische Wärme des Rauchgases, was gleichfalls zusätzliche Abwertung von Hochtemperaturwärme bedeutet. H. Neumüller vom Zementwerk Amöneburg hat dem Verfasser mitgeteilt, daß bei Verwendung von Braunkohle an Stelle von Steinkohle ein höherer Wärmeverbrauch tatsächlich festgestellt worden ist. Dies bestätigt aber die Richtigkeit der Untersuchungen von G. Bornschein. Auch die längere Verbrennungszeit des Braunkohlenstaubes führt zu einer Wärmeabwertung, wenn der Verbrennungsweg wegen zu kurzen Ofens bis in die Vorwärmezone hineinreicht. Auch in dieser Beziehung wirkt sich der hohe Feuchtigkeitsgehalt des Braunkohlenstaubes hochtemperaturwärme-abwertend aus (4).

#### 5. Wassergehalt im Rohschlamm

Der Ansicht von H. zur Strassen, daß die Verminderung des Wassergehaltes des Rohschlammes zu einer Senkung des Wärmeverbrauchs führt, ist insoweit beizutreten, als durch die Verminderung des Wassergehaltes die Trocknungszone verkürzt und mittelbar die Kalzinierzone verlängert wird. Durch Verminderung des Wassergehaltes werden also auch die Verhältnisse im HWS mittelbar verbessert. Zu Strassens Annahme in Tabelle 2, daß man bei einem Ofen, der bisher 1209 kcal/kg Klinker bei 130 °C Abgastemperatur und 36 % Wasser im Schlamm verbraucht, den Wärmeverbrauch allein durch Verminderung des Wassergehaltes auf 32 % auf 1109 kcal/kg herabsetzen könne, ist irrig, da dann die Abgastemperatur auf mehr als 130 °C steigen würde (freiwerdender Überschuß an Niedertemperaturwärme). Um bei Herabsetzung des Wassergehaltes von 36 % auf 32 % wirklich auf 1109 kcal/kg Klinker herunterzukommen, muß außerdem  $\Delta t$  an der Systemgrenze noch zusätzlich vermindert werden (8). Durch Einbauten in einen vorhandenen Ofen kann dies nicht erreicht werden, sondern nur durch Erweiterung der vorderen Kalzinierzone (5). Daher gibt es heute auch noch keinen Naßdrehofen, der mit nur 1109 kcal/kg Klinker bei 32 % Wasser im Schlamm auskommt; erst wenn ein neuer Ofen mit entsprechend weitem Drehrohrdurchmesser in der vorderen Kalzinierzone gemäß Ofentyp D (1) (8) gebaut wird, wird dieses Ziel erreicht werden.

#### 6. Wärmeübertragung im Drehofen

H. zur Strassen stimmt der seitherigen Ansicht des Verfassers (8) zu, daß in den Zonen, in denen die Wärme vorwiegend durch Gasstrahlung übertragen wird, eine Verlängerung des Ofens lediglich eine entsprechende Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche bringt, während mit einer Erweiterung zusätzlich eine Steigerung der Wärmeübergangszahl verbunden ist. Er ist aber der Meinung, daß man die Wirksamkeit der vom Verfasser vorgeschlagenen Maßnahme nicht überschätzen dürfe, weil einerseits die Wärmeübergangsfläche des Ofens einschließlich der Kettenzone als Ganzes zu betrachten sei und andererseits durch Einbauten eine stärkere Erhöhung der Wärmeübertragung erreicht werden könne als durch Erweiterung der Kalzinierzone.

Der Verfasser ist der Ansicht, daß man die wärmewirtschaftliche Bedeutung der Erweiterung der vorderen Kalzinierzone gar nicht überschätzen kann. Er hat nachgewiesen, daß Einbauten durch Staubaufwirbelung eine beträchtliche Abwertung von Hochtemperaturwärme verursachen, weil etwa 342 kcal Verbrennungswärme je kg Kreislaufstaub verlorengelassen (5). An sich sind Einbauten in der vorderen Kalzinierzone natürlich ein wirkungsvolles Mittel, um  $\Delta t$  zu vermindern, doch wird infolge der unvermeidlichen Erhöhung der Kreislaufstaubmenge ein beachtlicher Teil des Erfolges wieder aufgezehrt, und es verbleibt nur ein Teilerfolg, der nicht befriedigt, wie die unter 80 % liegenden Wirkungsgrade solcher Öfen mit Einbauten auch beweisen. Eine Erhöhung des lichten Durchmessers um 21 % bewirkt aber ohne Staubaufwirbelung, daß dem Gas auf der gleichen Weglänge durch die Kalzinierzone 33 % mehr Wärme als bisher entzogen wird (5)!

Der Ansicht H. zur Strassen, daß die Erweiterung der vorderen Kalzinierzone nur eine geringfügige Erhöhung der ganzen Wärmeübergangsfläche des Drehofens bringe, ist zuzustimmen, aber nicht der Folgerung, daß eine Erhöhung der Wärmeübergangsfläche der Kalzinierzone aus diesem Grund nicht von großer Bedeutung sei. Das Gegenteil ist richtig, weil es zur Erzielung eines hohen thermischen Wirkungsgrades beim Naßofen darauf ankommt, einen möglichst hohen Prozentsatz der erzeugten Hochtemperaturwärme in Entsäuerungswärme umzuwandeln und die Umwandlung von Hochtemperaturwärme in Niedertemperaturwärme möglichst zu unterbinden. Das ist aber nur in der Kalzinierzone möglich, nicht aber im NWS, in dem eine Entsäuerung überhaupt nicht mehr stattfindet. Daher ist es ein dringendes Gebot, die Gasgeschwindigkeit in der vorderen Kalzinierzone durch Wahl eines weiten Durchmessers so gering wie möglich zu halten. Die spezifische Ofenquerschnittsbelastung im vorderen Teil der Kalzinierzone muß also gering sein, um dem Gas vor Eintritt in das NWS soviel Hochtemperaturwärme als möglich durch Umwandlung in latente Entsäuerungswärme zu entziehen.

E. Schott (10) hat im Jahre 1952 bei der Beschreibung des kleinen offenen 180-t-Trockendrehofens Lf seine Überraschung darüber zum Ausdruck gebracht, daß dieser Ofen brutto nur 1217 kcal Wärme je kg Klinker verbraucht (nach Gutschrift des Wärmegewinns aus der Abhitze 845 kcal/kg Klinker). Heute dürfte dieser Ofen keine Überraschung mehr sein: seine Kalzinierzone ist auf 3,75 m erweitert, die anfallende Hochtemperaturwärme wird dadurch zu einem hohen Prozentsatz nutzbar gemacht und das Temperaturintervall an der Systemgrenze ist daher gering.

Vergleicht man den vorgeschlagenen Ofentyp D mit dem bereits angewendeten Ofentyp C (1) (8), so stellt man fest, daß die Mehrkosten des Typs D gar nicht erheblich sind im Verhältnis zu dem erheblichen wärmewirtschaftlichen Vorteil, den Ofentyp D gegenüber Typ C bringt. Es muß dann allerdings auch

für einen geringen Wert  $V$  gesorgt werden; die Voraussetzungen für einen Wärmeverbrauch von 1100 kcal/kg Klinker bei 32 % Wasser im Schlamm sind früher bereits umrissen worden (8).

### 7. Nachprüfung der Theorie

Schon vor geraumer Zeit (9) hat der Verfasser angeregt, für alle untersuchten Naßöfen die Daten  $\Delta t$ ,  $V$ ,  $n$  usw. zu ermitteln und einen Vergleich durchzuführen. Leider sind solche Untersuchungen in Westdeutschland bis heute unterblieben. Ihre Bedeutung habe ich kürzlich herausgestellt (5). Ein Vergleich

muß sich vor allem auf die thermischen Wirkungsgrade beziehen, da es ein großer Unterschied ist, ob man 1200 kcal/kg Klinker bei 32 % oder bei 38 % Wasser im Schlamm verbraucht (12).

Erfreulicherweise hat G. Bornschein die Theorie des Verfassers in der Zwischenzeit in ausführlicher Arbeit an zahlreichen in- und ausländischen Naßdrehöfen überprüft und als übereinstimmend mit der Praxis befunden (11). Bornschein hat unter anderem praktisch bewiesen, daß  $\Delta t$ ,  $V$  und  $n$ , also die Merkmale des Hauptwärmesystems, auch bei Naßöfen den Wärmeverbrauch je kg Klinker bestimmen.

### Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren, Radex-Rundschau 1959, Heft 2, S. 465—475.
2. Eigen, H., Untersuchung der beiden Wärmesysteme des Drehofens für Portlandzement. Tonind.-Ztg. 77 (1953), Heft 1/2, S. 2—8.
3. Weber, P., Abgasverluste beim Zementdrehofen. Zement-Kalk-Gips 10 (1957), Heft 2, S. 46—53.
4. Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen. Verlag Stahleisen 1951, S. 3—4.
5. Eigen, H., Beitrag zur Planung von Zementnaßdrehöfen, 1959, Heft 4, S. 580—589.
6. Weber, P., Wärmeübergang und Wasserverdampfung beim Naßdrehofen. Zement-Kalk-Gips 12 (1959), Heft 5, S. 208—223.
7. Bornschein, G., Beurteilung des Betriebes braunkohlenstaub-teilgefeuerter langer Naßdrehöfen. Silikattechnik 9 (1958), Heft 12, S. 561—566; ferner Silikattechnik 10 (1959), Heft 6, S. 314.
8. Eigen, H., Der Zementnaßdrehofen mit 1100 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker. Tonind.-Ztg. 82 (1958), H. 20, S. 441—445.
9. Eigen, H., Beitrag zur Thermophysik des Zementdrehofens. Tonind.-Ztg. 82 (1958), Heft 16, S. 337—341.
10. Schott, E., Praktische Versuche an den zur Zeit in der deutschen Zementindustrie üblichen Ofensystemen, Zement-Kalk-Gips 5 (1952), Heft 9, S. 273—274.
11. Bornschein, G., Die beiden Wärmesysteme, Abmessungen und Einbauten in langen Naßdrehöfen. Silikattechnik (demnächst).
12. Eigen, H., Der thermische Wirkungsgrad des Zement-Naßdrehofens. Tonind.-Ztg. 83 (1959), Heft 20.

## FÜR DEN PRAKTIKER

### Einfaches Hilfsgerät zur Herstellung von Aufdampfschichten für die elektronenmikroskopische Untersuchung\*)

Von G. Pohlmann und F. Oberlies, Würzburg

Unter den Hilfsmitteln für die elektronenmikroskopische Präparationstechnik kommt der Metall- und Kohlebedampfung eine besondere Bedeutung zu. Die Metallbedampfung von Oberflächenabdrucken mit Schwermetallen, wie z. B. mit Palladium oder Platin-Iridium im Hochvakuum, findet ihre Anwendung zur „Kontrastierung“ des Objektes. Darüber hinaus ist der Nachweis kleinster Objekterhebungen, welche sich in ihrer Höhe nicht wesentlich von der Dicke der Abdruckschicht unterscheiden, weitgehend abhängig von einer zielbewußten Auswahl und Anwendung der Möglichkeiten, welche die Metallbedampfung bietet. Die Kohlebedampfung dient im wesentlichen zur Herstellung von Kohleabdruckschichten von geeigneten Oberflächen. Hierbei können zusammen mit der Kohle Schwermetalle verdampft werden. Eine derartige „Mischbedampfung“ (1) ergibt eine nahezu strukturlose Kohleschicht, in der die Schwermetallatome eingelagert sind.

Abgesehen von vakuumtechnischen Fragen, von der Wahl des Aufdampfmaterials, der Größe des Bedampfungswinkels usw., worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll, ergeben sich zunächst für die Position des Objektes während der Dauer der Bedampfung verschiedene Möglichkeiten:

1. Die einfache „Schrägbedampfung“, wobei das festgelegte Objekt unter einem bestimmten Winkel, etwa  $45^\circ$ , mit Metall beschattet wird (Abb. 1a).
2. Die „Drehbedampfung“, wobei im Gegensatz zur „Schrägbedampfung“ das Objekt während der Beschattung mit Metall auf einer Scheibe gedreht wird (Abb. 1b).
3. Für die Herstellung von Kohleabdruckschichten ergibt sich durch die „Kegelbedampfung“ eine weitere Bewegungsmöglichkeit für das Objekt, indem dieses während der Kohlebedampfung gleichzeitig gedreht und um seine Längsachse pendelartig bewegt wird (Abb. 1c).

Bei der Metallbedampfung findet die Schrägbedampfung und die Drehbedampfung Verwendung, wobei die Drehbedampfung für die Darstellung

feinster Objektstrukturen der Schrägbedampfung überlegen ist. Durch die Schrägbedampfung werden kleinste Objektunebenheiten auf einer Seite zwar stark kontrastiert (vgl. hierzu die Abb. 2), und aus der Lage der Schattengrenzen läßt sich ermitteln, ob es sich um Erhebungen oder um Vertiefungen handelt. Die Begrenzung dieser Bereiche auf der Schattenseite ist jedoch oftmals unscharf und undeutlich, so daß sich ihre Ausdehnung nicht immer sicher angeben läßt. Abhilfe schafft in diesen Fällen die Drehbedampfung, wobei die Objektunebenheiten allseitig

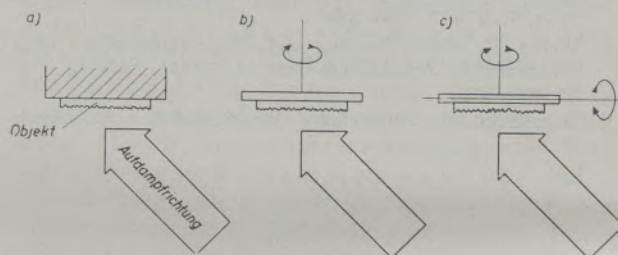


Abb. 1

Die drei Bewegungsmöglichkeiten für das Objekt

vom Dampfstrahl getroffen und kontrastiert werden. Die Meßgenauigkeit ist hierbei nur noch abhängig von der Dicke der Metallaufdampfschicht, die etwa 10 bis 50 Å betragen soll (2). Zum anderen ergibt die Schrägbedampfung besonders bei stark unebenen Objektoberflächen häufig eine unzureichende Kontrastierung bei ungünstig auftreffendem Dampfstrahl. Die Drehbedampfung führt dagegen sehr viel eher zu einer gleich starken Kontrastierung auf allen Flächen, unabhängig von der Bedampfungsrichtung. Die Abbildungen 3a (Schrägbedampfung) und 3b (Drehbedampfung) lassen die genannten Unterschiede deutlich erkennen. Die Bestimmung der Objekthöhe aus der Schattenlänge bei Anwendung der einfachen Schrägbedampfung (Voraussetzung, daß der Bedampfungswinkel bekannt ist) bleibt ohnehin problematisch.

Andere Bedingungen als für die Metallbedampfung gelten für die Herstellung von Oberflächenabdrucken durch die Kohlebedampfung (Kohleaufdampfschichten und Kohlehüllen). Hierbei soll sich das Bedampfungsmaterial in möglichst gleichmäßiger Stärke über bzw. um das ganze Objekt verteilen.

\*) Aus dem Institut für Hygiene und Mikrobiologie der Universität Würzburg (Vorstand: Prof. Dr. med. Curt Sonnenschein) und dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg (Direktor: Prof. Dr. A. Dietzel).

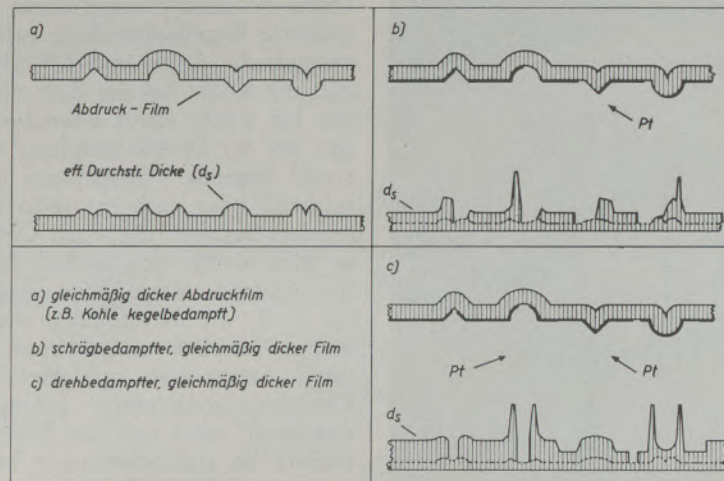
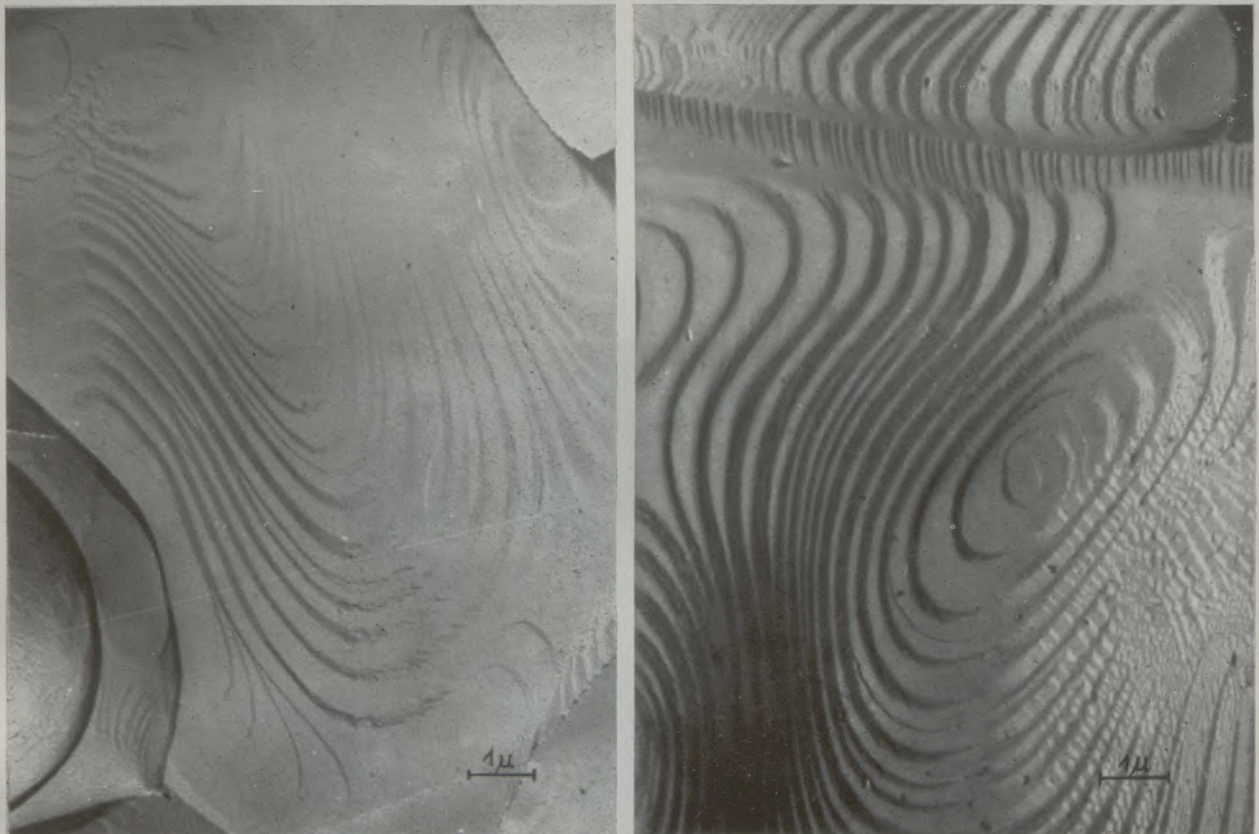


Abb. 2

Kontrastverhältnisse für Abdruckfilme bei Objektunebenheiten,  
die vergleichbar mit der Filmdicke sind (nach H. Mahl (3))



a)

b)

Abb. 3

Oberfläche eines Sinterkorundstabes (Matrizenabdruck: Tylose-Kohlefilm), Kontrastierung:

a) durch Schrägbedampfung. Vergrößerung: 9000 : 1.

b) durch Drehbedampfung (in beiden Fällen mit Platin-Iridium).  
Vergrößerung: 9000 : 1.

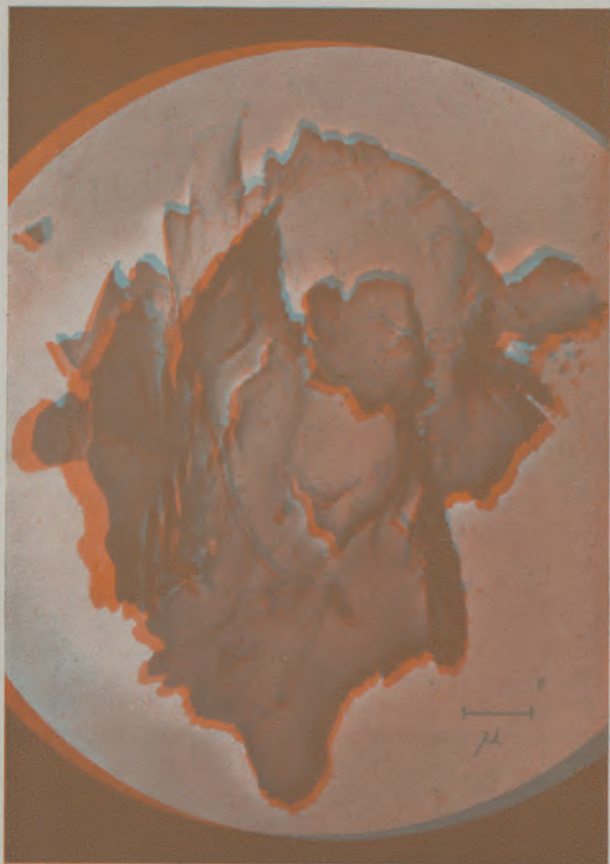


Abb. 4  
Gepulverter, deutscher Speckstein (Kohlehüllabdruck).  
Stereoskopische Aufnahme. Vergrößerung: 9000 : 1

Diese Bedingung kann allein durch die exakt ausgeführte Kegelbedampfung erfüllt werden (vgl. hierzu auch die Angaben bei F. Grasenick (4)). Obgleich sich die Kohle bei der Bedampfung schon von Natur aus ein wenig diffus über das Objekt verteilt, werden bei der Drehbedampfung ungünstig zum Dampfstrahl liegende Vertiefungen und Spalten nur unzureichend oder auch gar nicht mit Kohle belegt. Besonders bei sehr unebenen Objektoberflächen kommt es hier häufig zum Zerfall des Kohlefilmes, womit der Abdruck nicht selten sogar unmöglich wird. So ist z. B. die Herstellung eines Hüllabdruckes von einem lamellar aufgebauten Specksteinpulver nur unter Anwendung von Metallrehbedampfung und Kohlekegelbedampfung gelungen. Besonders eindrucksvoll zeigt sich der Erfolg dieser Präparations-technik bei stereoskopischer Betrachtung der Abb. 4.

Die genannten Bedingungen für die verschiedenartigen Objektbewegungen während der Bedampfung erfüllt ein einfaches, leicht zu erstellendes und handliches Hilfsgerät, das mit einer Halteschraube auf einem festmontierten Stutzen innerhalb der Bedampfungsapparatur für die Schräg-, Dreh- und Kegelbedampfung eingerichtet und befestigt werden kann. Das betriebsbereite Gerät ist in Abb. 5 gezeigt. Zwei kleine Elektromotoren vom Typ Distler — „Elektromatic M 70“ dienen zum Antrieb. Von diesen befindet sich der Motor M 1 im Rohr, das gleichzeitig dem ganzen Gerät als Halt dient. Über Schneckengetriebe und Schubstangen versetzt dieser den Motor M 2 und ein entsprechend dimensioniertes Gegengewicht in pendelartige Bewegung (etwa 10 bis 50 Hübe/Minute). Der Motor M 2 dreht eine

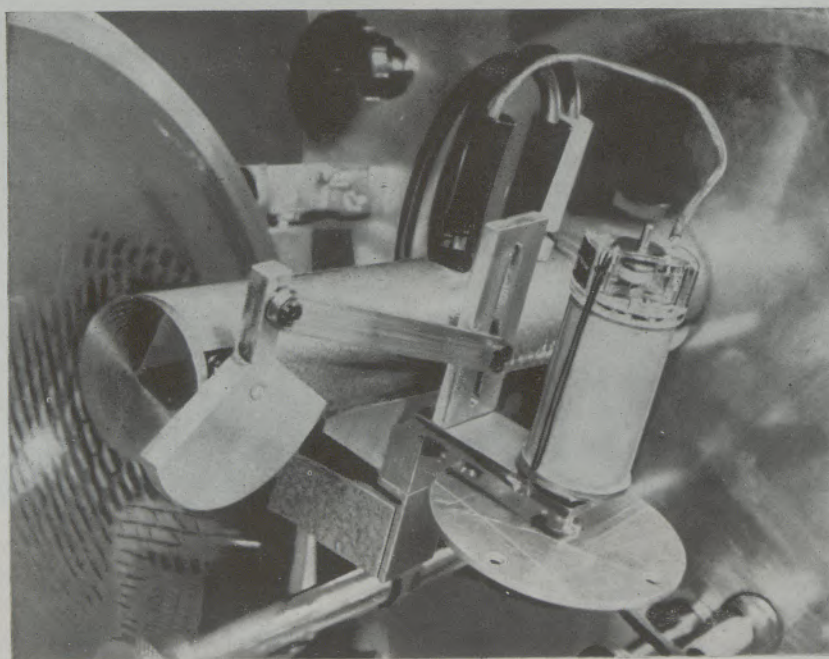


Abb. 5  
Das Hilfsgerät in betriebsbereitem Zustand

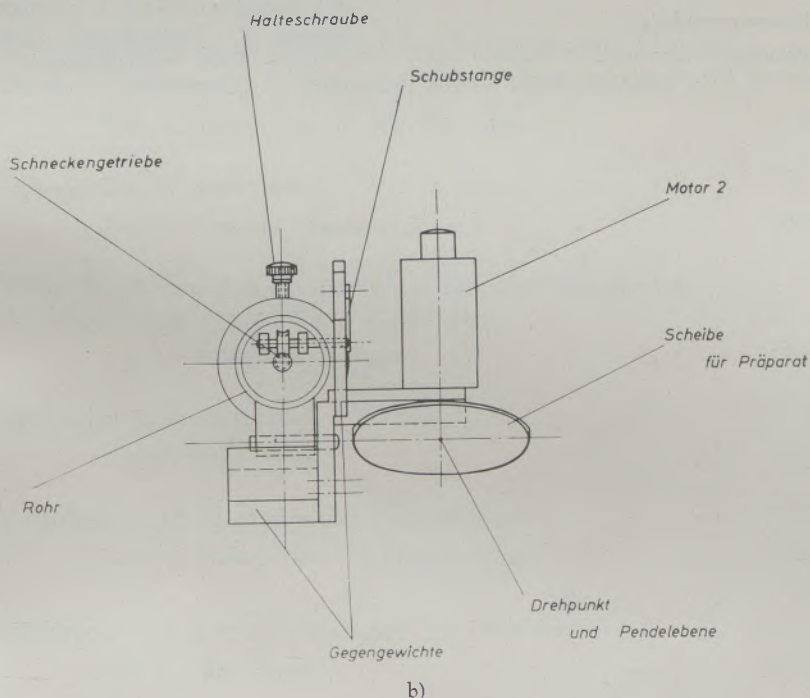
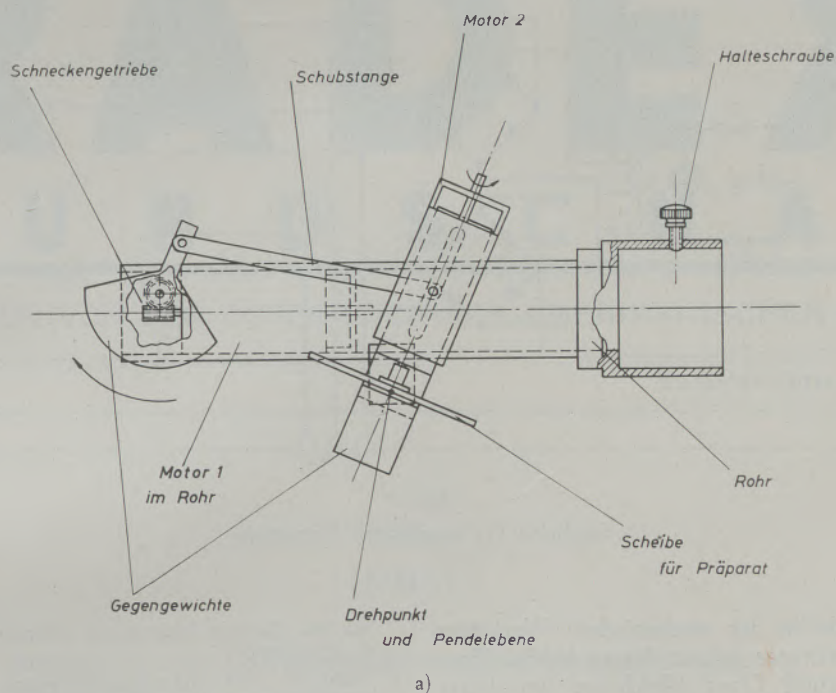


Abb. 6

Schematischer Überblick über den mechanischen Aufbau des Gerätes. a) Seitenansicht, b) Vorderansicht.

Scheibe (etwa 20 bis 200 Umdrehungen/Minute), auf der das Präparat mit Hilfe von Klammern befestigt werden kann. Der Schnittpunkt beider Bewegungsachsen liegt nahezu im Objektbereich. Die Abb. 6a und 6b geben einen schematischen Überblick über den mechanischen Aufbau des Gerätes. Alle beweg-

lichen Teile im Vakuum werden mit Molybdän-Disulfid geschmiert.

Ein kleines Netzgerät (Schaltschema entsprechend Abb. 7) liefert den Gleichstrom für die beiden Motoren, der mit Hilfe der beiden Potentiometer (jeweils 1 k $\Omega$ ) in weiten Grenzen regelbar ist.



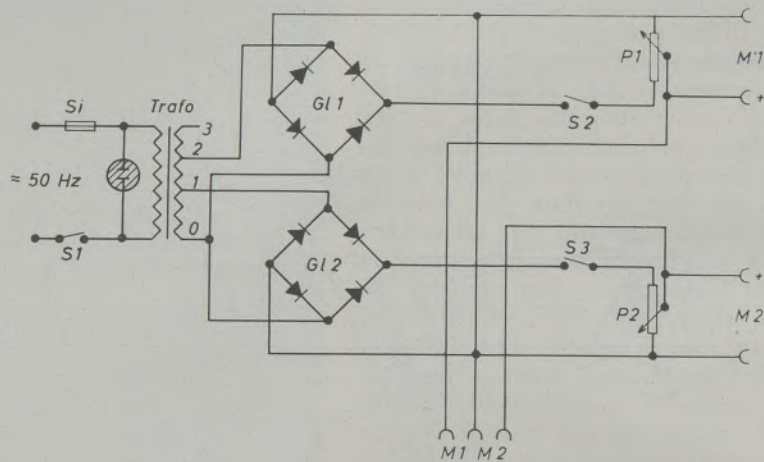


Abb. 7

Schaltplan des zugehörigen Netzgerätes

Das Gerät wurde in der mechanischen Werkstatt des Max-Planck-Institutes gebaut. Herrn Mechanikermeister H. Fuchs und Claus Ulrich sei an dieser Stelle für ihre Mithilfe bestens gedankt.

## Literaturverzeichnis

1. Bradley, D. E., „Simultaneous Evaporation of Platinum and Carbon for possible use in High-Resolution Shadow-Casting for the Electron Microscope“ (Nature 181 (1958), S. 875—877).
2. Mahl, H., „Des Abdruckverfahren und seine Grenzen“ (Metalloberfläche 12 (1958), S. 296—301 und 321—323).
3. Mahl, H., „Das Abdruckverfahren und seine Probleme“ (Mikroskopie 11 (1956), S. 93—107).
4. Grasenick, F., „Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie“ (Radex-Rundschau 4/5 (1956), S. 226—246).

429,40

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1959

### INHALT

	Seite
Möglichkeiten der Gasanalyseauswertung bei gichtgasbeheizten Kalkschachtofen <i>Von H. Stempel, Duisburg . . . . .</i>	693
Ein neues System zum Abstechen des Stahles in zwei Pfannen Un nuovo sistema per la colata dell'acciaio in due secchie <i>Von M. Romiti und W. Schreiber, Mailand . . . . .</i>	698
Stranggießen in Österreich <i>Von B. Tarmann, Kapfenberg . . . . .</i>	704
Wärmefortpflanzung durch die äußere Metalloxydschicht bei der Dissoziation von stückigen Karbonaten <i>Von G. Balázsovics, Budapest . . . . .</i>	714
Leerstellen in Metallgittern <i>Von F. Blaha, Wien . . . . .</i>	722
Grundlagen und Methoden der Pulverstatistik <i>Von A. Vidmajer und R. Brenner, Hanau . . . . .</i>	734
Ergänzung zum Artikel „Sauerstoff im SM-Ofen“ <i>Von E. Füssl, Zürich . . . . .</i>	761
Für den Praktiker Der Tyloseabdruck, ein Doppelabdruckverfahren für die elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchung <i>Von G. Pohlmann, Würzburg . . . . .</i>	762



Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.  
Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.

## Möglichkeiten der Gasanalytischen Auswertung bei Gichtgasbeheizten Kalkschächten

Von H. S t e m p e l, Duisburg

(Abgrenzung des Rechenverfahrens für gichtgasbeheizte Kalkschächte gegenüber solchen für andere Verbrennungs- und Entsäuerungsvorgänge nach unterschiedlicher Herkunft der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Anteile im Abgas; Berechnung der trockenen Abgasmenge; Luftüberschuß und Falschluff; die Bestimmung des Karbonatkohlensäure-Anteils aus Durchsatzgrößen als grundsätzliche Fehlerquelle; physikalische und mathematische Erklärung hierfür; das System der Verbrennungsgleichungen für die 3 Unbekannten  $\lambda$ ,  $\mu$  und  $\nu$ ; Lösung der Gleichungen und Erörterung; Rückschlüsse auf den Ofengang aus der Verschiedenheit gasanalytisch und durchsatzmäßig ermittelter  $\nu$ -Werte; Untersuchung schaubildlicher Darstellung; rechnerische Ermittlung der Feuchtigkeit des Abgases.)

(Limitation of the method of calculation for shaft lime kilns, heated by blast furnace gas against calculations for other processes of combustion and of eliminating the acid according to the different origin of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  portions in the waste gas; calculation of the quantity of dry waste gas; excess of air and wrong air; determination of the quota of  $\text{CO}_2$  originated by carbonates from the through-put as the principal source of error; physical and mathematical explanation of this theory; system of equations of combustion for the three unknowns  $\lambda$ ,  $\mu$  and  $\nu$ ; solution of the equations and discussions; conclusions regarding the working of the furnace, drawn on the basis of the difference of  $\nu$  values which were found by gas analysis and through-put; critical study of performance by diagrams; determination of the humidity of the waste gases by calculation.)

(La limitation du calcul pour les fours verticaux à chaux chauffés au gaz de hauts-fourneaux vis-à-vis des calculs pour d'autres procédés de combustion et d'élimination des acides suivant la provenance différente des portions de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{N}_2$  du gaz d'échappement; le calcul de la quantité des gaz brûlés secs; l'excédent d'air et l'air secondaire; la détermination de la part de  $\text{CO}_2$  formée par des carbonats du débit comme source d'erreur principale; l'explication physique et mathématique de cette théorie; le système des équations de combustion pour les trois inconnues  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$ ; la solution de ces équations et discussions; déductions concernant la marche du four, basée sur la différence des valeurs  $\nu$ , trouvées par l'analyse des gaz et le débit; l'examen de diagrammes; la détermination par calcul de l'humidité des gaz brûlés.)

Von den in der allgemeinen Verbrennungslehre behandelten Rechenverfahren unterscheidet sich das nachstehend beschriebene durch den Hinzutritt des Entsäuerungsvorganges und damit einer möglichen neuen Unbekannten, von den bei Koksbeheizung nötigen oder möglichen Verfahren durch einfachste und genaueste Erfassung der Zusammensetzung und Menge des Brennstoffs, der zudem ungleich stetiger zuführbar ist, aber auch durch den keine Verbrennungsluft verbrauchenden ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ )-Gehalt des Brennstoffs. Es erscheint daher angebracht, die Möglichkeiten und Grenzen der Analytischen Auswertung für den besonderen Fall der gichtgasbeheizten Kalkschächte näher zu untersuchen.

Folgende Bezeichnungen seien verwendet:

Große lateinische Buchstaben für Mengen  
in  $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  trock. Gichtgas

Kleine lateinische Buchstaben für Mengen  
in  $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  trock. Abgas

Indizes: „G“ für Gichtgas, „A“ für Abgas,  
„K“ für Kalkstein, „W“ für Feuchtigkeit

A tatsächl. Ofenabgas, trocken

A' dass, feucht

B = Sauerstoffbedarf für luftsatte, vollkommene Verbrennung

$(\text{CO})_G$  [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  tr. Gichtg.] = CO-Gehalt d. tr. Gichtgases

D =  $(\text{CO})_G/2$  = von der Gichtgaszusammensetzung abhängige Rechengröße

E = ebensolche Rechengröße

F dass.

$(\text{H}_2\text{O})_G$  [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  tr. Gichtg.] = Gichtgasfeuchtigkeit

co [ $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  tr. Abgas] = CO-Gehalt des tr. Abgases

$\Gamma$  [ $\text{Nm}^3$  tr. Gichtg./h] = Brennstoffverbr.

K [kg tr. Kalkstein/h] = Kalksteindurchsatz

$\alpha$  =  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ -Verhältnis in der Verbrennungs- und Falschluff

$\lambda$  = Verhältnis der tatsächlichen Luftmenge zu der für luftsatte vollkommene Verbrennung erforderlichen

$\mu$  = Verhältnis des unverbrannten Gichtgas-CO zu dessen gesamtem CO-Gehalt

$\nu$  =  $(\text{CO}_2)_K = \text{Karbonat-CO}_2$  in  $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  tr. Gichtgas

$\varphi_K$  kg  $\text{CO}_2$ /kg tr. Kalkstein

$\varphi_{W1}$  kg  $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$  tr. Luft = Luftfeuchtigkeit

$\varphi_{Wk}$  kg  $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$  tr. Kalkstein = Steinfouchtigkeit + Hydratwasser.

### 1.

#### Berechnung der trockenen Abgasmenge

Selbst bei völlig einwandfrei ermittelten Gaszusammensetzungen kann man zu widerspruchsvollen

und ganz falschen Ergebnissen kommen, wenn man das scheinbar gut zu ermittelnde Karbonat- $\text{CO}_2$ , bezogen auf  $1 \text{ Nm}^3$  Gichtgas oder Abgas, als bekannte Größe und nicht als Unbekannte in die in Betracht kommenden Bestimmungsgleichungen einführt.

Physikalisch ist dies dadurch zu erklären, daß in die Gleichung

$$(\text{CO}_2)_K [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ Gichtg.}] = \varphi_K \cdot \frac{22,4}{44} \cdot K/\Gamma = v \quad [1]$$

grobe Durchschnittswerte eingehen, die von den in den Augenblicken der Gasprobeentnahme tatsächlich wirksam gewordenen Werten mehr oder weniger abweichen können.

Mathematisch ausgedrückt, beruht die Widerspruchsmöglichkeit bei Annahme von  $v$  als bekannter Größe einfach darauf, daß die 3 (mit den 3 unabhängigen Abgasanteil-Werten gebildeten) unten wiedergegebenen Umsatzgleichungen [7a, b, und c] zur Bestimmung von nur 2 Unbekannten (nämlich der Luftüberschußzahl  $\lambda$  und dem Unvollkommenheitsgrad  $\mu$  der Verbrennung) eine, und zwar eine willkürlich herausgreifbare Gleichung als überzählige enthalten.

Unter Überschußluft sei im folgenden die Gesamtluftmenge verstanden, die durch die Beschickung hindurchgegangen oder als Falschlufft in das Abgas geraten ist, die aber um den zur luftsatten Verbrennung des Gichtgases erforderlichen Anteil vermindert ist.

Eine Trennung der vom Saugzugebläse mitzufördernden Überschußluft in diesem weiteren Sinne, einerseits in Überschußluft im engeren Sinne und andererseits in Falschlufft, ist nur durch Entnahme der Abgasproben an verschiedenen Stellen und dementsprechende mehrfache Berechnung von Abgasmengen zu bewerkstelligen.

Solche Entnahmestellen könnten einmal unmittelbar über der Beschickung und zum andern hinter der in Richtung der Gasströmung letzten Stelle vorgesehen werden, bei der noch mit einem Falschlufftzutritt zu rechnen ist.

Für die meisten Zwecke der Rechnung ist die erwähnte Trennung überflüssig; der Falschlufftanteil des Abgases stört jedenfalls den Rechnungsgang nicht.

### Die Verbrennungsgleichungen

Das trockene Gichtgas bestehe aus  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ :

$$(\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2)_G = 1 \quad [2]$$

Der Anteil  $\mu \cdot (\text{CO})_G$  bleibe unverbrannt; der  $\text{O}_2$ -Bedarf für luftsatte vollkommene Verbrennung ist

$$B = (\text{CO} + \text{H}_2)_G / 2 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ tr. Gichtgas}; \quad [3]$$

zur Abkürzung sei gesetzt:

$$D = (\text{CO})_G / 2 \quad [4]$$

Die trockene Abgasmenge  $A \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ tr. Gichtg.}$  bei durch  $\mu$  gekennzeichneteter unvollkommener Verbrennung mit dem  $\lambda$ -fachen der erforderlichen (zu  $B$  gehörigen) Luftmenge einschl. der  $v \text{ Nm}^3$  Karbonat- $\text{CO}_2/\text{Nm}^3 \text{ tr. Gichtg.}$  setzt sich zusammen aus:

$$A = \text{O}_{2A} + (\text{CO})_A + (\text{CO}_2)_A + \text{N}_{2A} = E + (1 + \alpha) B\lambda + D\mu + v. \quad [5]$$

Hierbei ist  $\alpha = \frac{79}{21}$  das  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ -Verhältnis der Brennlufft und

$$E = 1 - 1,5 \text{H}_{2G} - D = 1 - \text{H}_{2G} - B \quad [5a]$$

der nur vom Brennstoff abhängige Abgasanteil; ferner sind hierbei die einzelnen Gasanteile  $\text{O}_{2A}$  usw. — wie man ohne weiteres erkennt — bestimmt durch:

$$\left. \begin{aligned} \text{O}_{2A} &= (\lambda - 1) B + D\mu \\ (\text{CO})_A &= 2 D\mu \\ \text{N}_{2A} &= \text{N}_{2G} + \alpha \lambda B \\ (\text{CO}_2)_A &= (\text{CO}_2)_G + (1 - \mu) (\text{CO})_G + v \\ (\text{CO}_2)_A &= (\text{CO}_2)_G + 2(1 - \mu) D + v \end{aligned} \right\} [5b]$$

$$A = \dots$$

Bei der Zusammenfassung zu [5] gemäß [5b] und [5a] sind die Gleichungen [2], [3], [4] zu beachten.

Das Abgas setzt sich zusammen aus:

$$\text{o}_2 + \text{co} + \text{n}_2 + \text{co}_2 = 1 [\text{Nm}^3/\text{Nm}^3 \text{ tr. Abgas}] \quad [6]$$

Da wegen [6] jedes Abgas durch 3 Analysenwerte vollständig bestimmt ist, sind nur 3 voneinander unabhängige Bestimmungsgleichungen möglich, zum Beispiel:

$$\text{o}_2 = \text{O}_{2A}/A; \text{co} = (\text{CO})_A/A; \text{n}_2 = \text{N}_{2A}/A \quad [7]$$

Durch Erweitern dieser Gleichungen mit  $A$ , Einsetzen der Werte aus [5b] und [5] und Ordnen erhält man:

$$[1 - (1 + \alpha) \text{o}_2] B\lambda + (1 - \text{o}_2) D\mu - \text{o}_2 v = \text{o}_2 E + B \quad [7a]$$

$$[(1 + \alpha) \text{n}_2 - \alpha] B\lambda + \text{n}_2 D\mu + \text{n}_2 v = \text{N}_{2G} - \text{n}_2 E \quad [7b]$$

$$-(1 + \alpha) \text{co} \cdot B\lambda + (2 - \text{co}) D\mu - \text{co} \cdot v = \text{co} \cdot E \quad [7c]$$

Schaffte man die  $v$ -Beiträge auf die rechte Seite und faßte  $F = E + v$  als gegebene Größe auf, dann wäre das so entstehende System [7'a bis c] bezüglich der Unbekannten  $\lambda$  und  $\mu$  überbestimmt. Widerspruchsfreie Ergebnisse aus je zwei dieser Gleichungen erhielte man also nur dann, wenn der systemfremd, etwa nach Gl. [1], bestimmte  $v$ -Wert genau zu der Abgasanalyse paßte, aus der er ja mit Hilfe des Systems [7a bis c] hätte ermittelt werden können.

Berechnung der  $\lambda$ ,  $\mu$  und  $\nu$ 

Die Auflösung des Gleichungssystems [7a bis c] liefert

$$\lambda = \frac{n_2 B + (o_2 - co/2) N_{2G}}{[n_2 - \alpha(o_2 - co/2)] B} \quad [8a]$$

$$\mu = \frac{(N_{2G} + \alpha B) \cdot co/2}{[n_2 - \alpha(o_2 - co/2)] D} \quad [8b]$$

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{(1 - co/2) (N_{2G} + \alpha B) - (1 + \alpha) [n_2 B + \\ &+ (o_2 - co/2) N_{2G}] - [n_2 - \alpha(o_2 - co/2)] E}{n_2 - \alpha(o_2 - co/2)} \\ &= \frac{co + co_2}{n_2 - \alpha(o_2 - co/2)} (N_{2G} + \alpha B) - (CO + CO_2)_G \end{aligned} \quad [8c]$$

## Deutung der Formeln [8a bis c] und Folgerungen

Aus [8a] erhält man durch Umformung zunächst

$$\frac{\alpha \lambda B}{N_{2G}} = \frac{\alpha \lambda (o_2 - co/2)}{(\lambda - 1) n_2 - \alpha \lambda (o_2 - co/2)}$$

und daraus durch korrespondierende Addition

$$\frac{\alpha \lambda B}{N_{2G} + \alpha \lambda B} = \frac{\lambda}{\lambda - 1} (o_2 - co/2)$$

d. h. das Verhältnis des Abgasstickstoffs aus der zur Verbrennung mit Luftüberschuß zugeführten Luft zum Gesamtstickstoff ist gleichwertig ausdrückbar durch die auf 1 Nm<sup>3</sup> Gichtgas und 1 Nm<sup>3</sup> Abgas bezogenen Größen;  $o_2 - co/2$  ist dabei der nur vom Luftüberschuß herrührende Sauerstoffanteil des Abgases; seine Multiplikation mit  $\alpha$  ergibt den Überschuß-Stickstoff, abermalige Multiplikation mit  $\lambda/(\lambda-1)$  den Abgas-Stickstoff (in Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup> tr. Abgas) aus der tatsächlichen Verbrennungsluft.

Die Verminderung des  $o_2$ -Gehaltes im Abgas um  $co/2$  läßt sich auch als rechnerische Nachverbrennung deuten.

Zu [8b]. Man beachte, daß der um den  $N_2$ -Gehalt des Gichtgases vermehrte Luftstickstoff zur luftsatten Verbrennung, bezogen auf 1 Nm<sup>3</sup> tr. Gichtgas, sich im Abgas wiederfindet als Produkt aus Abgasmenge je Nm<sup>3</sup> tr. Gichtgas und dem auf 1 Nm<sup>3</sup> tr. Abgas bezogenen um den Überschuß-Stickstoff  $\alpha(o_2 - co/2)$  verminderten gesamten Abgasstickstoff:

$$N_{2G} + \alpha B = A \cdot [n_2 - \alpha(o_2 - co/2)] \quad [9]$$

Damit ergibt sich für den je Nm<sup>3</sup> tr. Gichtgas unverbrannt ins Abgas gehenden CO-Anteil nach [8b]:

$$\begin{aligned} \mu \cdot (CO)_G &= 2\mu D = \frac{N_{2G} + \alpha B}{n_2 - \alpha(o_2 - co/2)} \cdot co = \\ &= A \cdot co \quad [Nm^3/Nm^3 \text{ tr. Gichtgas}] \end{aligned}$$

Zu [8c]. Mit [9] folgt — unabhängig vom Vollkommenheitsgrad der Verbrennung — aus dem letzten Ausdruck für  $\nu = (CO_2)_K$  in [8c]:

$$(CO_2)_K + (CO + CO_2)_G = A (co + co_2).$$

Nachdem aus dem Gleichungssystem [7a bis c] die Werte  $\lambda$ ,  $\mu$  und  $\nu$ , zum Beispiel nach den soeben erörterten Formeln [8a bis c] bestimmt sind, läßt sich die trockene Abgasmenge  $A$  in Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup> tr. Gichtgas nach [5] und im Zusammenhang mit dem stündlichen Gasverbrauch  $\Gamma$  auch die stündliche Abgasmenge  $A \cdot \Gamma$  [Nm<sup>3</sup> tr./h] berechnen.

Als wesentlich für das dargelegte Rechenverfahren war die Vermeidung der systemfremden Bestimmung von  $\nu$ , das heißt der Ermittlung der je Nm<sup>3</sup> tr. Gichtgas anfallenden Menge Karbonat-CO<sub>2</sub>, aus anderen Gegebenheiten als den Gasanalytischen Werten, erkannt.

Umgekehrt steht natürlich nichts im Wege, Gl. [1] zum Vergleich heranzuziehen.

Setzt man dort den aus den Gasanalysen errechneten Wert  $\nu_r = \nu$  ein, so läßt sich etwa der rechnerische Kalksteindurchsatz

$$K_r \text{ [kg tr. Kalkst./h]} = \frac{44}{22,4} \cdot \frac{\Gamma}{\varphi_K} \cdot \nu_r \quad [10]$$

bestimmen und mit dem aus Wägungen über größere Zeiträume gemittelten Wert  $K_m$  vergleichen.

Ist  $K_r < K_m$ , so bedeutet dies, daß der Zeit und vor allem dem Ort der Gasprobenahme eine unterdurchschnittliche Entsäuerung zugeordnet ist.

Zu gleicher Zeit an  $i$  verschiedenen Stellen der Beschickungsoberfläche entnommene Abgasproben lassen unmittelbar durch die verschiedenen  $\nu_{ri}$  Rückschlüsse auf die örtliche Ungleichmäßigkeit der Entsäuerung und einen unregelmäßigen Ofengang zu.

Gleichung [8c] läßt mit Rücksicht auf [6] erkennen, daß  $\nu$  noch für ein und dasselbe Gichtgas wesentlich von einem Bruch

$$\frac{1 - (o_2 + n_2)}{n_2 - \alpha(o_2 - co/2)}$$

der 3 unabhängige Veränderliche enthält, abhängt und daß eine anschauliche Darstellung der Funktion  $\nu = \nu(co, o_2, n_2)$  über der dreidimensionalen Mannigfaltigkeit der Punkte  $(co, o_2, n_2)$  nicht möglich ist. Wegen der großen Empfindlichkeit der numerischen Rechnungen gegenüber kleinen Änderungen der Analysenwerte dürfte es selbst für einen einzigen gleichbleibenden Brennstoff nicht lohnen, einen Abgasanalytischen Wert, z. B.  $o_2$  als Parameter zu wählen und für eine Vielzahl von fein abgestuften Parameterwerten je ein Raumdiagramm bzw. dessen Höhenlinien in ebener Darstellung zu konstruieren. Noch weniger durchführbar scheint die Erweiterung des Schaubildverfahrens auf mehrere Brennstoffe.

Dagegen ist die beschriebene rein rechnerische Auswertung der Analysen verhältnismäßig einfach und erfordert wohl einen geringeren Zeitaufwand als die genaue Durchführung der Analysen selbst.

Aus den vorstehenden Darlegungen dürfte hervorgehen, daß man, sobald man sich zur Analysierung entschlossen hat, vernünftigerweise von den Ergebnissen mindestens den beschriebenen Gebrauch machen und trügende Vereinfachungen mit Hilfe der Unterdrückung einzelner gemessener Größen vermeiden sollte.

## 2.

## Ermittlung der Feuchtigkeit des Abgases

Diese für genauere wärmetechnische Folgerungen benötigte Größe kann wegen der verhältnismäßig hohen Abgastemperatur nicht überall bequem gemessen werden. Es soll daher hier ein Berechnungsverfahren aufgezeigt werden, das zwar nicht ganz die Exaktheit der unter 1. beschriebenen Methode (für das trockene Abgas) erreicht, aber sich doch unter bestimmten Voraussetzungen als vergleichbar genau erweist.

In  $A' = A + (H_2O)_A \text{ Nm}^3 \text{ f. Abgas/Nm}^3 \text{ tr. Gichtgas}$  setzt sich  $(H_2O)_A$  wie folgt zusammen (vgl. auch [10]):

$$\begin{aligned} (H_2O)_A &= (H_2 + H_2O)_G + \varphi_{W1} \frac{22,4}{18} \\ &\cdot (1 + \alpha) \lambda B + \varphi_{WK} \frac{22,4}{18} \cdot K_r / \Gamma = \\ &= (H_2 + H_2O)_G + \varphi_{W1} \frac{22,4}{18} (1 + \alpha) \lambda B + \end{aligned}$$

## Zusammenfassung

Es wird ein Rechenverfahren für den gichtgasbeheizten Kalkschachtofen zur Ermittlung der spezifischen trockenen Abgasmenge aus Brenn- und Abgasanalysen beschrieben. Die Widersprüche, die sich ergeben, wenn man den von der Karbonatkohlensäure beigesteuerten  $CO_2$ -Anteil  $v$  des Abgases nicht aus den Gasanalysen sondern aus Durchsatzwerten ermittelt, werden physikalisch und mathematisch erklärt. Nach Aufstellung der Formeln zur Bestimmung des Luftfaktors  $\lambda$ , des Unvollkommenheits-

$$+ \frac{\varphi_{WK}}{\varphi_K} \cdot \frac{44}{18} \cdot v [\text{Nm}^3 H_2O / \text{Nm}^3 \text{ tr. Gichtg.}] \quad [11]$$

Der Wasserdampfgehalt  $(H_2O)_G$  [ $\text{Nm}^3 / \text{Nm}^3 \text{ tr. Gichtg.}$ ] kann im allgemeinen vom Erzeuger bzw. Lieferer des Gichtgases (Sättigungsbedingungen in der Gasreinigung) angegeben werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Brennluft:

$$\varphi_{W1} \text{ kg } H_2O / \text{Nm}^3 \text{ tr. Luft}$$

darf ebenfalls als bekannt vorausgesetzt werden.

Die Feuchtigkeit  $\varphi_{WK}$  des Kalksteins in  $\text{kg } H_2O / \text{kg tr. Kalkstein}$  tritt in [11, 4. Zeile] nur im Verhältnis zum  $CO_2$ -Gehalt  $\varphi_K$  [ $\text{kg/kg Kalkstein}$ ] auf, und der einzige Fehler, der bei der Berechnung des letzten Summanden in [11, 4. Zeile] auftreten kann, liegt darin begründet, daß zur Entstehung des analysierten feuchten Abgases die umströmten Kalksteinteile ihren  $H_2O$ - beziehungsweise  $CO_2$ -Anteil in einem wesentlich anderen Verhältnis, als es dem analytischen Verhältnis  $\varphi_{WK} : \varphi_K$  entspräche, beigesteuert haben können.

Im Gegensatz zur  $v$ -Bestimmung, die keine Durchschnittswerte aus [1] benutzt, setzt also die rechnerische Bestimmung der Feuchtigkeit des Abgases eine Durchschnittsbildung, das heißt eine gute Durchmischung dieses Gases, voraus. Damit kann aber auch die Größe  $(H_2O)_A$ , die ohnehin von untergeordneter Bedeutung ist, hinreichend genau erfaßt werden.

grades  $\mu$  der Verbrennung und des Karbonatkohlensäure-Anteils  $v$  wird die Möglichkeit dargetan, aus dem Vergleich der so errechneten Größe  $v$  mit ihrem durchschnittlich bestimmten Durchschnittswert Schlüsse auf den Ofengang zu ziehen. Die trockene Abgasmenge je Zeiteinheit wird aus den Analysenwerten und dem Gichtgasverbrauch bestimmt; für die Bestimmung der Feuchtigkeit des Abgases wird ein Rechenverfahren und seine möglichen Fehlerquellen angegeben.

## Summary

Description of a method of calculation for shaft lime kilns heated by blast furnace gas in order to determine the specific quantity of dry waste gas from the analysis of the fuel gas and the waste gas. The contradictions which are met, when calculating the quota of  $CO_2$   $v$  in the waste gas originated by the carbonates from the through-put (and not from the analysis of the gas) are accounted for physically and mathematically. After working out the formulae for the air factor  $\lambda$ , for the degree  $\mu$  of imperfection of the combustion and for the quota  $v$  of carbonic

acid of the carbonates, the possibility is set forth to draw a parallel between the value  $v$  determined in this manner with the average values calculated from the through-put and to draw conclusions regarding the working of the furnace. The quantity of dry waste gases per unit of time is calculated from the analysis and the consumption of the blast furnace gas; in order to determine the humidity of the waste gas, a method of calculation together with the possible source of errors is mentioned.

## Résumé

L'auteur décrit une méthode de calculer la quantité spécifique des gaz d'échappement secs à l'aide des

analyses du gaz de combustion et du gaz brûlé, aux fours verticaux à chaux chauffés au gaz de hauts-four-

neaux. Les contradictions qui résultent du calcul lorsqu'on détermine la quote-part du  $\text{CO}_2$  des gaz brûlés  $v$ , attribuée par l'acide carbonique des carbonates, d'après les valeurs de débit et non d'après les analyses des gaz, sont expliquées physiquement et mathématiquement. En établissant des formules pour déterminer le facteur d'air  $\lambda$ , le degré d'imperfection de la combustion  $\mu$  et la quote-part de l'acide carbonique des carbonates  $v$ , il sera possible, en comparant cette

valeur calculée  $v$  avec la valeur moyenne déterminée par le débit, de tirer des conclusions quant à la marche du four. La quantité des gaz brûlés secs par unité de temps est déterminée par les valeurs d'analyses et par la consommation de gaz de hauts-fourneaux; pour déterminer l'humidité des gaz brûlés l'auteur indique une méthode de calcul et ses sources d'erreurs possibles.



## Ein neues System zum Abstechen des Stahles in zwei Pfannen<sup>\*)</sup>

Von M. Romiti und W. Schreiber, Mailand

## Un nuovo sistema per la colata dell'acciaio in due secchie<sup>\*)</sup>

Di M. Romiti e W. Schreiber, Milano

(Beschreibung der Konstruktion und Wirkungsweise einer neuen Vorrichtung zum Abstechen in zwei oder mehr Pfannen; Abbildungen; Betriebserfahrungen.)

(Description of design and operation of a new device for tapping into two or more ladles; illustrations; operation experience.)

(Description de la construction et du fonctionnement d'un nouveau dispositif pour la coulée dans deux ou plusieurs poches; illustrations; expériences pratiques.)

(Descrizione della costruzione e del funzionamento di un nuovo dispositivo per la colata in due o più secchie; illustrazioni; esperienze pratiche.)

Zahlreiche Siemens-Martin-Öfen besitzen Eigenschaften, die es gestatten würden, sie stärker belastet zu betreiben als es ihrer Nennkapazität entspricht. Andere SM-Öfen, wenn sie über ausreichende Kammervolumen verfügen, wie z. B. solche mit früheren Gas- und Luftkammern, können durch Umbau verhältnismäßig leicht vergrößert werden. Neu zu errichtende Öfen schließlich, werden im allgemeinen so groß gewünscht, wie es die Platzverhältnisse in einem bestehenden Stahlwerk überhaupt erlauben. Viele Stahlwerke können jedoch infolge der übrigen vorhandenen Verhältnisse ein gewisses Abstich-, d. h. eigentlich Pfannengewicht, nicht überschreiten.

Molti forni Martin hanno la possibilità di marciare con un peso di colata superiore a quello nominale. Altri forni Martin, se dispongono di un volume sufficiente d'impilaggio, p. es. quelli con ex-camere a gas e ad aria, possono essere ingranditi tramite trasformazione con relativa facilità. Infine, per forni nuovi che debbono essere installati in una acciaieria esistente, sono generalmente desiderate le dimensioni più grandi che le condizioni di spazio consentano. Numerose acciaierie però non possono superare un certo peso di colata — ossia più esattamente un certo peso di secchia — a causa delle altre condizioni locali.

Il problema di suddividere la colata di un forno Martin in due secchie è quindi di attualità per molte acciaierie. Questo problema deriva dal fatto che la tendenza generale di aumentare il peso di colata dei forni è ostacolata dalle limitazioni imposte dall'attrezzatura esistente nell'acciaieria, vale a dire dalla portata delle grue di colata e delle travi di scorrimento di quest'ultime. Il rinforzamento di queste installazioni è spesso un compito di risoluzione tecnica e finanziaria non tanto facile.

Oltre che per l'aumento della capacità, la ripartizione della colata totale d'un forno grande può essere utile in altri casi, p. es. quando si tratti di colare un grande numero di lingotti piccoli.

Le possibilità per la colata in due secchie finora in uso, consistevano nella adozione di forni oscillanti o, nel caso di forni fissi, nella applicazione di canali biforcati (canali ad Y). Gli svantaggi economici e tecnici dei forni oscillanti sono noti ed essi di conseguenza, non vengano quasi più previsti nella progettazione di nuovi impianti. Il canale ad Y invece si è esteso negli ultimi anni sia nell'Europa che negli Stati Uniti.

Nonostante i risultati relativamente soddisfacenti, il canale ad Y non ha ancora trovato la vasta applicazione che corrisponderebbe al grande numero di

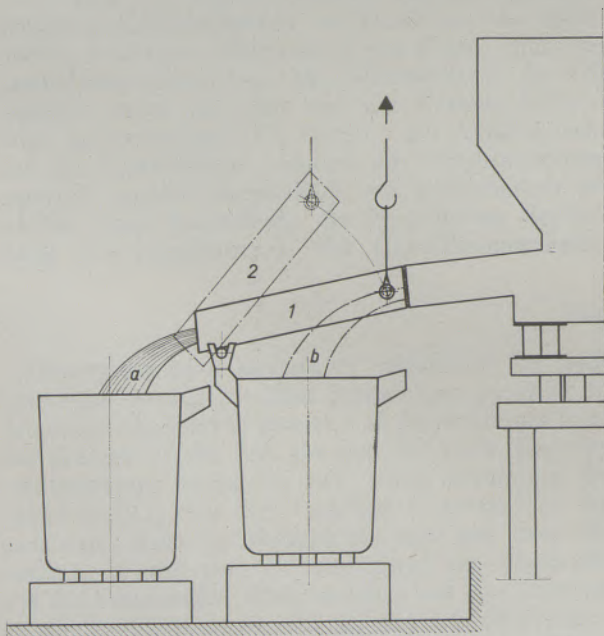


Abb. 1 / Fig. 1

Schema des neuen Rinnensystems  
Schema del nuovo sistema di colata

<sup>\*)</sup> Patente angemeldet.

<sup>\*)</sup> Brevetti depositati.

Das Problem, die Schmelze eines SM-Ofens in zwei Pfannen abzustechen, ist also heute in so manchem Stahlwerk aktuell. Es ergibt sich als eine Folge der allgemeinen Tendenz zur Erhöhung des Abstichgewichtes der Öfen, der aber durch die bestehenden Einrichtungen der Stahlwerksanlagen, d. h. vor allem die Tragkraft der Gießkrane und Kranbahnen, Grenzen gesetzt sind. Die Verstärkung derselben ist oft eine technisch und finanziell nicht leicht zu lösende Aufgabe.

Abgesehen vom Zwecke der Erhöhung des Abstichgewichtes, kann die Aufteilung des Gesamtabstiches größerer Öfen auf zwei Pfannen auch in gewissen anderen Fällen wünschenswert sein, z. B. wenn es sich um das Abgießen einer großen Zahl kleiner Blöcke handelt.

Zum Abstich in zwei Pfannen waren bisher zwei Verfahren üblich: Die Anwendung von kippbaren Öfen, oder, bei feststehenden Öfen, von gegabelten Abstichrinnen, sogenannten Y-Rinnen. Die gegen Kippöfen sprechenden kostenmäßigen und betrieblichen Nachteile sind bekannt und dieser Ofentyp wird heute kaum mehr bei der Planung neuer Anlagen vorgesehen. Die Y-Rinne hingegen hat sich in den letzten Jahren stärker verbreitet und wird heute sowohl in Europa als auch in Amerika mehrfach verwendet.

Trotz relativ zufriedenstellender Resultate hat sich die Anwendung der Gabelrinne aber noch nicht in dem Ausmaße durchgesetzt, wie es die große Zahl

acciaierie desiderose di aumentare il peso di colata. Molti acciaieri ritengono che questo canale non offra una vera garanzia per la ripartizione dosata della colata nelle due secchie e che da ciò derivino differenze nelle analisi ed altri inconvenienti. Il rischio che particelle del rivestimento del canale vengano staccati e trascinati, è più grande. La varietà dei dispositivi, adottati nei singoli stabilimenti, per la regolazione delle correnti del prodotto liquido, — registri e tappi, canali simmetrici ed asimmetrici, — dimostra che anche la parte meccanica non ha trovata ancora una soluzione ideale. Inoltre la manutenzione del canale ad Y è alquanto laboriosa e costosa.

Qui di seguito viene descritto un sistema nuovo per la colata dosata in due ed anche più secchie, che ha già dato risultati eccellenti in pratica e che offre, rispetto al procedimento conosciuto col canale ad Y, il vantaggio di grande sicurezza e la possibilità di controllo con una manipolazione molto semplice.

La fig. 1 mostra lo schema del dispositivo ed il suo funzionamento. Sotto il canale di colata del forno Martin si trova una secchia nel modo abituale. La seconda secchia è piazzata davanti, ad un livello leggermente più basso. In continuazione del canale di colata del forno si trova un secondo canale, mobile, il quale appoggia con una estremità su una delle secchie — di solito sulla prima — e che può essere sollevato o abbassato all'altra sua estremità. Alla colata il metallo (a) passa dal canale del forno attraverso il canale mobile nella posizione 1 e cade

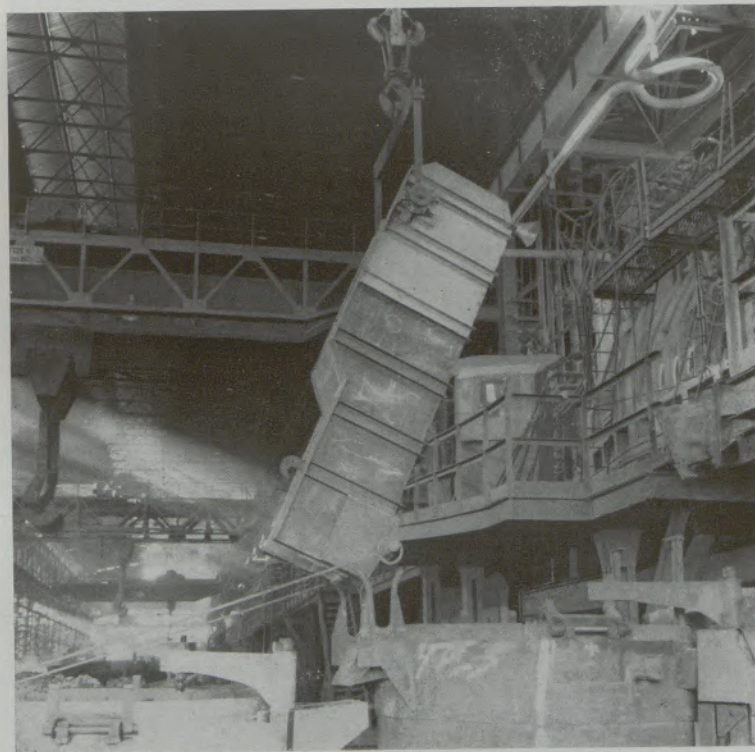


Abb. 2 / Fig. 2

Einsetzen der beweglichen Rinne  
Posa del canale mobile

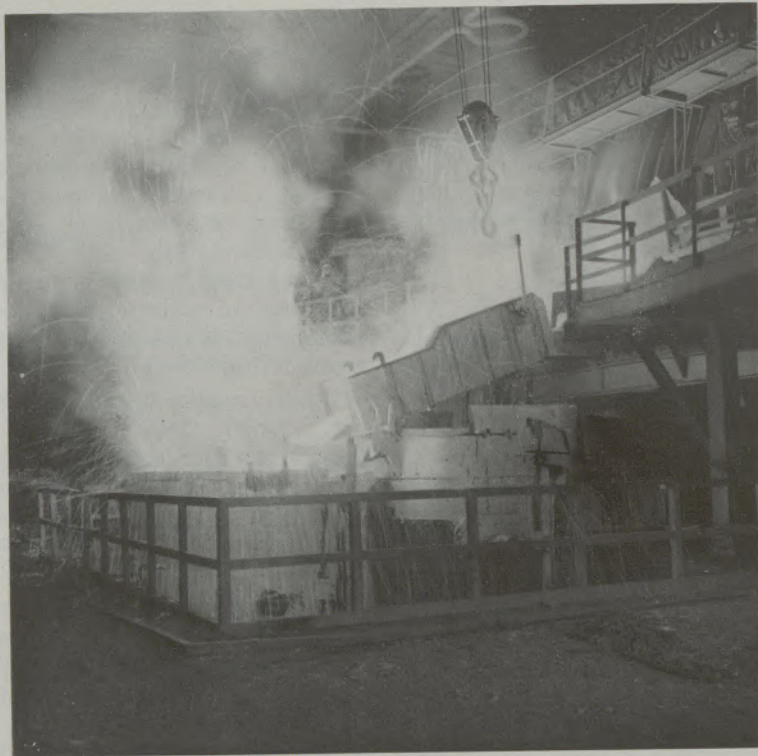


Abb. 3 / Fig. 3  
Abstich in die erste Pfanne  
Colata nella prima secchia



Abb. 4 / Fig. 4  
Abstich in die zweite Pfanne  
Colata nella seconda secchia

der, eine Erhöhung des Abstichgewichtes wünschenden Werke erwarten ließe. Viele Stahlwerker vertreten die Meinung, die Y-Rinne biete keine wirkliche Sicherheit zur wunschgerechten Aufteilung des Abstiches in die beiden Pfannen, woraus sich Analysendifferenzen und andere Folgen ergeben können. Die Gefahr des Mitreißen von feuerfesten Teilchen der Rinnenauskleidung sei erhöht. Die Verschiedenheit der in den einzelnen Werken angewendeten Vorrichtungen zur Verteilung der Stahlmengen. — Schieber und Stopfen, symmetrische und unsymmetrische Rinnen, — weist darauf hin, daß auch der mechanische Teil noch keine wirklich einwandfreie Lösung gefunden hat. Die Instandhaltung der Y-Rinne erfordert mehr Aufmerksamkeit und Kosten.

nella secchia piazzata più distante dal forno. Quando il metallo raggiunge in questa il livello desiderato, il canale mobile viene alzato dalla posizione 1 nella posizione 2 ed il getto di colata cade direttamente nella secchia che si trova sotto il canale del forno. La scoria si può ripartire nel medesimo modo nelle due secchie mediante abbassamento del canale mobile, che viene riportato nella posizione iniziale 1.

La costruzione di tutta l'attrezzatura è molto semplice. Il canale mobile porta al fondo, vicino alla bocca d'uscita, un perno che entra in due forcelle, fissate al bordo di una delle secchie. Alla sua parte d'entrata, il canale viene sostenuto da un organo di sollevamento che può essere un'argano di una gru di fossa o l'argano ausiliario d'una gru di colata.

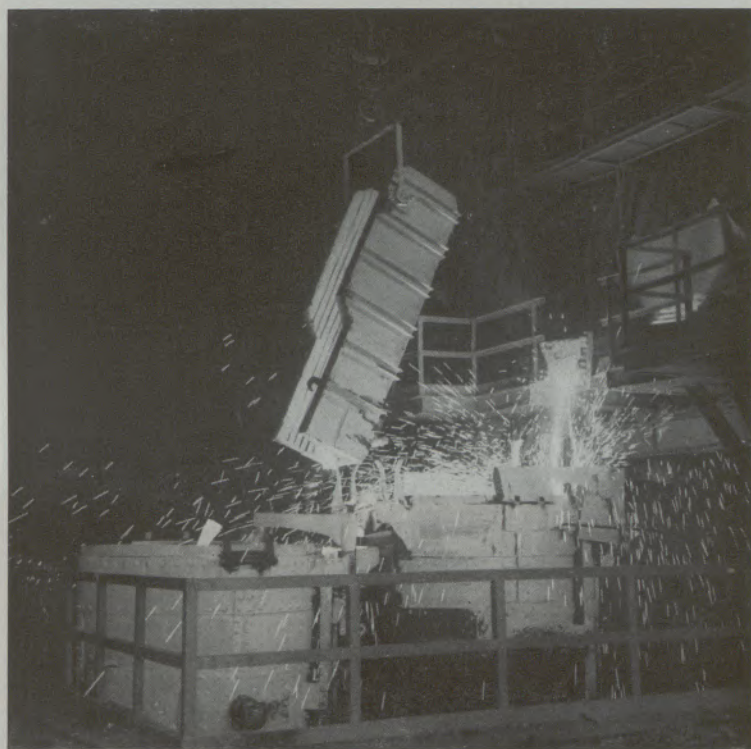


Abb. 5 / Fig. 5

Entfernung der beweglichen Rinne  
Rimozione del canale mobile

Es wird daher nachstehend ein neuartiges Verfahren zur regelbaren Aufteilung einer Schmelze auf zwei oder mehr Pfannen beschrieben, das sich in der Praxis bereits ausgezeichnet bewährt hat und das gegenüber den bisher bekannten Verfahren mit der Y-Rinne den Vorteil größter Verlässlichkeit und Regelmäßigkeit bei sehr einfacher Handhabung bietet.

Abb. 1 zeigt das Schema der Einrichtung und deren Wirkungsweise. Unter der Abstichrinne des SM-Ofens steht in üblicher Anordnung die eine Gießpfanne. Die zweite Pfanne steht etwas tiefer und davor. In der Verlängerung der fixen Abstichrinne des Ofens befindet sich eine zweite, bewegliche Rinne,

Il canale mobile stesso, per quanto riguarda il suo blindaggio ed il suo rivestimento, non si distingue quasi da un canale comune di forno. L'estremità d'entrata viene avvicinata il più possibile al canale del forno, per quanto lo possa consentire la rotazione del canale mobile, ed il piccolo vuoto risultante viene facilmente superato a salto dal getto del metallo fuso. Il canale del forno stesso non subisce alcuna modifica.

Le fotografie riprodotte mostrano alcune fasi di una colata con un forno Maerz-Boelens da 45 tonn. installato nell'acciaieria della Breda Siderurgica in Milano, che in questo caso cola 60 tonn. in due

die an dem einen Ende auf der einen der beiden Pfannen, normalerweise der ersten Pfanne, drehbar gelagert ist und die am anderen Ende gehoben oder gesenkt werden kann. Beim Abstich fließt die Stahlschmelze (a) aus der Ofenrinne zunächst über die bewegliche Rinne (Stellung 1) in die weiter vorne aufgestellte Pfanne. Sobald in dieser die gewünschte

secchie. In fig. 2 si vede il canale mobile sospeso alla gru nel momento in cui viene collocato al suo posto. La colata nella prima secchia col canale mobile nella sua posizione iniziale è mostrata in fig. 3. In fig. 4 l'acciaio liquido cade direttamente nella secchia sotto il canale del forno dopo che il canale mobile fu alzato mediante la gru. Nella fig. 5 si vede il

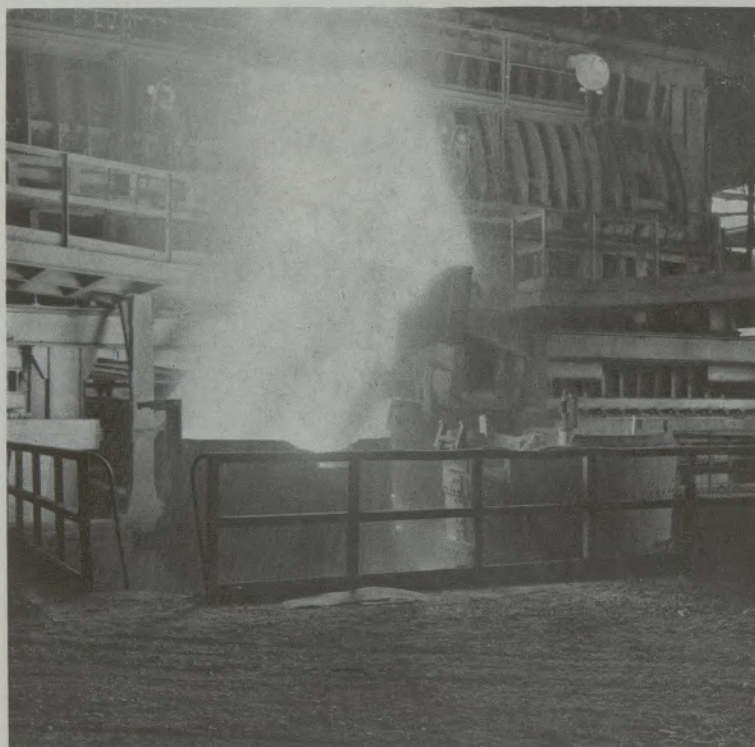


Abb. 6 / Fig. 6

Rinne zum Abstich in drei Pfannen  
Sistema per la colata in tre secchie

Badhöhe erreicht ist, wird die bewegliche Rinne von der Stellung 1 in die Stellung 2 gehoben und der Abstichstrahl (b) fällt direkt in die unter der Ofenrinne stehende Pfanne. Die Schlacke kann in gleicher Weise auf beide Pfannen verteilt werden, wobei die bewegliche Rinne gesenkt und wieder in die Anfangsstellung 1 gebracht wird.

Die Konstruktion der gesamten Vorrichtung ist denkbarst einfach. Die bewegliche Rinne besitzt an der Unterseite in der Nähe der Austrittsöffnung einen Drehzapfen, der in einer gabelförmigen Lagerung auf dem Rande der einen Pfanne einrastet. Die Rinne wird am Eintrittsende durch ein Huborgan gehalten, z. B. durch den Hilfshub des Gießkranes oder durch einen anderen Gießhallenkran. Die bewegliche Rinne selbst unterscheidet sich in ihrem Blechmantel und ihrer Auskleidung kaum von einer gewöhnlichen Ofen-Abstichrinne. Das Eintrittsende wird so nahe, als es die Drehbewegung gestattet, an die Ofenrinne herangebracht, der kleine freie Spalt wird vom Abstichstrahl leicht übersprungen. An der Ofenrinne selbst sind keine Änderungen erforderlich.

canale mobile che viene allontanato alla fine della colata. Il canale supplementare richiede pochissimo spazio e trova in ogni caso posto nel capannone di colata.

Le preoccupazioni per quanto riguarda forti spruzzi al momento dell'attraversamento del getto, quando il canale mobile viene alzato o abbassato, sono, come ha dimostrato la pratica, infondate. Si è anche dimostrata non necessaria l'esecuzione del fondo dell'estremità del canale in forma di spartiacque. Ma d'altra parte l'attraversamento del getto deve essere rapido: è possibile ottenere questo operando con un argano ausiliario a velocità normale (p. es. 25 cm/sec.). Le bave e barbe non si formano se le operazioni vengano eseguite con normale cura; se tuttavia esse dovessero formarsi, allo stato pastoso in cui si troverebbero durante la colata, non potrebbero disturbare il movimento del canale supplementare.

Il sistema descritto permette la ripartizione della colata nelle due secchie in qualsiasi proporzione desiderata. Nelle secchie possono essere usati indicatori di livello del bagno, p. es. mattoni sospesi.

Die vorstehenden Aufnahmen zeigen einige Ausschnitte des Abstiches eines 45-t-Maerz-Boelens-Ofens im Stahlwerk der Breda Siderurgica in Mailand, der in diesem Falle eine 60-t-Schmelze in zwei Pfannen abgießt. In Abb. 2 sieht man, wie die am Kran hängende bewegliche Rinne in ihr Auflager eingesetzt wird. Der Abstich in die erste Pfanne über die in der Anfangsstellung befindliche bewegliche Rinne ist in Abb. 3 gezeigt. In Abb. 4 fließt die Schmelze direkt in die unter der Ofenrinne stehende Pfanne, nachdem die bewegliche Rinne vorher mittels Kran angehoben wurde. Abb. 5 zeigt die Entfernung der beweglichen Rinne nach Beendigung des Abstiches. Die Zusatzrinne nimmt sehr wenig Raum in Anspruch und kann in jedem Falle in der Gießhalle untergebracht werden.

Wie die Praxis gezeigt hat, sind starke Verspritzungen im Augenblick des Durchquerens des Abstichstrahles beim Anheben oder Senken der beweglichen Rinne nicht zu befürchten. Auch die Ausführung des Rinnenbodenendes in Art einer Schneide hat sich als unnötig erwiesen. Das Durchqueren des Strahles muß jedoch in möglichst kurzer Zeit erfolgen, was bei der normalen Geschwindigkeit eines Hilfshubes (z. B. 25 cm/sec.) leicht möglich ist. Ansätze bilden sich bei sachgemäßer Handhabung der Rinne nicht und selbst wenn solche auftreten sollten, könnten sie zufolge des teigigen Zustandes, in dem sie sich während des Abstiches befinden, die Bewegung der Zusatzrinne nicht behindern.

Das beschriebene Verfahren gestattet eine Aufteilung des Abstiches in die beiden Pfannen in jedem beliebigen Verhältnis. In den Pfannen können Badstandsanzeiger, beispielsweise aufgehängte Schamottesteine, angebracht werden.

Die bisherigen Erfahrungen haben in jeder, auch in qualitativer Hinsicht, befriedigt. Durch die genaue Einhaltung der vorgesehenen Stahlmenge in allen Pfannen wurde eine gute Übereinstimmung der Stahlanalysen erzielt, wie die Tabelle 1 zeigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß dieses System des Abstechens auch zur Füllung von drei Pfannen verwendet werden kann. In diesem Falle wird die bewegliche Rinne zweistöckig ausgeführt, d. h. über der beschriebenen beweglichen Rinne wird noch eine zweite Rinne, die mit der ersten fest verbunden ist, jedoch ihre Austrittsöffnung nach einer anderen Seite zu gerichtet hat, montiert (Abb. 6). An der Handhabung ändert sich grundsätzlich nichts, jedoch erfolgt das Höherheben der beweglichen Rinne im Verlaufe des Abstiches zweimal.

#### Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zum Abstechen in zwei oder mehr Pfannen (Patente angemeldet) beschrieben. Die einfache Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer beweglichen Rinne, die der üblichen Abstichrinne nachgeschaltet ist. Die praktischen Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend.

Le esperienze fatte finora hanno dato soddisfazioni sotto ogni aspetto, anche in quello qualitativo. Per la dosatura precisa delle quantità d'acciaio previste per ogni secchia, si è ottenuto buona concordanza delle analisi come è dimostrato in tab. No. 1.

Tabelle 1

Beispiele von Analysen beim Abstich in zwei Pfannen

Tabella 1

Alcuni analisi di colate in due secchie

	C	Mn	Si	P	S
Pfanne/Secchia 1	0,10	0,49	0,28	0,030	0,034
" " 2	0,10	0,48	0,25	0,027	0,033
" " 1	0,13	0,46	0,32	0,014	0,028
" " 2	0,14	0,51	0,26	0,015	0,029
" " 1	0,18	0,60	0,25	0,019	0,028
" " 2	0,18	0,56	0,27	0,017	0,028
" " 1	0,41	1,23	0,21	0,025	0,030
" " 2	0,41	1,21	0,20	0,027	0,028

Questo sistema di colata infine, può servire anche per riempire tre secchie. In tal caso il canale mobile descritto viene montato un secondo canale che è legato al primo canale in modo rigido, avendo però la sua bocca d'uscita orientata verso un altro lato. Il funzionamento nell'essenziale non cambia: il sollevamento del canale mobile avviene però due volte nel corso della colata.

#### Riassunto

Un nuovo sistema (per il quale sono state presentate domande di brevetto) per la colata in due e più secchie viene descritto. Il dispositivo semplice consiste nell'essenziale in un canale mobile in continuazione del solito canale del forno. I risultati pratici sono molto soddisfacenti.

#### Summary

A new method for tapping into two or more ladles (patents applied for) is described. The very simple device consists essentially of a mobile channel, in continuation of the ordinary tapping spout of the furnace. Practical results are very satisfactory.

#### Résumé

Un nouveau procédé pour la coulée dans deux ou plusieurs poches (brevets déposés) est expliqué. Le dispositif très simple consiste dans l'essentiel en un chenal mobile en continuation du chenal de coulée ordinaire du four. Les résultats pratiques sont très satisfaisants.

## Stranggießen in Österreich\*)

Von B. Tarmann, Kapfenberg

Mitteilung aus dem Stahlwerk der Gebrüder Böhler & Co., A.G., Edelstahlwerk in Kapfenberg

*(Die Praxis des Blockgießens; das Stranggießen: Kokille, Direktkühlung, Vorschubwalzen, Ablängvorrichtung, Durchführung des Gießens; Stranggießanlagen im Aus- und Inland und die Entwicklungsarbeiten in Österreich; Entwicklungsstätten für das Stahl-Stranggießen; Entwicklungsarbeiten in Österreich; die österreichische Stranggußanlage; Merkmale des österreichischen Stahl-Stranggießens: Anlagenbau, Kokille, Metallurgie, Verteiler, Nachkühlung; Möglichkeiten des Stranggießens: Qualität, Wirtschaftlichkeit, Gießleistung, Arbeitsverhältnisse; Anwendung des Stranggießverfahrens.)*

*(Practice of ingot casting; continuous casting: Ingot mould, direct cooling, feed rollers, device for cutting to length, the teeming; plants for continuous casting in foreign countries and in the homeland and development work in Austria; places of development of the continuous casting of steel; research work in Austria; the Austrian continuous casting plant; characteristics of the Austrian plant for continuous casting of steel: Layout of the plant, ingot moulds, metallurgy, distributor, after-cooling; possibilities of continuous casting: Quality, economy, execution of casting, working conditions; application of the continuous casting process.)*

*(La pratique du coulage en coquille; la coulée continue: Coquille, le refroidissement direct, cylindres de poussée, dispositif à tronçonner les lingots; l'opération de coulage: des installations de la coulée continue en Autriche et à l'étranger et les lieux où ces installations ont été mises au point; caractéristiques de la coulée continue de l'acier pratiquée en Autriche; construction des installations, la coquille, métallurgie, distributeur, refroidissement supplémentaire; les possibilités de la coulée continue; qualité, rentabilité, exécution de coulage, les conditions de travail, l'utilisation de procédé de la coulée continue.)*

Der Drang zu immer größeren Leistungen verlangt auch in den Hüttenbetrieben den Einsatz mechanischer Hilfsmittel, um mit der menschlichen Arbeitskraft sparsam umgehen zu können. Mit dem Übergang vom Holzkohlen- zum Koks-Hochofen, dem Konverter-Prozeß und dem Herd-Flammofen mit Regenerativfeuerung in der Stahlerzeugung begann im vorigen Jahrhundert der große Umbruch in der Eisenindustrie, der in diesem Jahrhundert mit dem Lichtbogenofen und letzten Endes mit dem Sauerstoff-Blasverfahren fortgesetzt wurde. Erfolgte ursprünglich die Beschickung der Öfen von Hand aus, so verfügt man heute über Begichtungs- und Chargieranlagen, die den Einsatz der menschlichen Arbeitskraft auf das Bedienen von Steuerorganen beschränken. Die Schmelzaggregate wurden durch Maßnahmen der Konstruktion und Verbesserung der Baustoffe zu höheren Leistungen gebracht und so die Schmelzzeit ständig verkürzt. Seit dem zweiten Weltkrieg kam als Frischmittel gasförmiger Sauerstoff weitgehend in Verwendung, womit der Stahlerzeugung neue Schmelzverfahren und neue Möglichkeiten mit höchster Produktivität erschlossen wurden.

### Die Praxis des Blockgießens

Die Umwandlung von flüssigem Stahl in Stahlblöcke erfuhr im Laufe der Geschichte der Stahlerzeugung qualitativ eine Reihe von Verbesserungen. Sie blieb jedoch im Grunde genommen immer gleich (Abb. 1). Der flüssige Stahl wird in Graugußformen gefüllt, die sich nach einer Seite konisch verengen, um ein leichteres Ziehen der Blöcke zu ermöglichen. Die Formen sind der Weiterverarbeitung angepaßt und haben demnach kreisförmigen, quadratischen oder

rechteckigen Querschnitt. Für größere Querschnitte nimmt man aus qualitativen Gründen statt des kreisförmigen Querschnittes einen polygonalen. Der Stahl hat die physikalische Eigenschaft, bei der Erstarrung zu schrumpfen. Da in den Kokillen die Erstarrung von außen nach innen vor sich geht, bleibt in der Mitte des erstarrten Blockes ein Erstarrungshohlraum — Lunker genannt — bestehen. Um dies zu verhindern, setzt man auf die Kokillen keramische, und meist noch vorgewärmte, Hauben, die zufolge ihrer schlechten Wärmeleitung gegenüber der Graugußkokille den Blockkopf noch länger flüs-

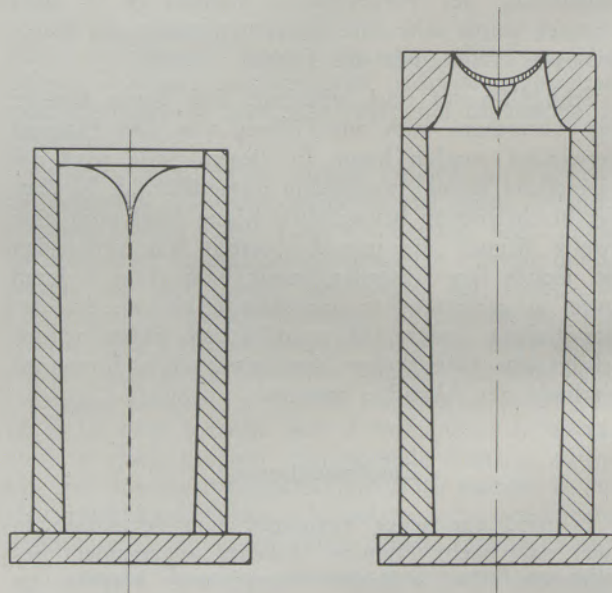


Abb. 1

Prinzip des Blockgusses

\*) Vortrag im Wirtschaftsförderungsinstitut Linz am 16. 4. 1959.

sig halten. In letzter Zeit gewinnen an Stelle von keramischen Hauben solche aus exothermen Platten immer mehr an Bedeutung. Der Teil des Blockes, der in den Hauben erstarrt, und etwa 12 bis 17 % des Blockgewichtes ausmacht, muß vor der Weiter-

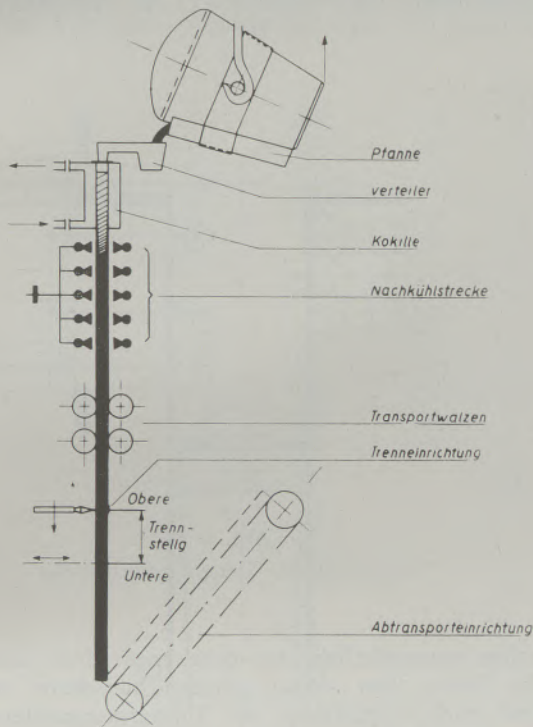


Abb. 2

Prinzipische Skizze einer Stranggußanlage (nach Obauer)

verarbeitung oder nach dem Walzen auf Knüppel oder Walzbrammen abgetrennt werden und geht als Abfall in den Schmelzbetrieb zurück.

Das Blockgießen beeinflusst die Kosten in der Stahlerzeugung nicht unwesentlich. Die Kokillen haben eine nur kurze Lebensdauer und der Aufwand an keramischen Baustoffen ist groß. Das Gießen von großen Blöcken ist billiger als das von kleinen, jedoch ist zu bedenken, daß ein großer Block, auf das gleiche Endprodukt gesehen, mehr an Verformungsarbeit verlangt als ein kleiner. Eine Verminderung der Gießkosten bringt folglich eine Erhöhung der Verarbeitungskosten mit sich.

### Das Stranggießen

An Vorschlägen für neue Gießverfahren zur Herstellung von Vormaterial für Walzwerke und Schmieden hat es, seit Stahl in größeren Mengen hergestellt wird, nicht gefehlt, jedoch ist die Verwirklichung der Vorschläge an der Schwierigkeit der Materie mangels entsprechender Hilfsmittel gescheitert. Erst seit Ende des letzten Weltkrieges haben sich die Entwicklungsarbeiten für Stranggießverfahren verstärkt und sind von Erfolg begleitet. Als Stranggießen bezeichnet man Gießverfahren, bei denen das

Metall während des Gießens als erstarrter Strang aus der Gießform austritt. Das Gießprodukt ist damit länger als die Gießform. Eingang in die betriebliche Praxis haben für Stahl die senkrechten Gießanlagen gefunden, bei denen mit wassergekühlten zylindrischen oder prismatischen Durchlaufformen (Kokillen) gearbeitet wird. In der Durchlaufform erstarrt nur eine Schale, während der Kern noch flüssig ist. Dieser wird unterhalb der Kokille, durch direktes Besprühen des Stranges mit Wasser, zur Erstarrung gebracht. Die Geschwindigkeit des Absenkens des Stranges aus der Gußform wird mechanisch, üblicherweise durch Klemmwalzen, bestimmt. Da die Bauhöhe — zumal bei Strängen kleineren Querschnittes — geringer ist als die sich ergebende Gesamt-Stranglänge, wird unterhalb der Klemmwalzen, ein Ablängen der Stränge auf Walzlänge oder ein Vielfaches davon vorwiegend durch autogenes Brennschneiden vorgenommen.

Damit sind die Grundelemente einer Strangguß-Anlage genannt, die nun nochmals zusammengefaßt aufgezählt werden sollen (Abb. 2):

- eine wassergekühlte prismatische oder zylindrische Gußform (Kokille),
- eine Kühlstrecke mit direkter Wasserbesprühung,
- Vorschub-Klemmwalzen und
- eine Abläng-Vorrichtung.

#### a) Kokille (Abb. 3)

Die Gußform wird aus Kupfer (in Sonderfällen aus Messing) hergestellt. Sie ist entweder ein nahtloses Rohr oder wird aus Einzelplatten zusammenschraubt. Beim österreichischen Verfahren, wie es bei den Firmen Gebr. Böhler & Co., A.G., in Kapfenberg und Eisenwerk Breitenfeld, G.m.b.H., in Wartberg, ausgeübt wird, werden dünnwandige nahtlose Kupferrohre für die Kokillenherstellung benützt. Die Kokillen-Außenseite wird von Wasser mit hoher Ge-

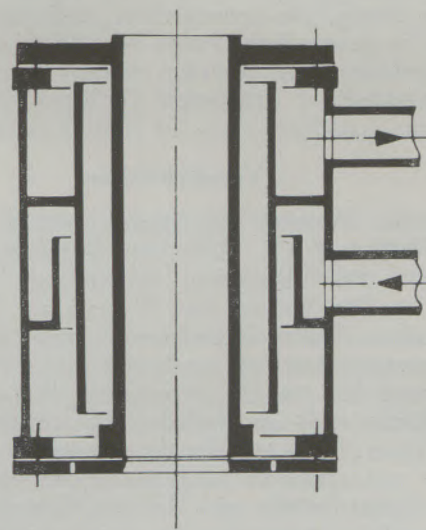


Abb. 3

Dünnwandige nahtlose Stranggieß-Kokille, Bauart Böhler



schwindigkeit umströmt, um eine gute Wärmeableitung zu erzielen. Die Kokillen haben eine sehr hohe Lebensdauer, wenn man von dem Richten der Kokillen absieht. Zufolge der hohen Wärmebelastung und der damit auftretenden Wärmespannungen tritt ein Verziehen der Kupferrohre ein, so daß ein Richten fallweise notwendig wird.

Von großer Wichtigkeit für das Stranggießen ist eine gute Schmierung der Innenwand der Kokille, wofür bei Gebr. Böhler & Co., A.G., ein besonderes System entwickelt werden konnte. Die Schmierung wirkt dreifach: ein Teil des einfließenden Schmieröles verdampft und bildet über dem flüssigen Gießspiegel eine Schutzgasschicht, ein zweiter Teil verdampft bei Berührung mit dem flüssigen Stahl. Der Dampfdruck stößt den Stahl von der Kokillenwand ab und verhindert damit ein Benetzen derselben. Die dritte Wirkung ist die Herabsetzung des Gleitwiderstandes im oberen Teil der Strangschale, wo sie noch dünn und wenig zerreiβfest ist. Die Kokille selbst ist feststehend oder sie wird rhythmisch auf und ab bewegt, wobei Hubböhe und Frequenz in Abhängigkeit von Querschnitt und Gießgeschwindigkeit zwischen 15 und 50 mm bzw. 30 und 150 Hüben/min. gewählt werden. Die ursprünglich von Junghans vorgeschlagene Bewegung der Kokille sah ein Abwärtsgehen der Kokille mit Stranggeschwindigkeit und darauf ein Zurückschnellen in die Ausgangslage vor. In der Weiterentwicklung dieses Gedankens hat sich herausgestellt, daß eine schwingende Bewegung der Kokille die gleichen Erfolge bringt, ja sogar, bei großen Stranggeschwindigkeiten den ursprünglichen Vorschlag vorteilhaft übertrifft.

#### b) Direkt-Kühlung

Der Strang verlangt für die direkte Kühlung mit Sprühwasser außerhalb der Kokille eine große Gleichmäßigkeit und reagiert sehr empfindlich auf unregelmäßiges Besprühen. Sehr gefährlich ist eine zu starke Kühlung. Man erreicht damit wohl eine Verkürzung des flüssigen Sumpfes, bringt aber Wärmespannungen in den Strang, die unweigerlich zu Rissen führen. Besonders empfindliche Stähle oder Legierungen dürfen überhaupt nicht besprüht werden; man muß hier mit entsprechend langsamen Gießgeschwindigkeiten arbeiten.

#### c) Vorschubwalzen

Für den Vorschub des Stranges wurde bei der Gebr. Böhler & Co., A.G., auf Grund langjähriger Versuche eine besondere Anordnung entwickelt (Abb. 4). Die Walzen sind fliegend auf Schwingen angeordnet. Durch Zahnsegmente sind die beiden Walzen miteinander gekoppelt und spielen ständig auf die Strangachse ein. Der erforderliche Preßdruck wird mit Seilzug und Gewichtsbelastung erreicht, so daß die Walzen bei Querschnittsänderungen selbsttätig öffnen und schließen. Dies macht es möglich, auf einer Anlage Stränge verschiedenen Querschnittes zu gießen, ohne Änderungen im Vorschubgetriebe oder an den Walzen vornehmen zu müssen. Der Klemmwalzen-Druck soll nur so groß sein, daß ein einwand-

freies Halten und Führen des Stranges möglich ist, eine Verformungsarbeit soll aber nicht erfolgen. Es wird daher für jeden Strang mit zwei Walzenpaaren gearbeitet, wobei alle vier Walzen angetrieben sind. Für Stränge besonders großen Querschnittes ist es ohne weiteres möglich, statt zwei, drei oder vier Walzenpaare zu verwenden. Die Vorschubwalzen

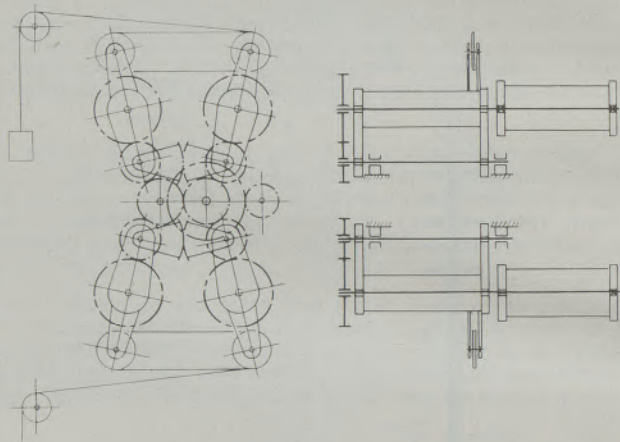


Abb. 4

Prinzipskizze des Strangvorschubgetriebes

sollen grundsätzlich erst dort angeordnet sein, wo der Strang über seinen ganzen Querschnitt erstarrt und nach Möglichkeit ein Temperatenausgleich bereits erfolgt ist.

#### d) Ablängvorrichtung

Zum Schneiden der Stränge auf Walzlänge oder ein Mehrfaches davon verwendet man üblicherweise Autogen-Brennschneidgeräte. Um entsprechend gute Schnitte zu erzielen, mechanisiert man zweckmäßig den Brennschneidvorgang, das heißt man schafft Einrichtungen, die den Brenner mit Stranggeschwindigkeit mit nach abwärts bewegen und den Brennevorschub dem Strangquerschnitt anpassen. Für Stränge kleineren Querschnittes kann man gegebenenfalls Umlenkeinrichtungen in die Horizontale einbauen oder auch mechanische Schneidanlagen, zum Beispiel Scheren oder Warmsägen benutzen.

#### e) Durchführung des Gießens

Zur Vorbereitung der Anlage zum Gießen wird die Kokille mit einem Kokillenboden verschlossen, der auf einem Anfahrholzen sitzt. Der Anfahrholzen wird in die Absenkwalzen eingeklemmt. Der Kokillenboden trägt ein pilzförmiges Stück und wird gegenüber der Kokillenwand mit Asbest oder Pappe und Drehspänen oder Nagelspitzen abgedichtet (Abb. 5). Bei Gießbeginn wird die Kokille bis etwa 100 mm unter der Kokillenoberkante vollgossen. Um den Pilz des Kokillenbodens erstarrt der Stahl sehr rasch und es wird so eine feste Verbindung Strang-Anfahrholzen hergestellt. Bei Erreichung der Füllhöhe wird mit dem Absenken begonnen und dann der Stand des

Stahlspiegels in der Kokille auf gleicher Höhe gehalten. Die Regelung des Zuflusses in der Kokille geschah bei der Böhler-Stranggußanlage anfangs mit einer Neigungsregelung und wird nunmehr mit einer Stopfenregelung durchgeführt (Abb. 6): Zwischen die Gießpfanne und die Kokille wird ein feuerfest ausgekleidetes Gefäß, — bei Mehrstranganlagen spricht man vom Verteiler, — geschaltet. Über den Kokillen

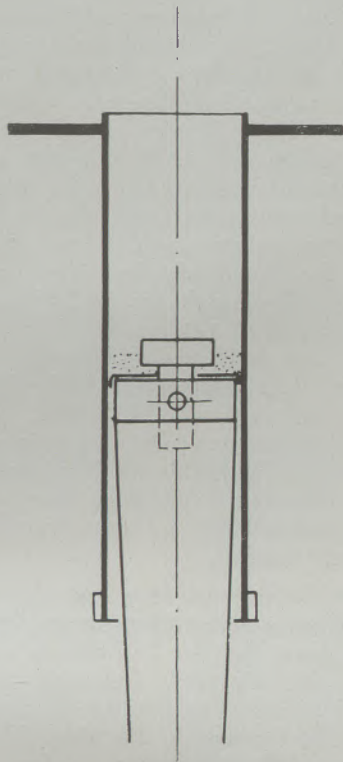


Abb. 5  
Kokillen-Boden vor Gießbeginn

befinden sich aus besonders hochwertigem feuerfestem Material Ausgüsse, die von einem Stopfen verschlossen werden können. Die Stopfen müssen ebenfalls aus hochwertigem feuerfestem Material gefertigt sein. Abhängig von den Stahlqualitäten verwendet man hier hochwertige Schamotte, graphitierte Schamotte und in Sonderfällen auch Zirkonoxyd. Die Ausgüsse und Stopfen halten jeweils nur einen Guß durch und müssen daher nach jedem Guß ausgetauscht werden. Geht der Strangfuß durch die Vorschubwalzen, wird der Anfahrbolzen automatisch oder von Hand aus vom Strang gelöst; ist die entsprechende Stranglänge erreicht, wird abgelängt. Dies wiederholt sich so lange, bis die Pfanne leer ist, und der Strangkopf die Absenkwalze erreicht. Der gesamte Gießvorgang dauert je nach Querschnitt sieben Minuten bis etwa eine Stunde und das Fertigmachen der Anlage für den nächsten Guß etwa eine halbe Stunde.

#### Stranggießanlagen im Aus- und Inland und die Entwicklungsarbeiten in Österreich

Nach dem Einblick in das Verfahren erscheint es angebracht, auf die Entwicklungsstätten im allgemei-

nen und im besonderen auf die Entwicklungsarbeiten, die in Österreich für das Stranggießen gemacht wurden, einzugehen.

#### a) Entwicklungsstätten für das Stahl-Stranggießen

In der Patentliteratur sind die Vorschläge für Einrichtungen und Verfahren, Metalle kontinuierlich zu gießen, über ein Jahrhundert zurück zu verfolgen. Praktische Versuche sind erst viel später bekannt geworden. Sie haben in den Dreißigerjahren auf dem Leicht- und Buntmetallgebiet brauchbare Ergebnisse gebracht, so daß sich seit dieser Zeit das Stranggießen in der Bunt- und Leichtmetallindustrie eingeführt hat. Hier war es vor allem S. Junghans, der unermüdlich gearbeitet hat, und dessen Energie und Tatkraft die Überwindung der Schwierigkeiten gelungen ist. Nach Einführung des Stranggießens in der Nichteisenmetallindustrie hat sich Siegfried Junghans Entwicklungsarbeiten für ein Stahl-Stranggießverfahren zugewandt und 1949 in Schorndorf, Württemberg, eine Versuchsanlage zum Stranggießen von Stahl in Betrieb genommen.

Junghans arbeitete auf dem Stahlgebiet eng mit der Firma Mannesmann AG., Hüttenwerk Huckingen, zusammen. Nach seinem Ableben ging das Schwerkrieg der Entwicklungsarbeiten in Westdeutschland auf Mannesmann über. Diese Entwicklungsstätte darf als eine der bekanntesten nicht nur in Deutschland,

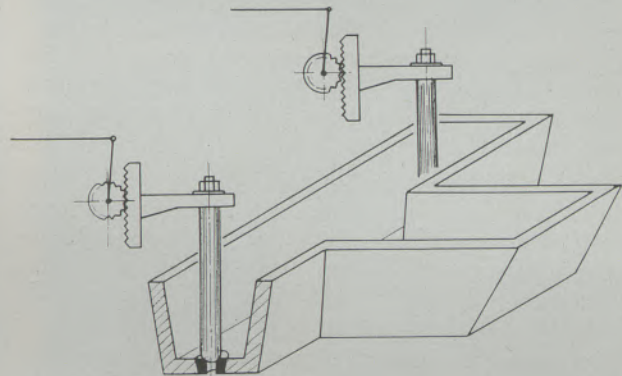


Abb. 6  
Stopfenverteiler für eine 2-Stranganlage

sondern überhaupt angesprochen werden. Über die dort durchgeführten Arbeiten wurde von K. G. Speith und A. Bungeroth verschiedentlich berichtet (1) (2) (3).

1952 schloß sich die westdeutsche Entwicklungsgruppe mit der österreichischen zur gemeinsamen Verwertung der Erfahrungen zusammen. Als Ergebnisse nach außen hin sind die Anlagen der Firmen Etablissement Cail, Denain, Frankreich, und Società per l'industria e l'elettricità Stabilimento Siderurgica Terni, Italien, anzusehen, die als reine Betriebsanlagen errichtet wurden und mit guten Ergebnissen arbeiten. In Frankreich hat sich die Firma J. Holzer (4) in Unieux mit der Entwicklung eines Verfahrens für Sonder-

zwecke befaßt und konnte sie auch erfolgreich zu einem Abschluß bringen. In England hat sich die British Iron and Steel Research Association vor allem um die Grundlagenforschung verdient gemacht (5). Darauf aufgebaute Versuchsanlagen in Sheffield und Charleroi sollen den Weg zur betrieblichen Praxis finden. In den USA haben die Firmen Republic Steel Corporation und Babcock & Wilcox nach den Patenten von C. Williams 1948 (6) mit Versuchsarbeiten begonnen, doch ist von einer Umsetzung in die betriebliche Praxis bisher nichts bekannt geworden.

I. Rossi, der bis 1938 mit Siegfried Junghans zusammengearbeitet und dessen Interessen in Amerika vertreten hat, hat sich als Propagandist um das Stranggießen große Verdienste erworben. Auf seine Initiative sind Entwicklungsarbeiten in größerem Umfang bei der Firma Alleghany Ludlum Steel Corp. in Watervliet, N. Y. (7), zurückzuführen. Die Anlage wurde dort allerdings inzwischen stillgelegt. Rossi-Anlagen für den Betrieb wurden bei den Firmen Atlas Steels Ltd. Welland, Ontario (Canada), Barrow Steel Works Ltd. MANCS in Barrow, England, Nyby Bruks AB, Nybybruk, Schweden, und Société des Haute-Fourneaux et Forges d'Allevard in Allevard, Frankreich (8), errichtet. Bei allen Anlagen mußte erst von den Firmen erhebliche Entwicklungsarbeit geleistet werden, bevor Stahl in einigem Umfang gegossen werden konnte. Ähnliche Anlagen wurden im letzten Jahr noch bei den Firmen Paderwerk Gebr. Benteler O.H.G., Neuhaus-Paderborn, Westdeutschland, S.p.A. Ferriere Accisierie di Udine, Italien, und Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.G. in Ternitz fertiggestellt. Wie weit in diesen Anlagen betriebliche Erfolge aufzuweisen sind, ist bislang nicht bekannt geworden.

In der DDR wurde im Edelfabrikwerk „8. Mai 1945“ in Freital bei Dresden an der Entwicklung des Stahlstranggießens gearbeitet und eine Großversuchsanlage zum Gießen von 15-t-Schmelzen errichtet. Die Ergebnisse werden von R. Baake und H. Rosahl (9) als gut bezeichnet.

Umfangreiche Entwicklungsarbeiten sind aus der UdSSR bekannt geworden (10). Dort bemüht man sich sehr sowohl um die Grundlagenforschung als auch um den betrieblichen Großversuch. Die wichtigsten Entwicklungsstätten sind in Novotulsk und in Krasnoje Somorvow. Die Umsetzung des Verfahrens in großbetriebliche Ausmaße ist im Gange. Hier sind in naher Zukunft bedeutende Ergebnisse zu erwarten.

#### b) Entwicklungsarbeiten in Österreich

In Österreich war wohl H. Bleckmann der erste, der sich mit praktischen Versuchen, und zwar zu einem kontinuierlichen Gießwalsverfahren, beschäftigte. Er hat darüber 1934 berichtet. Seine Versuche wurden später jedoch nicht weiter verfolgt, so daß die Experimente ohne besondere praktische Auswirkung geblieben sind.

Bei der Firma Gebr. Böhler & Co., A.G., in Kapfenberg begann man sich während des zweiten Welt-

krieges mit der Materie des Stranggießens von Stahl zu beschäftigen, kam jedoch, begründet durch die damaligen Verhältnisse, über ein eingehendes Studium nicht hinaus. Praktische Versuche konnten jedenfalls wegen der ungünstigen Zeitläufe nicht aufgenommen werden.

1947 schlossen sich österreichische Stahlwerke, und zwar die Firmen Österr. Alpine Montangesellschaft, Gebr. Böhler & Co., A.G., Eisenwerk Breitenfeld, G.m.b.H., Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.G. und Vereinigte Österr. Eisen- und Stahlwerke-A.G. zusammen und bildeten ein Konsortium zur Entwicklung eines Stranggießverfahrens. Zunächst wurden Versuche im Werk Ternitz der Firma Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.G. aufgenommen, die zu keinem positiven Ergebnis führten (übrigens gehört Schoeller-Bleckmann nicht mehr der österreichischen Strangguß-Interessengemeinschaft an, die sich als Nachfolger des österreichischen Strangguß-Konsortiums bildete). Die Forschungs- und Versuchsarbeiten wurden im Frühjahr 1948 bei den Firmen Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. in Wartberg und Gebr. Böhler & Co., A.G., fortgesetzt. Beide Werke hatten bald Erfolge aufzuweisen. Ab Herbst 1948 wurden die Entwicklungsarbeiten des österreichischen Konsortiums auf das Edelfabrikwerk Kapfenberg konzentriert, wo systematisch Versuche über den Stranggußprozeß durchgeführt und grundlegende Erkenntnisse ermittelt wurden.

Besondere Sorgfalt wurde zuerst der Erforschung der Wärmeübertragungsverhältnisse in der Stranggußkokille gewidmet. Bei der Durchführung der Arbeiten erkannte man die große Bedeutung der Erzielung stationärer Temperaturverhältnisse in der Stranggußkokille und fand erstmalig die Möglichkeit, in Abhängigkeit vom Wärmetransport in der Kokille eine Steuerung des Gießprozesses zu erreichen. Über die Versuche, deren wesentlichstes Ergebnis die Ermittlung der Wärmeübergangszahl Strang-Kokille war, wurde berichtet (11).

Eine weitere umfangreiche Versuchsreihe befaßte sich mit den Eigenschaften von stranggegossenen Stählen. Sie gab Aufschluß über die qualitative Brauchbarkeit des neuen Verfahrens, zeigte, daß es im Strang nicht gießbare Stähle grundsätzlich nicht gibt, wenn man für die entsprechenden Stahlsorten die spezifischen Gießbedingungen entwickelt und festlegt und gab aber auch Aufschluß, daß letzteres nur mühevoll und unter beträchtlichem Kostenaufwand möglich ist (12).

Die in Kapfenberg verwendeten Versuchsanlagen erfuhren mit dem jeweiligen Entwicklungsstand harmonisierende Veränderungen, wobei jeweils weitgehend improvisiert wurde (Abb. 7).

#### c) Die österreichische Stranggußanlage

1950 erhielt die Gebr. Böhler & Co., A.G., vom österreichischen Stranggieß-Konsortium den Auftrag, mit den Erfahrungen, die in einer Großzahl von Versuchsgüssen erworben wurden, in Zusammenarbeit mit den Konstrukteuren der Mitgliedsfirmen des Konsortiums eine Musteranlage für eine öster-

reichische Stahl-Stranggießanlage zu entwerfen. Dieser Entwurf war die Grundlage für die später erstellten Anlagen bei den Firmen Gebr. Böhler & Co., A.G., in Kapfenberg, und Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. in Wartberg (Abb. 8).

Die Anlage in Kapfenberg ging im Frühjahr 1952, also bereits nach etwa vierjähriger Entwicklungsarbeit auf verschiedenen improvisierten Versuchsanlagen in Betrieb. Nach einer kurzen Anlaufperiode war die Anlage imstande, betriebsmäßig zu arbeiten und sich mit der durchgesetzten Produktion selbst zu erhalten. Neben der Betriebsarbeit ergaben sich Möglichkeiten für umfangreiche Forschungs-, Versuchs- und Entwicklungsarbeiten, sowohl hinsichtlich des Stahlsortenbereiches als auch für verschiedene metallurgisch, gießtechnisch oder rein maschinenbaulich notwendige Änderungen und Fortschritte.

Ursprünglich für mittlere Quadrat- und Rundquerschnitte ausgelegt, mit der Möglichkeit für Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Flachquerschnitte, wurde das Querschnittsprogramm im Laufe der nun siebenjährigen Betriebszeit immer weiter ausgedehnt und umfaßt heute folgende Größen:

an Rundquerschnitten:	100 mm $\phi$
	130 mm $\phi$
	200 mm $\phi$
	220 mm $\phi$
an Quadratquerschnitten:	120 mm Seitenlänge
an Rechteckquerschnitten:	200x150 mm Seitenlänge
	360x230 mm „
an Flachquerschnitten:	150x 50 mm „
	330x100 mm „
	500x110 mm „
	370x170 mm „
	1000x125 mm „

Die Anlage in Wartberg wurde 1953 in Betrieb genommen. Sie konnte, da für Stranggewichte bis höchstens 150 kg/m verwendet, insgesamt leichter und damit kostensparender gebaut werden als die Kapfenberger Anlage. Ursprünglich für Querschnitte 130 mm  $\phi$  und 275x65 mm ausgelegt, spezialisierte man sich dort auf Stränge kleineren Querschnittes weiter und gießt heute 90 mm quadr. und kleine Platinen 200x50 mm (13).

#### d) Merkmale des österreichischen Stahl-Stranggießens

Beide Anlagen arbeiten nun seit Jahren mit guten Betriebserfolgen, so daß es angezeigt erscheint, die besonderen Merkmale des österreichischen Stahl-Stranggießens herauszustellen.

##### 1. Anlagenbau

Im Anlagenbau fällt die deutliche Trennung zwischen Gießteil und Maschinenteil der Anlage auf. Diese Bauart gestattet ein leichtes Beobachten des gesamten Gießvorganges und ist — zumal beim Gießen hochwertiger Stähle — von Vorteil und gro-

ßer Bedeutung für das rasche Einregeln der Kühlintensität in der Nachkühlstrecke. Erreicht wird die klare Trennung durch fliegend angeordnete Absenkwalzen, die — ständig auf Strangachse ein spielend — sich selbsttätig auf den jeweiligen Durchgangsquerschnitt einstellen. Dies hat ein gutes Laufen der Stränge zur Folge und ein leichtes Handhaben der Anlage im Betrieb. Die Gießbühnen sind frei und übersichtlich gestaltet, die Steuerorgane eng zusammengefaßt, so daß mit einem Mindestaufwand an Gießmannschaft ausgekommen werden kann. Die Verwendung von über die Schnauze kippenden Pfannen erklärt sich nur durch die Geringhaltung der Bauhöhe. Bei weiteren Anlagen würde jedenfalls



Abb. 7  
Stranggieß-Versuchsanlage

normalen Stahlwerks-Stopfenpfannen der Vorzug gegeben werden.

##### 2. Kokille

Ausgehend von den Wärmetransportverhältnissen beim Stranggießen wurden in der österreichischen Stranggießentwicklung grundsätzlich die nahtlosen dünnwandigen Kokillen bevorzugt. Sie haben gegenüber anderen Kokillen verschiedene Vorteile, wozu neben der hohen Wärmeleistung die einfache und billige Herstellung und Wartung und damit die hohe

Haltbarkeit gehört. Dünnwandige Kokillen verlangen eine vor allem bei Hochleistung gut arbeitende Schmierung, für die, wie bereits erwähnt, ein besonderes System entwickelt wurde.

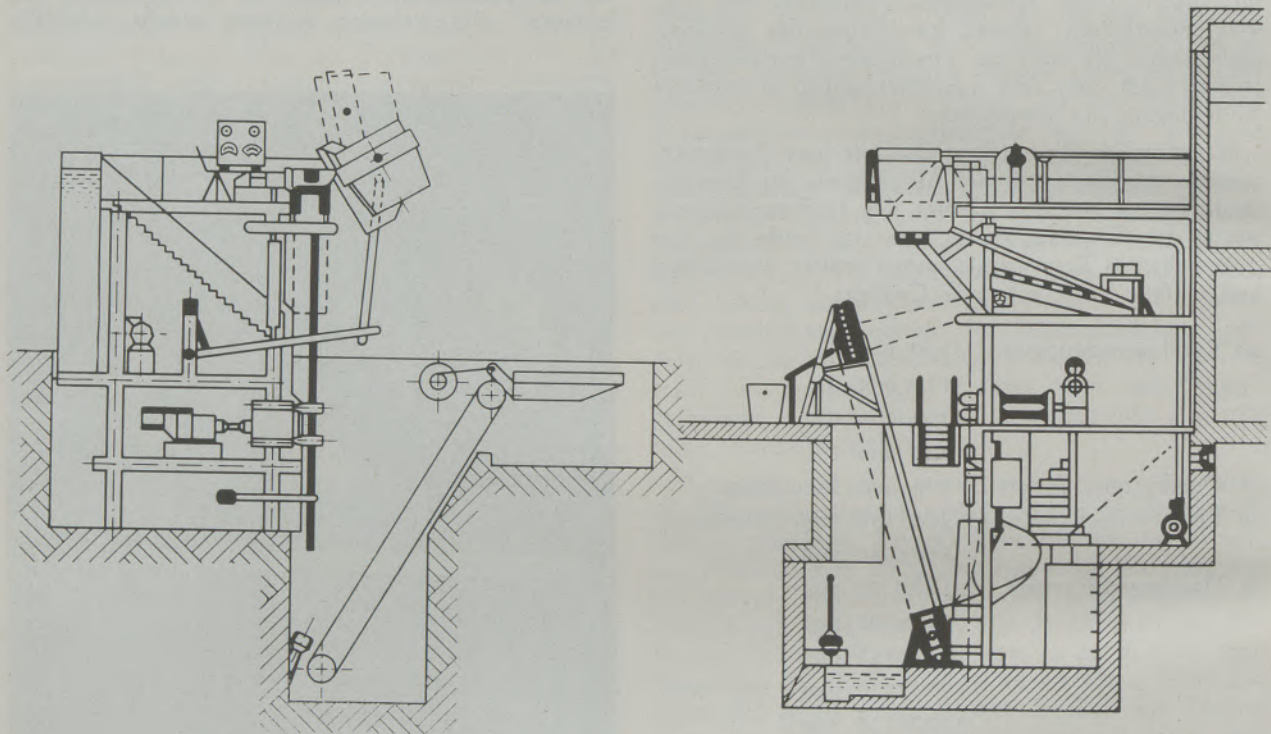
### 3. Metallurgie

Metallurgisch vertreten die österreichischen Stranggußanlagen ebenso wie die Stranggußanlagen der deutschen Stahl-Stranggieß-Gemeinschaft Gießgeschwindigkeiten nur bis zu einem Maß als das eine ausreichende Qualität der Stränge zuläßt und lehnt

gen dazu ist die gute Überschaubarkeit und weitgehend differenzierte Regelbarkeit der direkten Kühlung der Stränge. Es ist dies bei dem mannigfaltigen Gießprogramm mit vor allem hochwertigen Stählen eine besondere Voraussetzung für den Erfolg.

### Möglichkeiten des Stranggießens

Der Einsatz des Stranggießverfahrens in Stahlwerksbetrieben ist abhängig von den Möglichkeiten, die das Verfahren in qualitativer, wirtschaftlicher oder soziologischer Hinsicht bringt.



Gebr. Böhler & Co., A. G.

Abb. 8

Eisenwerk Breitenfeld G. m. b. H.

Schematische Darstellung der Stranggußanlagen

übermäßige Absenkgeschwindigkeiten und die damit notwendige zu schroffe Kühlung ab. Damit war auch der Weg zur Entwicklung mehrsträngiger Gießanlagen gegeben, der mit Erfolg besritten wurde.

### 4. Verteiler

Eine einfache, leicht steuerbare Verteiler war dazu die notwendige Voraussetzung. Sie konnte nach umfangreichen Entwicklungsarbeiten gefunden werden und hat sich in der Praxis hervorragend bewährt. Arbeiten, die die Einführung einer automatischen Zuflußregelung zum Ziele haben, sind im Gange und werden zu einer weiteren Vereinfachung und Verbesserung des österreichischen Stahl-Stranggießverfahrens führen.

### 5. Nachkühlung

Eine weitere bedeutende Eigenart im österreichischen Stahl-Stranggießverfahren und den Einrichtun-

### a) Qualität

Die Erstarrung des flüssigen Stahles erfolgt beim Stranggießen fast ausschließlich aus Gießleistungsgründen in radialer Richtung. Damit ergibt sich ein sehr tiefer flüssiger Sumpf. Qualitative Vorteile gegenüber dem Blockgießen sind nur dann erreichbar, wenn man den Sumpf kurz hält. Dies ist jedoch nur bei geringer Gießgeschwindigkeit und gleichzeitig kleinen Querschnitten möglich. Für spezielle Stahllegierungen, die in kleinen Mengen erschmolzen werden, kann man bei Schaffung von Sondereinrichtungen die günstigen Erstarrungsbedingungen einhalten und so qualitativ höchstwertige Erzeugnisse herausbringen. Da solche Legierungen meist schwer verformbar sind und man bei Anwendung des Stranggießverfahrens von Haus aus kleine Querschnitte gießt, ist es möglich, an Verformungsarbeit und damit Kosten zu sparen und daher neben dem qualitati-

ven auch noch einen wirtschaftlichen Erfolg zu erzielen.

#### b) Wirtschaftlichkeit

Für den großen Bereich der Handelsstähle, aber auch für den überwiegenden Teil der Edlstähle, muß man beim Stranggießen Gießleistungen zur Anwendung bringen, die eine qualitative Besserung der Erzeugnisse gegenüber dem Blockgießverfahren nicht zulassen. Üblicherweise wird man alle Anstrengungen machen müssen, um die Gleichwertigkeit der Erzeugnisse halten zu können, folglich ist für den Einsatz des Stranggießverfahrens in den Herstellungsprozeß die wirtschaftliche Seite von ausschlaggebender Bedeutung.

Wie eingangs betont, fallen beim Blockguß üblicherweise 12 bis 17 % des Blockgewichtes an verlorenen Köpfen an, sofern man nicht in der Haubenwirtschaft auf die in jüngster Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnenden Verfahren mit exothermen Hauben zurückgreift. Die Kosten für letztere sind jedoch so hoch, daß der Gewinn durch das erhöhte Ausbringen nahezu aufgezehrt wird.

Beim Stranggießen ist der Verlust durch Strangfuß und -kopf, bedingt durch die im Verhältnis zum Block weitaus größere Länge des Erzeugnisses, beträchtlich geringer. Der Verlustanteil ist hier abhängig von der Querschnittsform und -größe und dem Schmelzgewicht, oder anders ausgedrückt: von der Gesamtstranglänge.

Bei Strängen kleinen Querschnittes und damit großer Stranglänge wird das Ausbringen besonders hoch. So beträgt es zum Beispiel für einen Strang 130 mm  $\phi$  bei einem Schmelzgewicht von 8 t etwa 98 %. Bei kurzen Stranglängen spielt die Einhaltung eines genauen Gießgewichtes eine besondere Rolle. Ungenaue Anwaage bringt beträchtliche Verluste durch nicht verwertbare Über- und Unterlängen.

Auf das Halbzeug gesehen, ergab die Verarbeitung von Strängen gegenüber der von Blöcken in den letzten Jahren eine Erhöhung des Ausbringens um 6 bis 12 %. Die Erhöhung des Ausbringens bedeutet eine Einsparung an Kosten und eine indirekte Erhöhung der Stahlkapazität. Die Einsparung der Kosten liegt natürlich größenordnungsmäßig nicht im gleichen Prozentsatz wie die Erhöhung des Ausbringens, da nur an Verarbeitungskosten, nicht aber an Rohstoffkosten gespart wird. Üblicherweise gießt man die Stränge in kleinerem Querschnitt als die Blöcke. Es ist daher möglich, an Verarbeitungskosten zu sparen. Bei sinnentsprechendem Einsatz des Stranggießverfahrens läßt sich eine Blockstraße vermeiden.

#### c) Gießleistung

Die Querschnittsform ist für die Gießleistung wie auch die Qualität des Erzeugnisses von besonderem Einfluß. Da das Erstarren des Stahles im wesentlichen ein Problem der Wärmeabgabe ist, ist es verständlich, daß das Verhältnis des Umfanges zur Fläche des Querschnittes von maßgebender Bedeutung ist.

Es bringen runde Querschnitte die größten Schwierigkeiten hinsichtlich der Steigerung der Gießleistung, aber auch hinsichtlich der Verhütung von Erstarrungshohlräumen. Runde Querschnitte lassen sich nur mit geringer Absenkgeschwindigkeit gießen, wenn man nicht qualitative Nachteile in Kauf nehmen will. Günstiger verhalten sich Quadratquerschnitte. Hier sind Gießleistungen möglich, die ein Mehrfaches des flächengleichen Rundquerschnittes ausmachen.

Ähnlich verhalten sich die Rechteckquerschnitte mit einem geringen Verhältnis der beiden Achsen. Besonders eignen sich für das Stranggießen Flachquerschnitte mit einem großen Breiten-Dicken-Verhältnis, die ohne Verformung auf Brammenstraßen in Blechwalzwerken verarbeitet werden können.

#### d) Arbeitsverhältnisse

In arbeitsmäßiger Hinsicht ist das Stranggießen gegenüber dem Blockgießen eine Mechanisierung des Gießvorganges. Abgesehen von ganz großen Hüttenbetrieben, wo das Zusammenstellen der Gespanne und das Ziehen der Blöcke und Abreißen der Gespanne außerhalb des Gießbetriebes und das Gießen selbst auf Gießwagen erfolgt, gehört die Gießgrubenarbeit zu den anstrengendsten Arbeiten im ganzen Hüttenbetrieb. Dazu eignen sich nur körperlich besonders starke Arbeiter. Die bei diesen Arbeitern üblicherweise festzustellende Intelligenz hält den Körperkräften nicht immer die Waage. Es ist andererseits ein Zeichen der Zeit, daß der durchschnittliche Intelligenzgrad im Ansteigen begriffen ist und man sich immer mehr zu Berufen drängt, bei denen höhere Intelligenz gefordert wird, dafür aber der manuelle Schwierigkeitsgrad abnimmt. Das Stranggießen verlangt vom Arbeiter eine weitaus höhere Intelligenz als die Gießgrubenarbeit, bietet ihm aber hinsichtlich der manuellen Dienstleistung eine Erleichterung.

#### Anwendung des Stranggießverfahrens

Die aufgezählten Eigenschaften des Stranggießens sind richtungsweisend für den Einsatz im Betrieb. Die Fälle, wo das Stranggießen eine qualitative Besserstellung gegenüber einem Blockgußverfahren erwarten läßt, sind auf kleine Schmelzgewichte und Sondergebiete in der Stahlerzeugung beschränkt. Als Beispiel sei genannt die Herstellung von Sonderwerkzeugstählen in Ofeneinheiten bis etwa 2 t Fassung. In mittleren Hüttenwerken, besonders in Edlstahlwerken, würde es sich hier immer nur um eine Nebeneinrichtung, nicht aber um einen den gesamten Produktionsablauf ausschlaggebend beeinflussenden Faktor handeln.

Die Erhöhung des Ausbringens, das Einsparen an Verarbeitungskosten, damit also die wirtschaftliche Seite des Verfahrens, werden die Hauptpunkte für den Einsatz zumindest in der nächsten Zukunft sein. Hier ist die Möglichkeit auch wieder von einer Reihe von Gesichtspunkten aus zu überlegen. Mittelbetriebe, die über keine schweren Walzwerks- oder Schmiedeeinrichtungen verfügen, sind bei Anwendung des Stranggießverfahrens in der Lage, sich wirt-

schaftlich das Vormaterial selbst zu erzeugen. Gegenüber der Fremdwalzung von Blöcken oder aber auch gegenüber der Erzeugung von Blöcken mit kleinstem Querschnitt sind damit beträchtliche Vorteile gegeben; sowohl hinsichtlich der Kosten wie auch der Termingestaltung. In Österreich gibt hierfür die Firma Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. in Wartberg ein Beispiel. Gesellschaftlich verbunden mit den Firmen Johann Pengg A.G., Thörl, und Vogel & Noot A.G. in Wartberg, als Verarbeitungsbetriebe, ließ Breitenfeld vor Einführung des Stranggießverfahrens die dort gegossenen Blöcke zu Knüppeln und Platinen walzen. Seit Einführung des Verfahrens ist die Firmengruppe in der Lage, im eigenen Haus sowohl die Stahlherstellung als auch die Verarbeitung durchzuführen. Hier ist der wirtschaftliche Erfolg ein bedeutender.

Gute Voraussetzungen für die Verwendung von Strängen und damit für die Anwendung des Stranggießverfahrens im Stahlwerk bieten Blechwalzwerke. Hier bringen gute Voraussetzungen Tafelwalzwerke, für die es möglich ist, von kleinen Abmessungen, wie zum Beispiel 200x50 mm bis zu großen, wobei als Beispiel 500x110 mm gelten mag, Vormaterial bereitzustellen.

Die letzten Entwicklungsarbeiten, die in Kapfenberg gemacht wurden, haben die Gießmöglichkeit für große Strangbrammen ergeben. Sowohl in der Kokillenkonstruktion mußten neue Wege gegangen werden als auch in der Gießtechnik. Die beim Gießen von Brammen 1000x125 mm gemachten Erfahrungen lassen noch größere Querschnitte als durchaus möglich erscheinen. Damit steht dem Stranggießen der Weg für Hüttenwerke mit Breitbandstraßen offen.

Werken, bei denen zum Beispiel schon jetzt die

Stahlkapazität größer ist als die der vorhandenen Blockbrammenstraße, wobei die Erzeugungsspitzen oder aber auch die bestehenden Erweiterungspläne eine zweite Blockbrammenstraße nicht wirtschaftlich erscheinen lassen, ist bei Einsatz von Strangbrammen eine bessere Ausnützung der Breitbandstraßen möglich. Aber auch bei Neuplanungen von großen Hüttenwerken mit nachgeordneten Breitbandstraßen wird man an der Einsatzmöglichkeit von Stranggußanlagen nicht mehr vorbeisehen können.

Gute Voraussetzungen für die Verwendung von Strängen geben Gesenkschmieden und Strangpreßwerke. Hier spielt neben der Kostenminderung in der Herstellung auch die günstige Termingestaltung bei Einsatz von Strängen eine Rolle. Allerdings werden hier vorwiegend Stränge mit rundem Querschnitt verlangt werden, die in der Herstellung Einschränkungen unterworfen sind, so daß man beim derzeitigen Entwicklungsstand nur dort auf Stränge übergehen wird können, wo Schmelzaggregate kleiner oder mittlerer Größe vorhanden sind.

Für die weitere Zukunft ist es durchaus möglich, daß die Gründe in soziologischer Hinsicht für einen verstärkten Einsatz des Stranggießverfahrens in Hüttenbetrieben mit maßgebend sein werden.

Das Drängen zur Maschine, aber auch das Verlangen, manuelle Arbeit weitgehend auszuschalten und den Erzeugnisablauf einer mechanischen Steuerung zu unterwerfen, läßt erwarten, — zumal, wenn die derzeit immer noch dem Stranggießverfahren anhaftenden Kinderkrankheiten überwunden sind, — daß das Gießen in stationären Blöcken immer mehr verdrängt wird. Es ist erstaunlich, daß Anreize soziologischer Art schon jetzt gerade in volksdemokratischen Ländern eine Rolle zu spielen scheinen.

### Zusammenfassung

Einer kurzen Erläuterung der Praxis des Blockgießens wurde das Stranggießverfahren mit seinen Grundelementen gegenübergestellt. Es wurden die Kokillen - Konstruktion, Kokillen - Bewegung und Kokillen - Schmierung behandelt. Auf die Direktkühlung wurde hingewiesen. Die besondere Konstruktion des österreichischen Vorschubwalzen - Getriebes wurde erläutert. Die Vorteile einer Stopfenregelung für den Einguß wurden hervorgehoben.

Auf die Entwicklungsstätten im Ausland, wo es besonders S. Junghans war, dem ein Gutteil des Umsetzens der Stranggießgedanken in den Betrieb zu danken ist, wurde eingegangen und über die Bindung der österreichischen Entwicklungsgruppe mit der westdeutschen Stahl - Stranggieß - Gemeinschaft wurde berichtet.

In Österreich begannen die Entwicklungsarbeiten mit Versuchen von H. Bleckmann 1934. Nach um-

fangreichen Studien während der Kriegszeit bei der Gebr. Böhler & Co. A.G. kam es 1947 zur Bildung des österreichischen Stranggieß-Konsortiums. In dessen Rahmen wurden Entwicklungsarbeiten und Grundlagenforschung bei Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.G., Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. und zuletzt ausschließlich bei Gebr. Böhler & Co. A.G. durchgeführt. Das Ergebnis der Entwicklungsarbeiten sind die Anlagen, die 1952 bei Gebr. Böhler & Co. A.G. in Kapfenberg und 1953 bei Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. in Wartberg erstellt wurden. Die besonderen Merkmale der österreichischen Stranggußanlagen und der Stranggießeinrichtungen wurden behandelt.

Die Möglichkeiten, die das Stranggießverfahren in qualitativer, wirtschaftlicher und soziologischer Hinsicht bietet, wurden herausgestellt und Hinweise für die Anwendung des Verfahrens gegeben.

### Summary

A brief elucidation of the practice of ingot casting is followed by a confronting with the fundamental

principles of the continuous casting process. Construction of the ingot moulds, movement and lub-

rication of the moulds. Reference to the direct cooling. Description of the special construction of the Austrian gear of the feed rollers; advantages for the teeming by stopper regulation are underlined.

Research work in foreign countries is described with particular appreciation of S. Junghans, to whom one is indebted to a large extent for the practical realization of the idea of continuous casting, and a report is given about the cooperation of an Austrian partnership for the development of continuous casting and the West German „Association for Continuous Casting of Steel“.

In Austria the development started with experiments by H. Bleckmann in 1934. After extensive studies during wartime at the Gebr. Böhler & Co. A. G., the Austrian Syndicate for Continuous Cast-

ing was constituted in 1947. Within its scope fundamental investigations and research work were carried out at the Schoeller-Bleckmann Stahlwerke, A. G., the Eisenwerke Breitenfeld, G.m.b.H., and finally exclusively at the Gebr. Böhler & Co. A. G. The result of this research work are the plants which were built in 1952 at the Gebr. Böhler & Co., A.G. in Kapfenberg and in 1953 at the Eisenwerk Breitenfeld, G.m.b.H., in Wartberg. The special characteristics of these Austrian plants for continuous casting and the respective installations are described.

Reference is made to the possibilities which are offered by the continuous casting process regarding to quality, economy and from the point of view of the sociologist, and suggestions are made regarding application of the process.

### Résumé

Après avoir expliqué succinctement la pratique du coulage en coquille ce procédé est comparé avec la coulée continue et ses éléments. On traite la construction des coquilles, son oscillation et son lubrification. Le refroidissement direct est discuté. La construction particulière du système autrichien des cylindres de poussée est expliquée. Les avantages d'un réglage des bouchons pour le coulage sont soulignés.

L'auteur décrit les recherches effectuées à l'étranger en se rapportant particulièrement à S. Junghans qui a contribué largement à mettre en pratique la coulée continue; il se réfère également à la collaboration étroite de l'Autriche avec l'Association pour le développement de la coulée continue en Allemagne Occidentale. En Autriche, H. Bleckmann faisait les premiers essais en 1934.

Après des recherches importantes pendant la seconde guerre mondiale aux aciéries des Gebr. Böhler A.G. le consortium autrichien pour le développement de la coulée continue a été constitué en 1947. Pour ce but, des recherches fondamentales furent effectuées aux Aciéries de Schoeller-Bleckmann A.G. aux Aciéries de Breitenfeld G.m.b.H. et, à la fin, exclusivement aux Gebr. Böhler & Co. A.G. Il en résultait les établissements construits aux Gebr. Böhler & Co. A.G. à Kapfenberg en 1952 et au Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H. à Wartberg en 1953. On décrit les caractéristiques particulières de ces constructions autrichiennes pour la coulée continue.

Les possibilités présentées par le procédé de la coulée continue du point de vue qualité, rentabilité et sociologie sont résumées; des champs d'application de ce procédé sont suggérées.

### Literaturverzeichnis

1. Speith, K. G., und A. Bungereoth, „Das Stranggießen von Stahl nach dem Junghans-Verfahren“, Stahl und Eisen 72 (1952), S. 875 ff.
2. Speith, K. G., und A. Bungereoth, „Über die Entwicklung des Stranggießens von Stahl“, Stahl und Eisen 76 (1956) S. 437 ff/442.
3. Speith, K. G., und A. Bungereoth, „Erfahrungen mit Stranggießen von Stahl in der Bundesrepublik Deutschland“, Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 190, Oktober 1958.
4. Seloren, J., „Application aux aciers spéciaux duprocédé de coulé continue industrial“, C.I.T. du Centre de documentation siderurgique Nr. 7 (1954).
5. Savage, J., und W. H. Pritchard, „The Problem of the Rupture of the billet in the Continuous Casting of Steel“, The Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 178, November 1954.
6. Wippert, T. W., „Continuous Casting of Semifinished Steel“, Iron Age, August 1948, S. 72 ff.
7. Pierce, W. B., „Über den Stand des senkrechten Stranggießens bei der Alleghony Ludlum Steel Corp.“ Blast Furn. 41 (1953) S. 1301/11.
8. Thomas, P., „La Coulée Continue de l'acier en France en 1958“. Extrait de la Revue Universelle des Mines, Liège, H. Vaillant-Carmanne, S. A. 1958.
9. Baake, R., und R. Rosahl, Neue Hütte 3, Jahrg. (1958) S. 740/746.
10. Bojtschenko, M. S., W. S. Rutes und N. A. Nikolajew, „Reprerivnaja raslivka stali“. Populärwissenschaftliche Reihe der Akademie der Wissenschaften, Moskau 1956.
11. Krainer, H., und B. Tarmann, „Die Erstarrung des Stahles beim Stranggießen“. Stahl und Eisen 69 (1949) S. 813/819.
12. Krainer, H., und B. Tarmann, „Eigenschaften stranggeossener legierter Edelmstähe“. Stahl und Eisen 70 (1950) S. 1098/1108.
13. Leitner, F., und F. Schmidt, „Betriebserfahrungen bei der Herstellung und Verarbeitung von Strangguß kleiner Querschnitte“. Stahl und Eisen 78 (1958) S. 1028/1032.



## Wärmefortpflanzung durch die äußere Metalloxydschicht bei der Dissoziation von stückigen Karbonaten

Von G. Balázsovics, Budapest

(Qualitative Auswirkung von Diffusion und Erwärmung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  auf die Wärmeleitung; mengenmäßige Zusammenhänge; Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung im rechtwinkligen, im zylindrischen und kugelförmigen Koordinatensystem; Vereinfachung der Berechnung durch Vernachlässigungen; Gestaltung von Temperatur und Oberflächenwärmebelastung; vereinfachte Gleichung für die Brennzeitdauer einer endlosen ebenen Platte.)

(Qualitative effect of the diffusion and heating of the product of reaction - the  $\text{CO}_2$  - upon the conduction of heat; quantitative relations; differential equation for the transmission of heat in a system of rectangular, cylindrical and spherical coordinates; simplification of the calculations by neglects; resulting temperature and specific surface heat charge; simplified equation for the duration of burning of an endless flat plate.)

(L'effet qualitatif de la diffusion et du chauffage de produit de réaction  $\text{CO}_2$  sur la conduction de chaleur; les relations quantitatives; l'équation différentielle pour la transmission de calorique dans le système de coordonnées rectangulaires, cylindriques et sphériques; simplification des calculs par négligence; la température résultante et la charge de chaleur de surface; l'équation simplifiée pour la durée de chauffage d'une plaque plate sans fin.)

### Allgemeiner Teil

Der Vorgang des Brennens von stückigem Kalkstein ist an sich sehr verwickelt. Bei vereinfachten Annahmen kann man trotzdem eine verhältnismäßig übersichtliche mathematische Lösung erhalten (1).

Nun sind aber für die Praxis des Kalkbrennens vor allem die wärmetechnischen Verhältnisse und die jeweils erforderliche Brennzeit von Interesse. Dabei gilt die Überlegung, daß die Wärme zur Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  von der Stükoberfläche durch die  $\text{CaO}$ -Hülle an die Grenzschicht geleitet werden muß. Auf diese Weise kann man den Prozeß des Brennens auf ein Wärmeleitproblem zurückführen. Es ergaben sich je nach Betrachtungsweise (Wärmeübergang und Wärmeleitung) mehrere Lösungsarten für die Berechnung der Brennzeit. Ein etwas umständlicheres Verfahren wird in (1) angegeben, nach dem die Lösung durch Mittelung der Oberflächenwärmebelastung erfolgt. Eine Methode zur Direktbestimmung der Brennzeit wird in (2) (3) und (4) angegeben. Die Untersuchungen des Verfassers bestätigen auch die Ergebnisse der Arbeiten von J. Wuhrer und G. Radermacher (2) und (3), die dem Verfasser erst zu einem späteren Zeitpunkt bekannt wurden.

Analog der Mittelung der Oberflächenwärmebelastung über den gesamten Prozeß ist selbstverständlich auch eine Mittelung der Temperaturdifferenzen zwischen Oberfläche und Grenzschicht (5) und somit deren Anwendung zur Bestimmung der Brennzeit möglich. Die von J. Wuhrer und G. Radermacher (3) abgeleitete Formel ist damit kein Sonderfall, sondern allgemein gültig.

Bei diesen Berechnungen wurde im Interesse einer einfachen, übersichtlichen Lösung der Wärmebedarf, welcher für die Überhitzung der bei der Dissoziation entstehenden Reaktionsprodukte nötig ist, vernachlässigt. Außerdem wurde vorausgesetzt, daß die Wärme sich in der  $\text{CaO}$ -Hülle ausschließlich durch Leitung fortpflanzt. Bei der Berechnung des Kalkbrennvorganges haben diese Vernachlässigungen im üblichen Temperaturbereich einen Fehler unter 10 %

verursacht (1). Als Rechnungsgrundlage dienen zwei allgemein gültige Gleichungen, und zwar:

Für die Wärmeleitung in der äußeren  $\text{CaO}$ -Hülle gilt folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad [1]$$

Die Gleichung, welche die Dissoziation an der Grenze zwischen der  $\text{CaO}$ -Hülle und dem  $\text{CaCO}_3$ -Kern beschreibt:

$$-\lambda \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x = \xi} = W_{\text{O}_2} \frac{d\xi}{dt} \quad [2]$$

Der Vorgang, der sich beim Zerfall der Karbonate abspielt, ist nicht analog jenem, der beim Eindringen von Frost in nasses Erdreich auftritt, wie dies von den erwähnten Autoren angenommen wurde. Wie aus der einschlägigen Literatur (3) (6) zu entnehmen ist, berücksichtigt die vorliegende Lösung die in der Metalloxydschicht auftretende Stoffströmung nicht, welche durch ihren fühlbaren Wärmeinhalt die Charakteristik eines Wärmeträgers besitzt. Das in der Grenzschicht entstehende Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  diffundiert beim Zerfall von stückigen Karbonaten dem Wärmefluß entgegengesetzt durch die feste Metalloxydschicht. Das durch die feinen Poren der Metalloxydschicht strömende  $\text{CO}_2$ -Gas hat mit dem Kalk eine sehr große Berührungsfläche und nimmt dessen Temperatur sehr rasch an. Es wird somit ein Teil der durch Leitung fortgepflanzten Wärme durch die Strömung des  $\text{CO}_2$  wieder der Hülle zugeführt. Die Wärmefortpflanzung kann man also als Resultat der einerseits durch Wärmeleitung zugeführten und andererseits durch die Stoffströmung abgeführten Wärme charakterisieren.

Aus diesen qualitativen Überlegungen können jene Differentialgleichungen abgeleitet werden, welche die Wärmefortpflanzung beschreiben. Bei der Ableitung muß vorausgesetzt werden, daß im untersuchten Fall weder Wärmeabsorption und Stoffquelle (Dissozia-

tion) noch Wärmequelle und Stoffabsorption (Rekarbonisation) auftreten. Es muß außerdem vorausgesetzt werden, daß keine Gasströmung gegen das von der Grenzschicht an die Oberfläche diffundierte Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  auftritt. Selbstverständlich kann aber in den Poren der gebrannten Metalloxydhülle kein luftleerer Raum zurückbleiben, denn durch die bestehende Konzentrationsdifferenz entsteht, dem  $\text{CO}_2$ -Gasstrom entgegengesetzt, aus den umgebenden Rauchgasen ein nach dem Steininneren gerichteter Gasstrom, der aus  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen besteht und den dort zur Verfügung stehenden Raum ausfüllt. Im Rechnungsgang wird aber diese Erscheinung vernachlässigt, da die hier in Frage stehende Menge größenordnungsmäßig im Verhältnis zur Menge des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  klein ist. Als Beispiel soll der Fall des Kalkbrennens betrachtet werden.

Aus einem kg  $\text{CaCO}_3$  entstehen  $0,224 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ -Gas. Ein kg Stein besitzt bei einem Raumbgewicht von  $\rho_2 = 2600 \text{ kg/m}^3$  ein Volumen von  $1 : 2600 = 0,000385 \text{ m}^3$ . Nach dem Ausbrand des Steines bleiben etwa  $0,56 \text{ kg CaO}$  zurück. Der Rauminhalt der Poren ist also kleiner als  $0,000385 \text{ m}^3$ . Wenn man berücksichtigt, daß mit einer Kalktemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  gearbeitet wird, beträgt der Rauminhalt der normalen Gase das  $273 : 1273 = 0,214$ -fache des zur Verfügung stehenden Volumens. Das beim Zerfall von  $1 \text{ kg CaCO}_3$  in den Stein diffundierende Gas ist also:

$$V_{\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}} = 0,214 \times 0,000385 = 0,0000825 \text{ Nm}^3.$$

Das Mengenverhältnis der in die Poren eindringenden Gase  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird also im Vergleich zu dem beim Kalkbrennen entstehenden Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  kleiner als  $0,0000825 : 0,224 = 1 : 1720$ .

Die Menge und die Änderung des Wärmeinhaltes der Gase, welche dem Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  entgegengesetzt strömen, kann demnach vernachlässigt werden. Diese Vernachlässigung wird bei der Ableitung der Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung keinen nennenswerten Fehler verursachen.

#### a) Die Wärmefortpflanzung im Koordinatensystem nach Descartes

Von der Metalloxydschicht wird ein Prisma mit den Kantenlängen  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  ausgeschnitten. Untersucht wird der Wärmestrom in Richtung der  $x$ -Koordinate (7). Die Temperatur des Elementarprismas sei auf der einen Seite  $\vartheta$  und der Temperaturgradient  $\frac{\delta\vartheta}{\delta x}$ . In der Entfernung  $dx$  von dieser Fläche auf der anderen Seite des Elementarprismas ist die Temperatur

$$\vartheta + \frac{\delta\vartheta}{\delta x} \cdot dx$$

und der Temperaturgradient

$$\frac{\delta \left( \vartheta + \frac{\delta\vartheta}{\delta x} \cdot dx \right)}{\delta x}$$

Die in Richtung der  $x$ -Koordinate während der Zeit  $dt$  mittels Wärmeleitung durch die Fläche  $dy \cdot dz$  eintretende Wärmemenge ist:

$$- \lambda \cdot \frac{\delta\vartheta}{\delta x} \cdot dy \cdot dz \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [3]$$

Durch die Stoffströmung wird folgende Wärmemenge entzogen:

$$\vartheta \cdot c_p \cdot V_x \cdot dy \cdot dz \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [4]$$

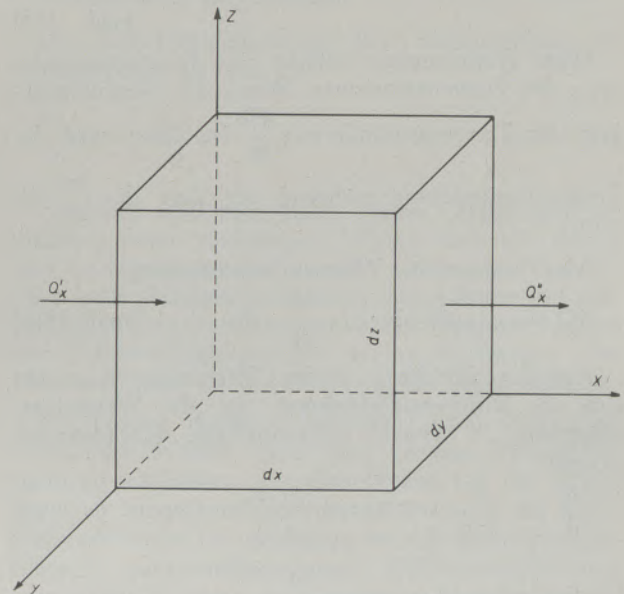


Abb. 1

Die resultierende Wärmemenge in Richtung der  $x$ -Koordinate ist demnach:

$$Q'_x = - \lambda \cdot \frac{\delta\vartheta}{\delta x} \cdot dy \cdot dz \cdot dt - V_x \cdot c_p \cdot \vartheta \cdot dy \cdot dz \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [5]$$

Vorausgesetzt, daß die an der einen Seite in Richtung  $x$  eintretende  $\text{CO}_2$ -Menge gleich der an der gegenüberliegenden Seite des Prismas in Richtung  $x$  austretenden  $\text{CO}_2$ -Menge ist, so beträgt die auf dieser Seite des Elementarprismas austretende Wärmemenge:

$$Q''_x = - \lambda \cdot \frac{\delta}{\delta x} \left( \vartheta + \frac{\delta\vartheta}{\delta x} dx \right) \cdot dy \cdot dz \cdot dt - V_x \cdot c_p \cdot \left( \vartheta + \frac{\delta\vartheta}{\delta x} dx \right) \cdot dy \cdot dz \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [6]$$

Die Differenz der beiden Wärmemengen ist für die Richtung  $x$ :

$$dQ_x = Q'_x - Q''_x = \left( \lambda \frac{\delta^2\vartheta}{\delta x^2} + V_x \cdot c_p \frac{\delta\vartheta}{\delta x} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [7]$$

Für die Richtung y:

$$dQ_y = \left( \lambda \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta y^2} + V_y \cdot c_p \frac{\delta \vartheta}{\delta y} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt \text{ kcal [8]}$$

Für die Richtung z:

$$dQ_z = \left( \lambda \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta z^2} + V_z \cdot c_p \frac{\delta \vartheta}{\delta z} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt \text{ kcal [9]}$$

Die gesamte Wärmeinhaltsänderung des Elementarprismas ist also:

$$dQ = (\lambda \cdot \nabla^2 \vartheta + V \cdot c_p \cdot \nabla \vartheta) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt \text{ kcal [10]}$$

Diese Wärmemenge bewirkt eine Temperaturänderung des Elementarprismas. Wenn die Geschwindigkeit der Temperaturänderung  $\frac{\delta \vartheta}{\delta t}$  ist, dann wird die

Temperaturänderung während der Zeit  $dt$   $\frac{\delta \vartheta}{\delta t} \cdot dt$  sein.

Also beträgt die Wärmeinhaltsänderung

$$dQ = c \cdot \varrho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \frac{\delta \vartheta}{\delta t} \cdot dt \text{ kcal [11]}$$

Aus der Gleichheit beider Wärmemengen ergibt sich die Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem:

$$\frac{\delta \vartheta}{\delta t} = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \nabla^2 \vartheta + \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \varrho} \cdot \nabla \vartheta \quad [12]$$

#### b) Die Wärmefortpflanzung in einem zylindrischen Koordinatensystem

In diesem Fall wird an Stelle eines Elementarprismas ein Elementarring mit dem Radius  $r$  und der Stärke  $dr$  untersucht. Voraussetzung ist, daß die Wärme- und Stoffströmung in diesem Elementarring (unendlich lang oder seitlich isoliert) nur radial gerichtet ist.

Bei dieser Ableitung muß auch die Strömungsrichtung festgelegt werden. Da die Dissoziation im Inneren des Steines stattfindet, ist die Wärmeströmung von außen nach innen gerichtet. Die Temperatur an der äußeren Fläche des Ringes ist  $\left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right)$ , und der Temperaturgradient

$$\frac{\delta}{\delta r} \cdot \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right)$$

Die an der äußeren Fläche eintretende Wärmemenge ist:

$$Q' = \left[ -\lambda \frac{\delta}{\delta r} \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right) - V \cdot c_p \cdot \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right) \right] \cdot 2\pi(r + dr) dt \text{ kcal [13]}$$

Die Temperatur an der inneren Ringfläche sei  $\vartheta$  und der Temperaturgradient  $\frac{\delta \vartheta}{\delta r}$ .

Die an der inneren Fläche austretende Wärmemenge ist:

$$Q'' = \left( -\lambda \frac{\delta \vartheta}{\delta r} - V c_p \vartheta \right) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dt \text{ kcal [14]}$$

Die Differenz der beiden Wärmemengen ist daher:

$$dQ = Q' - Q'' = - \left[ \lambda \left( \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta r^2} r + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} \right) + V c_p \left( \frac{\delta \vartheta}{\delta r} r + \vartheta \right) \right] \cdot 2\pi \cdot dr \cdot dt \text{ kcal [15]}$$

Die Produkte von  $(dr)^2$  sind wegen ihrer größenmäßigen Geringfügigkeit vernachlässigbar.

Diese Wärmemenge ruft wiederum eine Änderung der Temperatur des Elementarrings hervor.

$$dQ = c \cdot \varrho \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\delta \vartheta}{\delta t} \cdot dt \text{ kcal [16]}$$

Aus der Gleichheit bei den Wärmemengen kann die Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung bestimmt werden:

$$\frac{\delta \vartheta}{\delta t} = - \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \left( \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta r^2} + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} \cdot \frac{1}{r} \right) - \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \varrho} \cdot \left( \frac{\delta \vartheta}{\delta r} + \vartheta \cdot \frac{1}{r} \right) \quad [17]$$

#### c) Die Wärmefortpflanzung in einem kugelförmigen Koordinatensystem

In diesem Fall wird eine Elementarkugelhülle mit dem Radius  $r$  und einer unendlich kleinen Stärke  $dr$  untersucht. Auch hier ist die Wärme- und Stoffströmung radial, und zwar die Wärmeströmung von der äußeren Kugelfläche nach innen, die Stoffströmung umgekehrt, gerichtet. Die Temperatur sei an der äußeren Fläche  $\vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr$  und der

Temperaturgradient  $\frac{\delta}{\delta r} \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right)$ .

Die an der äußeren Elementarkugelfläche eintretende Wärmemenge kann mit denselben Symbolen wie in Abb. 2 dargestellt werden.

$$Q' = -\lambda \cdot \frac{\delta}{\delta r} \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right) \cdot 4\pi \cdot (r + dr)^2 \cdot dt - V \cdot c_p \cdot \left( \vartheta + \frac{\delta \vartheta}{\delta r} dr \right) \cdot 4\pi \cdot (r + dr)^2 \cdot dt \text{ kcal [18]}$$

Die Temperatur an der Innenfläche der Elementarkugelhülle ist  $\vartheta$  und der Temperaturgradient  $\frac{\delta \vartheta}{\delta r}$ .

Die aus der Kugelhülle austretende Wärmemenge ist daher:

$$Q'' = -\lambda \frac{\delta \vartheta}{\delta r} 4\pi \cdot r^2 \cdot dt - V \cdot c_p \vartheta 4\pi \cdot r^2 \cdot dt \text{ kcal [19]}$$

Die Differenz der beiden Wärmemengen ist nach der Vereinfachung und dem Weglassen der Produkte von  $(dr)^2$ , die wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigt werden können:

$$dQ = - \left[ \lambda \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} r^2 + \frac{\partial \vartheta}{\partial r} 2r \right) + V \cdot c_p \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial r} r^2 + \vartheta 2r \right) \right] 4\pi \cdot dr \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [20]$$

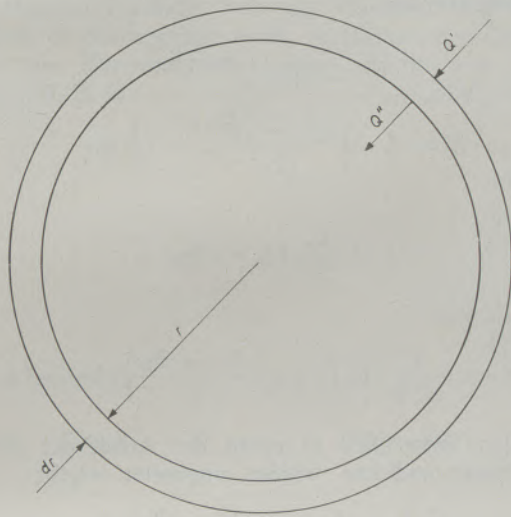


Abb. 2

Diese Wärmemenge ruft ebenfalls eine Temperaturänderung in der Elementarkugelhülle hervor:

$$dQ = c \cdot \varrho \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot dt \quad \text{kcal} \quad [21]$$

Aus der Gleichheit beider Wärmemengen kann man die Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung bestimmen:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = - \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \cdot \frac{2}{r} \right) - \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \varrho} \cdot \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial r} + \vartheta \cdot \frac{2}{r} \right) \quad \text{kcal} \quad [22]$$

### Die konkrete Rechenaufgabe

In Kenntnis des oben Dargelegten kann das Gleichungssystem für den Dissoziationsvorgang aufgestellt werden.

Die einfachste Lösung liefert hierfür die ebene Platte mit unendlich großer Ausbreitung. Die Entfernung der Grenzschicht von der Oberfläche sei  $\xi$ . Die Differentialgleichung der Wärmefortpflanzung in der Metalloxydschicht im Intervall  $0 < X < \xi$  ist:

$$\frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta_1}{\partial x^2} + \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \varrho} \cdot \frac{\partial \vartheta_1}{\partial x} \quad \text{kcal} \quad [23]$$

Die für die Dissoziation in der Grenzschicht charakteristische Gleichung bei  $x = \xi$  ist demnach:

$$\lambda \left( \frac{\partial \vartheta_1}{\partial x} \right)_{x = \xi} \cdot dt - \lambda_2 \left( \frac{\partial \vartheta_2}{\partial x} \right)_{x = \xi} \cdot dt = - W \cdot \varrho_2 \cdot d\xi \quad \text{kcal} \quad [24]$$

Zu Beginn der Dissoziation ist die Temperatur des inneren Karbonatkernes niedriger als die Reaktionstemperatur. Deswegen ist es nötig, den Kern im Laufe des Brennvorganges auf eine höhere Dissoziationstemperatur zu erwärmen.

Die Differentialgleichung der Wärmeleitung im Karbonatkern ( $X > \xi$ ) ist:

$$\frac{\partial \vartheta_2}{\partial t} = \frac{\lambda_2}{c_2 \cdot \varrho_2} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta_2}{\partial x^2} \quad \text{kcal} \quad [25]$$

Natürlich muß man außer diesen Gleichungen im Interesse einer eindeutigen Lösung auch die Rand- und Grenzbedingungen kennen, welche die Verhältnisse beim Brennen bestimmen. Die Lösung des den wirklichen Brennverhältnissen entsprechenden Systems von Differenzialgleichungen ist im allgemeinen sehr verwickelt und in vielen Fällen gar nicht bekannt.

Die Lösung dieser Gleichungen kann bedeutend vereinfacht werden, wenn man gewisse Vernachlässigungen vornimmt, wie dies bereits bei den Überlegungen zur wärmetechnischen Berechnung des Kalkbrennverfahrens (8) geschehen ist. (In der dort angeführten zusammengezogenen Differentialgleichung wurde die Wirkung der Erwärmung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  nicht in geeigneter Weise berücksichtigt.) Wie schon erwähnt wurde, beträgt der durchschnittliche Rechnungsfehler beim Kalkbrennen innerhalb der für die Praxis noch zutreffenden Temperaturgrenzen nicht mehr als 10%, falls der Überhitzungswärmebedarf des entstehenden Reaktionsproduktes ( $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ ) und die Erhitzungsstände des  $\text{CaCO}_3$ -Kernes als bedeutungslose Faktoren im Vergleich zum Dissoziationswärmebedarf vernachlässigt werden.

Weil die hier abgeleitete Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung die Temperaturänderungen des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  berücksichtigt, werden durch die Vereinfachungen nur die Wärmeinhaltsänderung der festen Metalloxydschicht und die Erhitzungsverhältnisse des Karbonatkernes beeinflusst. In diesem Fall wird vorausgesetzt, daß die durch die Metalloxydschicht strömende Wärme vollkommen zur Deckung des Wärmebedarfs der sich in der Grenzschicht abspielenden Reaktion verbraucht wird. Man hat es also in diesem Fall mit einer beharrlichen Wärmeströmung zu tun; mathematisch dargestellt:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$$

Die Differentialgleichung für die Wärmefortpflanzung nimmt bei gleichsinnigem und beharrlichem Zustand folgende Form an:

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} + \frac{V \cdot c_p}{\lambda} \cdot \frac{d\vartheta}{dx} = 0 \quad \text{kcal} \quad [26]$$

$$\text{Es sei } \frac{d\vartheta}{dx} = p \text{ und } \frac{d^2\vartheta}{dx^2} = \frac{dp}{dx}$$

Nach Substitutionen und zweimaliger Integration erhält man:

$$\vartheta = A e^{-\frac{V c_p}{\lambda} x} + B \quad ^\circ\text{C} \quad [27]$$

Die Grenzbedingungen für die Bestimmung der Integrationskonstanten A und B sind:

$$\text{An der Stelle } x = 0 \text{ ist } \vartheta = \vartheta_0 = A + B$$

$$\text{An der Stelle } x = \xi \text{ ist } \vartheta = \vartheta_D = A e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi} + B$$

Hieraus folgt:

$$A = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}}; B = \vartheta_0 - \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}}$$

Die Gleichung für die Temperaturgestaltung lautet:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}} \left( 1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} x} \right) \quad ^\circ\text{C} \quad [28]$$

Für die Bestimmung der Wärmestromdichte (Oberflächenwärmebelastung) benötigt man auch den Wert des Temperaturgradienten. Differenziert man die vorherige Gleichung nach x, so erhält man:

$$\frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{V c_p}{\lambda} \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}} \cdot e^{-\frac{V c_p}{\lambda} x} \quad [29]$$

Sind die obigen Werte bekannt, kann jene Wärmemenge bestimmt werden, die durch die Metalloxydschicht strömt. Bei reiner Wärmeleitung wäre die strömende Wärmemenge:

$$-\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

Hiervon muß aber die Wärmemenge subtrahiert werden, die durch das Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  entzogen wird. Die Größe dieser Wärmemenge ist:

$$V c_p (\vartheta - \vartheta_D)$$

Da aber  $\vartheta$  keine Übertemperatur mehr bedeutet, muß auch die Entstehungstemperatur des  $\text{CO}_2$  berücksichtigt werden. Für letzteren Fall ist die Resultierende beider Wärmemengen nach Substitution der Werte  $\vartheta$  und  $\frac{d\vartheta}{dx}$  und nach Durchführung der Vereinfachungen:

$$q = V \cdot c_p (\vartheta_0 - \vartheta_D) \cdot \frac{e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}} \quad \text{kcal/m}^2 \text{ h} \quad [30]$$

In dieser Gleichung ist „V“ noch unbekannt. „V“ ist die während der Zeiteinheit durch die Einheitsfläche der Metalloxydschicht strömende Menge des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$ . Zur Bestimmung dieses Wertes wird der allgemein bekannte Zusammenhang benützt, welcher besagt, daß die Menge des entstehenden Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  linear proportional der zur Dissoziation verbrauchten Wärmemenge ist. Das heißt:  $q = C \cdot V$  kcal.

Aus den beiden obigen Ausdrücken für die Wärmestromdichte kann der unbekannte Wert „V“ bestimmt werden.

$$q = V \cdot c_p \frac{(\vartheta_0 - \vartheta_D) \cdot e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}}{1 - e^{-\frac{V c_p}{\lambda} \xi}} = C \cdot V \quad [31]$$

oder:

$$e^{\frac{V c_p}{\lambda} \xi} = 1 + \frac{c_p}{C} (\vartheta_0 - \vartheta_D)$$

Hiervon:

$$V = \frac{\lambda}{c_p \cdot \xi} \cdot \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right) \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h} \quad [32]$$

Den Wert „V“ in einen der Ausdrücke für die Wärmestromdichte wieder eingesetzt, ergibt:

$$q = \frac{C \cdot \lambda}{c_p \cdot \xi} \cdot \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right) \quad \text{kcal/m}^2 \text{ h} \quad [33]$$

Wenn man in die Gleichung für die Temperaturgestaltung den vorher für V erhaltenen Wert einsetzt, erhält man:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{1 - e^{-\ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right) \frac{x}{\xi}}} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{x}{\xi} \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right)} \right] \quad ^\circ\text{C} \quad [34]$$

Zurückgeführt auf die Gleichung der Wärmeverteilung ergibt dies:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \left( \frac{C}{c_p} + \vartheta_0 - \vartheta_D \right) \cdot \left( 1 - \left[ 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right]^{-\frac{x}{\xi}} \right) \quad ^\circ\text{C} \quad [35]$$

Die so abgeleiteten Gleichungen berücksichtigen auch die durch die Strömung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  verursachten ungünstigen Wärmefortpflanzungsverhältnisse. Auf diese Weise werden die Abweichungen der Berechnungen von den wirklichen Werten zahlenmäßig kleiner sein als es in den vorhergehenden Berechnungen der Fall war. Die wärmetechnische Beachtung der Diffusion und Erhitzung des Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  hat besonders dort große Bedeutung, wo die bei der Dissoziation entstehende  $\text{CO}_2$ -Gasmenge größer und der Reaktionswärmebedarf kleiner ist als beim Kalkbrennen. Beispielsweise

liegt die Fehlergrenze beim Kalkbrennen durch Vernachlässigung der Wärmeinhaltsänderung der Reaktionsprodukte unterhalb 10 %, während bei der Berechnung der Dissoziation von Magnesit dem oben skizzierten Gedankengang zu folgen ist, wenn der Fehler nicht größer als 10 % sein soll.

Mit der Gleichung, welche für die sich an der Grenze zwischen Metalloxydschicht und Karbonatkern abspielende Reaktion charakteristisch ist, kann die Brenndauer unmittelbar bestimmt werden. Durch die Einwirkung jener Wärmemenge, welche durch eine Metalloxydschicht von der Stärke  $\xi$  während der Zeit  $dt$  durchgeführt wird, zerfällt an der Oberfläche des Karbonatkernes eine Schicht von der Stärke  $d\xi$ , d. h.

$$q = \frac{C \cdot \lambda}{c_p \cdot \xi} \cdot \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right) \cdot dt = W \cdot \varrho_2 \cdot d\xi$$

[36]

Hiervon

$$dt = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_p \cdot \xi}{C \cdot \lambda \cdot \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right)} \cdot d\xi$$

Wenn z. B. in einem Zeitintervall die Temperaturdifferenz  $\vartheta_0 - \vartheta_D$  als konstant betrachtet wird, besteht für die Brenndauer ( $\xi_1$  und  $\xi_2$ , wie auch zwischen den Grenzen  $t_1$  und  $t_2$ ) folgender Zusammenhang:

$$t_2 - t_1 = \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot c_p}{2 \cdot C \cdot \lambda \cdot \ln \left( 1 + c_p \frac{\vartheta_0 - \vartheta_D}{C} \right)} \cdot (\xi_2^2 - \xi_1^2)$$

in h [37]

## Formelzeichen

Zeichen	Dimension	Bedeutung
A, B	—	Integrationskonstanten
c	kcal/kg °C	Spez. Wärme der Metalloxydschicht
$c_2$	kcal/kg °C	Spez. Wärme des Karbonatkernes
$c_p$	kcal/Nm <sup>3</sup> °C	Spez. Wärme des CO <sub>2</sub> -Gases
C	kcal/Nm <sup>3</sup>	Proportionsfaktor zwischen der Wärmetönung und der bei der Reaktion entstehenden CO <sub>2</sub> -Gasmenge
d	—	Differentialoperator
q	kcal/m <sup>2</sup> h	Wärmestromdichte
r	m	Radius des Zylinders bzw. der Kugel
t	h	Zeit
V	Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	Menge des bei der Reaktion entstehenden CO <sub>2</sub> -Gases
W	kcal/kg	Wärmetönung der Reaktion
x, y, z	m	Koordinaten
$\delta$	—	Partialdifferentialoperator
$\nabla = \frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z}$	—	Nabla
$\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$	—	Nabla-Quadrat (Laplace'scher Operator)
$\vartheta$	°C	Übertemperatur, Temperatur
$\lambda$	kcal/mh	Wärmeleitfähigkeit
$\varrho$	kg/m <sup>3</sup>	Spez. Gewicht der Metalloxydschicht
$\varrho_2$	kg/m <sup>3</sup>	Spez. Gewicht des Karbonatkernes
$\xi$	m	Stärke der Metalloxydschicht

## Zusammenfassung

Die Diffusion des beim Zerfall von Karbonaten entstehenden  $\text{CO}_2$  und die damit verbundene Änderung des Wärmeinhaltes beeinflusst die Wärmeleitung in der äußeren Metalloxydschicht. Auf Grund von Überlegungen qualitativer Art nimmt die Differentialgleichung der Wärmefortpflanzung nachstehende Form an:

a) In einem rechtwinkligen Koordinatensystem:

$$\frac{\delta\vartheta}{\delta t} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \nabla^2 \vartheta + \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \rho} \nabla \vartheta \quad [12]$$

b) In einem zylindrischen Koordinatensystem:

$$\frac{\delta\vartheta}{\delta t} = - \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \left( \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta r^2} + \frac{\delta\vartheta}{\delta r} \cdot \frac{1}{r} \right) - \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \rho} \left( \frac{\delta\vartheta}{\delta r} + \vartheta \cdot \frac{1}{r} \right) \quad [17]$$

c) In einem kugelförmigen Koordinatensystem:

$$\frac{\delta\vartheta}{\delta t} = - \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \left( \frac{\delta^2 \vartheta}{\delta x^2} + \frac{\delta\vartheta}{\delta r} \cdot \frac{2}{r} \right) - \frac{V \cdot c_p}{c \cdot \rho} \left( \frac{\delta\vartheta}{\delta r} + \vartheta \cdot \frac{2}{r} \right) \quad [22]$$

Die oben angeführten Differentialgleichungen berücksichtigen die Auswirkung der Wärmeinhaltsänderung des entstehenden  $\text{CO}_2$  auf den Wärmeleitvorgang.

Eine präzise Lösung der Rechnung ist aber meist bedingt durch die verwickelten Brennumstände nicht zu erreichen. Der Berechnungsgang kann weitgehend vereinfacht werden, wenn man die Wärmeinhaltsänderung der Metalloxydschicht vernachlässigt. Der Fehler, der in der Lösung enthalten ist, ist kleiner als bei den bisher verwendeten Methoden. Die Anwendung dieser Rechnungsart ist dort besonders empfehlenswert, wo der Wärmebedarf der Reaktion verhältnismäßig niedrig und die Menge des entstehenden gasförmigen Reaktionsproduktes  $\text{CO}_2$  (z. B. beim Brennen von Rohmagnesit) groß ist.

## Summary

The diffusion of the  $\text{CO}_2$  formed at the desintegration of carbonates and the variation of heat contents in connection with it influence the heat transfer in the outer layer of metal oxide. Due to deliberations regarding quality, the differential equation for the transmission of heat will be as follows:

- for a rectangular system of coordinates [12]
- for a cylindric system of coordinates [17]
- for a spheric system of coordinates [22].

The above differential equations take into account

the effect of the variation of the heat contents of the generated  $\text{CO}_2$  on the transmission of heat.

But an exact solution of the calculation as a rule cannot be obtained due to the complex conditions during burning. The calculation can be considerably simplified if the variation of the heat contents in the layer of metal oxides is neglected. The error of the calculation is smaller than with the methods used up to now. The application of this kind of calculation may be recommended in particular for cases, where the amount of heat consumed by the reaction is comparatively low, and the quantity of the gaseous product, the  $\text{CO}_2$  is large (like e.g. when calcining crude magnesite).

## Résumé

La diffusion du  $\text{CO}_2$  formé à la désintégration des carbonates et la variation de la capacité calorifique qui en résulte, influence la transmission de chaleur dans la couche extérieure des oxydes métalliques. En se basant sur des considérations concernant la qualité, les équations différentielles pour la transmission de la chaleur seront les suivantes:

- dans le système de coordonnées rectangulaires [12]
- dans le système de coordonnées cylindriques [17]
- dans le système de coordonnées sphériques [22]

Les équations différentielles mentionnées prennent

en considération l'effet du changement de la capacité calorifique du  $\text{CO}_2$  formé sur la transmission de chaleur. Vu les conditions complexes de cuisson, une solution exacte du calcul ne peut être obtenue en général. En négligeant la variation de la capacité calorifique, le calcul sera considérablement simplifié. L'erreur se trouvant dans le résultat obtenue est inférieure à celle lorsqu'on utilise les méthodes habituelles. L'emploi de ce calcul se préconise surtout là où la dépense de chaleur de la réaction est relativement basse et où la quantité du produit gazeux de réaction  $\text{CO}_2$  qui se forme (p. e. à la cuisson de la magnésie crue) est grande.

## Literaturverzeichnis

1. Balázsovics, G., Theoretische Untersuchung der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge beim Kalkbrennen. Radex-Rundschau 1/1959, S. 434/454.
2. Wuhrer, J., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Brandkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen. Zement-Kalk-Gips 6/1953, S. 354/368.
3. Wuhrer, J., u. G. Radermacher, Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Karbonaten. Chemie-Ingenieur-Technik 1956, S. 328/336.
4. Balázsovics, G., Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungzeit beim Kalkbrennen. Radex-Rundschau 2/1959, S. 492/500.
5. Wuhrer, J., Wissenschaftliche und verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens, Chemie-Ingenieur-Technik 1958, S. 19/30.
6. Gröber-Erk-Grigull, Grundgesetze der Wärmeübertragung. S. 135/139.
7. Mihejev, U. A., Die praktischen Grundlagen für die Berechnung der Wärmeübergabe. (A hőátadás gyakorlati számításának alapjai.) 1953, S. 37.
8. Balázsovics, G., Wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens. Radex-Rundschau 1958, S. 73/81.



## Leerstellen in Metallgittern

Von F. Blaha, Wien

(Einteilung der punktförmigen Fehlstellen; ihre Bildung und Bewegung; theoretische und experimentelle Bestimmung ihrer Aktivierungsenergien auf Grund von Messungen verschiedener physikalischer Eigenschaftsänderungen, wie elektrischer Widerstand, gespeicherte Energie, Dichte usw.; prinzipielle Schwierigkeiten hiebei; weitere Entwicklungsaussichten.)

(Classification of point defects; their formation and movement; theoretical and practical determination of their activation energy, based upon the measurement of the change of a number of physical characteristics, like e.g. electrical resistance, stored energy, density etc; fundamental difficulties which arise in this connection; prospects of further developments.)

(Le classement des défauts ponctuels dans le réseau moléculaire, leur formation et leur mouvement; la détermination théorique et pratique de leurs énergies d'activation basée sur les mesures des changements divers des caractéristiques physiques comme p.e. la résistance électrique, l'énergie accumulée, la densité etc.; les difficultés fondamentales qui en résultent; perspectives de développement.)

Unter den verschiedenartigen Gitterfehlern in Kristallen haben zweifellos Versetzungen die größte Bedeutung erlangt, weil ihnen bei der plastischen Verformung und in manchen Fällen beim Kristallwachstum eine ganz überragende Rolle zukommt. In den letzten Jahren hat sich aber das Interesse auch wieder stark den Leerstellen und Zwischengitteratomen im Kristallgitter zugewandt. Die bedeutende Rolle dieser punktförmigen Fehlstellen ist unter allen Gitterfehlern — historisch betrachtet — zuerst erkannt worden (1); als sich nämlich u. a. die hohe elektrische Leitfähigkeit von Ionenkristallen auf Grund eines ungestörten Gitters nicht mehr sinnvoll erklären ließ. Seither liegt eine riesige Zahl von Experimenten mit Ionenkristallen vor, die alle ihre Deutung unter Zugrundelegung der Theorie von Punktfehlstellen gefunden haben; als Beispiel sei nur die Verfärbung und Fluoreszenz von Kristallen erwähnt. Bei Metallen ist der Einfluß dieser Fehlstellenart nicht so unmittelbar in die Augen springend, trotzdem aber von beträchtlicher Bedeutung für eine ganze Reihe von physikalischen Eigenschaften, wie sich besonders nach Kaltverformung und Strahlenbeschädigung nachweisen läßt, worauf weiter unten etwas näher eingegangen wird.

### Einteilung der punktförmigen Fehlstellen

Man bezeichnet alle jene Fehlstellen, die in einem an und für sich ungestörten Kristall durch bloße Temperaturerhöhung entstehen, als Eigenfehlstellen. Es handelt sich dabei prinzipiell um die Bildung von Gitterlücken (d. h. ein Atom oder Ion wandert von seinem Gitterplatz weg und hinterläßt eine Leerstelle) bzw. die Besetzung eines Zwischengitterplatzes. Es ist üblich geworden, folgende Benennungen zu gebrauchen:

1. Frenkelsche Fehlordnung. Hier hat sich im Kristallinneren die gleiche Zahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen gebildet (Abb. 1).
2. Schottkysche Fehlordnung. Atome sind aus dem Kristallinneren an die Oberfläche gewandert und haben Leerstellen zurückgelassen (Abb. 2).

Eine sehr geringe Dichteverringering ist offensichtlich die Folge.

3. Anti-Schottky-Fehlordnung. Sie entspricht gewissermaßen dem entgegengesetzten Vorgang, nämlich der Einwanderung von Atomen von der Kristalloberfläche auf Zwischengitterplätze



Abb. 1

Frenkelsche Fehlordnung

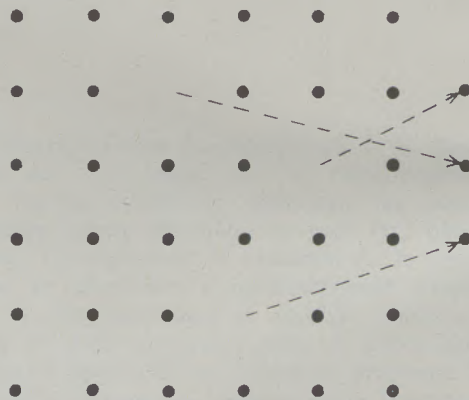


Abb. 2

Schottkysche Fehlordnung

im Kristallinneren (Abb. 3), wodurch u. a. auch eine minimale Dichtezunahme eintritt. (Dieser Fall tritt praktisch höchst selten auf (2).

Bei Legierungen können diese Fehlordnungsarten in einer oder mehreren Komponenten auftreten.

Die Entstehung einer Fehlordnung im Kristall infolge Temperaturerhöhung mag im ersten Augenblick überraschend erscheinen, da sie doch mit einem beträchtlichen Energieaufwand verknüpft ist. Es ist

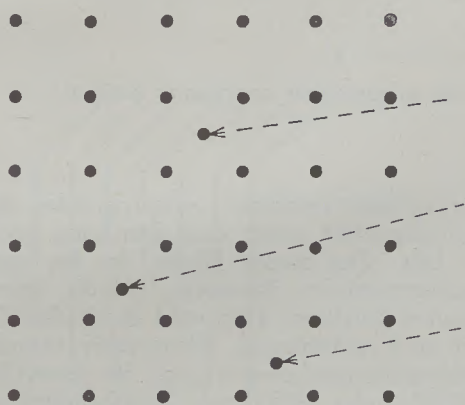


Abb. 3  
Anti-Schottkysche Fehlordnung

aber zu beachten, daß hierbei nicht nur die innere Energie  $U$ , sondern auch die Entropie  $S$  des Kristalles vergrößert wird und somit die freie Energie, für die bekanntlich die allgemeine Beziehung  $F = U - TS$  besteht, als maßgebende Größe beim Übergang vom ungestörten zum fehlgeordneten Kristall sehr wohl eine Erniedrigung erfahren kann. Die Konzentration der fehlgeordneten Atome läßt sich auf Grund einer einfachen Betrachtung für jede der angeführten Fehlordnungsarten als Funktion der Temperatur  $T$  angeben.

Hier sei dies am Beispiel der Schottkyschen Fehlordnung durchgeführt: Besteht der Kristall aus  $N$  Atomen, so können die  $n$  Leerstellen auf

$$\frac{N!}{(N-n)! n!}$$

Weisen im Kristall angeordnet werden. Die Entropievergrößerung ist dabei nach der Boltzmann-Beziehung

$$S = k \ln W = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

oder unter Benützung der Stirlingschen Näherungsformel

$$N! \approx (N/e)^N$$

$$S = k \cdot (N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n)$$

Bezeichnet man die reversible Arbeit, um eine Gitterlücke zu bilden (d. h. ein Atom von seinem Gitterplatz weg an die Oberfläche zu bringen) mit  $A$ , so ist die Zunahme der inneren Energie des Kristalles  $U = nA$ .

Aus

$$F = U - TS = nA - kT \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

sowie der Bedingung, daß das System bei der betrachteten Temperatur  $T$  im thermischen Gleichgewicht sein soll (was soviel wie ein Minimum der freien Energie bedeutet),

$$\left(\frac{\delta F}{\delta n}\right)_T = 0 = \frac{\delta U}{\delta n} - T \frac{\delta S}{\delta n} \quad [1]$$

ergibt sich, daß  $A = kT \cdot \ln \frac{N-n}{n}$ , woraus weiters unter der oben gemachten Voraussetzung  $n \ll N$ , folgt  $n = N \cdot e^{-A/kT}$  oder mit anderen Worten, die Leerstellenkonzentration  $c$  hängt von der Temperatur  $T$  in folgender Weise ab:

$$c = e^{-A/kT} \quad [2]$$

Bei der thermischen Erzeugung von Schottkyschen Fehlstellen ist also die Aktivierungsenergie gleich der Fehlstellenenergie. Analoge Überlegungen für Frenkel- und Anti-Schottky-Fehlstellen führen zu ähnlichen Ergebnissen.

Die oben beschriebenen Fälle sind Spezialisierungen einer allgemeinen Fehlordnung, bei der Leerstellen und Zwischengitterplätze gleichzeitig in unterschiedlicher Konzentration auftreten (3). Die Aktivierungsenergien dieser verschiedenen Fälle liegen alle in der Größenordnung von Elektronenvolt; nachdem in den Formeln für die Fehlstellenkonzentration die entsprechende Aktivierungsenergie stets im Exponenten der  $e$ -Potenz auftritt (vgl. Gl. [2]), genügen schon kleine Energieunterschiede, um den Typ mit der kleinsten Fehlordnungsenergie derart überwiegen zu lassen, daß es berechtigt erscheint, vom Auftreten einer Schottky-, oder Frenkel- usw.-Fehlordnung in einer bestimmten Kristallart zu sprechen. (In diesem Sinn kann somit ein „Idealkristall“ bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt gar nicht existieren.)

In die obige Berechnung gingen mehrere vereinfachende Annahmen ein — es wurde z. B. das Kristallvolumen als konstant und die Fehlstellen unabhängig voneinander angenommen, ferner auch, daß die Eigenfrequenzen der Gitterschwingungen durch die Leerstellen keine Veränderungen erfahren. Eine kompliziertere Durchrechnung (4), welche die thermische Ausdehnung des Kristalls sowie die Änderung der Schwingungsfrequenzen in der Umgebung von Leerstellen mit in Betracht zieht, ergibt im Falle der Schottkyschen Fehlordnung gegenüber der obigen vereinfachten Ableitung für  $n$  einen um 3 Zehnerpotenzen größeren Wert; bei den anderen Fehlordnungsarten macht dies allerdings viel weniger aus. Abschätzungen für Kupfer (5) (6) ergeben Leerstellenkonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Eine weitere Beachtung verdienen Gruppierungen von Leerstellen, unter denen besonders Leerstellenpaare (7) zu nennen wären. Für sie ergibt die Rechnung eine Bildungsenergie, die meist nicht allzuviel größer als für eine isolierte Leerstelle ist, und dementsprechend ist die Konzentration der Leerstellenpaare im Gleichgewicht bei der in Tab. 1 angeführten Temperaturreihe noch verhältnismäßig groß. Für Gruppen, die aus viel mehr Leerstellen bestehen, ist die Bildungswahrscheinlichkeit natürlich viel kleiner; trotz ihrer geringen Konzentration ist jedoch mit ihrem Vorhandensein zu rechnen. In neuester

Tabelle 1

	Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Eigenfehlstellen in Kupfer			Aktivierungsenergien (in eV) für	
	300 °K	800 °K	1300 °K	Bildung	Wanderung
Leerst.	$10^{-17}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	1	1
Leerst. Paar	$10^{-27}$	$10^{-10}$	$10^{-6}$	1,6	0,4
Zwischen- gitterpl.	$10^{-67}$	$10^{-25}$	$10^{-15}$	4	0,1—0,3

(Es handelt sich hier um Mittelwerte, wie sie heute im allgemeinen anerkannt werden.)

Zeit sind gerade in der Hypothese von flächenförmig in dicht gepackten Ebenen des Kristalles angesammelten Leerstellen neue Gebilde erkannt worden, denen für die Betätigung von Frank-Read-Quellen beim Abflauen von Versetzungen während plastischer Deformation eine entscheidende Rolle zukommen dürfte (R-Versetzungen) (8).

Für Zwischengitteratome (9) schließlich ist die Gleichgewichtskonzentration bereits verschwindend klein, wie man ebenfalls Tab. 1 entnehmen kann.

#### Erzeugung und Ursprung der Fehlstellen

Sieht man von der schon besprochenen Tatsache ab, daß sich Fehlstellen in größerer Zahl bei hohen Temperaturen automatisch einstellen, so gibt es auch andere Verfahren, eine beträchtliche Fehlstellenkonzentration im Kristallgitter zu erhalten — vor allem nämlich auch bei niedrigeren Temperaturen, die für viele Untersuchungen gewünscht werden oder zumindest viel bequemer zugänglich sind. Prinzipiell sollte es möglich sein, durch Abschrecken einer Probe eine Nichtgleichgewichtskonzentration bei einer niederen Temperatur einzufrieren. Natürlich muß aber das Abschrecken hinreichend rasch erfolgen, damit alle Leerstellen, die dem Gleichgewicht bei der höheren Temperatur zugekommen sind, zurückgehalten werden und sich keine anderen Fehlstellen in beträchtlicher Zahl bilden. Dieser zuletzt genannte Umstand stellt wohl eine grundsätzliche Schwierigkeit dar, die auch bei anderen Methoden zur Herstellung atomarer Fehlordnung auftritt, wie etwa bei der Kaltverformung und insbesondere der Bestrahlung mit verschiedenen Teilchenarten.

Bei der Strahlenbeschädigung, für die mehrere ausführliche Referate vorliegen (10) (11), spielen vor allem elastische Zusammenstöße neutraler Teilchen mit den Gitterbausteinen die Hauptrolle (vorausgesetzt, es handelt sich um nicht spaltbares Material). Prinzipiell sind hier zwei Effekte zu unterscheiden: Erhält das gestoßene Atom Energie und verläßt seinen Gitterplatz nicht, so kommt es zu einer starken lokalen Aufheizung; diese hält jedoch nur etwa  $10^{-11}$  sec an (12), so daß sich ein der auf-

tretenden Höchsttemperatur entsprechendes thermisches Gleichgewicht weder einstellen kann noch einfrieren läßt. Der zweite Effekt, der bei größeren Energieübertragungen überwiegt, ist die Erzeugung von Frenkel-Defekten: Hier wird durch den Zusammenstoß und nachfolgende Weiterstöße (knock-ons) eine Fehlstellenanordnung erzeugt, die vermutlich aus einer Schale oder Hülle von Zwischengitteratomen besteht, die ein Gebiet zahlenmäßig gleich vieler Leerstellen umschließt, aus dem nämlich jene Zwischengitteratome stammen. Das Gebilde einer solchen z. B. durch ein schnelles Neutron erzeugten Fehlordnung ist wahrscheinlich eine Art Traube von 50 Atomen im Durchmesser, die 100—200 Leerstellen und Zwischengitteratome enthält. Infolge stärkerer Neutronendosis beginnen sich diese Trauben im Kristallgitter zu überlappen, was zu neuen Bewegungen von Leerstellen und Zwischengitteratomen und damit auch Rekombinationen führt, so daß also große Dosen einen Ausheilungseffekt hervorrufen können.

Jede plastische Verformung erfordert eine Bewegung und Vervielfachung von Verletzungen, und als Folge davon können durch verschiedene Mechanismen — insbesondere nach dem Schneiden zweier Schraubenversetzungen — Leerstellen und auch Zwischengitteratome entstehen. Im übrigen bilden Versetzungssprünge (Jogs), die beispielsweise nach dem Schneiden zweier Stufenversetzungen entstehen (Abb. 4), Stellen im Kristall, die als Quellen und Senken bei der Aufrechterhaltung der Gleichgewichtskonzentration von Fehlstellen fungieren können, denn am Versetzungssprung J sind die Atome infolge der abweichenden Zahl nächster Nachbarn schwächer im Gitter gebunden, so daß hier Neuanlagerung oder Abbau eines Atomes sehr leicht stattfinden kann.

Es besteht die Möglichkeit, eine Nichtgleichgewichtskonzentration von Fehlstellen einzufrieren, falls eine plastische Verformung bei entsprechend niedriger Temperatur ausgeführt wird. In anschließenden Temperungsexperimenten kann dann die Wanderung dieser eingebrachten Fehler an Hand der Änderung bestimmter physikalischer Eigenschaften

der Proben studiert werden. Ursprünglich dachte man, daß alle solche Änderungen beim mäßigen Tempern auf Punktfehlstellen zurückgingen, weil Versetzungen in kaltbearbeiteten Metallen durch rein elastische Wechselwirkungen festgehalten werden\*). In neuerer Zeit wurde jedoch klar, daß auch bei niedrigeren Temperaturen thermisch aktivierte Ausheilungsvorgänge vorkommen können, die Versetzungen mit einschließen (14) (15). Dies bedeutet, daß die experimentellen Ergebnisse mit Vorsicht gedeutet werden müssen.

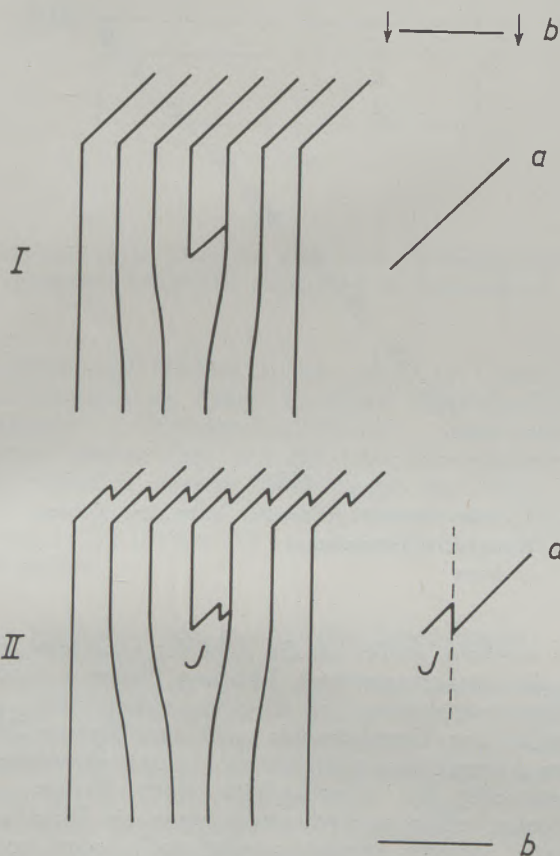


Abb. 4

Schematische Darstellung der Entstehung eines Versetzungssprungs J: I vor, II nach dem Schneiden zweier Stufenversetzungen a und b

Der Vollständigkeit halber sei auch erwähnt, daß in bestimmten intermetallischen Verbindungen infolge stöchiometrischer Abweichung Leerstellen auftreten. Die Strukturen dieser Verbindungen können unter der Annahme erklärt werden, daß Leerstellen eine wesentliche Komponente der Elementarzelle bilden. Wenn z. B. im krz. NiAl ein Überschuß von Al vorhanden ist (16), bildet sich die gleiche Zahl Leerstellen im Ni-Untergitter, so daß die Zahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle konstant bleibt; der Effekt geht bis zu 40 % Ni, wobei dann einer unter

\*) Cottrell (13) hat gezeigt, daß Versetzungen niemals im thermischen Gleichgewicht in einem reinen Metall sind; bei Erwärmung nimmt die Zahl der Versetzungen ja auch ab.

drei Ni-Gitterplätzen leer ist. Dazu ließen sich noch eine ganze Reihe anderer Verbindungen anführen (17).

### Bewegung von Eigenfehlstellen

Wenn man in einer Flüssigkeit oder in einem Gas sehr kleine, eben noch mit dem Mikroskop wahrnehmbare Partikel beobachtet, so bemerkt man an ihnen eine Zitterbewegung, wobei sie sich im Laufe der Zeit auch ohne Einfluß einer äußeren Kraft von ihrem Platz fortbewegen. Die Erscheinung — Brownsche Bewegung genannt — geht bekanntlich auf die thermischen Stöße der umgebenden Moleküle zurück und wird statistisch durch die sogenannte Einsteinsche Beziehung  $D = X^2/2t$  charakterisiert, die in Worten besagt, daß der Diffusionskoeffizient  $D$  gegeben ist durch das mittlere Verschiebungsquadrat  $X^2$  geteilt durch die doppelte Beobachtungszeit  $t$ , während der eben die Verschiebung des Teilchens stattgefunden hat\*). Eine solche Wanderung ist nun auch in einem Festkörper zu erwarten, nur treten hier für das betrachtete Teilchen — in unserem Fall die Eigenfehlstelle — gewisse Beschränkungen insofern auf, als im Kristallgitter Verschiebungen nur um diskrete Längen  $\Delta x_i$  möglich sind, wenn die Eigenfehlstelle von einer Gleichgewichtslage zur anderen wandert. Wird die hierzu nötige Aktivierungsenergie durch thermische Schwankungen geliefert, so spricht man von Diffusion der Fehlstelle. Die genannte Beschränkung erfordert die Modifikation der Einsteinschen Beziehung zu

$$D = \frac{1}{2} \Sigma \Gamma_i \Delta x_i^2,$$

wobei  $\Gamma_i$  die Häufigkeit (Zahl der Sprünge pro sec) ist, mit der Verschiebungen vom Typ  $\Delta x_i$  vorkommen. Im Fall der kubischen Gitter vereinfacht sich dieser Ausdruck zu  $D = g a^2 \Gamma$  ( $a$  = Gitterkonstante bzw. Sprunglänge,  $g$  = numerischer Faktor  $\frac{1}{6}$ ).

Die Wanderung von Zwischengitteratomen kann so erfolgen, daß sich ein Atom einfach von einem Zwischengitterplatz zum nächsten begibt, wobei eine dazwischenliegende Energieschwelle zu überwinden ist. Es hat sich nun gezeigt, daß im krz. Gitter die niedrigste Schwelle nicht bei diesem Übertritt vorkommt, wenn sich das Atom also unmittelbar auf einen der zwölf benachbarten Zwischengitterplätze begibt, sondern dann, wenn das Zwischengitteratom ein auf einem regulären Gitterplatz sitzendes Nachbaratom auf einen Zwischengitterplatz wegdrängt und selbst dessen früheren Platz einnimmt (6); man nennt die auftretende Konfiguration (Abb. 5) Zwischengitterpaar oder Interstitialcy (18). Ein bemerkenswerter Umstand besteht bei dieser Diffusionsart darin, daß sich die Atome selbst nur über kurze Strecken bewegen, während der Störungszustand große Distanzen überstreicht.

\*) In der phänomenologischen Betrachtungsweise ist der Diffusionskoeffizient  $D$  durch das 1. Ficksche Gesetz definiert, wonach der Teilchenstrom (pro Flächeneinheit)  $dn/dt$  in der  $x$ -Richtung infolge eines Konzentrationsgefälles  $dc/dx$  gegeben ist durch  $\frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$

Die Diffusion von Leerstellen geht so vor sich, daß ein Nachbaratom in die Leerstelle rückt und dabei selbst eine Gitterlücke hinterläßt, für die sich dann derselbe Vorgang wiederholt. Ähnlich dürften wohl auch kompliziertere Leerstellenkomplexe diffundieren.

Von diesen beiden grundsätzlichen Mechanismen abgesehen, kommen übrigens für die Selbstdiffusion noch andere Möglichkeiten in Betracht. Zunächst käme da der unmittelbare Platztausch zweier Nachbaratome in Frage, ferner aber auch sogenannte Ring-Mechanismen, bei denen drei oder vier Atome

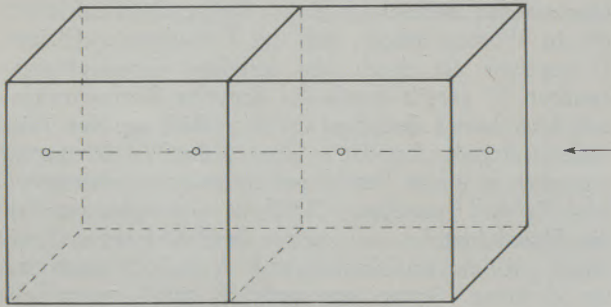


Abb. 5

Zwischengitterpaar ("Interstitialcy") im kfz. Gitter

in einer kristallographischen Ebene liegend, ihre Plätze reihum wechseln (19) (Abb. 6); für den letztgenannten Mechanismus besteht im Falle der krz. Metalle einige Wahrscheinlichkeit. Bei den krz. Alkali-Metallen kommt auch noch eine Wanderung auf dem Wege über eine Verdichtung in Richtung der Würfeldiagonale in Frage; hier befindet sich auf einer Strecke, auf der eigentlich für etwa 8 Atome im regulären Gitter Platz ist, um eines mehr, so daß eine Art Linearversetzung („Crowdion“) entsteht (20), die sich in Richtung der Würfeldiagonale mit geringer Aktivierungsenergie durch den Kristall hindurchbewegen kann (21) (vgl. Abb. 7).

Unter allen Diffusionsexperimenten hat der sogenannte Kirkendall-Effekt (22) sicher das größte Interesse hervorgerufen. Eine seiner einfachsten Ausführungsformen besteht z. B. darin, daß man Cu und

$\alpha$ -Messing aneinanderschweißt und die Grenzflächen durch Mo-Drähte markiert (Abb. 8). Bringt man nun die Anordnung auf eine höhere Temperatur, so daß sich die Konzentrationsunterschiede ausgleichen, so verschieben sich die Grenzflächen mit den Markierungsdrähten in Richtung auf das Messing zu. Die Markierungen, die selbst nur eine passive Rolle spielen, zeigen, daß verschiedene Gitterteile sich relativ zueinander bewegt haben. Relativ zum Gitter ist die Zahl der Zn-Atome, die vom Messing zum

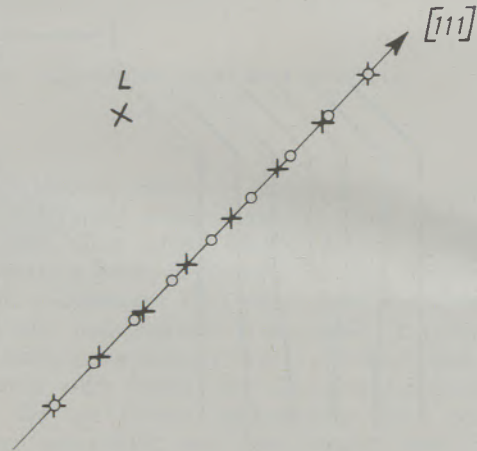


Abb. 7

Linearversetzung ("Crowdion") im krz. Gitter.  
 × regulärer Gitterplatz  
 ○ Atom

Cu wandern, größer als die Zahl der Cu-Atome, die in der entgegengesetzten Richtung fließen und Zn-Plätze einnehmen. Die Cu-Seite weitet sich aus (wobei zur Unterbringung der vergrößerten Zahl von Atomen neue Gitterebenen entstehen), während gleichzeitig die Messing-Seite einen Verlust an Atomen erfährt und schrumpft (wenn ein fehlerloses Gitter aufrecht erhalten werden soll) oder porös wird. Die Diffusion kann somit nicht dadurch erfolgt sein, daß einfach benachbarte Cu- und Zn-Atome ihre Plätze getauscht haben. Es geht also eine Bewegung in Richtung auf Gebiete vor sich, die mit

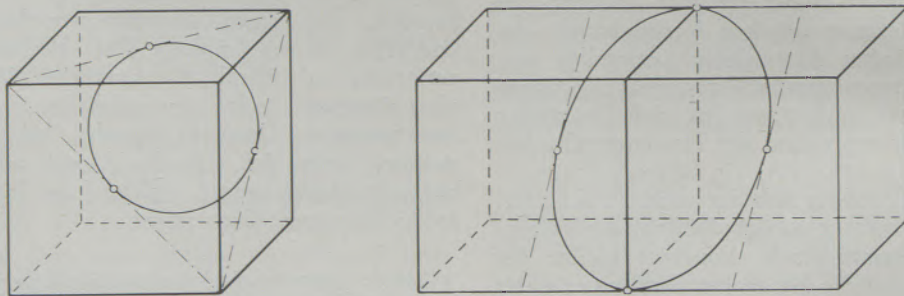


Abb. 6

Diffusion auf Grund von Ringmechanismen im a) kfz. Gitter,  
 b) krz. Gitter

dem rascher diffundierenden Zn angereichert sind, an der auch die Markierungsdrähte teilnehmen. Ganz allgemein findet die Verschiebung auf den Bestandteil zu statt, der den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Die Abhängigkeit des Effektes von Zeit, Temperatur und Konzentrationsunterschied zeigt, daß es sich um ein wirkliches Diffusionsphänomen handelt. Man neigt heute auf Grund der Ergebnisse von zahlreichen und recht verschiedenartigen Untersuchungen

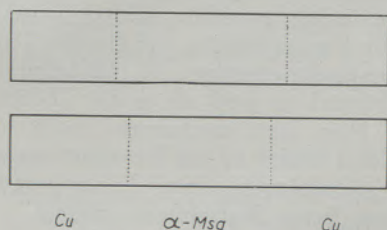


Abb. 8

Kirkendall-Effekt. Oben vor, unten nach Wärmebehandlung (punktiert: Spuren von Mo-Drähten als Markierungen)

des Kirkendall-Effektes zu der Ansicht (23), daß für die verschiedenen Atome im Gitter unterschiedliche „partielle“ Diffusionskoeffizienten angenommen werden müssen (24) und daß Leerstellenwanderung der eigentlich tragende Mechanismus ist: hierbei ist nur anzunehmen, daß die eine Atomart (im obigen Beispiel: Zn) leichter mit Leerstellen Platz tauscht als die andere.

#### Ergebnisse rein theoretischer Berechnungen

Gittertheoretische Rechnungen über Aktivierungsenergien von Punktfehlstellen sind nur für Edelgaskristalle (am absoluten Nullpunkt) einigermaßen einfach (25). Für Metalle liegen Ergebnisse in erster Linie von Cu vor, dem Metall, das bisher ganz allgemein am ausgiebigsten von Theoretikern und Experimentatoren behandelt wurde.

Zur Bildung einer Schottkyschen Fehlstelle sind danach in Cu 1,23 eV nötig (5); die Leerstellenpaar-Dissoziationsenergie berechnet sich zu bloß 0,59 eV (7), was bedeutet, daß ein diesbezügliches Ereignis verhältnismäßig häufig auftritt. Weitere Berechnungen für die Bildungsenergie von Leerstellen liegen auch für Zn und krz. Alkalimetalle vor (5). In letzter Zeit wurde ein neues Berechnungsverfahren von F. G. Fumi (26) ausgearbeitet; danach ergeben sich die Aktivierungsenergien zur Bildung von Gitterlücken bei Cu zu 0,87 eV, bei Au zu 0,62 eV und bei Ag zu 0,72 eV.

Was die Aktivierungsenergie für die Wanderung anlangt, wurde für Zwischengitteratome ein Wert von 0,5 eV in Cu berechnet (6), der dem Weg über eine Sattelpunktkonfiguration des früher erwähnten Zwischengitterpaar-Mechanismus entsprechen würde. Dabei ist freilich noch unsicher, ob gerade diese Sattelpunktkonfiguration der niedrigsten Energieschwelle beim Wandern von Zwischengitteratomen

entspricht. Bei Gleichgewichtszuständen sind übrigens Zwischengitteratome vernachlässigenswert (außer bei sehr tiefen Temperaturen), dagegen können sie nach Bestrahlung oder Kaltverformung schon eine Rolle spielen. Für die Wanderung von Leerstellen in Cu liegen mehrere Abschätzungen vor, die zu Werten zwischen 1 und 1,7 eV führen, während sich für Leerstellenpaare der betreffende Wert bemerkenswerterweise bloß auf etwa ein Drittel beläuft.

Die berechneten Werte beziehen sich alle auf isolierte Fehlstellen in spannungsfreien Gittern; Spannungen infolge von Fremdeinflüssen würden die Werte um vielleicht 10 % abändern, was jedoch angesichts der derzeit noch unsicheren numerischen Resultate keine Rolle spielt. Ganz allgemein muß hinsichtlich der theoretischen Berechnungen, die alle sehr schwierig sind, bemerkt werden, daß wohl ihr allgemeiner Charakter zutreffend sein dürfte (und sie in diesem Sinne leicht auf alle dichtesten Packungen erweitert werden können), hingegen die numerischen Werte mit einigem Vorbehalt aufzunehmen sind (im Falle des Cu ist noch nicht einmal die Bindungsenergie unter Einschluß der d-Elektronen bekannt). Dies geht auch schon aus den häufig recht beträchtlich voneinander differierenden Ergebnissen verschiedener Theoretiker hervor.

#### Experimentelle Bestimmung der Bildungs- und Wanderungsenergien

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien für Bildung plus Wanderung von Leerstellen ist mittels Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten mit ziemlicher Genauigkeit durchführbar. Die Ermittlung der beiden einzelnen Summanden stößt jedoch bei diesem Durchführungsweg insofern auf Schwierigkeiten, als die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten stets die Summe beider Aktivierungsenergien beinhaltet (4).

Die Aktivierungsenergie der Wanderung allein kann so gefunden werden, daß zuerst durch eine bestimmte Vorbehandlung (Bestrahlung, Kaltverformung, Abschrecken usw.) die Fehlstellen in das Metall eingeführt werden und dann in Temperungsexperimenten ihre Wanderung an Hand der dabei erfolgenden Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften gemessen wird, während die Fehlerkonzentration abnimmt: Bei hinreichend niedriger Temperatur kann sich der Gleichgewichtszustand nicht in einer absehbaren Zeit einstellen, weil die eingebrachten Fehlstellen nicht genug Energie gewinnen können, um aus dem Gitter herauszudiffundieren; steigert man die Temperatur, so nimmt die Fehlstellenkonzentration in Richtung auf den entsprechenden Gleichgewichtswert ab, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die eine Funktion vom Temperaturunterschied und von der zum Verschwinden der betreffenden Fehlstellengattung nötigen Energie ist. Es sollte auch prinzipiell möglich sein, zwischen den Beitragsanteilen der einzelnen Fehlergattungen zu unterscheiden, wozu allerdings die Änderung möglichst vieler passender physikalischer Eigenschaften verfolgt werden und der

quantitative Einfluß der Gitterfehler bekannt sein sollte.

Nach den oben genannten Experimenten wurde in Au und Cu eine Wanderungsenergie für Leerstellen von 0,7 und für Zwischengitteratome von 0,1 eV bestimmt. Hiefür wurden im einzelnen die Änderungen folgender physikalischer Eigenschaften untersucht:

#### a) Elektrischer Widerstand

Berechnungen für den Einfluß von Leerstellen führen auf einen Wert von  $1,4 \mu \Omega \text{ cm/Atom } \%$ , die gemessenen Werte liegen allerdings um ein Viertel bis ein Drittel niedriger (27). Der Widerstand von kugelförmig angeordneten Leerstellengruppen mit  $10^2$  bis  $10^4$  Partnern liefert 0,69 bzw.  $0,17 \mu \Omega \text{ cm/Atom } \%$  der Einzelleerstellen (28), was die verminderte Wirkung von zu Gruppen vereinigten Leerstellen für die Streuung der Leitungselektronen unter Beweis stellt.

Der Widerstand von Zwischengitteratomen ist erheblich schwieriger zu behandeln (27), weil — abgesehen vom im Zentrum der kfz. Zelle sitzenden Zwischengitteratom — auch die Atome rund um dieses beträchtlich verschoben sind und ihrerseits ebenfalls zu einer veränderten Streuung der Leitungselektronen beitragen. Überdies können ja Zwischengitteratome auch in anderer Form, wie schon früher beschrieben, vorkommen (Interstitialcy).

Einen beträchtlichen Beitrag zum elektrischen Widerstand können auch Stapelfehler im Kristall, wie sie z. B. bei aufgespaltenen Versetzungen auftreten, liefern (29); sie bewirken eine durchschnittliche Reflexionswahrscheinlichkeit von etwa  $\frac{1}{4}$  (30). Stapelfehler bewirken einen merklichen Beitrag zur Anisotropie des Widerstandes und Abweichungen von der Mathiessenschen Regel, die besagt, daß der Widerstand eines Metalles gegeben ist durch die Summe aus dem Gitterwiderstand infolge thermischer Schwingungen und einem temperaturunabhängigen Anteil infolge von Gitterfehlern. Derartige Abweichungen sind tatsächlich ziemlich ausgeprägt in solchen Metallen und Legierungen gefunden worden, bei denen man große Stapelfehler vermutet. Es gibt jedoch auch Rechnungen einiger Autoren, nach denen Stapelfehler keinen wesentlichen Beitrag zum Widerstand von Kupfer liefern sollen (31).

Kupfer, das im Zonenschmelzverfahren gereinigt worden und dann mit 1,35 MeV-Elektronen bei  $10^4 \text{ K}$  beschossen worden war (32), zeigte während einer anschließenden Erwärmung folgende Stadien der elektrischen Widerstandserholung: 85 % des strahlungsinduzierten Widerstandes verschwinden zwischen 27 und  $60 \text{ K}$  entsprechend einer Aktivierungsenergie von 0,1 eV. Dies dürfte auf die gegenseitige Auslöschung von Zwischengitteratomen und Leerstellen zurückgehen, die in gleicher Zahl als Folge der elastischen Zusammenstöße der MeV-Elektronen mit den Gitteratomen beim Bestrahlungsvorgang in erster Linie entstanden waren. Einige Zwischengitteratome werden jedoch auch zu Versetzungen oder Korngrenzen wandern und dort ver-

schwinden — dadurch bleiben einige Leerstellen übrig, die für den nach dem Tempern noch zurückbleibenden Restwiderstand verantwortlich sein mögen.

Während die Strahlenbeschädigung infolge Beschusses mit Elektronen soweit durch Frenkel-Defekte zufriedenstellend gedeutet werden kann, treten für die Interpretation nach dem Beschuß mit schweren Teilchen gewisse Schwierigkeiten auf, wenn auch im Prinzip die früher skizzierte Art der Fehlordnungstraube vermutlich zutreffen dürfte. Unterhalb von  $30^4 \text{ K}$  ist die Konzentration von Frenkel-Defekten — nach Widerstandsmessungen zu schließen — höchstens ein Fünftel so groß als es die Theorie voraussetzt (33). Hier liegt anscheinend noch irgend ein grundsätzlicher Fehler in den Verschiebungsannahmen oder der Abschätzung der Rekombinationswahrscheinlichkeit beim Bestrahlungsvorgang.

Beim Übergang zu höheren Temperaturen verschwindet bei  $35^4 \text{ K}$  etwa 50 % des strahlungsinduzierten Widerstandes, dann folgt eine weitere kräftige Abnahme erst wieder bei  $250^4 \text{ K}$ , wonach rund 20 % des anfänglichen Widerstandes übrig bleiben (34), (35). Bei  $250^4 \text{ K}$  ist es sicher der 0,7 eV-Prozeß, den man auch von vielen anderen Experimenten kennt, also die Diffusion von Leerstellen, während bei  $35^4 \text{ K}$  die Zwischengitterwanderung im Cu stattfindet. Die verhältnismäßig schwache und langsame Ausheilung zwischen  $40^4$  und  $230^4 \text{ K}$  ist noch nicht recht geklärt. Vielleicht handelt es sich um Zwischengitteratome in Form von Linearversetzungen (crowdions), die sich nur in dichtgepackten Richtungen bewegen können und leicht von in der Nähe liegenden Leerstellen festgehalten werden (vgl. L in Abb. 7) bis die Temperatur hoch genug wird und sich schließlich der ganze Komplex auflöst (36). Aber auch andere Fangmechanismen für Zwischengitteratome könnten wirksam sein.

Von den ziemlich zahlreichen Beschußversuchen bei  $90^4 \text{ K}$  sei als gemeinsames Merkmal bloß erwähnt (37) (38), daß die berechneten Widerstandsänderungen viel größer sind, als die bei der genannten Temperatur experimentell gefundenen (vorausgesetzt man nimmt an, daß alle Fehler als solche im Gitter bleiben).

Bei der plastischen Verformung von Cu entstehen infolge des Schneidens von Versetzungen vor allem auch Leerstellen (in Form von Reihen oder Ketten), wie sich insbesondere aus Verformungsexperimenten bei  $4^4 \text{ K}$  und anschließendem Tempern ergibt (39); ein erstes Ausheilungsstadium tritt nämlich erst bei  $120^4 \text{ K}$  auf, was vermuten läßt, daß Zwischengitteratome während plastischer Deformation bei niedriger Temperatur kaum erzeugt werden. Bei  $170^4 \text{ K}$  tritt ein Vorgang mit einer Aktivierungsenergie von  $\sim 0,25 \text{ eV}$  auf, der übrigens auch bei Ag und Au festgestellt worden ist (40) und der vielleicht auf Leerstellengruppen zurückgeht, die sich aus den oben genannten Leerstellenreihen oder -ketten gebildet haben mögen und deren Aktivierungsenergie für Bewegung geringer ist als für einzelne Leerstellen. Ein weiterer ausgeprägter Vorgang bei  $240^4 \text{ K}$  mit 0,7 eV

Aktivierungsenergie ist ziemlich sicher in der Wanderung von Einzelleerstellen begründet.

Wenn eine Probe von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere hinreichend rasch abgeschreckt wird, kann — wie schon erwähnt — die Fehlstellenkonzentration der Hochtemperatur eingefroren werden. Der Wert der Bildungsenergie des Fehlers ergibt sich aus der Änderung elektrischen Widerstandes mit der Abschreckungstemperatur für Au, Pt und Al zu jeweils  $1,0 \pm 0,1$  eV,  $1,4 \pm 0,1$  und  $0,76$  eV. Diese Werte stehen nur z. T. in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf Grund der Messungen anderer Eigenschaften (z. B. Selbstdiffusion).

#### b) Gespeicherte Energie

Zur Bildung eines Gitterfehlers ist eine bestimmte Energie notwendig. Verschwindet umgekehrt der Fehler, so tritt diese Energie als Wärme in Erscheinung. Somit kann das Verschwinden einer Nichtgleichgewichtskonzentration von Fehlern während des Temperns kalorimetrisch aufgedeckt werden, wobei die freigesetzte Gesamtwärme der Zahl der verschwundenen Fehlstellen proportional ist. Wenn diese Zahl genau bekannt wäre, ließe sich die Bildungswärme pro Fehlstelle entsprechend genau angeben. Praktisch wird aber infolge der mangelhaften Theorien für die Fehlstellenerzeugung meist umgekehrt die Zahl der Fehlstellen unter Verwendung der aus anderen Experimenten gerechneten Bildungswärmen abgeschätzt. Freilich kommt man dabei kaum unter einen Streufaktor 2.

In mehreren Experimenten wurden zonengeschmolzene Cu- und Al-Kristalle bei  $20^\circ\text{K}$  mit Neutronen beschossen (34) und dann langsam auf  $60^\circ\text{K}$  unter solchen Versuchsbedingungen anwärmen gelassen, daß die inverse Erwärmungsgeschwindigkeit proportional der spezifischen Wärme gesetzt werden konnte. Die Kristalle wurden dann wieder auf  $20^\circ\text{K}$  abgekühlt und zum Vergleich neuerlich anwärmen gelassen. Ein allenfalls auftretender Unterschied zwischen den beiden erhaltenen Kurven könnte der Wärme zugeschrieben werden, die sich beim ersten Tempervorgang infolge der im vorhergehenden Kapitel zugeschriebenen Zwischengitterwanderung entwickelt hatte. Tatsächlich war jedoch die nachgewiesene Wärmeentwicklung sehr gering: nach Neutronenbeschuß mit  $4 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> bei  $20^\circ\text{K}$  schien die freiwerdende Energie zwischen  $30^\circ$  und  $50^\circ\text{K}$  nicht über  $0,1$  cal/mol zu liegen. Andererseits ließ sich die Widerstandsänderung eines ähnlich bestrahlten Cu-Kristalles unter der Annahme, daß Frenkel-Defekte aufgelöst wurden (Bildungswärme  $4 + 1$  eV) zufriedenstellend deuten, wobei jedoch eine Wärmeentwicklung von  $0,4$  cal/mol zu erwarten wäre. Diese beträchtliche Diskrepanz bildet einen ersten Einwand gegen die unter a) besprochene Vorstellung, daß die Ausheilung der Strahlungsbeschädigung auf Zwischengitterwanderung zurückgeht. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß beim Tempern auch Mechanismen vorstellbar sind, die zwar eine Widerstandsänderung, aber keine Energiefreisetzung bewirken: Wenn z. B. eine Linearversetzung (crow-

dion) durch eine Leerstelle (L in Abb. 7), die in der Nähe ihres Wanderungsweges liegt, eingefangen wird, könnte die Streuung der Leitungselektronen verhältnismäßig viel stärker vermindert werden als die betreffenden Fehlerenergien. Daß übrigens die Annahme einer simplen Leerstellen-Zwischengitteratom-Auflösung eine arge Vereinfachung darstellt, geht auch auf Grund bestimmter Beobachtungen zur Kinetik der Widerstandsausheilung hervor (41).

Beschußexperimente an Cu-Folien mit 12 MeV Deuteronen bei  $120^\circ\text{K}$  und anschließendem Tempern bis Raumtemperatur führten zu einer hervorstechenden Ausheilungsspitze bei  $250^\circ\text{K}$  (37). Die Deutung dieser Spitze im Sinne einer Auflösung von Zwischengitteratomen infolge wandernder Leerstellen ist wohl mit Recht nicht unwidersprochen geblieben und ebenso ein daraus abgeleitetes Verhältnis freiwerdender Energie zu spezifischem Widerstandsverlust von  $1,7$  cal/g/ $\mu\Omega$  cm. Würde man die Ergebnisse rein auf das Verschwinden von Leerstellen zurückführen, so käme man auf ein Verhältnis von etwa  $3$  cal/g/ $\mu\Omega$  cm. Die Ergebnisse sind hier in experimenteller Hinsicht noch keineswegs einheitlich, besonders da auf einen großen Einfluß des Reinheitsgrades des Cu verwiesen wird (35).

Sehr umfassende und ergiebige Studien über gespeicherte Energie wurden von einer Forschergruppe in Australien (42) (43) mit einem Differentialkalorimeter ausgeführt, wobei im besonderen Parallelmessungen des elektrischen Widerstandes und der Härte sowie metallographische Beobachtungen durchgeführt wurden. Auf diese Weise konnten z. B. die in untenstehendem Diagramm (Abb. 9) wiedergegebenen Kurven eindeutig einer Rekristallisation zugeordnet werden. Nachdem Leerstellen schon bei  $250^\circ\text{K}$  aus dem Cu-Gitter herauswandern, kann

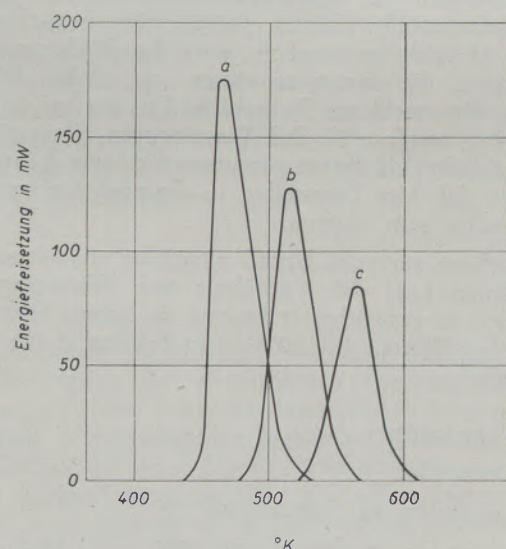


Abb. 9

Elektrolytkupfer, um verschiedene Beträge druckverformt:  
a) 82 %, b) 53 %, c) 35 %, Aufheizgeschwindigkeit  
 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ . (nach (42))



man nicht erwarten, daß nach Verformung bei Raumtemperatur eine auf sie zurückgehende Wärmeentwicklung beobachtbar ist. Es existieren jedoch auch Berichte über 99,999 % Cu, das bei 90 °K um 70 % druckverformt wurde (44), wonach sich bei 250 °K eine auffallende Spitze im Diagramm feststellen ließ, die einer Wärmeentwicklung von etwa 0,1 cal/g entsprach und ziemlich sicher auf Leerstellen zurückzuführen ist. Dieser Wert läßt sich übrigens mit den 0,13 cal/g vergleichen, die man aus obenstehender Abbildung für die Entfernung von Versetzungen in 99,988 % Cu findet, das um einen ähnlichen Betrag bei Raumtemperatur verformt worden war. Recht ähnliche Ergebnisse liegen auch von einer Au-Ag-Legierung vor (45). Neuerdings wurde auch ein Strahlungskalorimeter zur Messung der gespeicherten Energie in Graphit verwendet (46).

Bei Ni, das bei Raumtemperatur verformt worden war (42), kommen bei der Energiefreisetzungskurve 2 Spitzen vor (Abb. 10), von denen eine bei etwa 850 °K auf die Rekristallisation zurückgeführt werden kann, während die niedrigere (bei etwa 500 °K) eine Folge von Leerstellenwanderung ist (im Ni ist die Bewegungs-Aktivierungsenergie 0,98 eV (47), also größer als bei Cu), wie auch Dichte-, Widerstands- und Aktivierungsenergiemessungen bekräftigen.

Der besondere Wert der Paralleluntersuchungen liegt vor allem auch darin, daß sie gezeigt haben, daß Messungen verschiedener physikalischer Eigenschaften zu scheinbaren Unterschieden in der Fehlerkonzentration führen können. So ergeben sich beispielsweise die Versetzungsdichten (in Linien pro cm<sup>2</sup>) auf Grund folgender Eigenschaftsänderungen einheitlich torsionsverformter Kupferproben (42) wie folgt zu: 4,3 · 10<sup>11</sup> für Energie, 9,5 · 10<sup>12</sup> für spez. Widerstand, 2,7 · 10<sup>11</sup> für Dichtemessungen. (Diese Versetzungsdichten stimmen auch mit den aus Röntgenmessungen und Ätzversuchen extrapolierten Größenordnungsmäßig überein (48).) Eine bemerkenswerte Abweichung ergeben nur die Widerstandsmessungen, die immer zu einem zu großen Wert führen. Man weiß aus Daten über Cu, das bei 90 °K zugeformt wurde (49), daß Versetzungen allein nicht für den hohen Meßwert verantwortlich sein können, sondern daß hier Leerstellen in Gruppen wesentlich mitbeteiligt sein dürften.

Berechnet man auf Grund plausibler theoretischer Annahmen (28) das Verhältnis von Widerstandsänderung zu gespeicherter Energie, so kommt man zu folgenden Werten (in 10<sup>-28</sup> Ω cm/(eV/cm<sup>3</sup>)) für die Fehlstellen

Versetzungen . . . . .	0,5
Leerstellen . . . . .	6,3
Leerstellen in Gruppen zu 100 . .	17,4
Leerstellen in Gruppen zu 1000 . .	18,8
Zwischengitteratom . . . . .	2,1

Hierin läßt sich klar erkennen, daß — pro Einheit gespeicherter Energie — Leerstellen viel wirksamere

Streuzentren für Leitungselektronen bilden als Versetzungen, und erst recht Leerstellengruppen. Freilich gibt es bis jetzt noch keinen völlig überzeugenden Beweis für das Vorhandensein solcher Leerstellengruppen in Metallen; als Ergebnis nach Verformung bzw. Tempern wären jedoch mit ihrer Hilfe die kleinen Energie- und Dichteänderungen im Verhältnis zu starken Widerstandsänderungen (bei Rekristallisationsvorgängen) erklärbar.

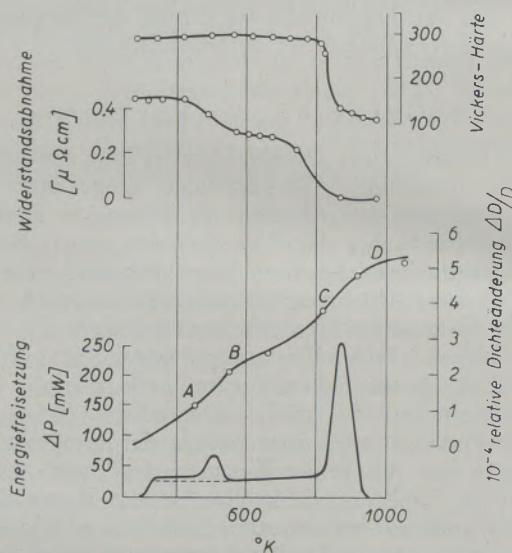


Abb. 10

Nickelproben, bei Raumtemperatur tordiert und aufgeheizt mit 6 °C/min. (nach (42))

c) Dichte

Im Idealfall bewirkt die Bildung einer Schottky-Fehlstelle in einem Kristall eine Volumszunahme um ein Atomvolumen und keine Änderung der Gitterkonstanten a, vorausgesetzt, daß das Gitter in der Nähe einer Fehlstelle nicht verzerrt wird. In Wirklichkeit trifft jedoch diese Voraussetzung nicht zu, und es kommt infolge der Atomverschiebungen in der Nähe der Fehlstellen zu zusätzlichen Abweichungen von Volumen und Gitterkonstanten, die sich — wie aus näheren theoretischen Betrachtungen (50) hervorgeht — insgesamt ähnlich wie eine gleichmäßige Verteilung von Punktfehlstellen im Kristall auswirken. Unter der Annahme einer elastischen Radialverschiebung der Atome mit 1/r<sup>2</sup> vom Zentrum der Fehlstelle aus, wird gefunden (51), daß z. B. für Cu 1 % Zwischengitteratome eine durchschnittliche Volumsabweichung von + 3 % bewirken (oder anders ausgedrückt: ein Zwischengitteratom führt zu einer Volumszunahme von 3 Atomvolumen; damit bedeutet beispielsweise die Bildung einer Anti-Schottky-Fehlstelle eine Volumsänderung von -1 + 3 = + 2 Atomvolumen) oder wenn man a auf ± 0,005 % genau messen kann, daß sich noch 0,01 Atom % Zwischengitteratome feststellen lassen müßten. Für eine Leerstelle in Cu ergibt eine Abschätz-

zung auf obiger Basis eine durchschnittliche Gitterkontraktion von etwa 0,5 Atomvolumen. (Im Falle des Na betragen die Volumsänderungen für ein Zwischengitteratom + 3,5, für eine Leerstelle weniger als -0,5 Atomvolumen, unter denselben Voraussetzungen berechnet wie beim Cu.) Alle diese Abschätzungen sind nur roh, weil in ihnen u. a. die Gitterrelaxation über die erstnächsten Nachbarn hinaus einfach linear elastisch angenommen ist. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß für Versetzungen ebenfalls eine Volumszunahme berechnet wurde (52), und zwar rund 1,5 Atomvolumen pro Linienlänge  $a/\sqrt{2}$ .

Was die experimentelle Seite der Erzeugung von Dichteänderungen anbelangt, so bewirken n- und d-Bestrahlungen bei Tieftemperatur eine Volumszunahme, die bei anschließendem Tempern in komplizierter Weise zurückgeht. Die bisherigen Ergebnisse sind i. a. zu komplex, um eine Überprüfung bzw. einen nützlichen Vergleich theoretischen Abschätzungen mit experimentellen Ergebnissen zu gestatten. Nur für Cu-Einkristallfolien liegen Resultate vor (53), die eine weitgehende Parallelität mit Messungen der Widerstandsänderung bzw. deren Ausheilung bei polykristallinen Cu-Drähten aufweisen: Nach einem Beschuß mit  $6,3 \cdot 10^{16}$  d/cm<sup>2</sup> bei 12 °K wurde eine Zunahme des Gitterparameters von  $2,6 \cdot 10^{-4}$  beobachtet. Die schon einmal genannte australische Forschergruppe hat mittels einer Flüssigkeitsverdrängungsmethode auch Volumsänderungen an verformten polykristallinen Cu- und Ni-Proben untersucht. Diesbezügliche Ergebnisse von Dichteänderungen  $\Delta D/D$  bringt der mittlere Teil der Abb. 10. Es erfolgte während des Temperns eine kontinuierliche Dichtezunahme, der sich zwei schwach aufgelöste Zusätze (AB, CD) überlagern. Eine genaue Übereinstimmung mit den bereits früher besprochenen Energiefreisetzungen  $\Delta P$  ist allein schon deshalb nicht zu erwarten, weil während der Dichtemessungen die Proben viel längere Zeit auf hohen Temperaturen belassen werden mußten als dies bei Bestimmung der  $\Delta P$ -Kurven der Fall war.

#### d) Andere physikalische Meßgrößen

Neben diesen drei wichtigsten physikalischen Eigenschaftsänderungen infolge von Leerstellen kön-

nen auch Messungen anderer Größen gewisse Aufschlüsse bringen, ohne allerdings so allgemeinen Charakter zu besitzen. Hierher gehört beispielsweise die recht komplizierte und noch ziemlich undurchsichtige Wirkung der plastischen Verformung auf die absolute thermoelektrische Kraft (41) (54). Ferner sollte sich die Wärmeleitfähigkeit zur Feststellung von Gitterfehlern eignen (55), denn sie ist durch die Elektronenleitfähigkeit einerseits und die Gitterleitfähigkeit andererseits bestimmt. In den meisten Metallen kommt fast ausschließlich erstere zur Geltung, die ihrerseits durch Streuung der Elektronen an Fehlstellen und durch Gitterwellen (Phononen) bedingt ist. Mit ihr kann jedoch in einigen Legierungen, unreinen Metallen, schlechten elektrischen Leitern und Supraleitern die Gitterleitfähigkeit vergleichbar werden. Einige diesbezügliche theoretische Abschätzungen liegen bereits vor, und an Ag-Pd-Legierungen zeigte sich auch experimentell, daß Tempern verformter Proben einen merklich größeren Einfluß auf die Gitterleitfähigkeit hat. Wegen Einzelheiten muß hier auf die Originalliteratur verwiesen werden (56) (57).

Es wurden bisher scheinbar weder theoretische noch experimentelle Untersuchungen über Einflüsse punktförmiger Fehlstellen auf die magnetischen Eigenschaften von Substanzen durchgeführt, obwohl ein solcher Einfluß nicht unwahrscheinlich ist; enthält doch die erfolgreiche Theorie von L. Néel (58), welche die magnetische Sättigung formelmäßig beschreibt, u. a. ein Glied, das auf irregulär verteilte Hohlstellen (oder nichtmagnetische Einschlüsse), die allerdings größenordnungsmäßig über den Gitterkonstanten liegen, zurückgeht und das durch plastische Verformung eine Veränderung erfährt.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß einige wenige Versuche auf dem Gebiet der Kernresonanz vorliegen (59), die zeigen, daß die Charakteristika des Umspringens der Kernorientierung in empfindlicher Weise von der Umgebung der Kerne abhängen (wie ja auch die chemische Bindung von Einfluß ist). Bei Cu und Al konnten Abweichungen von der kubischen Symmetrie im atomistischen Maßstab entdeckt werden, woraus sich weiters gewisse Aussagen über Fehlstellenlagerungen (Versetzungen, punktförmige Fehlstellen) machen lassen.

### Zusammenfassung

Die verschiedenen experimentellen und theoretischen Verfahren lassen noch keineswegs überall eine befriedigende Übereinstimmung erkennen. Beim Experiment liegen die Schwierigkeiten vor allem in der Durchführung möglichst empfindlicher und genauer Messungen, deren Verbesserung derzeit auf dem Gebiet der Kalorimetrie und Dichtemessung kaum möglich erscheint, hingegen bei der elektrischen Widerstandsmessung noch Fortschritte erhoffen läßt. Die Theorien zeigen selbst untereinander noch starke Differenzen in den Resultaten. Es ist anzunehmen, daß vor allem weitere Parallelmessungen mehrerer

physikalischer Eigenschaften wertvolle Hinweise auf die Richtigkeit der verschiedenen Theorien erbringen werden. Eine besondere Schwierigkeit liegt in der Deutung experimenteller Ergebnisse insofern, als die Zuordnung einer Eigenschaftsänderung zu genau einer Fehlstellengattung (also z. B. Einzelleerstellen) bisher noch nirgends völlig überzeugend geglückt ist, weil jedes bisher bekannte experimentelle Verfahren zur Erzeugung nicht nur gerade einer Fehlstellengattung führt, sondern vielmehr sehr komplexe Bedingungen schafft.

## Summary

The different experimental and theoretical methods do not always indicate by any means satisfactory conformity. In the case of experiments the difficulties are found in the working out of the most sensitive and accurate measurements, an improvement in the field of calorimetry and densimetry hardly appears probable at the present moment, however progress might be looked out for in the measurement of electrical resistance. If working according to the different theories, considerable differences of the results can be observed. It may therefore be assumed,

that further simultaneous measurements of several physical characteristics will furnish valuable hints regarding the correctness of the various theories. The interpretation of the results of experiments offers particular difficulties, since the coordination of one change of characteristics to one specific kind of imperfections (e.g. single vacancies) has not been fully convincingly established anywhere, because every known experimental method for their generation does not produce one specific kind, but creates rather complex conditions.

## Résumé

Les différents procédés théoriques et expérimentaux ne permettent pas de constater toujours une conformité satisfaisante. En ce qui concerne les expériences, les difficultés se présentent avant tout lorsqu'il faut faire des mesures très exactes et sensibles et dont l'amélioration ne paraît guère possible sur le domaine de la calorimétrie et de la densimétrie tandis que l'on peut attendre du progrès de la mesure de la résistance électrique. Les résultats obtenus suivant les théories présentent des différences considérables. L'auteur admet que surtout les mesures effectuées simultanément de plu-

sieurs caractéristiques physiques donneront des indications importantes sur l'exactitude des différentes théories. L'interprétation des résultats des expériences présente des difficultés particulières vu que la coordination d'un changement des caractéristiques à une classe déterminée d'imperfections (à savoir des lacunes) n'a pas encore été fixée d'une manière concluante, car toutes les méthodes expérimentales connues par leur formation ne produisent pas une sorte particulière de défauts ponctuels, mais créent des conditions complexes.

## Literaturverzeichnis

- Frenkel, J., Zeitschr. Phys. 35 (1926), S. 652.
- Stöckmann, F., Zeitschr. Phys. 127 (1950), S. 563.
- Wagner, C., u. W. Schottky, Zeitschr. Phys. Chem. B 11 (1931), S. 163.
- Mott, N. F., u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals. Clarendon Press, Oxford 1948.
- Huntington, H. B., Phys. Rev. 61 (1942), S. 325.
- Huntington, H. B., u. F. Seitz, Phys. Rev. 61 (1942), S. 315.
- Bartlett, J. H., u. G. J. Dienes, Phys. Rev. 89 (1953), S. 848.
- Kuhlmann-Wilsdorf, D., u. a., Phil. Mag. 3 (1958), S. 125; Zeitschr. Metallkde. 49 (1958), S. 584.
- Huntington, H. B., Phys. Rev. 91 (1953), S. 1092.
- Lintner, K., u. E. Schmid, Ergeb. d. exakt. Naturwiss. 28 (1955), S. 302.
- Seeger, A., Handb. d. Physik VII/1, Springer, Berlin 1955, S. 431.
- Cottrell, A. H., Sympos. on Vacancies etc. Harwell 1957, The Institute of Metals London 1958.
- Cottrell, A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Clarendon Press, Oxford 1953.
- Friedel, J., Les Dislocations, Gauthier-Villars, Paris 1956.
- Seeger, A., u. a., Phil. Mag. 2 (1957), S. 323.
- Bradley, A. J., A. Taylor u. H. Lipson, Proc. Roy. Soc. 159 A, (1937), S. 56; 173 A (1939), S. 232.
- Anderson, J. S., Sympos. No. 9 of The National Physical Laboratory, London, Her Majesty's Stationary Office 1959.
- Seitz, F., Acta cryst. 3 (1950), 355.
- Zener, C., Imperfections in nearly perfect crystals, S. 289, J. Wiley & Sons, New York 1952.
- Paneth, H. R., Phys. Rev. 80 (1950), S. 708.
- Fues, E., u. H. Stumpf, Zeitschr. Naturf. 10a (1955), S. 136.
- Kirkendall, E. O., Trans. AIME 147 (1942), S. 104.
- LeClaire, A. D., Progr. Metal Phys. 1 (1949), S. 306; 4 (1954), S. 265.
- Darken, L. S., Trans. AIME 175 (1948), S. 184.
- Seeger, A., Handb. d. Physik VII/1, S. 419, Springer, Berlin 1955.
- Fumi, F. G., Phil. Mag. 46 (1955), S. 1007.
- Blatt, F. J., Phys. Rev. 99 (1955), S. 1708; 103 (1956), S. 1905.
- Dexter, D. L., Phys. Rev. 103 (1956), S. 107.
- Broom, T., Proc. Phys. Soc. 65 B (1952), S. 871.
- Seeger, A., Canad. Journ. Phys. 34 (1956), S. 1219.
- Blatt, F. J., u. a., Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), S. 115.
- Corbett, J. W., u. a., Phys. Rev. 104 (1956), S. 850.
- Seitz, F., u. J. S. Koehler, Solid State Physics 2, S. 305, Academic Press, New York 1956.
- Blewitt, T. H., Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), S. 130.
- Cooper, H. G., u. a., Phys. Rev. 94 (1954), S. 496; 97 (1955), S. 599.
- Lomer, W. M., u. A. H. Cottrell, Phil. Mag. 46 (1955), S. 711.
- Overhauser, A. W., Phys. Rev. 90 (1953), S. 393; 94 (1954), S. 1551.
- Wruck, D., u. C. Wert, Acta Met. 3 (1955), S. 115.
- Pearson, W. B., Phys. Rev. 97 (1955), S. 666.
- Manintveld, J. A., Nature 169 (1952), S. 623.
- Broom, T., u. R. K. Ham, Sympos. on Vacancies etc. Harwell 1957, S. 55, The Institute of Metals, London 1958.
- Clarebrough, L. M., u. a., Proc. Roy. Soc. 215 A (1952), S. 507; 232 A (1955), S. 252; Trans. AIME 203 (1955), S. 99; Phil. Mag. 1 (1957), S. 528.

43. Boas, W., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, Lake Placid Conference, S. 333, J. Wiley & Sons, New York 1957.
44. Henderson, J. W., u. J. S. Koehler, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), S. 204.
45. Greenfield, P., u. M. B. Bever, Acta Met. 4 (1956), S. 433.
46. Wechsler, M. S., u. a., Journ. Appl. Phys. 30 (1959), S. 42.
47. Nicholas, J. F., Phil. Mag. 46 (1955), S. 87.
48. Hirsch, P. B., Progr. Metal Phys. 6 (1956), S. 236.
49. Molenaar, J., u. W. H. Aarts, Nature 166 (1950), S. 690.
50. Eshelby, J. D., Journ. Appl. Phys. 25 (1954), S. 255; Acta Met. 3 (1955), S. 487.
51. Tucker, C. W. jr., u. J. B. Sampson, Acta Met. 2 (1954), S. 433.
52. Stehle, H., u. A. Seeger, Zeitschr. Phys. 146 (1956), S. 217.
53. Simmons, R. O., u. R. W. Balluffi, Bull. Am. Phys. Soc. 2 (1957), S. 151.
54. Kammer, E. W., Journ. Appl. Phys. 29 (1959), S. 1122.
55. Klemens, P. G., Proc. Phys. Soc. 68 A (1955), S. 1113.
56. Kemp, W. R. G., u. a., Proc. Phys. Soc. 67 A, (1954), S. 728; Proc. Roy. Soc. 233 A (1954), S. 480.
57. Mendelssohn, K., u. H. Montgomery, Phil. Mag. 1 (1956), S. 718.
58. Néel, L., Journ. Phys. Rad. 9 (1948), S. 184, 193.
59. Bloembergen, N., u. T. J. Rowland, Acta Met. 1 (1953), S. 731; 3 (1955), S. 74.

# Grundlagen und Methoden der Pulverstatistik<sup>\*)</sup>

Von A. Vidmajer und R. Brenner, Hanau

*(Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Pulverstatistik: Teilcheneigenschaften; Pulvereigenschaften; Verteilungsfunktionen; Summengrößen der Teilcheneigenschaften; Eigenschaftssummen für Pulverfraktionen; Pulvercharakteristiken; Lage und Größe der Maxima von Verteilungsfunktionen; arithmetische Mittelwerte der Teilcheneigenschaften; Streuungen der Teilcheneigenschaften um ihre Mittelwerte; geometrische Mittelwerte der Teilcheneigenschaften; Verteilungen der Gesamtpulvereigenschaften auf die Korngrößenordnungen; Dispersion von Pulververteilungen; Feinheit oder Dispersität von Pulvern; substituierte Verteilungsfunktionen; Funktionsparameter; Geltungsbereich pulverstatistischer Aussagen; Rosin-Rammler'sche Pulververteilungen; Pulververteilungen nach dem logarithmisch-Gauß'schen Gesetz.)*

*(Principles of powder statistics: particle properties; powder properties; functions of distribution; size of sums of particle properties; sums of properties of powder fractions: powder characteristics; position and size of the maxima of functions of distribution; arithmetical mean values of the particle properties; dispersions of the particle properties about their mean values; geometrical mean values of the particle properties; distribution of the total powder properties to the classifications of grain sizes; dispersion of powder distributions, fineness or dispersiveness of powders; substituted functions of distributions; function parameter; range of application of powder statistical statements; distribution of powder according to Rosin-Rammler, distribution of powder according to the logarithmic law of Gauss.)*

*(Les normes générales de la statistique des poudres; les propriétés des particules et des poudres; les fonctions de répartition; les sommes intégrées des propriétés de particules; sommes des caractéristiques pour les fractions des poudres; caractéristiques des poudres; disposition et grandeur de maxima de fonctions de répartition; les valeurs moyennes arithmétiques des propriétés de particules; la dispersion des caractéristiques de particules autour de leurs valeurs moyennes; les valeurs moyennes géométriques des caractéristiques de particules; les répartitions des propriétés des poudres complètes sur les ordres de grandeur de grain; la dispersion des répartitions de poudres; la finesse ou la dispersibilité des poudres; les fonctions substituées de répartition; des paramètres des fonctions; l'étendue d'indications statistiques de poudres; les répartitions de poudres suivant Rosin-Rammler; des répartitions de poudres suivant la loi logarithmique de Gauss.)*

## Einleitung

Die Eigenschaften von Pulvern und ähnlichen dispersen Systemen quantitativ zu beschreiben, ist ein bisher noch nicht befriedigtes Anliegen der Technik. Auf der einen Seite sind — besonders in Richtung auf das Feinstkorngebiet — die Methoden zur granulometrischen Analyse von Dispersoiden noch nicht in dem notwendigen Ausmaß präzisiert und stehen in Bezug auf die Genauigkeit ihrer Aussagen noch merklich hinter beispielsweise der chemischen oder der Röntgenfeinstrukturanalyse zurück. Hier können Verfeinerungen der Arbeitsmethoden wie etwa die Zuhilfenahme geeigneter Netzmittel für Turbidimeter- und andere Sedimentationsanalysen, die modernen Methoden der übermikroskopischen Präparationstechnik sowie die kritische Gegenüberstellung verschiedener Untersuchungsmethoden und eine großzügige Wahrnehmung der Möglichkeiten zur Mechanisierung in der Auswertung von Meßergebnissen in absehbarer Zeit eine sehr merkliche Steigerung der Meßwertgenauigkeit von Pulverkenngrößen bringen. — Andererseits besteht, wie die pulvertechnische Literatur zeigt, durchaus noch nicht allgemein Klarheit über die Voraussetzungen zur mathematischen Behandlung von Kollektiven, wie des weiteren auch noch keine Einheitlichkeit in der Definition von Pulverkenngrößen herrscht und schließlich die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Pulverkenngrößen noch nicht ausreichend klar gestellt sind.

Es ist deshalb von Interesse, die in der Pulverstatistik verwendeten beziehungsweise zu verwendenden grundlegenden Definitionen und Rechenmethoden einmal hinreichend präzise und zusam-

menfassend zu formulieren. Nicht zuletzt deswegen, weil grundlegende theoretische Betrachtungen über den Aufbau und die Struktur pulverförmiger Systeme und die Beschreibung der Zusammenhänge verschiedener pulvertechnischer Rechengrößen auch wertvolle Hinweise für die weitere Entwicklung von Analysemethoden geben können.

In den folgenden Abschnitten werden sowohl allgemeine als auch spezielle Gesichtspunkte der Pulverstatistik erläutert und behandelt. Wenngleich es dem gegebenen Rahmen und wohl auch der Natur der Sache nach unmöglich ist, alle Aspekte aususchöpfen, so wird doch versucht, alles Notwendige aufzunehmen und insbesondere die mathematischen und statistischen Zusammenhänge weitgehend elementar und in Anpassung an die Bedürfnisse der Praxis darzulegen.

## I. Gesetzmäßigkeiten der Pulverstatistik

Eine statistische und mathematisch-analytische Behandlung der Eigenschaften von Stoffen, die in disperser Form vorliegen, ist — soll sie einigermaßen bequem durchzuführen sein — an die Voraussetzung gebunden, daß die Einzelindividuen des betrachteten Kollektivs, zum Beispiel die Körner eines Pulvers, untereinander gestaltsähnlich sind, oder daß — falls eine Gestaltsdispersion besteht — diese bei allen Korngrößen qualitativ und quantitativ gleichartig ist. Es muß also eine von der Korngröße unabhängige mittlere Korngestalt geben. Diese Voraussetzung wird von den meisten Pulvern im großen und ganzen gut erfüllt (sind doch beispielsweise Carbo-nyl-, Reduktions-, Elektrolyt-, Hametag-, R.-Z.-Pulver usw., durch ihre charakteristischen, in hohem Maß von der Korngröße unabhängigen Teilchen-

<sup>\*)</sup> Aus dem Laboratorium der Vacuumschmelze AG, Hanau.

strukturen unterscheidbar). Eine weitere (selbstverständliche) Voraussetzung ist die stoffliche Einheitlichkeit des dispersen Systems.

Die im folgenden gebrachten Erläuterungen und Definitionsgleichungen gelten für jedes Pulver, das den oben genannten Bedingungen entspricht, unabhängig von dem Charakter der gerade vorliegenden Verteilung. Die die Verteilung beschreibende Ausgleichsfunktion soll allerdings stetig und differenzierbar sein; wie aber die pulvertechnische Praxis zeigt, ist diese Bedingung für native, das heißt im Herstellungszustand belassene Pulver praktisch immer leicht erfüllbar.

### A) Teilcheneigenschaften

$f(x)$  sei eine beliebige geometrische oder physikalische Eigenschaft eines einzelnen Pulverkorns.  $x$  ist ein von der Größe des Teilchens abhängiger Parameter, auf den wir bei der Besprechung des Begriffs der Korngröße sogleich näher eingehen werden.

Für einige wichtige spezielle Teilcheneigenschaften legen wir folgende Bezeichnungen fest:

$d(x)$  ist die Teilchengröße,  $o(x)$  die Teilchenoberfläche,  $v(x)$  das Teilchenvolumen,  $g(x)$  das Teilchengewicht und  $l(x)$  die Größenordnung des Einzelteilchens.

1. Als Maß für die Teilchengröße eines Pulverkorns verwendet man praktisch ausschließlich lineare Größenparameter, das heißt Parameter mit der Dimension einer Länge. Dabei bestehen aber durchaus keine allgemein gültigen Richtlinien für die Auswahl und Festlegung dieses Parameters. Bei Pulverteilchen mit regelmäßiger Gestalt, etwa kugel- oder würfelförmigen Teilchen, kann man einfach den Kugeldurchmesser oder die Kantenlänge des Würfels als Maß für die Teilchengröße angeben. Für unregelmäßig geformte Teilchen hat Andreasen\*) vorgeschlagen, die Kantenlänge des volumsgleichen Würfels als zugehörige Teilchengröße zu wählen. In ähnlicher Weise könnte man eine ganze Reihe konventioneller Definitionen für die Korngröße angeben. Dabei bleibt allerdings die Frage offen, wieweit man damit den Bedürfnissen der Praxis entgegenkommt. Wird doch bei technischen Untersuchungen nie die Kantenlänge des volumsgleichen Würfels unmittelbar bestimmt, sondern stets irgendeine andere, von der Art des angewendeten Analysenverfahrens abhängige Teilcheneigenschaft. Bei granulometrischen Analysen mit Siebsätzen kann man nur die Siebmaschenweite oder eine aus dieser abgeleitete Größe als Teilchengrößenparameter benützen; eine Sedimentationsanalyse ergibt als Teilchengröße den Durchmesser der Kugel mit den Sedimentationseigenschaften des in Frage stehenden Teilchens. Bei mikroskopischen Auszählungen gibt man zweckmäßig den mittleren

Durchmesser des Teilchens als Größenparameter an.

Der nach irgendeinem Verfahren ermittelte lineare Größenparameter  $x$  stellt also im allgemeinen nicht so etwas wie eine wahre Korngröße dar, sondern nur ein Relativmaß. Vorausgesetzt, daß die Einzelteilchen in dem zu messenden Kollektiv Gestaltähnlichkeit aufweisen, kann man  $d(x) \sim x$  setzen. Der Betrag des Proportionalitätsfaktors hängt von der Definition des Absolutwertes der Korngröße ab, das heißt davon, welchen von den (im allgemeinen unendlich vielen) Durchmessern des einzelnen Teilchens man als seinen Durchmesser festlegt. Da aber das durch  $x$  gegebene Relativmaß für alle weiteren Betrachtungen ausreicht, werden wir durch dieses selbst die Korngröße definieren; wir setzen also  $d(x) = x$ . Auch wenn wir im folgenden aus Anschaulichkeitsgründen zuweilen den Ausdruck Korndurchmesser verwenden, so ist damit immer die Größe  $x$  gemeint.

2. Die Teilchenoberfläche ist gegeben durch  $o(x) = \beta x^2$ , mit  $\beta$  als Oberflächenfaktor. Die Schreibweise  $o(x) = (\beta'x)^2$ , die man gelegentlich in der Literatur findet, drückt denselben Sachverhalt aus, da  $\beta = \beta'^2$ .
3. Das Teilchenvolumen  $v(x) = \alpha x^3$  ( $\alpha =$  Volumsfaktor). Für die Beziehung  $v(x) = (\alpha'x)^3$  gilt in Analogie zu oben  $\alpha = \alpha'^3$ .
4. Das Teilchengewicht  $g(x) = \gamma v(x) = \alpha\gamma x^3$  ( $\gamma =$  spez. Gewicht).
5. Die Größenordnung  $l(x)$  eines Teilchens drücken wir aus durch den natürlichen Logarithmus des Durchmessers,  $l(x) = \ln x$ . Diese Teilcheneigenschaft erscheint zunächst wenig anschaulich, ist aber — wie sich später bei der Behandlung spezieller Pulververteilungen zeigen wird — recht nützlich für die Beurteilung von Kollektiven.

Es sei noch erwähnt, daß man die Korngröße  $d_3(x) = \sqrt[3]{v(x)} = \alpha'x$ , die als die Kantenlänge des volumsgleichen Würfels definiert ist, als „auf das Volumen bezogene“ Korngröße bezeichnen kann und ähnlich die von der Oberfläche des Teilchens hergeleitete Korngröße  $d_o(x) = \sqrt{o(x)} = \beta'x$  als die „auf die Oberfläche bezogene“ Korngröße (sie gibt als Maß für die Teilchengröße die Seitenlänge des der Kornoberfläche inhaltsgleichen Quadrates an).

Während die Teilcheneigenschaft 5) eine transzendenten Funktion von  $x$  ist, sind die Eigenschaften 1) bis 4) bis auf konstante Dimensionsfaktoren (wie zum Beispiel  $\gamma$ ) einfache geometrische Funktionen von  $x$ , für die man allgemein  $f(x) = cx^k$  schreiben kann. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit näher behandelten rein geometrischen Teilcheneigenschaften. — Die Einteilung der Teilcheneigenschaften in „einfache geometrische“ und „andere“ ist für die folgenden allgemeinen Pulver-

\*) A. H. M. Andreasen, VDI-Forschungsheft 399.

betrachtungen deshalb von Interesse, weil dadurch viele pulverstatistische Zusammenhänge für die erste Eigenschaftsgruppe — also für alle diejenigen Teilcheneigenschaften, die sich vom linearen Größenparameter nur durch einen beliebigen Zahlenfaktor oder durch einen beliebigen Wert des Potenzexponenten von  $x$  oder durch beide gleichzeitig unterscheiden — viel konkreter formuliert werden können, als wenn wir uns auf die Beschreibung des allgemeinsten Falles allein beschränken müßten.

Tabelle 1

einfache geometrische Teilcheneigenschaft:	Zahlenfaktor	Dimensionsparameter
$f(x) = cx^k$	$c$	$k$
Gewicht $g(x) = \alpha\gamma x^3$	$\alpha\gamma$	3
Volumen $v(x) = \alpha x^3$	$\alpha$	3
Oberfläche $o(x) = \beta x^2$	$\beta$	2
Größe $d(x) = x$	1	1
Zahl $n(x) = 1$	1	0

### B) Pulvereigenschaften

Die konventionellen Angaben über die Eigenschaften eines Pulvers beschränken sich gewöhnlich auf die Angabe der oberen und unteren Teilchengröße sowie des Schüttgewichts und Rüttelgewichts. Es fällt meist dem Verbraucher zu, eingehendere Untersuchungen für seinen besonderen Bedarfsfall anzustellen. Wir wollen nachstehend nicht die Herleitung dieser konventionellen technologischen Größen behandeln, sondern die allgemeinen Grundlagen einer Pulverstatistik beschreiben, deren Kenntnis und Anwendung geeignet erscheinen, die technisch notwendigen Strukturuntersuchungen auf eine sinnvolle Auswahl zu beschränken und die Ergebnisse richtig zu beurteilen und auszuwerten. Dabei werden zunächst die Zusammenhänge einer Reihe von Pulvereigenschaften aufgezeigt, ohne irgendwelche spezielle Verteilungsfunktionen zugrunde zu legen. Auch die allgemeinen statistischen Gesichtspunkte sollen erst später erörtert werden.

Ein Pulver besteht aus einer sehr großen Zahl von Einzelteilchen. Wenn wir voraussetzen, daß alle Teilchen aus demselben Stoff bestehen und etwa eine größenunabhängige Struktur besitzen, so sind das wohl alle gemeinsamen Merkmale, die sie aufweisen. Es dürfte nicht leicht fallen, in einem Pulver auch nur zwei geometrisch völlig übereinstimmende Teilchen aufzufinden. Wohl aber ist es möglich, die Teilchen, deren Größe wir ja durch unseren Größenparameter  $x$  charakterisieren können, zunächst in Abhängigkeit von diesem, zahlenmäßig zu ordnen, indem wir (durch Auszählen) die Zahl  $N_i$  der Teilchen in den einzelnen Größenbereichen  $x_i$  bis  $x_{i+1}$  feststellen. Dabei wird im allgemeinen nicht für alle Intervalle, die wir als gleich groß gewählt betrachten wollen, die Zahl  $N_i$  der Pulverkörner konstant sein,

man wird vielmehr eine Abhängigkeit der jeweiligen Kornzahl von der Lage des Intervalls, also von der Korngröße beziehungsweise dem linearen Größenparameter  $x$  feststellen. Diese Abhängigkeit bezeichnen wir mit  $N(x)$ , nennen sie die Kornzahlverteilung des Pulvers und definieren sie wie folgt: Ist  $dN = N(x)dx$  die Anzahl der Pulverteilchen in dem kleinen Korngrößenbereich zwischen  $x$  und  $x + dx$ , so ist  $N(x)$  die Kornzahlverteilung. Die spezielle mathematische Form dieser Funktion ist für die folgenden Überlegungen zunächst belanglos.

Die Gesamtzahl  $N$  aller Teilchen eines Pulvers ist offensichtlich gegeben durch  $N = \int_0^{\infty} N(x)dx$ . Die Anzahl der Teilchen  $\leq x$  (die also durch ein Sieb mit der lichten Maschenweite  $x$  hindurchfallen) ist  $\int_0^x N(x)dx$ ; wir wollen sie mit  $D_n(x)$  bezeichnen. Die Gesamtzahl der Teilchen  $> x$  (also der Rückstand auf dem Sieb mit der Maschenweite  $x$ ) ist entsprechend  $\int_x^{\infty} N(x)dx$  und wird mit  $R_n(x)$  bezeichnet. Da  $N = D_n(x) + R_n(x)$ , kann man auch schreiben  $R_n(x) = N - \int_0^x N(x)dx$ . Die Funktionen  $D_n(x)$  und  $R_n(x)$  nennt man Charakteristiken.  $D_n(x)$  ist die Durchgangs-,  $R_n(x)$  die Rückstandscharakteristik der Teilchenzahl eines Pulvers. Aus  $D_n(x)$  beziehungsweise  $R_n(x)$  erhält man durch Differentiation wieder die Kornzahlverteilung\*

$$N(x) = \frac{d}{dx} D_n(x), \text{ bzw. } N(x) = -\frac{d}{dx} R_n(x).$$

Damit haben wir die wichtigsten Funktionen zur Beschreibung von Pulvern definiert, soweit es die rein zahlenmäßige Charakterisierung betrifft. Man kann nun in ähnlicher Weise die Werte aller von  $x$  abhängigen Teilcheneigenschaften auch auf das Gesamtpulver bezogen darstellen. Bei der allgemeinen Herleitung dieser Zusammenhänge wollen wir zum besseren Verständnis ein konkretes Beispiel mitrechnen, nämlich die Verteilung  $G(x)$  des Pulvergewichtes. Diese speziellen Angaben setzen wir in edkige Klammern hinter die allgemeinen Ausdrücke und Ableitungen.

$F(x)$  [ $G(x)$ ] sei als jene Funktion definiert, die angibt, wie sich die Summengröße  $F$  [ $G$ ] einer beliebigen Teilcheneigenschaft  $f(x)$  [des Teilchengewichtes  $g(x) = \alpha\gamma x^3$ ] auf die einzelnen Korngrößenbereiche verteilt. Ist  $dF$  die Summe der Eigenschaftswerte  $f(x)$  über alle Teilchen mit Korngrößen zwischen  $x$  und  $x+dx$  [ $dG =$  das Gewicht aller Teilchen mit dem Gewicht  $g(x)$  im Korngrößenbereich zwischen  $x$  und  $x+dx$ ], so ist leicht einzusehen, daß  $dF = f(x)dN =$

\* Bei Pulveranalysen erhält man ja als erstes Ergebnis meist Charakteristiken, da bei fast allen granulometrischen Methoden das Pulver bei jeder Einzelmessung in zwei Fraktionen oberhalb bzw. unterhalb eines gewissen Eigenschaftswertes zerlegt wird. Die graphische Differentiation ergibt dann die zugehörige Verteilungsfunktion.

$f(x)N(x)dx$  [ $dG = g(x)dN = g(x)N(x)dx$ ]. Man kann diesen Summenwert  $dF$  [ $dG$ ] also als Produkt aus der Teilchenzahl  $dN$  in dem kleinen Bereich zwischen  $x$  und  $x+dx$  und dem Eigenschaftswert  $f(x)$  an der Stelle  $x$  [dem Gewicht  $g(x)$  des Teilchens mit der Größe  $x$ ] schreiben. Die Verteilungsfunktion  $F(x)$  [ $G(x)$ ] ist demnach gegeben durch  $N(x)f(x)$  [ $N(x)g(x) = \alpha\gamma x^3 N(x)$ ].

Die Summengröße  $F$  der Eigenschaft  $f(x)$ , also die Summe der Eigenschaftswerte aller Teilchen eines Pulvers [das Gesamtpulvergewicht  $G$ ], wird ausgedrückt durch  $F = \int_0^{\infty} F(x)dx = \int_0^{\infty} f(x)N(x)dx$

$$[G = \int_0^{\infty} G(x)dx = \int_0^{\infty} g(x)N(x)dx = \int_0^{\infty} \alpha\gamma x^3 N(x)dx].$$

Für die allgemeinen Durchgangs- und Rückstandscharakteristiken  $D_f(x)$  und  $R_f(x)$  gilt:

$$D_f(x) + R_f(x) = F \quad [D_g(x) + R_g(x) = G]$$

und

$$D_f(x) = \int_0^x F(x)dx = \int_0^x f(x)N(x)dx$$

$$R_f(x) = F - \int_0^x F(x)dx = \int_x^{\infty} F(x)dx;$$

daraus folgt

$$F(x) = \frac{d}{dx} D_f(x) = - \frac{d}{dx} R_f(x).$$

[Also in unserem speziellen Beispiel:

$$D_g(x) = \int_0^x G(x)dx = \int_0^x g(x)N(x)dx$$

$$R_g(x) = G - \int_0^x G(x)dx = \int_x^{\infty} G(x)dx;$$

daraus folgt

$$G(x) = \frac{d}{dx} D_g(x) = - \frac{d}{dx} R_g(x)].$$

Von den bisher angegebenen einfachen Zusammenhängen können wir die allgemeinen und speziellen Ergebnisse zusammenfassen. Wir unterscheiden:

### 1. Verteilungsfunktionen

a) Allgemeine Verteilungsfunktion einer beliebigen Teilcheneigenschaft:

$$F(x) = f(x)N(x) = \frac{d}{dx} D_f(x).$$

Wenn  $f(x) = cx^k$ , dann wird  $F(x) = cx^k N(x)$ .

b) Verteilung des Gesamtpulvergewichtes auf die Korngrößen:

$$G(x) = g(x)N(x) = \alpha\gamma x^3 N(x) = \frac{d}{dx} D_g(x).$$

c) Verteilung des Gesamtpulvervolumens auf die Korngrößen:

$$V(x) = v(x)N(x) = \alpha x^3 N(x) = \frac{d}{dx} D_v(x).$$

d) Verteilung der Gesamtoberfläche eines Pulvers auf die Korngrößen:

$$O(x) = o(x)N(x) = \beta x^2 N(x) = \frac{d}{dx} D_o(x).$$

e) Verteilung des Gesamtpulverdurchmessers auf die Korngrößen:

$$\Delta(x) = d(x)N(x) = xN(x) = \frac{d}{dx} D_d(x).$$

f) Kornzahlverteilung:  $N(x) = \frac{d}{dx} D_n(x)$ .

g) Verteilung der Gesamtgrößenordnung auf die Korngrößen:

$$L(x) = l(x)N(x) = \ln x \cdot N(x) = \frac{d}{dx} D_l(x).$$

### 2. Summengrößen der Teilcheneigenschaften

a) Allgemeine Summengröße:  $F = \int_0^{\infty} F(x)dx = \int_0^{\infty} f(x)N(x)dx$ , wobei  $F$  die Summe der Eigenschaftswerte  $f(x)$  über alle Teilchen eines Pulvers darstellt. Für die einfachen geometrischen Teilcheneigenschaften gilt  $F = \int_0^{\infty} cx^k N(x)dx$ .

b) Gesamtpulvergewicht:

$$G = \int_0^{\infty} g(x)dx = \int_0^{\infty} g(x)N(x)dx = \alpha\gamma \int_0^{\infty} x^3 N(x)dx.$$

c) Gesamtpulvervolumen:

$$V = \int_0^{\infty} v(x)dx = \int_0^{\infty} v(x)N(x)dx = \alpha \int_0^{\infty} x^3 N(x)dx.$$

d) Gesamtpulveroberfläche:

$$O = \int_0^{\infty} o(x)dx = \int_0^{\infty} o(x)N(x)dx = \beta \int_0^{\infty} x^2 N(x)dx.$$

e) Gesamtpulverdurchmesser (Summe der Größenparameter  $x$  über alle Teilchen des Pulvers):

$$\Delta = \int_0^{\infty} \Delta(x)dx = \int_0^{\infty} d(x)N(x)dx = \int_0^{\infty} xN(x)dx.$$

f) Gesamtteilchenzahl eines Pulvers:

$$N = \int_0^{\infty} N(x)dx.$$

g) Gesamtgrößenordnung eines Pulvers (Summe aller  $\ln x$  über sämtl. Pulverteilchen):

$$L = \int_0^{\infty} L(x)dx = \int_0^{\infty} l(x)N(x)dx = \int_0^{\infty} \ln x \cdot N(x)dx.$$



## 3. Eigenschaftssummen für Pulverfraktionen

## a) Differentielle Fraktionen:

Die Summe  $dF$  der Eigenschaftswerte  $f$  an der Stelle  $x$  über alle zwischen  $x$  und  $x+dx$  liegenden Teilchen ist gleich dem Produkt der Zahl  $dN$  der Teilchen zwischen  $x$  und  $x+dx$ , multipliziert mit  $f$  an der Stelle  $x$ , also  $dF = F(x)dx = f(x)N(x)dx$ .

## b) Endliche Fraktionen:

Die Summe der Eigenschaftswerte  $f$  aller zwischen zwei Korngrößen  $x_1$  und  $x_2$  liegenden Teilchen ist dementsprechend gegeben durch

$$\int_{x_1}^{x_2} dF(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)N(x)dx = D_f(x_2) - D_f(x_1).$$

Falls  $f(x) = cx^k$ , können wir auch schreiben:

$$dF = cx^k N(x)dx \text{ und } \int_{x_1}^{x_2} dF(x) = c \int_{x_1}^{x_2} x^k N(x)dx.$$

## 4. Pulvercharakteristiken

a) Diese Funktionen geben allgemein an, wieviel von der Summengröße  $F$  unterhalb (Durchgangscharakteristik  $D_f(x)$ ) oder oberhalb (Rückstandscharakteristik  $R_f(x)$ ) eines bestimmten Wertes von  $x$  liegt. Immer ist  $D_f(x) + R_f(x) = F$ .

$$D_f(x) = \int_0^x F(x)dx = \int_0^x f(x)N(x)dx,$$

$$R_f(x) = F - \int_0^x F(x)dx = \int_x^\infty F(x)dx$$

bzw. für  $f(x) = cx^k$ :  $D_f(x) = c \int_0^x x^k N(x)dx$  und

$$R_f(x) = c \int_x^\infty x^k N(x)dx.$$

## b) Gewichtcharakteristiken:

$$D_g(x) = \int_0^x G(x)dx = \int_0^x g(x)N(x)dx = \\ = \alpha \gamma \int_0^x x^3 N(x)dx;$$

$$R_g(x) = G - \int_0^x G(x)dx = \int_x^\infty G(x)dx.$$

## c) Volumencharakteristiken:

$$D_v(x) = \int_0^x V(x)dx = \int_0^x v(x)N(x)dx = \\ = z \int_0^x x^3 N(x)dx;$$

$$R_v(x) = V - \int_0^x V(x)dx = \int_x^\infty V(x)dx.$$

## d) Oberflächencharakteristiken:

$$D_o(x) = \int_0^x O(x)dx = \int_0^x o(x)N(x)dx = \\ = \beta \int_0^x x^2 N(x)dx;$$

$$R_o(x) = O - \int_0^x O(x)dx = \int_x^\infty O(x)dx.$$

## c) Durchmessercharakteristiken:

$$D_d(x) = \int_0^x \Delta(x)dx = \int_0^x d(x)N(x)dx = \\ = \int_0^x xN(x)dx;$$

$$R_d(x) = \Delta - \int_0^x \Delta(x)dx = \int_x^\infty \Delta(x)dx.$$

## f) Kornzahlcharakteristiken:

$$D_n(x) = \int_0^x N(x)dx;$$

$$R_n(x) = N - \int_0^x N(x)dx = \int_x^\infty N(x)dx.$$

## g) Größenordnungscharakteristiken:

$$D_l(x) = \int_0^x L(x)dx = \int_0^x l(x)N(x)dx = \\ = \int_0^x \ln x \cdot N(x)dx;$$

$$R_l(x) = L - \int_0^x L(x)dx = \int_x^\infty L(x)dx.$$

Darüber hinaus interessieren nun auch noch andere Aussagen, die aus den bisher erfaßten Zusammenhängen errechenbar sind. Es sind dies die Lage und Größe der Verteilungsmaxima, die arithmetischen Mittelwerte der verschiedenen Teilcheneigenschaften, die Streuung der Eigenschaftswerte um diese Mittelwerte, die geometrischen Mittelwerte der Teilcheneigenschaften und die Halbwertsbreite der Pulververteilung. In den folgenden Punkten sollen diese verschiedenen Rechengrößen in einzelnen behandelt werden:

## 5. Die Lage und Größe der Maxima von Verteilungsfunktionen

Der allgemeine Berechnungsgang ist verhältnismäßig einfach. Man setzt  $\frac{d}{dx}F(x) = 0$  und erhält daraus durch Auflösen nach  $x$  die Lage  $x_{F(\max)}$  des Maximums. Durch Einsetzen dieses Wertes in  $F(x)$  ergibt sich der Betrag  $F_{(\max)}$  des Maximums.

Die Aufeinanderfolge der Verteilungsmaxima von einfachen geometrischen Teilcheneigenschaften in Richtung wachsender Korngröße ist bei allen Pulvern dieselbe, sofern sie nur ein Kornzahlmaximum aufweisen. Man findet sie leicht durch folgende einfache Überlegung:

An der Stelle  $x_{d(\max)}$  des Maximums der Durchmesserkurve ist

$$\frac{d\Delta(x)}{dx} = N(x) + xN'(x) = 0$$

also

$$x_{d(\max)} = - \left( \frac{N(x)}{N'(x)} \right)_x = x_{d(\max)}$$

Da nun  $x_{A(\max)} \geq 0$ , muß notwendig  $N'(x_{A(\max)}) \leq 0$  sein, das heißt aber, daß  $x_{A(\max)} \geq x_{N(\max)}$ .

Ebenso ist bei  $x_{O(\max)}$

$$\frac{d}{dx} O(x) = \frac{d}{dx} \beta x \Delta(x) = \beta(\Delta(x) + x \Delta'(x)) = 0$$

also

$$x_{O(\max)} = - \left( \frac{\Delta(x)}{\Delta'(x)} \right)_x = x_{O(\max)}$$

und es folgt notwendig

$$x_{O(\max)} \geq x_{A(\max)}$$

usw. Es gilt also, wenn nur ein Kornzahlmaximum vorhanden ist, allgemein

$$x_{N(\max)} \leq x_{A(\max)} \leq x_{O(\max)} \leq x_{V(\max)} = x_{G(\max)}$$

Das Maximum der Größenordnungskurve läßt sich auf diese Weise nicht festlegen, da der Logarithmus bei  $x=1$  sein Vorzeichen wechselt. Tatsächlich findet man das Größenordnungsmaximum an beliebigen Stellen außerhalb oder zwischen den übrigen Maxima.

#### 6. Die arithmetischen Mittelwerte der Teilcheneigenschaften

a) Der arithmetische Mittelwert  $\bar{f}$  einer Teilcheneigenschaft  $f(x)$  ist definiert durch den Quotienten aus der Summengröße  $F$  der Eigenschaft  $f(x)$  und der Gesamtteilchenzahl  $N$  des Pulvers, also

$$\bar{f} = \frac{F}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} f(x) N(x) dx;$$

insbesondere für  $f(x) = cx^k$ :

$$\bar{f} = \frac{c}{N} \int_0^{\infty} x^k N(x) dx$$

Für die speziellen Teilcheneigenschaften betragen demnach die Mittelwerte:

b) Mittleres Teilchengewicht:

$$\bar{g} = \frac{G}{N} = \frac{\alpha \gamma}{N} \int_0^{\infty} x^3 N(x) dx$$

c) Mittleres Teilchenvolumen:

$$\bar{v} = \frac{V}{N} = \frac{\lambda}{N} \int_0^{\infty} x^3 N(x) dx$$

d) Mittlere Teilchenoberfläche:

$$\bar{o} = \frac{O}{N} = \frac{\beta}{N} \int_0^{\infty} x^2 N(x) dx$$

e) Mittlerer Korndurchmesser:

$$\bar{d} = \frac{\Delta}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} x N(x) dx$$

f) Mittlere Teilchenzahl:

$$\bar{n} = 1$$

g) Mittlere Größenordnung:

$$I = \frac{L}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \ln x \cdot N(x) dx$$

#### 7. Streuungen der Teilcheneigenschaften um ihre Mittelwerte

a) Die Streuung  $\delta_f$  der Eigenschaft  $f(x)$  um den Mittelwert  $\bar{f}$  ist ein Maß für die Dispersion dieser speziellen Eigenschaft bei dem vorliegenden Pulver. Man definiert

$$\delta_f = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} (f(x) - \bar{f})^2 N(x) dx} = \sqrt{\bar{f}^2 - \bar{f}^2}$$

wobei  $(f(x) - \bar{f})^2$  das Quadrat der Abweichung der Eigenschaft  $f(x)$  von ihrem Mittelwert  $\bar{f}$ ,  $\bar{f}^2 = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} (f(x))^2 N(x) dx$  das mittlere Quadrat der

Eigenschaft  $f(x)$  und  $\left(\frac{F}{N}\right)^2$  das Quadrat des Mittelwertes der Eigenschaft  $f(x)$  ist.

Dementsprechend gilt für einfache geometrische Teilcheneigenschaften

$$\delta_f = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} (cx^k)^2 N(x) dx - \left(\frac{F}{N}\right)^2}$$

b) Streuung des Teilchengewichtes:

$$\delta_g = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \alpha^2 \gamma^2 x^6 N(x) dx - \left(\frac{G}{N}\right)^2}$$

c) Streuung des Teilchenvolumens:

$$\delta_v = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \alpha^2 x^6 N(x) dx - \left(\frac{V}{N}\right)^2}$$

d) Streuung der Teilchenoberfläche:

$$\delta_o = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \beta^2 x^4 N(x) dx - \left(\frac{O}{N}\right)^2}$$

e) Streuung des Korndurchmessers:

$$\delta_d = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} x^2 N(x) dx - \left(\frac{\Delta}{N}\right)^2}$$

f) Teilchenzahlstreuung:

$$\delta_n = 0;$$

g) Streuung der Größenordnung:

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} (\ln x)^2 N(x) dx - \left(\frac{L}{N}\right)^2}$$

### 8. Geometrische Mittelwerte der Teilcheneigenschaften

a) Der geometrische Mittelwert  $\bar{f}_{\text{geom}}$  von  $f(x)$  ist

$$\bar{f}_{\text{geom}} = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^{\infty} f(x_i)}$$

wobei der Index  $i$  sämtliche Teilchen des Pulvers numeriert. Wir errechnen zunächst das Produkt der Teilcheneigenschaft  $f(x)$  für alle zwischen  $x$  und  $x+dx$  liegenden Teilchen. Dieses ist

$$\left(f(x)\right)^{N(x)dx} = e^{\ln(f(x)) \cdot N(x)dx}$$

Das Produkt der Eigenschaften  $f(x)$  aller Teilchen des Pulvers ist

$$\prod_{i=1}^{\infty} f(x_i) = e^{\left(\sum_{i=1}^{\infty} \ln f(x_i)\right)} = e^{\int_0^{\infty} \ln f(x) \cdot N(x)dx}$$

Die  $N$ -te Wurzel aus diesem Produkte ist das gesuchte geometrische Mittel

$$\bar{f}_{\text{geom}} = e^{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \ln f(x) \cdot N(x)dx}$$

Für die einfachen geometrischen Teilcheneigenschaften kann man die allgemeine Rechnung noch weiter führen. Es wird

$$\begin{aligned} \bar{f}_{\text{geom}} &= e^{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \ln(cx^k) \cdot N(x)dx} = \\ &= e^{\frac{1}{N} \int_0^{\infty} (\ln c + k \ln x) \cdot N(x)dx} = \\ &= e^{\frac{\ln c}{N} \int_0^{\infty} N(x)dx} \cdot e^{\frac{k}{N} \int_0^{\infty} \ln x \cdot N(x)dx} = \\ &= e^{\frac{\ln c}{N} \cdot \frac{L}{N}} \cdot e^{\frac{kL}{N}} = ce^{\frac{kL}{N}} \end{aligned}$$

b) Geometrischer Mittelwert des Teilchengewichtes:

$$\bar{g}_{\text{geom}} = \alpha \gamma e^{\beta L}$$

c) Geometrisches Mittel des Teilchenvolumens:

$$\bar{v}_{\text{geom}} = \alpha e^{\beta L}$$

d) Geometrisches Mittel der Teilchenoberfläche:

$$\bar{o}_{\text{geom}} = \beta e^{2L}$$

e) Geometrisches Mittel der Teilchengröße:

$$\bar{d}_{\text{geom}} = e^L$$

f) Geometrisches Kornzahlmittel:

$$\bar{n}_{\text{geom}} = 1$$

g) Geometrisch mittlere Größenordnung:

Die Berechnung ergibt in jedem Falle einen komplexen Ausdruck, d. h. es existiert keine reelle geometrisch mittlere Größenordnung.

### 9. Verteilungen der Gesamtpulvereigenschaften auf die Korngrößenordnungen

a) Die Verteilungsfunktion  $f(x)$  einer beliebigen Pulvereigenschaft auf die Korngrößen ist, wie bereits erwähnt, definiert durch

$$F(x) = \frac{d D_f(x)}{dx}$$

Sie gibt die Änderung des Durchganges in Abhängigkeit von einer linearen additiven Änderung der Korngröße um den Betrag  $dx$  an. Nun kann man den Durchgang  $D_f(x)$  — und das wird zuweilen zweckmäßig sein — auch auf ein Diagrammblatt auftragen, dessen Korngrößennachse eine logarithmische Teilung aufweist. Die Ableitung dieser Kurve gibt uns die neue Funktion

$$F^*(x) = \frac{d D_f(x)}{d \ln x}$$

Dies ist die Änderung des Durchganges in Abhängigkeit von einer logarithmisch additiven Änderung, also von einer Änderung der Korngröße um den Faktor

$$e^{d \ln x} = 1 + d \ln x$$

$$\begin{aligned} \text{Da } d \ln x &= x^{-1} dx, \text{ ist } F^*(x) = x \cdot \frac{d D_f(x)}{dx} = \\ &= x f(x) N(x) = x F(x). \end{aligned}$$

In Bezug auf einfache geometrische Teilcheneigenschaften erhalten wir somit

$$F^*(x) = c x^{k+1} N(x)$$

b) Verteilung des Pulvergewichtes auf die Korngrößenordnungen:

$$G^*(x) = x G(x) = \alpha \gamma x^4 \cdot N(x)$$

c) Volumsverteilung auf die Korngrößenordnungen:

$$V^*(x) = x V(x) = \alpha x^4 \cdot N(x)$$

d) Oberflächenverteilung auf die Korngrößenordnungen:

$$\begin{aligned} O^*(x) &= x O(x) = \beta x^3 \cdot N(x) = \\ &= \frac{\beta}{\alpha \gamma} G(x) = \frac{\beta}{\alpha} V(x) \end{aligned}$$

e) Verteilung des Gesamtpulverdurchmessers auf die Korngrößenordnungen:

$$\Lambda^*(x) = x \Lambda(x) = x^2 \cdot N(x) = \frac{1}{\beta} O(x)$$

f) Kornzahlverteilung auf die Korngrößenordnungen

$$N^*(x) = x \cdot N(x) = \Delta(x)$$

g) Verteilung der Gesamtgrößenordnung eines Pulvers auf die Korngrößenordnungen

$$L^*(x) = xL(x) = \ln x \cdot \Delta(x).$$

Die zugehörigen Summengrößen  $F$  erhält man durch Integration der Verteilungsfunktionen  $F^*(x)$  über  $d \ln x$ :

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(x) \cdot d \ln x = \int_0^{\infty} \frac{F^*(x)}{x} dx = \int_0^{\infty} F(x) dx$$

Man sieht, daß sich die Funktionen  $F^*(x)$  um den Faktor  $x$  (also um eine  $x$ -Potenz) von den entsprechenden Funktionen  $F(x)$  unterscheiden. Diese Tatsache ist auch praktisch von einiger Bedeutung. Kann man doch z. B. bei Kenntnis nur der Gewichtverteilung  $G(x)$  sowohl das Gesamtgewicht  $G$  durch (graphische) Integration über  $dx$ , als auch durch Integration über  $d \ln x$  (= Planimetrierung bei logarithmischer Abszisse) die Gesamtoberfläche ermitteln. Man erhält dabei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(x) \cdot d \ln x \sim G$$

Die Größe des Proportionalitätsfaktors ist von der mathematischen Struktur der speziellen Verteilungsfunktion und von den Parametern  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der Teilcheneigenschaften abhängig.

Analoges gilt für die Lage und Größe der Verteilungsmaxima. Zum Beispiel ist

$$x_{G(\max)} = x_{O^*(\max)} \text{ und } x_{\Delta(\max)} = x_{N^*(\max)}, \text{ sowie} \\ G_{(\max)} \sim O^*_{(\max)} \text{ und } \Delta_{(\max)} \sim N^*_{(\max)}$$

Auch hierbei wird der Betrag der Proportionalitätsfaktoren durch die Struktur der Verteilungsfunktion und die Zahlenwerte der Teilcheneigenschaftsparameter festgelegt.

Die wenigen Hinweise mögen hier genügen, die Bedeutung dieser weiteren Darstellungsform für Pulververteilungen wenigstens anzudeuten. Bei der praktischen Anwendung wird sich zeigen, daß durch die innere Struktur der verschiedenen Verteilungsfunktionen die Anwendung der Pulverstatistik wegen des notwendigen mathematischen Aufwandes mitunter beträchtlich erschwert wird. Es ist deshalb zweckmäßig, in der allgemeinen Statistik mehrere Darstellungsmöglichkeiten aufzuzeigen, von denen man für den Realfall die am besten zugänglichen heranzieht.

## 10. Die Dispersion der Pulververteilung

Darunter verstehen wir einen mathematischen Ausdruck für die Breite der Verteilungskurve. In der Statistik sind mehrere verschiedene Definitionen für derartige Dispersionsgrößen gebräuchlich. Wir werden uns im folgenden mit nur dreien davon be-

fassen, die sich durch ihre Anschaulichkeit unmittelbar anbieten.

a) Die in der Statistik gebräuchlichste Beschreibung der Dispersion einer Verteilung ist die Berechnung ihrer sogenannten *Halbwertsbreite*. Im speziellen Fall einer Pulververteilung ist sie definiert durch den Abstand jener beiden Korngrößen zu beiden Seiten des Maximums der Verteilungskurve, für die der Funktionswert gerade die Hälfte der Höhe des Maximums beträgt. In vielen Fällen ist der „logarithmische Abstand“ dieser beiden Korngrößen (d. h. der Logarithmus ihres Verhältnisses) der eben definierten absoluten Dispersion vorzuziehen.

b) Eine weitere Möglichkeit für die Beschreibung der Verteilungsbreite ist namentlich bei unsymmetrischen Verteilungen oftmals mit Vorteil anzuwenden. Die Dispersion der Verteilung ist dann gleich dem kleinsten Abstand (absolut oder logarithmisch) zweier Korngrößen, zwischen denen gerade 50 % der entsprechenden Summengröße (z. B. des Pulvergewichtes) liegen.

Diese Größe ist also definiert durch  $D_f(x_2) - D_f(x_1) = F/2$ , mit der Bedingung:  $x_2 - x_1 = \text{Min!}$

Ihre Berechnung ist bei gewissen Verteilungen ziemlich schwierig, aber numerisch oder graphisch stets möglich.

c) Schließlich kann man noch ein zum Teil praktisch eingeführtes und sehr anschauliches Maß für die Verteilungsbreite eines Pulvers definieren: Ein Diagrammblatt enthalte eine lineare oder logarithmische Korngrößenteilung als Abszisse. Die zugehörige Ordinate sei so geteilt, daß sich eine Charakteristik des betreffenden Pulvers als Gerade ergibt. Dann ist die Steigung der Rückstands- bzw. Durchgangsgeraden unmittelbar ein Maß für die Dispersion des Pulvers beim Vergleich mit anderen Pulvern, die dieselbe Struktur aufweisen, deren Charakteristiken im gleichen Diagramm also ebenfalls Geraden sind. Z. B. wird der Durchgang eines Pulvers mit logarithmisch-Gauß'scher Verteilung der Korngrößen in einem Diagrammblatt mit logarithmischer Korngrößenteilung und einer Wahrscheinlichkeitsordinate als Gerade abgebildet, deren Steigung einfach festzustellen ist.

Je nach mathematischer Struktur einer speziellen Verteilung ist die eine oder andere Definition der Dispersion vorteilhafter. Entsprechende Beispiele bringen wir später.

## 11. Die Feinheit oder Dispersität von Pulvern

Das gebräuchlichste Maß für die Dispersität eines Pulvers ist durch den Kehrwert des arithmetisch mittleren Teilchendurchmessers gegeben. Man hat natürlich die Möglichkeit, neben dieser „Korngrößenfeinheit“ unter Zugrundelegung der Mittelwerte anderer Teilcheneigenschaften auch beispiels-

weise eine Oberflächen- und Volumenfeinheit usw. zu definieren.

Die Korngrößenfeinheit ist nach dem Gesagten gegeben durch

$$\vartheta_d = \frac{1}{d} = \frac{N}{\Delta} \frac{N}{\int_0^{\infty} x \cdot N(x) \cdot dx}$$

Für die Dispersitäten der Oberfläche, des Volumens usw., wollen wir nur den allgemeinen Ausdruck anschreiben:

$$\vartheta_f = \frac{1}{f} = \frac{N}{F} \frac{N}{\int_0^{\infty} f(x)N(x) \cdot dx}$$

Zuweilen ist es auch zweckmäßig, andere Dispersitätswerte zu verwenden, insbesondere bei unsymmetrischen Pulververteilungen. Man geht dabei meist so vor, daß man den in jeder Verteilungsfunktion vorhandenen Dispersitätsparameter zur Bezeichnung der Pulverfeinheit heranzieht, wodurch die Anschaulichkeit des Verteilungsgesetzes unmittelbar erhöht wird.

Es bleibt im Rahmen dieser allgemeinen Statistik noch eine weitere wichtige Gruppe von Funktionen zu besprechen. So interessiert in vielen Fällen beispielsweise die Zahl  $dN(o)$  bzw.  $dN(v)$  der Teilchen, die eine Oberfläche zwischen  $o$  und  $o+do$  bzw. ein Volumen zwischen  $v$  und  $v+dv$  aufweisen. Oder es ist nach der Oberfläche  $dO(v)$  der Teilchen mit einem Volumen zwischen  $v$  und  $v+dv$  gefragt, oder es soll das Volumen  $dV(o)$  der Teilchen mit Oberflächen zwischen  $o$  und  $o+do$  ermittelt werden. Eine Übersicht über diese Funktionen bringt der folgende Abschnitt.

## 12. Substituierte Verteilungsfunktionen

In den bisher angegebenen Zusammenhängen ist die Funktionsvariable der lineare Größenparameter  $x$ . Nun liefern aber nicht alle Methoden der Pulveranalyse lineare Größenparameter. So fraktioniert z. B. die Windsichtung nach dem Teilchengewicht, Turbidimetermessungen ergeben Flächenparameter. Es ist deshalb auch durchaus von praktischem Interesse, Verteilungsfunktionen durch geeignete Substitutionen so umzuformen, daß sie für den jeweiligen Verwendungsfall sofort anwendbar sind.

Will man z. B. als Funktionsvariable an Stelle von  $x$  das Teilchengewicht  $g$  verwenden, so muß  $x$  in der Gleichung  $dF = f(x)N(x)dx$  als Funktion des Teilchengewichtes ausgedrückt, d. h. dieses an Stelle des linearen Größenparameters  $x$  als Verteilungsvariable substituiert werden.

Wegen  $g = \alpha\gamma x^3$  ist

$$x = \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ und } dx = \frac{1}{3\alpha\gamma} \left(\frac{\alpha\gamma}{g}\right)^{\frac{2}{3}} dg$$

Durch Einsetzen erhalten wir

$$dF(g) = f \left[ \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \right] N \left[ \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{1}{3\alpha\gamma} \left(\frac{\alpha\gamma}{g}\right)^{\frac{2}{3}} dg$$

Dies ist die Summe der Eigenschaftswerte  $f$  in dem kleinen Korngrößenbereich mit Korngewichten zwischen  $g$  und  $g+dg$ .

Wir fassen zunächst die Umrechnungsgrößen zusammen.

a) Substitution von  $x$  durch  $g$ : siehe oben.

b) Substitution von  $x$  durch  $v$ :

$$\text{wegen } v = \alpha x^3 \text{ ist } x = \left(\frac{v}{\alpha}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{und } dx = \frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\alpha}{v}\right)^{\frac{2}{3}} dv$$

c) Substitution von  $x$  durch  $o$ :

$$\text{wegen } o = \beta x^2 \text{ ist } x = \left(\frac{o}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{und } dx = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\beta}{o}\right)^{\frac{1}{2}} do$$

d) Substitution von  $x$  durch  $l$ :

$$\text{wegen } l = \ln x \text{ ist } x = e^l \text{ und } dx = e^l dl.$$

Nach Durchführung der Substitution erhalten wir folgende Beziehungen:

a) Eigenschaftssummen der Pulverteilchen mit Einzelgewichten zwischen  $g$  und  $g+dg$ :

aa) Allgemein:

$$dF(g) = f \left[ \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \right] dN(g)$$

ab) Zahl der Teilchen:

$$dN(g) = N \left[ \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{1}{3\alpha\gamma} \left(\frac{\alpha\gamma}{g}\right)^{\frac{2}{3}} dg$$

ac) Gewicht:  $dG(g) = g \cdot dN(g)$

ad) Volumen:  $dV(g) = \frac{g}{\alpha} dN(g)$

ae) Oberfläche:  $dO(g) = \beta \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{2}{3}} dN(g)$

$$\text{af) Durchmessersumme: } d\Delta(g) = \left(\frac{g}{\alpha\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} dN(g)$$

ag) Größenordnungssumme:

$$dL(g) = \frac{1}{3} \ln \frac{g}{\alpha\gamma} \cdot dN(g)$$

b) Eigenschaftssummen der Pulverteilchen mit dem Einzelvolumen zwischen  $v$  und  $v+dv$ :

ba) Allgemein:

$$dF(v) = f \left[ \left( \frac{v}{z} \right)^3 \right] \cdot dN(v)$$

bb) Zahl der Teilchen:

$$dN(v) = N \left[ \left( \frac{v}{z} \right)^3 \right] \frac{1}{3z} \left( \frac{z}{v} \right)^{\frac{2}{3}} dv$$

bc) Gewicht:  $dG(v) = \gamma v \cdot dN(v)$

bd) Volumen:  $dV(v) = v \cdot dN(v)$ ,

be) Oberfläche:  $dO(v) = \beta \left( \frac{v}{z} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot dN(v)$

bf) Durchmessersumme:

$$d\Delta(v) = \left( \frac{v}{z} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot dN(v)$$

bg) Größenordnungssumme:

$$dL(v) = \frac{1}{3} \ln \frac{v}{z} \cdot dN(v)$$

c) Eigenschaftssummen für Teilchen mit Oberflächen zwischen  $o$  und  $o+do$ :

ca) Allgemein:  $dF(o) = f \left[ \left( \frac{o}{\beta} \right)^2 \right] \cdot dN(o)$

cb) Zahl der Teilchen:

$$dN(o) = N \left[ \left( \frac{o}{\beta} \right)^2 \right] \frac{1}{2\beta} \left( \frac{\beta}{o} \right)^{\frac{1}{2}} do$$

cc) Gewicht:  $dG(o) = \alpha\gamma \left( \frac{o}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot dN(o)$

cd) Volumen:  $dV(o) = \alpha \left( \frac{o}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot dN(o)$

ce) Oberfläche:  $dO(o) = o \cdot dN(o)$

cf) Durchmessersumme:  $d\Delta(o) = \left( \frac{o}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot dN(o)$

cg) Größenordnungssumme:

$$dL(o) = \frac{1}{2} \ln \frac{o}{\beta} \cdot dN(o)$$

d) Eigenschaftssumme für Teilchen mit Größenordnungen zwischen  $l$  und  $l+dl$ :

da) Allgemein:  $dF(l) = f(e^l) \cdot dN(l)$

db) Zahl der Teilchen:  $dN(l) = N(e^l) e^l dl$

dc) Gewicht:  $dG(l) = \alpha\gamma e^{3l} \cdot dN(l)$

dd) Volumen:  $dV(l) = \alpha e^{3l} \cdot dN(l)$

de) Oberfläche:  $dO(l) = \beta e^{2l} \cdot dN(l)$

df) Durchmessersumme:  $d\Delta(l) = e^l \cdot dN(l)$

dg) Größenordnungssumme:  $dL(l) = l \cdot dN(l)$

Aus diesen Differentialansätzen lassen sich natürlich alle übrigen pulverstatistischen Zusammenhänge unschwer ableiten.

So erhält man z. B. aus

$$G(g) = g \cdot N \left[ \left( \frac{g}{\alpha\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{1}{3\alpha\gamma} \left( \frac{\alpha\gamma}{g} \right)^{\frac{2}{3}}$$

durch Rücksubstitution von  $x$  für  $g$ :

$$G(g) = \alpha\gamma x^3 \cdot N(x) \frac{1}{3\alpha\gamma} \cdot x^{-2} = \frac{1}{3} \Delta(x)$$

d. h., daß man die Verteilungsfunktion  $G(g)$  aus  $\Delta(x)$  durch Umschreibung des Abszissenmaßstabes von  $x$  auf  $g$  (entsprechend  $g = \alpha\gamma x^3$ ) und Verkürzung der Ordinate auf ein Drittel erhalten kann und umgekehrt.

Auf ebenso einfache Weise leitet man die folgenden Beziehungen zwischen den auf die verschiedenen Teilcheneigenschaften bezogenen Verteilungsfunktionen ab:

$$G(g) = \frac{\Delta(x)}{3} \quad G(o) = \frac{\alpha\gamma}{2\beta^2} O(x)$$

$$O(g) = \frac{\beta}{3\alpha\gamma} N(x) \quad O(o) = \frac{\Delta(x)}{2}$$

$$\Delta(g) = \frac{N(x)}{3\alpha\gamma x} \quad \Delta(o) = \frac{N(x)}{2\beta}$$

$$N(g) = \frac{N(x)}{3\alpha\gamma x^2} \quad N(o) = \frac{N(x)}{2\beta x}$$

$$L(g) = \frac{L(x)}{3\alpha\gamma x^2} \quad L(o) = \frac{L(x)}{2\beta x}$$

Und natürlich, wie bereits weiter oben (I. A9) gezeigt  $N(l) = N^*(x)$ ,  $G(l) = G^*(x)$ ,  $O(l) = O^*(x)$ ,  $\Delta(l) = \Delta^*(x)$ ,  $L(l) = L^*(x)$ .

### C) Funktionsparameter

Die bisherigen Erörterungen haben die Frage nach der inneren Struktur der Verteilungsfunktionen offen gelassen. Alle Funktionen  $F(x) = f(x)N(x)$  (und alle davon abgeleiteten Zusammenhänge) wurden nur hinsichtlich der Bedeutung von  $f(x)$  konkretisiert, während über das mathematische Bild der Funktion  $N(x)$  noch nichts festgelegt wurde. Wir finden  $N(x)$  in allen gewonnenen Ausdrücken als ein noch näher zu beschreibendes Glied.

Wenn wir annehmen, daß die zahlenmäßige Verteilung des Gesamtpulvers auf die einzelnen Korngrößen durch eine analytische Funktion darstellbar ist, so ist im allgemeinsten Falle dazu eine Potenzreihe

$$N(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n + \dots$$

notwendig. Wir haben in den Größen  $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, \dots$  eine unendliche Zahl von Parametern, die die spezielle Form der Verteilung bestimmen und zu deren Ermittlung es einer unendlichen Zahl von Messungen bedürfte. Glücklicherweise besitzen nahezu alle technischen Pulver eine Reihe von Eigenschaften, die einer rechnerischen Behandlung dieser Pulver auf Grund weniger, experimentell leicht ermittelbarer Größen die Wege ebnen, so daß sich die Verteilungsfunktionen dieser Pulver durch geschlossene Ausdrücke darstellen lassen. Dabei zeigt sich, daß alle Verteilungsparameter bis auf drei durch die Struktur der Verteilungsfunktion festgelegt sind. Diese drei verbleibenden Kenngrößen stehen mit den zur Charakterisierung der Pulververteilung unbedingt notwendigen Parametern in unmittelbarem Zusammenhang. Diese sind

1. eine die Gesamtmenge des Pulvers wiedergebende Grundgröße (z. B. in unserem Fall die Gesamtteilchenzahl\*);
2. eine Angabe über die Feinheit oder Dispersität der Verteilung (z. B. die Lage des Verteilungsmaximums) und
3. eine die Größenstreuung, Breite oder Dispersion der Pulververteilung beschreibende Zahl (z. B. die Halbwertsbreite oder anderweitig definierte Breite des Verteilungsmaximums).

Hinsichtlich der mathematischen Struktur der Verteilungsfunktionen läßt sich nach dem bisherigen Erfahrungsstand annehmen, daß die (in ihrem Herstellungszustand belassenen) pulverförmigen Stoffe in einige wenige Gruppen eingeordnet werden können,

\*) Man kann natürlich die pulverstatistischen Betrachtungen, die im Abschnitt I, B auf eine allgemeine Kornzahlverteilung aufgebaut sind, ebensogut auch auf die Gewichtsverteilung oder auf irgend eine andere (am besten zugängliche) Verteilungsfunktion gründen und von dieser den Komplex der Zusammenhänge in ähnlicher Weise herleiten.

nen, innerhalb derer die Verteilungen gleiche statistische Struktur besitzen und sich nur durch verschiedene Werte der Pulverparameter unterscheiden. So ist beispielsweise für Mahlpulver die Gültigkeit des Gesetzes von Rosin und Rammeler vielfach nachgewiesen worden, während Carbonyl- und Reduktionspulver sowie einige andere eine logarithmisch-Gauß'sche Verteilung aufweisen. Auf diese beiden technisch besonders interessierenden Verteilungen wird in den Abschnitten II und III noch ausführlich eingegangen.

### D) Über den Geltungsbereich pulverstatistischer Aussagen

Bei realen Pulvern ist die Verteilung der Kornzahl, des Gesamtpulvergewichtes oder einer beliebigen anderen Gesamtpulvereigenschaft auf die einzelnen Korngrößen unstetig, da in der Natur nicht alle Korngrößen in lückenloser Folge vorhanden sind. Ein reales Pulver enthält nie kontinuierlich unendlich viele Korngrößen, ein statistisches Pulver aber zwischen zwei beliebig benachbarten Korngrößen immer noch unendlich viele dazwischenliegende. Das bedeutet, daß jede statistische Verteilungsfunktion, die ja durch eine glatte Kurve darstellbar ist, nur eine Ausgleichsfunktion sein kann, die die tatsächlichen, der Natur der Sache nach unstetigen Verhältnisse bestenfalls mit dem kleinstmöglichen Fehler wiedergibt. Das Arbeiten mit solchen statistischen Ausgleichsfunktionen ist so lange unbedenklich, als die unberücksichtigt bleibenden Unstetigkeiten wegen ihrer Kleinheit entweder vernachlässigt werden können oder sich überhaupt der Beobachtung entziehen.

Offensichtlich eignen sich die Ausgleichsfunktionen nicht zur Beschreibung der größten Teilchen eines Pulvers, da bei diesen die Unstetigkeiten notwendig merkbare Abweichungen von der Verteilungskurve ergeben. Diese Abweichungen sind grundsätzlich bei jedem Verteilungsgesetz vorhanden.

Auch für die Verteilungsverhältnisse bei den kleinsten Teilchen eines Pulvers vermögen die gebräuchlichen Verteilungsfunktionen die tatsächlichen Verhältnisse nicht exakt wiederzugeben, da diese den ganzen Korngrößenbereich bis Null umfassen, die Teilchengröße aber eine natürliche untere Grenze, die „kritische Korngröße“, besitzen muß\*).

Zur Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit und der Gültigkeit von Verteilungsgesetzen dürfen also diese Bereiche nicht herangezogen werden. Wohl aber kann und muß man für das Gebiet der kleinen und mittleren Teilchengrößen eines Pulvers eine zufriedenstellende Erfüllung der statistischen Verteilungsformel verlangen.

Man hat bei der Beschreibung von Pulversystemen die Gültigkeit der bisher gefundenen Zusammenhänge mit geringen Ausnahmen nur dahingehend geprüft bzw. nachgewiesen, daß man granulometrische

\*) Die praktische Zerteilbarkeit der Materie findet bekanntlich nicht erst bei den Molekülen bzw. Atomen, sondern schon viel früher ihr Ende.

Analysen auf geeigneten Diagrammblättern, die geradlinige Charakteristiken ergeben, eingetragen hat. Es liegt im Wesen der Methode, daß eine solche Prüfung nicht im wünschenswerten Ausmaß klarstellen kann, ob der geprüfte Zusammenhang ein Naturgesetz oder nur eine Näherung an ein solches wiedergibt. Es ist deshalb von großem Interesse, bei pulvertechnologischen Arbeiten neben der Berücksichtigung allgemeiner Gesichtspunkte und Voraussetzungen der Pulverstatistik sich auch ein umfassendes Bild von dem mathematischen Inhalt spezieller Verteilungsfunktionen zu machen. Gewinnt man doch aus einer Erfassung der durch die mathematische Struktur einer Verteilungsfunktion festgelegten Parameter zusätzliche Erkenntnisse nicht nur über wesentliche Eigenschaften des dispersen Systems, sondern auch über die Kinetik seiner Bildung. Daraus ergeben sich für die Praxis zur weiteren Bearbeitung von Pulverproblemen wertvolle neue Gesichtspunkte zur Prüfung und Abgrenzung des Geltungsbereiches von Verteilungsfunktionen, gegebenenfalls auch zu deren Korrektur.

## II. Rosin-Rammler'sche Pulververteilungen

Für Mahlpulver und auch für einige andere durch mechanische Zerkleinerung hergestellte Pulver wird die gewichtsmäßige Verteilung auf die einzelnen Kornklassen durch das Gesetz von Rosin und Rammler (1) beschrieben. Dieses Gesetz ist rein empirischer Natur und hat trotz seiner in vielen Fällen auffallend guten Übereinstimmung mit dem Experiment bisher noch keine theoretische Fundierung erfahren. Bemühungen in dieser Richtung haben aus der formalen Übereinstimmung mit einem idealisierten Bruchgesetz unter Verwendung sehr spezieller (und dennoch qualitativer) Annahmen zu einer Ableitung des R.-R. G. (= Rosin-Rammler'sches Gesetz) aus dem Bruchgesetz geführt (2). Wie wir zeigen konnten, hält diese Ableitung einer mathematischen Analyse nicht stand (3). Die formale Übereinstimmung des R.-R. G. mit dem Bruchgesetz ist demnach noch keine ausreichende theoretische Begründung für ersteres.

Zweifellos gibt das R.-R. G. — reine Zerkleinerungsmahlung vorausgesetzt — nichts anderes als die Summe von bei Einzelbruchvorgängen entstandenen und dem formal gleichen Bruchgesetz entsprechenden Kornverteilungen wieder. Doch möge der Hinweis auf den Umstand, daß eine Summe von Exponentialfunktionen im allgemeinen nicht wieder eine Exponentialfunktion ergibt, hier genügen, die Unvollständigkeit einer derartigen Beweisführung aufzuzeigen. — Es liegt sogar näher anzunehmen, daß nicht das Bruchbild des Elementaraktes, also die Bruchverteilung des einzelnen Pulverkornes, sondern vielmehr eine von den Parametern der Zerkleinerungsvorrichtung und dem augenblicklichen Zustand des Mahlgutes abhängige Funktion das Kollektivbruchbild bestimmt, und daß daher die formale Analogie zwischen R.-R. G. und Bruchgesetz rein zufällig ist.

Da es nur auf dem Wege über umfangreiche experimentelle Untersuchungen möglich erscheint, die das Kollektivbruchbild bestimmenden Faktoren zu erfassen, ist hier angestrebt, das R.-R. G. durch Herausstellung seiner pulverstatistischen Konsequenzen einer noch weitergehenden Überprüfung zugänglich zu machen.

Die im Abschnitt I abgeleiteten statistischen Aussagen sind in recht einfacher Weise auf den Spezialfall Rosin-Rammler'scher Pulver anwendbar. Wir sind auch hier an keinerlei einschränkende Annahmen gebunden. Man muß sich lediglich darüber klar sein, daß das R.-R. G. nur für native, also dem Herstellungszustand entsprechende (und nicht z. B. durch Absieben einer Fraktion veränderte) Mahlpulver und gewisse andere durch mechanische Zerkleinerung hergestellte Pulver Gültigkeit hat. Diese Bedingung für die Gültigkeit des R.-R. G. ist jedoch rein technischer Natur.

Eine Reihe spezieller Folgerungen aus dem R.-R. G. wurde von uns bereits beschrieben (4); in diesen Fällen wollen wir auf eine nochmalige Ableitung verzichten und uns auf die Angabe der Ergebnisse beschränken, zumal die in allgemeiner Form gegebene Darstellung des mathematischen Inhaltes des R.-R. G. ausreicht, auch die Herleitung der speziellen Aussagen zu erklären. Die Herausstellung spezieller Zusammenhänge in Schaubildern kann der bereits erwähnten vorangegangenen Arbeit entnommen werden.

### A. Der mathematische Inhalt des R.-R. G.

#### 1. Ableitung der Verteilungsfunktionen

Das Gesetz von Rosin und Rammler lautet in der jetzt allgemein gebrauchten Schreibweise:

$$R = G \cdot e^{-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n} \quad \text{bzw.} \quad D = G \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n}\right)$$

worin  $G$  = Gesamtgewicht des Pulvers,  $R$  = Gewicht des Rückstandes auf einem Sieb mit der Maschenweite  $x$ ,  $D$  = Gewicht des Durchganges.  $n$  und  $\mathfrak{F}$  sind Verteilungsparameter.

In I B, 4 b haben wir festgestellt, daß

$$D_g = \int_0^x G(x) dx = \int_0^x g(x) N(x) dx, \quad \text{wobei } g(x) = \alpha \gamma x^{\beta}$$

Hier ist nun

$$D_g = D = G \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] \right\}$$

Wir kennen also die Durchgangscharakteristik und wollen als erstes die Kornzahlverteilung  $N(x)$  daraus ableiten.

$$\text{Wegen } N(x) = \frac{G(x)}{g(x)} \quad \text{und} \quad G(x) = \frac{d}{dx} D_g(x)$$

erhalten wir durch Einsetzen von  $D_g(x)$  und  $g(x)$



$$\begin{aligned}
 N(x) &= \frac{d}{dx} G \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] \right\} \\
 &= \frac{G \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-1} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]}{\alpha \gamma x^3} \\
 &= \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]
 \end{aligned}$$

Die einzelnen Verteilungsfunktionen für die verschiedenen Summengrößen leiten wir in ähnlicher Weise ab und können zusammenfassend angeben:

a) Allgemeine Verteilungsfunktion:

$$F(x) = f(x)N(x) = f(x) \frac{G}{\alpha \gamma} \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

Für einfache geometrische Teilcheneigenschaften lautet diese Beziehung ausführlicher:

$$\begin{aligned}
 F(x) &= c \cdot x^k N(x) = \frac{cG}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \cdot \\
 &\cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n+k-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]
 \end{aligned}$$

Indem man für die Parameter  $c$  und  $k$  die jeweils entsprechenden Werte aus Tab. 1 einsetzt, erhält man die Beziehungen b) bis f). In g) werden die die Teilchengrößenordnung  $l(x)$  betreffenden Zusammenhänge immer gesondert angegeben bzw. hergeleitet:

b) Gewichtsverteilung:

$$G(x) = G \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-1} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

c) Volumsverteilung:

$$V(x) = \frac{G}{\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-1} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

d) Oberflächenverteilung:

$$O(x) = \frac{\beta G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^2} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-2} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

e) Durchmesserverteilung:

$$\Delta(x) = \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^3} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-3} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

f) Kornzahlverteilung:

$$N(x) = \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

g) Verteilung der Gesamtgrößenordnung des Pulvers auf die einzelnen Korngrößen:

$$L(x) = \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \ln x \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

Alle weiteren mathematischen Folgerungen aus den Verteilungsfunktionen b) bis f) können leicht aus der allgemeinen Beziehung a) gewonnen werden. Die aus der Größenordnungsverteilung  $L(x)$  zu berechnenden Beziehungen und Pulverkorngrößen müssen besonders hergeleitet werden.

Neben den eben besprochenen Verteilungsfunktionen interessieren den Praktiker auch noch die „Prozent“-Verteilungen, so z. B. die prozentuelle Verteilung des Pulvergewichtes auf die einzelnen Korngrößen. Es gilt  $F^0/o(x) = 100 \frac{F(x)}{F}$ .

a) Allgemein für einfache geometrische Teilcheneigenschaften:

$$F^0/o(x) = 100 \frac{F(x)}{F} = 100 \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{\Gamma \left( 1 + \frac{k-3}{n} \right)} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n+k-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

b) c)  $G^0/o(x) = V^0/o(x) = 100 \cdot$

$$\cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-1} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right], \text{ da } \Gamma(1) = 1$$

d)  $O^0/o(x) = 100 \cdot$

$$\cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \frac{1}{\Gamma \left( 1 - \frac{1}{n} \right)} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-2} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

e)  $\Delta^0/o(x) = 100 \cdot$

$$\cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \frac{1}{\Gamma \left( 1 - \frac{2}{n} \right)} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-3} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

f)  $N^0/o(x) = 100 \cdot$

$$\cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \frac{1}{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right)} \cdot \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

g)  $L^0/o(x) = 100 \frac{L(x)}{L} = 100 \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot$

$$\cdot \frac{\ln x}{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \cdot \left\{ \ln \mathfrak{F} + \frac{1}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \right\}} \cdot$$

$$\left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

## 2. Summengrößen der Teilcheneigenschaften

a) Die allgemeine Summengröße  $F$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 F &= \int_0^{\infty} f(x) dx = \frac{cG}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{k-4}} \int_0^{\infty} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n+k-4} \cdot \\
 &\cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] dx.
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung dieses Integrals setzen wir

$$\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n = t, \text{ somit}$$

$$x = \mathfrak{F} \cdot t^{\frac{1}{n}}, \text{ also } dx = \frac{\mathfrak{F}}{n} t^{\frac{1-n}{n}} dt.$$

Man erhält so

$$F = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{\frac{k-3}{n}} dt.$$

Das Integral ist eine Gamma-Funktion

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt, \text{ (für } z > 0!)$$

wobei in unserem Falle  $z - 1 = \frac{k-3}{n}$  und

$$z = 1 + \frac{k-3}{n}.$$

Also ist

$$F = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \Gamma\left(1 + \frac{k-3}{n}\right)$$

Unter Berücksichtigung der Werte aus Tabelle 1 für die Parameter c und k findet man für die einzelnen Summengrößen:

b) Gesamtgewicht:  $G = G;$

c) Gesamtvolumen:  $V = \frac{G}{\gamma}$

d) Gesamtoberfläche:  $O = \frac{\beta G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}} \Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)$

e) Gesamtdurchmesser:  $\Delta = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^2} \Gamma\left(1 - \frac{2}{n}\right)$

f) Gesamtteilchenzahl:  $N = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)$

g) Gesamtgrößenordnung:  $L = \int_0^\infty L(x) dx =$   

$$= \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \int_0^\infty \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n-4} \cdot \ln x \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] dx.$$

Wir substituieren zunächst wie in a) und erhalten

$$L = \frac{G}{\alpha\gamma} \int_0^\infty t^{\frac{n-4}{n}} \ln(\mathfrak{F} \cdot t^{\frac{1}{n}}) \cdot e^{-t} \cdot \frac{\mathfrak{F}}{n} \cdot t^{\frac{1-n}{n}} dt =$$

$$= \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{-\frac{3}{n}} (\ln \mathfrak{F} + \frac{1}{n} \ln t) dt =$$

$$= \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \left\{ \ln \mathfrak{F} \cdot \int_0^\infty e^{-t} t^{-\frac{3}{n}} dt + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{n} \int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{-\frac{3}{n}} \cdot \ln t \cdot dt \right\}.$$

In beiden Integralen bringen wir für  $t^{-\frac{3}{n}}$  den Exponenten in die Form  $z - 1$

$$\text{(so daß } z - 1 = -\frac{3}{n} \text{ und } z = 1 - \frac{3}{n})$$

und sehen dann, daß das erste Integral

$$\int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{z-1} dt = \Gamma(z)$$

ist.

Das zweite Integral

$$\int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{z-1} \ln t dt = \Gamma'(z) = \Gamma(z) \Psi(z)$$

ist das Produkt aus Gammafunktion und Psifunktion oder die Ableitung der Gammafunktion nach ihrem Argument  $z^*$ .

$$L = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \left\{ \ln \mathfrak{F} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{n} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) \Psi\left(1 - \frac{3}{n}\right) \right\} =$$

$$= \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) \left\{ \ln \mathfrak{F} + \frac{1}{n} \Psi\left(1 - \frac{3}{n}\right) \right\}$$

### 3. Eigenschaftssummen von Pulverfraktionen

a) Differentielle Fraktionen:

aa)  $dF = F(x) dx$ , für R. R.-Pulver im besonderen

$$dF = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-4} \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] dx$$

ab) — af) Mit Rücksicht auf die Analogie zu II A, 1, kann auf die Angabe der speziellen Gleichungen für  $dG$ ,  $dV$ ,  $dO$ ,  $d\Delta$  und  $dN$  verzichtet werden.

ag)  $dL = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \cdot \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n-4} \cdot \ln x \cdot$   

$$\cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] dx$$

b) Endliche Fraktionen:

$$\int_{x_1}^{x_2} dF(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) N dx = D_f(x_2) - D_f(x_1)$$

\*)  $\Gamma$ - und  $\Psi$ -Funktion findet man in Jahnke — Emde „Tafeln der höheren Funktionen“.

## 4. Charakteristiken von R.-R.-Pulvern

a) Allgemein:

$$D_f(x) = \int_0^x cx^k N(x) dx =$$

$$= \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \int_0^x \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] dx$$

$$R_f(x) = F - \int_0^x F(x) dx = \int_x^\infty F(x) dx.$$

Wir substituieren in dem Ausdruck für  $D_f(x)$  in der gleichen Weise wie in II A, 2; dabei ergibt sich

$$D_f(x) = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \int_0^1 e^{-t} \cdot t^{z-1} dt =$$

$$= \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \Gamma(z, t) =$$

$$= \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \Gamma\left[1 + \frac{k-3}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right]$$

Die Funktion  $\Gamma(z, t)$  hat den Namen „unvollständige Gammafunktion“.

$R_f(x)$  berechnet man analog:

$$R_f(x) = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \int_t^\infty e^{-t} t^{z-1} dt =$$

$$= \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \cdot \frac{cG}{\alpha\gamma} \left\{ \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt - \int_0^t e^{-t} t^{z-1} dt \right\} = F - D_f(x) = R_f(x) =$$

$$= F - \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \Gamma(z, t) =$$

$$= \frac{cG}{\alpha\gamma} \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \left[ \Gamma(z) - \Gamma(z, t) \right]$$

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß sich das Integral  $\int_t^\infty e^{-t} t^{z-1} dt$ , d. i. die Differenz zwischen vollständiger und unvollständiger Gammafunktion, auch durch eine Whittaker'sche Funktion ausdrücken läßt.

b) Gewichtscharakteristiken:

$$D_g(x) = G \cdot \Gamma\left[1, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] = G \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\}$$

$$R_g(x) = G \cdot \left\{ \Gamma(1) - \Gamma\left[1, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\} =$$

$$= G \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right]$$

c) Volumencharakteristiken:

$$D_v(x) = \frac{1}{\gamma} D_g(x); \quad R_v(x) = \frac{1}{\gamma} R_g(x)$$

d) Oberflächencharakteristiken:

$$D_o(x) = \frac{\beta G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}} \cdot \Gamma\left[1 - \frac{1}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right]$$

$$R_o(x) = \frac{\beta G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}} \cdot \left\{ \Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \Gamma\left[1 - \frac{1}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\}$$

e) Durchmessercharakteristiken:

$$D_d(x) = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^2} \Gamma\left[1 - \frac{2}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right]$$

$$R_d(x) = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^2} \left\{ \Gamma\left(1 - \frac{2}{n}\right) - \Gamma\left[1 - \frac{2}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\}$$

f) Kornzahlcharakteristiken:

$$D_n(x) = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \Gamma\left[1 - \frac{3}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right]$$

$$R_n(x) = \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \cdot \left\{ \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) - \Gamma\left[1 - \frac{3}{n}, \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\}$$

g) Bei der Berechnung der Durchgangs- und Rückstandscharakteristik der Gesamtgrößenordnung ergeben sich recht unübersichtliche Ausdrücke, die wegen ihrer Unhandlichkeit für die Praxis kaum von Nutzen sind.

Nicht unerwähnt bleiben sollen die technisch interessierenden Prozent-Charakteristiken. Sie haben die allgemeine Form

$$R^{0/0_f}(x) = 100 \cdot \frac{R_f}{F} = 100 \cdot \mathfrak{F}^{k-3} \cdot \frac{\Gamma(z) - \Gamma(z, t)}{\Gamma(z)}$$

wobei

$$z = 1 + \frac{k-3}{n}, \quad t = \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n.$$

Speziell für  $R^{0/0_g}(x)$  und  $R^{0/0_v}(x)$  ergibt sich der einfache Ausdruck

$$R^{0/0_g}(x) = R^{0/0_v}(x) = 100 \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right].$$

Ganz entsprechend gilt

$$D^{0/0_g}(x) = D^{0/0_v}(x) = 100 \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n\right] \right\}$$

5. Lage und Größe der Verteilungsmaxima

a) Allgemein:

Die Lage  $x_{F(\max)}$  des Maximums ist der Wert des linearen Größenparameters  $x$  an der Stelle des Funktionsmaximums.

Aus

$$\frac{d}{dx} F(x) = 0, \text{ d. h.}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left\{ \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \cdot \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-4} \cdot \exp \left[ -\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n \right] \right\} = \\ = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \cdot \exp \left[ -\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n \right] \cdot \\ \cdot \left\{ \frac{n+k-4}{\mathfrak{F}} \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-5} - \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-4} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \cdot \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n-1} \right\} = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{3-k}} \cdot \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^{n+k-5} \cdot \\ \cdot \exp \left[ -\left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n \right] \left\{ n+k-4 - n \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n \right\} = 0 \end{aligned}$$

folgt

$$x_{F(\max)} = \mathfrak{F} \sqrt[n]{\frac{n+k-4}{n}}$$

Der Betrag oder die Größe  $F_{\max}$  des Maximums ergibt sich durch Einsetzen von  $x_{F(\max)}$  in  $F(x)$ .

$$\begin{aligned} F_{\max} = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \cdot \left(\frac{n+k-4}{n}\right)^{\frac{n+k-4}{n}} \cdot \\ \cdot \exp \left[ -\frac{n+k-4}{n} \right] = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{4-k}} \left(\frac{n+k-4}{ne}\right)^{\frac{n+k-4}{n}} \end{aligned}$$

oder

$$F_{\max} = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n+k-4}{e \cdot \mathfrak{F}^{4-k}} \sqrt[n]{\left(\frac{ne}{n+k-4}\right)^{4-k}}$$

b-f) Für die einzelnen Verteilungsfunktionen findet man Lage und Größe der Maxima unter Berücksichtigung der entsprechenden Tabellenwerte für die Eigenschaftsparameter  $c$  und  $k$ . Diese Formeln für Lage und Größe der Maxima können einer früheren Arbeit entnommen werden (4).

g) Die Forderung  $\frac{d}{dx} L(x) = 0$  führt zu der transzendenten Gleichung

$$\left\{ 4 - n \left[ 1 - \left(\frac{x}{\mathfrak{F}}\right)^n \right] \right\} \ln x = 1,$$

aus welcher der Wert  $x_{L(\max)}$  nur graphisch oder numerisch und nur für vorgegebene Werte von  $n$  und  $F$  bestimmt werden kann. Für  $L_{\max}$  läßt

sich demzufolge kein algebraischer Ausdruck in  $n$  und  $F$  angeben.

6. Arithmetische Mittelwerte der Teilcheneigenschaften

a) Allgemein:

$$\begin{aligned} \bar{f} = \frac{F}{N} = \frac{\frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^{3-k}} \cdot \Gamma\left(1 + \frac{k-3}{n}\right)}{\frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{1}{\mathfrak{F}^3} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)} = \\ = c \mathfrak{F}^k \cdot \frac{\Gamma\left(1 + \frac{k-3}{n}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)} \end{aligned}$$

b)  $\bar{g} = \alpha\gamma\mathfrak{F}^3 \cdot \frac{1}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)}$

c)  $\bar{v} = \alpha\mathfrak{F}^3 \cdot \frac{1}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)}$  für  $n < 3$  werden alle Mittelwerte mit Ausnahme von  $\bar{v}$  Null.

d)  $\bar{o} = \beta\mathfrak{F}^2 \cdot \frac{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)}$

e)  $\bar{d} = \mathfrak{F} \cdot \frac{\Gamma\left(1 - \frac{2}{n}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right)}$

f)  $\bar{n} = 1$

g) Nach II A, 2g ist  $I = \frac{L}{N} = \ln F + \frac{1}{n} \Psi\left(1 - \frac{3}{n}\right)$

7. Streuungen der Teilcheneigenschaften um ihre Mittelwerte

a) Allgemein:  $\delta_f = \sqrt{f^2 - \bar{f}^2}$

$f^2$  ist das Quadrat des uns bereits bekannten Mittelwertes  $\bar{f}$ ; noch zu berechnen ist das mittlere Quadrat der Eigenschaft  $f(x)$ , das ist

$$\bar{f}^2 = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} (f(x))^2 N(x) dx.$$

Wenn  $f(x) = cx^k$ , dann ist

$$\begin{aligned} \bar{f}^2 &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} c^2 x^{2k} \cdot \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-4} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] dx = \\ &= \frac{c^2}{N} \cdot \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \mathfrak{F}^{2k-4} \cdot n \int_0^{\infty} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n+2k-4} \\ &\quad \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] dx \end{aligned}$$

Die schon geläufige Substitution  $\left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n = t$  führt auf

$$\begin{aligned} \bar{f}^2 &= \frac{c^2}{N} \cdot \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \mathfrak{F}^{2k-3} \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{z-t} dt \\ &\quad \text{mit } z = 1 + \frac{2k-3}{n} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von  $N$  aus II A, 2 f finden wir

$$\delta_f = \sqrt{\bar{f}^2 - \bar{f}^2} = c \mathfrak{F}^k \cdot$$

$$\begin{aligned} &\left\{ \frac{\Gamma \left( 1 + \frac{2k-3}{n} \right) \Gamma^2 \left( 1 + \frac{k-3}{n} \right)}{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \Gamma^2 \left( 1 - \frac{3}{n} \right)} - 1 \right\}^{\frac{1}{2}} = \\ &= \bar{f} \left\{ \frac{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \Gamma \left( 1 + \frac{2k-3}{n} \right)}{\Gamma^2 \left( 1 + \frac{k-3}{n} \right)} - 1 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Die speziellen Streuungswerte sind:

$$\begin{aligned} \text{b) } \delta_g &= \bar{g} \left[ \frac{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \Gamma \left( 1 + \frac{3}{n} \right)}{\Gamma^2 \left( 1 - \frac{3}{n} \right)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \bar{g} \left( \frac{\frac{3\pi}{n}}{\sin \frac{3\pi}{n}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\text{c) } \delta_v = \frac{\vartheta_g}{\gamma}$$

$$\text{d) } \delta_o = \bar{o} \left[ \frac{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \Gamma \left( 1 + \frac{1}{n} \right)}{\Gamma^2 \left( 1 - \frac{1}{n} \right)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{e) } \delta_d = \bar{d} \left[ \frac{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \Gamma \left( 1 - \frac{1}{n} \right)}{\Gamma^2 \left( 1 - \frac{2}{n} \right)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{f) } \delta_n = 0$$

### 8. Geometrische Mittelwerte der Teilcheneigenschaften

a) Allgemein:

$$\begin{aligned} \bar{f}_{\text{geom}} &= c \cdot e^{k1} = c \cdot \exp \left[ k \ln \mathfrak{F} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \right] = c \mathfrak{F}^k \cdot \exp \left[ \frac{k}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\text{b) } \bar{g}_{\text{geom}} = \alpha \gamma \mathfrak{F}^3 e^{\frac{3}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right)}$$

$$\text{c) } \bar{v}_{\text{geom}} = \frac{\bar{g}_{\text{geom}}}{\gamma}$$

$$\text{d) } \bar{o}_{\text{geom}} = \beta \mathfrak{F}^2 \cdot e^{\frac{2}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right)}$$

$$\text{e) } \bar{d}_{\text{geom}} = \mathfrak{F} \cdot e^{\frac{1}{n} \Psi \left( 1 - \frac{3}{n} \right)}$$

$$\text{f) } \bar{n}_{\text{geom}} = 1$$

### 9. Verteilungen auf die Korngrößenordnungen

$$\begin{aligned} \text{a) } \mathfrak{F}^*(x) &= cx^{k+1} N(x) = \\ &= \frac{cG}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^{3-k}} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n+k-3} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] \end{aligned}$$

$$\text{b) } G^*(x) = G n \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] = x \cdot G(x)$$

$$\text{c) } V^*(x) = \frac{G}{\gamma} n \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] = x \cdot V(x)$$

$$\begin{aligned} \text{d) } O^*(x) &= \frac{\beta G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-1} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] = x \cdot O(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{e) } \Delta^*(x) &= \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^2} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-2} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] = x \cdot \Delta(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{f) } N^*(x) &= \frac{G}{\alpha \gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^3} \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^{n-3} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right] = \Delta(x) \end{aligned}$$

Die Lage der Maxima dieser Verteilungen ist gegeben durch

$$x_{F^*(\max)} = \mathfrak{F} \sqrt{\frac{n+k-3}{n}}$$

und deren Größe beträgt

$$F^*_{\max} = \frac{cG}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n+k-3}{\mathfrak{F}^{3-k}} \sqrt{\left(\frac{ne}{n+k-3}\right)^{3-k}}$$

### 10. Die Dispersion Rosin-Rammler'scher Pulververteilungen

Von den in I A, 10 genannten Möglichkeiten zur Beschreibung der Dispersion führt bei R.-R.-Pulvern nur die letzte zu praktisch brauchbaren Ausdrücken, während die anderen sehr unhandliche transzendente Beziehungen liefern, die eine umständliche graphische oder numerische Auswertung erfordern.

Im Diagramm von Rosin-Rammler-Bennett (2) bildet sich die Gewichtscharakteristik bekanntlich als Gerade ab, deren Neigung als geeignetes Dispersionsmaß benutzt werden kann.

$$\text{Man erhält aus } R^0/0_g = 100 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

$$\text{durch Umformung in } \frac{100}{R^0/0_g} = \exp \left[ - \left( \frac{x}{\mathfrak{F}} \right)^n \right]$$

und zweimaliges Logarithmieren die Beziehung

$$\begin{aligned} \ln \left( \ln \frac{100}{R^0/0_g} \right) &= n \ln \frac{x}{\mathfrak{F}} \quad \text{bzw.} \quad \lg \left( \lg \frac{100}{R^0/0_g} \right) = \\ &= n \lg \frac{x}{\mathfrak{F}} + \lg (\lg e) \end{aligned}$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden, wenn man als Abszisse  $\lg x$  und als Ordinate  $\lg \left( \lg \frac{100}{R^0/0_g} \right)$  aufträgt.

Bei diesem Abszissen- und Ordinatenmaßstab ist der Tangens des Neigungswinkels der Rückstandsgeraden gleich  $n$ . Der Dispersionsparameter im R.-R. G. ist also  $n$ .

### 11. Die Dispersität

Die Korngrößenfeinheit R.-R.scher Pulver ist gegeben durch den Ausdruck

$$\vartheta_d = \frac{1}{d} = \frac{1}{\mathfrak{F}} \cdot \frac{\Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right)}{\Gamma \left( 1 - \frac{2}{n} \right)}$$

Sie ist also umgekehrt proportional  $\mathfrak{F}$ , aber nicht unabhängig von  $n$ .

Wollen wir jedoch — wie das für Rosin-Rammler'sche Verteilungen vielfach üblich ist —  $\mathfrak{F}$  als unabhängiges Dispersitätsmaß angeben, dann müssen wir die Feinheit definieren durch

$$\vartheta = \frac{1}{x_{(G^*\max)}} = \frac{1}{\mathfrak{F}}$$

also durch den Kehrwert jener Korngröße, bei der die Gewichtsverteilung auf die Korngrößenordnungen ihren maximalen Wert erreicht.  $\mathfrak{F}$  kann auch als diejenige Teilchengröße definiert werden, bei welcher der Gewichtsbruch  $D^0/0_g = \frac{100}{e} = 36,79\%$  ist.

### 12. Substituierte Verteilungsfunktionen

Diese Funktionen erhält man leicht durch Einsetzen der Kornzahlverteilung für Rosin-Rammler'sche Pulver in die Gleichungen des Abschnittes I A, 12. Wir beschränken uns auf die Angabe eines Beispiels.

Es sei die Verteilung des Gesamtpulvergewichtes auf die Teilchengewichte  $g$  gesucht. Nach I A, 12 ist

$$G(g) = gN \left[ \left( \frac{\alpha\gamma}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \cdot \frac{1}{3\alpha\gamma} \left( \frac{\alpha\gamma}{g} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Durch Einsetzen von  $N$  nach II A, 1 f erhält man

$$\begin{aligned} G(g) &= g \frac{G}{\alpha\gamma} \cdot \frac{n}{\mathfrak{F}^4} \left[ \left( \frac{g}{\alpha\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{n-4} \cdot \exp \left\{ - \left[ \left( \frac{g}{\alpha\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^n \right\} \\ &\cdot \frac{1}{3\alpha\gamma} \left( \frac{\alpha\gamma}{g} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{3} \frac{G}{\alpha\gamma} \frac{n}{\mathfrak{F}^3} \left( \frac{g}{\alpha\gamma \mathfrak{F}^3} \right)^{\frac{n-3}{3}} \\ &\cdot \exp \left\{ - \left( \frac{g}{\alpha\gamma \mathfrak{F}^3} \right)^{\frac{n}{3}} \right\} \end{aligned}$$

### III. Pulververteilungen nach dem logarithmisch-Gauß'schen Gesetz

Das Gauß'sche Gesetz in logarithmischer Form ist eines der wichtigsten Verteilungsgesetze, die wir kennen. Die erste uns bekannte Beschreibung desselben stammt von Galton und Mc Alister (5). Im englischen Sprachraum ist dieses Gesetz unter der Bezeichnung Mc Alister's log normal distribution bekannt.

Das normale Gauß'sche Gesetz erlaubt Kollektive zu beschreiben, deren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Korngröße um den dem Funktionsmaximum  $F_{(\max)}$  zugehörigen Teilchengrößenwert  $x_{F(\max)}$  so schwanken, daß für Teilchen, deren Größen um einen gleichen Betrag über oder unter diesem zugehörigen  $x$ -Wert liegen, die Abweichung von  $F_{(\max)}$  gleich groß ist. Beim logarithmisch-Gauß'schen Ge-

setz hingegen erhält man gleiche Abweichungen dann, wenn man den dem Verteilungsmaximum zugehörigen Korngrößenwert in demselben Verhältnis  $n$   $i$  s nach oben oder unten verändert. Im ersten Falle stellt sich die Pulververteilung durch eine Gauß'sche Glockenkurve über linear geteilter, im zweiten über logarithmisch geteilter Korngrößenachse dar.

Unter den nativen Pulvern trifft man normale Gauß'sche Verteilungen nur sehr selten an. Gewisse durch Fällung oder Kondensation gewonnene Pulver weisen eine derartige Verteilung auf. Das logarithmisch-Gauß'sche Gesetz dagegen gilt nach C. Konopicky (6) für Schleuder- und Verdüsungspulver, weitgehend auch für Elektrolytpulver. Also für Pulver, die ohne wesentliche Zerkleinerungsarbeit hergestellt sind. G. Herdan (7) teilt jedoch mit, daß das logarithmisch-Gauß'sche Gesetz in vielen Fällen auch die Verteilung von durch mechanische Zerkleinerung hergestellten Pulvern in befriedigender Weise zu beschreiben vermag. Hier erhebt sich die Frage nach einer Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches dieses Gesetzes gegen das von Rosin und Rammler. Schließlich wäre es denkbar, daß die mechanische Zerkleinerung eines Konglomerats oder Agglomerats — durch die im wesentlichen nur Bausteine freigelegt werden, die beispielsweise eine logarithmisch-Gauß'sche Verteilung besitzen, — so geführt werden kann, daß sich die Zerkleinerung nicht in einem nennenswerten Ausmaß auch auf die Verteilung dieser Bausteine auswirkt.

Eine befriedigende Antwort auf diese Frage kann aber nur gegeben werden, wenn man die Ergebnisse von granulometrischen Analysen hinreichend genau auszuwerten in der Lage ist. Die von anderen Autoren beobachtete Überschneidung der Geltungsbereiche dieser beiden Verteilungsgesetze war mit ein Grund dafür, die ausführliche mathematische Behandlung auch auf das logarithmisch-Gauß'sche Gesetz zu erstrecken, um so einen unmittelbaren Konstitutionsvergleich der charakteristischen Pulverkorngrößen zu ermöglichen.

## A. Mathematische Folgerungen aus dem logarithmisch-Gauß'schen Gesetz

### 1. Herleitung der Verteilungsfunktionen

Im Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$dW = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp[-a(y-y_0)^2] dy$$

bedeutet  $dW$  die Wahrscheinlichkeit eines Meßwertes zwischen  $y$  und  $y + dy$ . Die Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$W(y) = \int \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp[-a(y-y_0)^2]$$

wird durch eine „Gauß'sche Glockenkurve“ dargestellt, deren Lage und Gestalt durch die beiden Verteilungsparameter  $a$  und  $y_0$  bestimmt ist. Die Funktion ist so normiert, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} dW = 1$$

wird. Der arithmetisch mittlere Meßwert ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y dW = y_0.$$

Der Verteilungsparameter  $a$  hängt mit der sogenannten Streuung der Wahrscheinlichkeitsverteilung zusammen. Es ist nämlich bei Gauß'scher Verteilung

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2a}}.$$

Die Meßwerte  $y$  seien nun speziell die natürlichen Logarithmen der Korngrößen:

$$y = \ln x$$

und es sei die Wahrscheinlichkeit  $W(y)$  gleich der anzahlmäßigen Häufigkeit, mit der die verschiedenen Korngrößen in einem Pulver vorhanden sind:

$$\begin{aligned} N(\ln x) &= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp[-a(\ln x - \ln x_0)^2] = \\ &= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}). \end{aligned}$$

Das Differential dieser Kornzahlverteilung, d. h. die Anzahl der in dem Korngrößenbereich zwischen  $x$  und  $x + dx$  liegenden Teilchen, ist

$$\begin{aligned} dN(x) &= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}) d \ln x = \\ &= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}) \frac{dx}{x}. \end{aligned}$$

Bei dieser logarithmisch-Gauß'schen Verteilung sind also die Logarithmen der Korngrößen gaußisch verteilt. In  $x_0$  ist dementsprechend das arithmetische Mittel der Logarithmen der Korngrößen.  $x_0$  selbst ist die geometrisch mittlere Korngröße, wie man aus IA, 8e und IA, 6 g leicht ableitet. Der Verteilungsparameter  $a$  steht nunmehr mit der Streuung der anzahlmäßigen Verteilung der Korngrößenlogarithmen in dem Zusammenhang

$$\sigma_{\ln x} = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

### a) Allgemeine Verteilungsfunktion:

Aus der oben angeschriebenen Kornzahlverteilung erhält man die allgemeine Verteilungsfunktion für Teilcheneigenschaften  $f(x) = cx^k$  aus  $F(x) = cx^k N(x)$ . Demnach ist

$$F(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} x^{k-1} \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0})$$

oder, wenn man  $x^{k-1}$  in den Exponenten der e-Potenz bringt,

$$F(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp\left[-\ln^2 \frac{x}{x_0} + (k-1)\ln x\right]$$

Betrachten wir zunächst nur den Exponenten der e-Potenz, den wir  $z$  nennen wollen,

$$z = -a\left[\ln^2 x - 2\ln x(\ln x_0 + \frac{k-1}{2a}) + \ln^2 x_0\right]$$

Indem wir die Glieder mit  $\ln x$  zum Quadrat ergänzen, erhalten wir

$$z = -a \left\{ \left[ \ln x - \left( \ln x_0 + \frac{k-1}{2a} \right) \right]^2 - \frac{(k-1)^2}{4a^2} - \frac{k-1}{a} \ln x_0 \right\}$$

Nun ist  $\ln x_0 + \frac{k-1}{2a}$  aber nichts anderes als  $\ln x_{F(max)}$  (siehe III A, 5a), so daß wir schreiben können

$$z = -a(\ln x - \ln x_{F(max)})^2 + \frac{(k-1)^2}{4a} + (k-1)\ln x_0$$

Somit wird  $F(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} x_0^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{(k-1)^2}{4a}\right) \cdot \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_{F(max)}}\right)$ ,

oder wenn auch das noch verbliebene  $x_0$  durch  $x_{F(max)}$  ausgedrückt wird:

$$x_0 = x_{F(max)} \cdot \exp\left(-\frac{k-1}{2a}\right)$$

$$F(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} x_{F(max)}^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{(k-1)^2}{4a}\right) \cdot \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_{F(max)}}\right)$$

b) Gewichtsverteilung:

$$G(x) = g(x)N(x) = \alpha\gamma N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x^2 \cdot \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}\right) = \alpha\gamma N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x_{G(max)}^2 \cdot \exp\left(-\frac{1}{a}\right) \cdot \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_{G(max)}}\right)$$

c) Volumsverteilung:

$$V(x) = \frac{G(x)}{\gamma}$$

d) Oberflächenverteilung:

$$O(x) = o(x)N(x) = \beta N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) = \beta N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x_{O(max)} \cdot \exp\left(-\frac{1}{4a}\right) \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_{O(max)}}\right)$$

e) Durchmesserverteilung:

$$\Delta(x) = d(x)N(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_{\Delta(max)}}\right)$$

f) Kornzahlverteilung:

$$N(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x^{-1} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} x^{-1}_{N(max)} \cdot \exp\left(-\frac{1}{4a}\right) \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_{N(max)}}\right)$$

g) Größenordnungsverteilung:

$$L(x) = l(x)N(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \frac{\ln x}{x} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

### 2. Summengrößen

a) Allgemeine Summengröße für geometrische Teilcheneigenschaften:

$$F = \int_0^\infty F(x)dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_0^\infty x^{k-1} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} x^k \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) d\ln x$$

Bringt man  $x^k$  in den Exponenten der e-Potenz und ergänzt diesen wie bereits gezeigt zum Quadrat, so ergibt sich

$$F = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} x_0^k \cdot \exp\left(\frac{k^2}{4a}\right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_{F*(max)}}\right) d\ln x,$$

worin  $x_{F*(max)} = x_0 \cdot \exp\left(\frac{k}{2a}\right)$ .



Zur Ausführung des Integrals setzen wir

$$\ln \frac{x}{x_{F^*(\max)}} = z,$$

so daß also  $d \ln x = dz$ . Es ist dann

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_{F^*(\max)}} \right) d \ln x =$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-az^2) dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

und schließlich

$$F = cN \cdot x_0^k \cdot \exp \left( \frac{k^2}{4a} \right)$$

b) Gesamtgewicht:  $G = \alpha \gamma N \cdot x_0^3 \cdot \exp \left( \frac{9}{4a} \right)$

c) Gesamtvolumen:  $V = \alpha N \cdot x_0^3 \cdot \exp \left( \frac{9}{4a} \right)$

d) Gesamtoberfläche:  $O = \beta N \cdot x_0^2 \cdot \exp \left( \frac{1}{a} \right)$

e) Gesamtteilchenzahl:  $N = \frac{G}{\bar{g}} = \frac{V}{\bar{v}} = \frac{O}{\bar{o}} = \frac{\Delta}{\bar{d}}$

f) Gesamtdurchmesser:  $\Delta = N \cdot x_0 \cdot \exp \left( \frac{1}{4a} \right)$

g) Gesamtgrößenordnung:

$$L = \int_0^{\infty} \ln x \cdot N(x) dx = N \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \ln x \cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x$$

Die Umformung des Integrals durch Einführung von  $\ln \frac{x}{x_0} = z$  und  $d \ln x = dz$  ergibt

$$L = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (z + \ln x_0) \exp(-az^2) dz =$$

$$= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} z \cdot \exp(-az^2) dz + \right. \\ \left. + \ln x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-az^2) dz \right\}$$

$$L = N \cdot \ln x_0.$$

### 3. Eigenschaftssummen von Pulverfraktionen

a) Differentielle Fraktionen:

aa)  $dF = F(x) dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x^{k-1} \cdot$

$$\cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x^k \cdot$$

$$\cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x.$$

ab-af) analog zu IIIA, 1 b-f.

ag)  $dL = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \frac{\ln x}{x} \cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) dx =$

$$= N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \ln x \cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x$$

b) Endliche Fraktionen:

$$\int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} x^k \cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x =$$

$$= D_f(x_2) - D_f(x_1)$$

### 4. Charakteristiken

a) Allgemein für Teilcheneigenschaften  $f(x) = cx^k$ :

$$D_f(x) = \int_0^x F(x) dx = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot$$

$$\int_{-\infty}^{\ln x} x^k \cdot \exp \left( - \operatorname{aln}^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x$$

Der Exponent  $z$  der  $e$ -Potenz wird nach Aufnahme von  $k \ln x$  zum Quadrat ergänzt:

$$z = -a \left( \ln^2 \frac{x}{x_0} - \frac{k}{a} \ln x \right) =$$

$$= -a \left[ \ln x - \left( \ln x_0 + \frac{k}{2a} \right) \right]^2 + k \ln x_0 + \frac{k^2}{4a},$$

wodurch

$$D_f(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^k \cdot \exp \left( \frac{k^2}{4a} \right) \cdot$$

$$\int_{-\infty}^{\ln x} \exp \left\{ -a \left[ \ln x - \left( \ln x_0 + \frac{k}{2a} \right) \right]^2 \right\} d \ln x$$

wird. Nach Durchführung der Substitution

$$\sqrt{a} \left( \ln x - \ln x_0 - \frac{k}{2a} \right) = t \text{ und}$$

$$\sqrt{a} d \ln x = dt$$

erhält man

$$D_f(x) = cN \frac{x_0^k}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp \left( \frac{k^2}{4a} \right) \cdot$$

$$\cdot \left[ \int_{-\infty}^0 \exp(-t^2) dt + \int_0^t \exp(-t^2) dt \right] =$$

$$= \frac{F}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{\pi}{2} + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \Phi(t) \right] =$$

$$\frac{F}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln x - \ln x_0 - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

Daraus folgt weiters

$$R_f(x) = F - D_f(x) =$$

$$= \frac{F}{2} \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln x - \ln x_0 - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

$\Phi \equiv$  Gauß'sche Fehlerfunktion\*)

b) Gewichtscharakteristiken:

$$D_g(x) = \frac{G}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{3}{2a} \right) \right] \right\}$$

$$R_g(x) = \frac{G}{2} \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{3}{2a} \right) \right] \right\}$$

c) Volumencharakteristiken:

$$D_v(x) = \frac{D_g(x)}{\gamma}; \quad R_v(x) = \frac{R_g(x)}{\gamma}$$

d) Oberflächencharakteristiken:

$$D_o(x) = \frac{O}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{1}{a} \right) \right] \right\}$$

$$R_o(x) = \frac{O}{2} \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{1}{a} \right) \right] \right\}$$

e) Durchmessercharakteristiken:

$$D_d(x) = \frac{\Delta}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{1}{2a} \right) \right] \right\}$$

$$R_d(x) = \frac{\Delta}{2} \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{1}{2a} \right) \right] \right\}$$

f) Kornzahlcharakteristiken:

$$D_n(x) = \frac{N}{2} \left[ 1 + \Phi \left( \sqrt{a} \ln \frac{x}{x_0} \right) \right]$$

$$R_n(x) = \frac{N}{2} \left[ 1 - \Phi \left( \sqrt{a} \ln \frac{x}{x_0} \right) \right]$$

g) Größenordnungscharakteristiken:

$$D_l(x) = \int_0^x L(x) dx = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{\ln x} \ln x \cdot \exp \left( - \ln^2 \frac{x}{x_0} \right) d \ln x.$$

Wir substituieren wie oben  $\sqrt{a} \ln \frac{x}{x_0} = t$ ,

$\sqrt{a} d \ln x = dt$  und erhalten

$$D_l(x) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^t \left( \frac{t}{\sqrt{a}} + \ln x_0 \right) \cdot \exp(-t^2) dt =$$

\*) Tabellen z. B. Jahnke-Emde, Tafeln der höheren Funktionen.

$$= \frac{N}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{a}} \left[ \int_{-\infty}^0 t \cdot \exp(-t^2) dt + \int_0^t t \cdot \exp(-t^2) dt \right] + \ln x_0 \left[ \int_{-\infty}^0 (\exp(-t^2) dt + \int_0^t \exp(-t^2) dt) \right] \right\} =$$

$$= \frac{N}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{a}} \left[ -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} (1 - \exp(-t^2)) \right] + \ln x_0 \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi(t) \right] \right\} =$$

$$= \ln x_0 \cdot D_n(x) - \frac{1}{2a} \Lambda(x)$$

Für die „Prozent“-Charakteristiken gilt für einfache geometrische Teilcheneigenschaften:

$$R^{0/0_f}(x) = 100 \frac{R_f(x)}{F} =$$

$$= 50 \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

$$D^{0/0_f}(x) = 50 \left\{ 1 + \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln \frac{x}{x_0} - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

### 5. Verteilungsmaxima

a) Allgemein: Die Lage  $x_{F(\max)}$  des Verteilungsmaximums wird durch Nullsetzen der Ableitung der Verteilungsfunktion und Auflösung dieser Gleichung nach  $x$  erhalten.

$$\frac{d}{dx} \left[ cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} x^{k-1} \cdot \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}) \right] =$$

$$= cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \exp(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}) \cdot$$

$$\cdot \left[ (k-1)x^{k-2} - x^{k-1} \cdot 2a \ln \frac{x}{x_0} \cdot \frac{1}{x} \right] = 0$$

Aus dem Klammerausdruck kann man noch  $x^{k-2}$  herausheben, so daß

$$k-1 - 2a \ln \frac{x}{x_0} = 0$$

übrigbleibt. Die Auflösung nach  $x$  ergibt:

$$\ln x_{F(\max)} = \frac{k-1}{2a} + \ln x_0;$$

$$x_{F(\max)} = x_0 \cdot \exp \left( \frac{k-1}{2a} \right)$$

Die Höhe oder Größe  $F_{(\max)}$  des Verteilungsmaximums gewinnt man durch Einsetzen von  $x_{F(\max)}$  in  $F(x)$ :

$$F_{(\max)} = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left[ x_0 \cdot \exp\left(\frac{k-1}{2a}\right) \right]^{k-1} \cdot \exp\left[-a \left(\frac{k-1}{2a}\right)^2\right] \\ = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^{k-1} \cdot \exp\left[\frac{k-1}{4a}\right]$$

b), c)

$$x_{G(\max)} = x_{V(\max)} = x_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{a}\right)$$

$$G_{(\max)} = \alpha \gamma N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^2 \cdot \exp\left(\frac{1}{a}\right),$$

$$V_{(\max)} = \alpha N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^2 \cdot \exp\left(\frac{1}{a}\right)$$

$$d) x_{O(\max)} = x_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{2a}\right),$$

$$O_{(\max)} = \beta N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{4a}\right)$$

$$e) x_{\Delta(\max)} = x_0; \Delta_{(\max)} = N \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

$$f) x_{N(\max)} = x_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2a}\right);$$

$$N_{(\max)} = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{1}{4a}\right)$$

g) Für  $x_{L(\max)}$  erhält man nach analoger Rechnung wie unter a)

$$\ln x_{L(\max)} = \frac{1}{4a} \left[ 2a \ln x_0 - 1 \pm \sqrt{(2a \ln x_0 - 1)^2 + 8a} \right]$$

Die allgemeine Formel auch für  $L_{(\max)}$  anzuschreiben, erscheint wenig sinnvoll, da sie zu unhandlich ist.  $L_{(\max)}$  ist in Bedarfsfällen nach der Errechnung des speziellen Wertes von  $x_{L(\max)}$  durch Einsetzen in  $L(x)$  auszurechnen.

## 6. Arithmetische Mittelwerte

a) Allgemein:

$$\bar{f} = \frac{F}{N} = c x_0^k \cdot \exp\left(\frac{k^2}{4a}\right)$$

$$b) \bar{g} = \alpha \gamma x_0^3 \cdot \exp\left(\frac{9}{4a}\right)$$

$$c) \bar{v} = \alpha x_0^3 \cdot \exp\left(\frac{9}{4a}\right)$$

$$d) \bar{o} = \beta x_0^2 \cdot \exp\left(\frac{1}{a}\right)$$

$$e) \bar{d} = x_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{4a}\right)$$

$$f) \bar{n} = 1$$

$$g) \bar{l} = \ln x_0.$$

## 7. Streuungen

a) Allgemein:

$$\delta_f = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^\infty (f(x) - \bar{f})^2 \cdot N(x) dx} = \sqrt{\bar{f}^2 - \bar{f}^2}$$

Wir berechnen zunächst

$$\bar{f}^2 = \frac{1}{N} \int_0^\infty (f(x))^2 \cdot N(x) dx = \\ = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot c^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2k} \cdot \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_0}\right) d \ln x = \\ = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot c^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-a \ln^2 \frac{x}{x_0} + 2k \ln x\right) d \ln x.$$

Der Exponent der e-Potenz wird in gewohnter Weise zum Quadrat ergänzt:

$$z = -a \ln^2 \frac{x}{x_0} + 2k \ln x = \\ = -a(\ln^2 x - 2 \ln x_0 \ln x - \frac{2k}{a} \ln x + \ln^2 x_0) = \\ = -a \left[ \ln x - \left( \ln x_0 + \frac{k}{a} \right) \right]^2 + 2k \ln x_0 + \frac{k^2}{a}.$$

Es ergibt sich nun

$$\bar{f}^2 = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot c^2 x_0^{2k} \cdot \exp\left(\frac{k^2}{a}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-a \left[ \ln x - \left( \ln x_0 + \frac{k}{a} \right) \right]^2\right\} d \ln x = \\ = c^2 x_0^{2k} \cdot \exp\left(\frac{k^2}{a}\right) = \bar{f}^2 \cdot \exp\left(\frac{k^2}{2a}\right),$$

so daß die Lösung lautet:

$$\delta_f = \sqrt{\bar{f}^2 - \bar{f}^2} = \sqrt{\bar{f}^2 \left[ \exp\left(\frac{k^2}{2a}\right) - 1 \right]} = \\ = \bar{f} \sqrt{\exp\left(\frac{k^2}{2a}\right) - 1}$$

$$b) \delta_g = \bar{g} \cdot \left[ \exp\left(\frac{9}{2a}\right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$c) \delta_v = \bar{v} \cdot \left[ \exp\left(\frac{9}{2a}\right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$d) \delta_o = \bar{o} \cdot \left[ \exp\left(\frac{2}{a}\right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$e) \delta_d = \bar{d} \cdot \left[ \exp\left(\frac{1}{2a}\right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$f) \delta_n = 0$$

$$g) \delta_l = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^\infty (\ln x - \bar{l})^2 \cdot N(x) dx} = \sqrt{\bar{l}^2 - \bar{l}^2}$$

Zur Berechnung von  $\bar{l}^2$  setzen wir an:

$$\bar{l}^2 = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln^2 x \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right) d \ln x.$$

Nach der Substitution  $\ln \frac{x}{x_0} = t$ ,  $d \ln x = dt$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \bar{l}^2 &= \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (t^2 + 2t \ln x_0 + \ln^2 x_0) \cdot \\ &\cdot \exp(-at^2) dt = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 \cdot \exp(-at^2) dt + \right. \\ &+ 2 \ln x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} t \cdot \exp(-at^2) dt + \\ &\left. + \ln^2 x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-at^2) dt \right\} = \\ &= \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot a^{-\frac{2}{3}} + 0 + \ln^2 x_0 \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) = \\ &= \frac{1}{2a} + \ln^2 x_0 = \frac{1}{2a} + \bar{l}^2 \end{aligned}$$

Für  $\delta_l$  ergibt sich also der Ausdruck:

$$\delta_l = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

### 8. Geometrische Mittelwerte

$$a) \bar{f}_{geom} = c \cdot \exp(k\bar{l}) + cx_0^k$$

$$b) \bar{g}_{geom} = \alpha \gamma x_0^3$$

$$c) \bar{v}_{geom} = \alpha x_0^3$$

$$d) \bar{o}_{geom} = \beta x_0^2$$

$$e) \bar{d}_{geom} = x_0$$

$$f) \bar{n}_{geom} = 1$$

### 9. Verteilungen auf die Korngrößenordnungen

a) Allgemein:

$$F^*(x) = xF(x) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x^k \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

$$b) G^*(x) = \alpha \gamma N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x^3 \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

$$c) V^*(x) = \frac{G^*(x)}{\gamma}$$

$$d) O^*(x) = \beta N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x^2 \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

$$e) \Delta^*(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

$$f) N^*(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

$$g) L^*(x) = N \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \ln x \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x}{x_0}\right)$$

Für die Extremwerte dieser Verteilungsfunktionen gilt:

$$x_{F^*(max)} = x_0 \cdot \exp\left(\frac{k}{2a}\right)$$

und

$$F^*(max) = cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^k \cdot \exp\left(\frac{k^2}{2a}\right)$$

### 10. Dispersion von Pulvern mit logarithmisch-Gauß'scher Verteilung

a) Halbwertsbreite:

Gesucht sind zunächst diejenigen Korngrößenwerte, die die Bedingung

$$F(x_h) = \frac{F(max)}{2}$$

erfüllen ( $x_h$  sind die gesuchten Korngrößenwerte).

Es ist

$$\begin{aligned} cN \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^{k-1} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x_h}{x_0}\right) &= \\ = \frac{cN}{2} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot x_0^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{(k-1)^2}{4a}\right); \end{aligned}$$

$$x_h^{k-1} \cdot \exp\left(-\ln^2 \frac{x_h}{x_0}\right) =$$

$$= \frac{1}{2} x_0^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{(k-1)^2}{4a}\right)$$

$$\left(\frac{x_h}{x_0}\right)^{k-1} = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(\ln^2 \frac{x_h}{x_0} + \frac{(k-1)^2}{4a}\right)$$

und

$$\exp\left[\ln^2 \frac{x_h}{x_0} + \frac{(k-1)^2}{4a} - \ln 2 - (k-1) \ln \frac{x_h}{x_0}\right] = 1$$

Oder (wegen  $z = 0$  für  $e_z = 1$ ) in einer anderen Schreibweise:

$$\ln^2 \frac{x_h}{x_0} - \frac{k-1}{a} \ln \frac{x_h}{x_0} + \frac{(k-1)^2}{4a^2} - \frac{\ln 2}{a} = 0$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung lautet:

$$\ln \frac{x_h}{x_0} = \frac{k-1}{2a} \pm \sqrt{\frac{\ln 2}{a}}$$

Daraus erhalten wir

$$\ln x_h = \ln x_0 + \frac{k-1}{2a} \pm \left(\frac{\ln 2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$x_h = x_0 \cdot \exp\left[\frac{k-1}{2a} \pm \left(\frac{\ln 2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = x_{F(\max)} \cdot \exp\left(\pm \sqrt{\frac{\ln 2}{a}}\right)$$

Die absolute Dispersion ist demnach

$$\Theta_{\text{abs}} = x_{h2} - x_{h1} = x_{F(\max)} \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{\ln 2}{a}}\right) - \exp\left(-\sqrt{\frac{\ln 2}{a}}\right) = 2 \operatorname{Sin} \sqrt{\frac{\ln 2}{a}} \cdot x_{F(\max)}$$

Für die geometrische Dispersion ergibt sich der einfache Ausdruck:

$$\Theta_{\text{geom}} = \ln x_{h2} - \ln x_{h1} = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{a}}$$

b) Eine Angabe der Verteilungsbreite durch

$$D_f(x_2) - D_f(x_1) = \frac{F}{2}$$

wobei  $x_2 - x_1 = \text{Min!}$  ist nicht möglich, da sich im Verlaufe der Rechnung transzendente Ausdrücke ergeben, die nicht mehr weiter aufgelöst werden können.

c) Hingegen läßt sich die Beschreibung der Pulverdispersion durch die Neigung der Rückstandsgeraden in einem Diagrammblatt mit geeigneten Maßstäben einfach durchführen.

Aus

$$R^{0/0_f}(x) = 50 \left\{ 1 - \Phi \left[ \sqrt{a} \left( \ln x - \ln x_0 - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

folgt

$$\frac{50 - R^{0/0_f}(x)}{50} = \Phi \left\{ \left[ \sqrt{a} \left( \ln x - \ln x_0 - \frac{k}{2a} \right) \right] \right\}$$

Es ist nun

$$\Phi^{-1} \left( \frac{50 - R^{0/0_f}(x)}{50} \right) = \sqrt{a} (\ln x - \ln x_{F(\max)})$$

wenn  $\Phi^{-1}(z) = y$  die Umkehrfunktion von  $z = \Phi(y)$  ist. Dieser Ausdruck stellt die Gleichung einer Geraden dar (sofern man als Ordinatenmaßstab  $\Phi^{-1}(z)$  aufträgt und die Abszisse logarithmisch teilt, deren Neigung proportional  $\sqrt{a}$  ist. Der Dispersionsparameter logarithmisch-Gauß'scher Verteilungen ist demnach

$$\Theta = \sqrt{a}.$$

### 11. Dispersität

Die Korngrößenfeinheit

$$\vartheta_d = \frac{1}{d} = \frac{1}{x_0} \cdot \exp\left(-\frac{1}{4a}\right)$$

ist proportional dem Kehrwert von  $x_0$ , aber nicht unabhängig vom Dispersionsparameter. Als unabhängiges Feinheitsmaß gilt  $x_0$ , dann, wenn wir die Feinheit durch

$$\vartheta = \frac{1}{x_{d(\max)}} = \frac{1}{d_{\text{geom}}} = \frac{1}{x_0}$$

ausdrücken.

### 12. Substituierte Verteilungsfunktionen

Man erhält diese Funktionen wie in IIA, 12 angegeben. Als Beispiel wollen wir diejenige Verteilungsfunktion anschreiben, die angibt, wie sich das Gesamtpulvergewicht  $G$  auf die Teilchen mit den Oberflächen  $o$  verteilt:

$$G(o) = \alpha \gamma \left(\frac{o}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot N \left[ \left(\frac{o}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\beta}{o}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\alpha \gamma N}{2\beta} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left(\frac{o}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{a}{4} \left( \ln \frac{o}{\beta} + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Die pulverstatistische Diskussion dieser beiden überaus wichtigen in den Abschnitten II und III behandelten Verteilungsgesetze soll demnächst vor allem in Hinblick auf die praktische Anwendung ergänzt werden. Unter anderem sollen graphische Hilfsmittel für die Auswertung von Pulveranalysen gebracht werden, insbesondere Kurvenblätter, aus denen die Pulvereigenschaften auf Grund einer minimalen Zahl von Messungen möglichst weitgehend ohne Rechnung abgelesen werden können, sowie durchgerechnete numerische Beispiele mit vollständigen statistischen Analysen vorgegebener Pulversysteme.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt im Abschnitt I die theoretischen Grundlagen einer allgemeinen Pulverstatistik. Dabei werden zunächst die wichtigsten Gesichtspunkte der Anwendung mathematisch-statistischer Methoden auf die Untersuchung disperser Systeme besprochen. Dann wird die Frage der Zweckmäßigkeit verschiedener bisher in der Literatur vorgeschlagener Definitionen der Teilcheneigenschaften diskutiert, wobei insbesondere der fundamentale Begriff der Korngröße analysiert wird. In den folgenden statistischen Entwicklungen werden durchgehend die nachstehenden elementaren Teilcheneigenschaften behandelt: Teilchengewicht, -volumen, -oberfläche, -größe und -größenordnung. Diesen Teilcheneigenschaften entsprechen analoge Pulvereigenschaften als Kollektivgrößen, wobei noch die Teilchenzahl hinzutritt. Sämtliche statistischen Aussagen über diese Pulvereigenschaften gründen sich auf den Begriff der Verteilungsfunktion, einer Ausgleichsfunktion also, die die Eigenschaftssummen differentieller Pulverfraktionen wiedergibt. Die Kenntnis der Verteilungsfunktionen, ja sogar die nur einer einzigen Verteilungsfunktion, ist ausreichend, mit Hilfe der hier abgeleiteten statistischen Zusammenhänge die Gesamtheit der interessierenden Kollektiveigenschaften des Pulvers zu erfassen. Die Beschreibung der Pulvereigenschaften erstreckt sich außer auf die Verteilungsfunktionen auf folgende weitere Eigenschaften: Summengrößen der Teilchen-

eigenschaften, Eigenschaftssummen für Pulverfraktionen, Charakteristiken (Rückstand und Durchgang), auf die Lage und Größe der Maxima der Verteilungsfunktionen, die arithmetischen und geometrischen Mittelwerte der Teilcheneigenschaften und deren Streuungen um die arithmetischen Mittelwerte, die Verteilungen auf die Korngrößenordnungen, die Eigenschaftsdispersionen (Verteilungsbreiten) und die Dispersität (Feinheit) des Pulvers. Alle diese Entwicklungen verwenden die Korngröße als charakteristischen Teilchenparameter und damit als unabhängige Variable in den statistischen Beziehungen. Da sich in der Praxis im Anschluß an die verschiedenen granulometrischen Methoden vielfach die Notwendigkeit ergibt, andere Teilcheneigenschaften als fundamentale Teilchenkenngößen zu verwenden, werden noch die entsprechenden Umrechnungsformeln für die Verteilungsfunktionen als wichtigste Beziehungen angegeben, aus denen sich alle übrigen Zusammenhänge herleiten lassen. Der Schluß des ersten Abschnittes ist einer Diskussion der allgemeinen mathematischen Eigenschaften pulverstatistischer Beziehungen und deren Geltungsbereichen vorbehalten.

Die Abschnitte II und III bringen eine mathematische Erörterung des Verteilungsgesetzes von Rosin und Rammeler und des logarithmisch-Gauß'schen Gesetzes nach den obigen Gesichtspunkten.

### Summary

In the first chapter of the present paper the authors deal with the theoretical basis of general powder statistics. In this connection the most important aspects of the application of mathematical-statistical methods to the examination of disperse systems are discussed. Then the authors examine the question of the utility of the different definitions of particle properties hitherto proposed in literature, in particular the fundamental concept of the grain-size being analyzed. In the statistical elaborations which follow, the elementary particle properties are discussed in detail with respect to: weight, volume, surface, size and range. These particle characteristics correspond to the analogous powder properties as collective sizes to which the number of particles must be added. All the statistical statements concerning these powder properties are based on the concept of the function of distribution, which is thus a function of balance, representing the sums of properties of differential powder fractions. The knowledge of the functions of distribution, even the knowledge of a single function of distribution is sufficient and makes it possible to comprehend with the assistance of the statistical relations elaborated in the present paper the totality of the collective properties of the powder, which are the subject of study. The description of the powder properties does not confine itself to the functions

of distribution but also refers to the following additional properties: size of sums of particle properties, sums of properties of powder fractions, characteristics (amount remaining and passing), position and size of the maxima of functions of distribution, the arithmetical and geometrical mean values of particle properties and their ranges, the distributions through the range of grain, the dispersions of properties (the extent of distribution) and the dispersiveness (fineness) of the powder.

All these elaborations use the grain size as characteristic particle parameter and consequently as an independent variable in the statistical relations. As in practice, however in connection with the different granulometric methods it often proves necessary to use other particle properties as fundamental characteristic features of particle sizes, the respective conversion formulae for the functions of distribution are also indicated from which all other connections may be derived. The end of the first chapter contains a discussion of general mathematical properties of statistical relations of the powder and their range of application.

In the chapter II. and III. the authors discuss mathematically the law of distribution of Rosin and Rammeler and the logarithmic law of Gauss following the points of view as mentioned above.

### Résumé

Le premier chapitre de la présente étude indique les bases théoriques d'une statistique générale des poudres. On y discute d'abord les aspects les plus importants de l'utilisation des méthodes mathématiques et statistiques pour examiner des systèmes dispersifs. On pose alors le problème de l'opportunité des différentes définitions des propriétés de particules proposées jusqu'à présent, dans la littérature et, on analyse particulièrement la notion fondamentale de la grosseur de grain. Dans les développements statistiques suivants les propriétés élémentaires de particules sont reprises en détail; à savoir: poids-, volume-, surface-, grosseur- et ordre de grandeur des particules. Ces caractéristiques de particules correspondent à des propriétés analogues de poudres comme grandeurs collectives auxquelles s'ajoute le nombre de particules. Toutes les indications statistiques concernant ces propriétés de poudres basent sur la conception de la fonction de répartition, donc à une fonction d'équilibre qui représente les qualités de caractéristiques des fractions de poudre différentielles. La connaissance des fonctions de répartition et même celle d'une seule fonction, permettra d'interpréter et de comprendre l'ensemble de toutes les caractéristiques collectives intéressantes à l'aide des rapports statistiques qui en seront dérivés.

La description des propriétés de poudres s'étend non seulement sur les fonctions de répartition mais

aussi sur les propriétés suivantes: grandeurs des sommes de propriétés de particules, les caractéristiques (les résidues et débits) quant à la disposition et la grandeur des fonctions de répartition maxima, les valeurs moyennes arithmétiques et géométriques des propriétés de particules et leurs dispersions sur l'ordre de grandeur de grain les dispersions de propriétés (étendue de répartition) et la dispersibilité (finesse) de la poudre.

Tous ces développements utilisent la grosseur de grain comme le paramètre caractéristique de particule et par conséquent comme variable indépendant dans les relations statistiques. Dans la pratique il devient souvent nécessaire d'utiliser, ensemble avec les différentes méthodes granulométriques, d'autres propriétés de particules comme grandeurs caractéristiques et fondamentales de particules et nous indiquons les formules de calcul nécessaires pour les fonctions de répartition qui, étant les rapports les plus importants, permettent de dériver toutes les autres relations. La fin du premier chapitre est réservé à une discussion des propriétés générales mathématiques des relations statistiques des poudres et leur champ d'application.

Les chapitres II et III discutent mathématiquement la loi de répartition de Rosin et Rammler et la loi logarithmique de Gauss suivant les points de vue cités.

### Literaturverzeichnis

1. Rosin, P., und E. Rammler, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 15 (1934), S. 399.
2. Bennet, J. G., Journ. Inst. Fuel 10 (1936), S. 22.
3. Brenner, R., und A. Vidmajer, Metall 9 (1955), S. 402.
4. Brenner, R., und A. Vidmajer, Metall 9 (1955), S. 395.
5. Galton, F., u. D. McAlister, Proc. Roy. Soc. 29 (1879), S. 365—367.
6. Konopický, C., s. Kieffer-Hotop: Sintereisen und Sinterstahl. Springer-Verlag, Wien 1948, S. 105.
7. Herdan, G., Small Particle Statistics, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1953, S. 113.

## Ergänzung zum Artikel „Sauerstoff im SM-Ofen“

### I. Teil, Radex-Rundschau, Heft 3/59

Von Herrn E. Füssl, Verfasser des in der Radex-Rundschau, Heft 3, 1959, erschienenen Aufsatzes „Zum Thema Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen“, I. Teil: „Die heutigen Verfahren“, erhalten wir folgende Zuschrift:

Bei dem auf Seite 540, Spalte 2, 3. Absatz, zitierten modernen europäischen Stahlwerk handelt es sich um das bekannte italienische Werk „O. Sinigaglia“ der Cornigliano S. p. A., Genua, Italien.

M. Foresi und G. Massobrio haben in ihrem Aufsatz: „Progressi nell'impiego di ossigeno al forno Martin“, erschienen in der „La Metallurgia Italiana“ (Radex-Rundschau, demnächst), ausführlich über die im Stahlwerk Cornigliano angewendeten Betriebsmethoden und die mit Ofen 1 erreichten Resultate berichtet.

Die in meinem Aufsatz angeführten Leistungen sind bereits überholt und durch die am 10. September 1959 abgestochene Schmelze übertroffen worden:

Reparaturzeit 20'  
Beginn Einsetzen — erste Probe 2h40'  
Fertigmachzeit 1h20'  
Zeit Abstich — Abstich 4h20'  
Abstichgewicht 247,20 t  
Stundenleistung 57,09 t  
Sauerstoffverbrauch 32,51 m<sup>3</sup>/t  
Wärmeverbrauch 0,465 Millionen kcal/t  
60 % flüssiges Roheisen im Einsatz  
Analyse der Schmelze:  
C = 0,063 %, Mn = 0,31 — 0,28 %,  
P = 0,012 %, S = 0,024 %.

Man hofft, diese Rekordleistung noch überbieten zu können, wenn man im Ofen 2, der entsprechend vergrößert und mit verstärktem Ventilator und Saugzug ausgestattet wird, mit Sauerstoff arbeiten wird.



## FÜR DEN PRAKTIKER

# Der Tyloseabdruck, ein Doppelabdruckverfahren für die elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchung

Von G. Pohlmann, Würzburg\*)

Für die elektronenmikroskopische Darstellung ausgedehnter Oberflächen kommen zwei verschiedene Abdruckverfahren zur Anwendung, mit dem Ziel, die zu untersuchende Oberfläche späterhin im Durchstrahlungsbild beobachten zu können:

1. Das Einfach- (Eigenschicht- oder Fremdschicht-) Abdruckverfahren, wobei die abzubildende Objektoberfläche mit einer dünnen, durchstrahlbaren Schicht mit submikroskopischem Auflösungsvermögen, zum Beispiel aus Kohle- und Metallaufdampfschichten, dünnen Lack- oder Oxydschichten, überzogen wird, welche nach dem Ablösen vom Objekt das Oberflächenrelief eingepreßt enthält.
2. Das Doppel- oder Matrizenabdruckverfahren, wobei das Objekt zunächst mit einem dicken Matrizenmaterial, ebenfalls mit höchstmöglichem Auflösungsvermögen, übergossen wird, wozu dicke Lack-schichten, aushärtbare oder thermoplastische Kunststoffe, angequollene Kunststoff-Folien und ähnliches verwendet werden. Das geeignete Matrizenmaterial läßt sich leicht vom Objekt trennen. Die abgelöste Matrize wird nach dem Einfachabdruckverfahren weiterbehandelt.

Beide Abdruckverfahren sind stets dem Objektmaterial und der Struktur seiner Oberfläche entsprechend auszuwählen, wodurch der Anwendungsbereich des einzelnen Verfahrens seine Begrenzung findet. Hinsichtlich des Auflösungsvermögens ist ein üblicher Einfachabdruck jedem Doppelabdruck überlegen, im allgemeinen ist seine Anwendung jedoch auf glatte Oberflächen, zum Beispiel von Gläsern, beschränkt. Alle übrigen Fälle bleiben den Doppelabdruckverfahren vorbehalten. Auf die einzelnen Abdruckverfahren soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden (vgl. hierzu die zusammenfassende Darstellung zum Beispiel bei H. Mahl (1)).

Auf Empfehlung von Herrn Prof. Dr. O. H. Volk vom Botanischen Institut der Universität Würzburg wurde von uns Tylose KZO (Fa. Kalle & Co., A.G., Wiesbaden-Biebrich) als wasserlösliches Abdruckmaterial erprobt. Der Tyloseabdruck hat sich seither in zahlreichen Versuchen bewährt und als ein Doppelabdruckverfahren mit weitem Anwen-

dungsbereich erwiesen. Lediglich wasserempfindliche Oberflächen bleiben von seiner Anwendung ausgeschlossen. Grobporöse (zum Beispiel Spaltflächen von Hölzern, Abb. 1) und gegen Lösungsmittel (zum Beispiel Kunststoffoberflächen, Abb. 2), druck- und hitzeempfindliche Oberflächen (zum Beispiel Pflanzen-

Tyloseabdrucke, mit Platin-Iridium schrägbedampft,  
mit Kohle drehbedampft

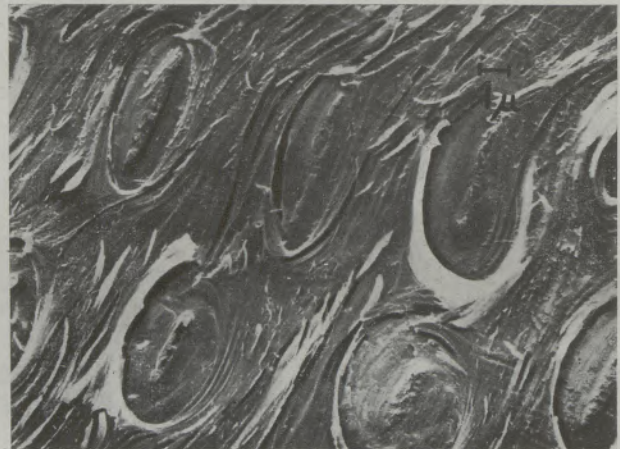


Abb. 1

Spaltfläche von Buchenholz. Vergrößerung: 4000 : 1

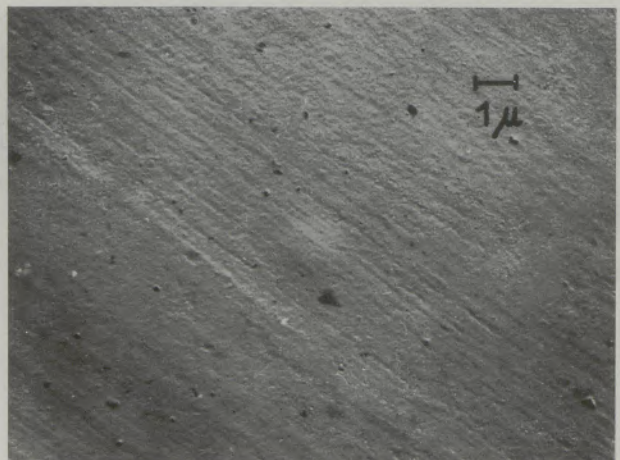


Abb. 2

Oberfläche einer Schallplatte. Vergrößerung: 5500 : 1

\*) Aus dem Institut für Hygiene und Mikrobiologie der Universität Würzburg (Vorstand: Prof. Dr. med. Curt Sonnenschein).

oberflächen) bereiten der routinemäßigen Untersuchung mit Hilfe dieses Abdruckverfahrens keine Schwierigkeiten. Darüber hinaus ist der Tyloseabdruck sowohl hinsichtlich der Einfachheit seiner Handhabung, als auch in Anbetracht seines hohen Auflösungsvermögens von Vorteil. Auf der Abb. 3 sind noch Wachstumsstufen mit einem Abstand von etwa  $60 \text{ \AA}$  zu erkennen.

Tyloseabdruck, mit Platin-Iridium schrägbedampft, mit Kohle drehbedampft

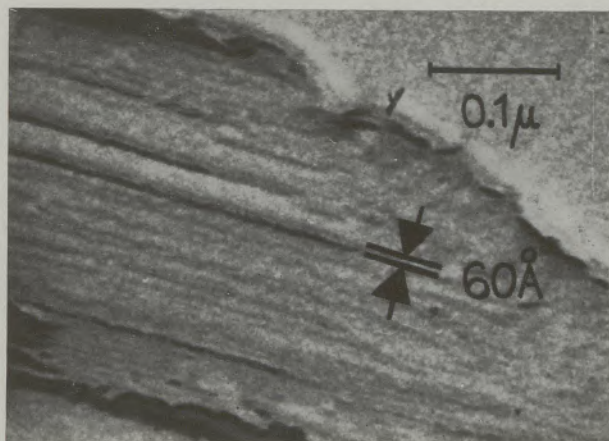


Abb. 3

Bruchfläche von Sinterkorund. Vergrößerung: 170.000 : 1

Tylose KZ O, eine extrem niedrigviskose, salzfreie Carboxymethylcellulose quillt in Wasser unbegrenzt unter Gelebildung. Die Gele („Xerogele“) enthalten ein nach allen Richtungen räumlich zusammenhaltendes Gerüst aus Zelluloseketten, welche infolge ihrer großen Gelenkigkeit in günstig-

ster Weise zur Filmbildung befähigt sind (2). Die Tylosematrize löst sich leicht von fast jeder Oberfläche und ist für die nachfolgende Metall- und Kohlebedampfung ausreichend widerstandsfähig. Für unseren Gebrauch war Tylose KZ O in 5–10 %iger Lösung am besten geeignet.

Das Tylose-Doppelabdruckverfahren: Nachdem die Objektoberfläche gegebenenfalls vorher gereinigt worden ist, wird die Tylozelösung mit Hilfe eines kleinen Pinsels dünn aufgetragen. Nach dem Trocknen, bei Zimmertemperatur oder in Warmluft, in Ausnahmefällen auch erst nach einigen Tagen, läßt sich die Tylosematrize abziehen. Sollte sie als Folge einer zu grobporösen Oberfläche beim Abziehen reißen, kann sie ohne Bedenken durch nachträgliches Aufbringen einer oder mehrerer Tyloeschichten weiter verstärkt werden, wobei sich Risse objektgetreu schließen. Die abgelöste Tylosematrize wird anschließend im Hochvakuum mit Metall und Kohle bedampft (vgl. hierzu unsere Arbeit (3)). Nach dem Bedampfen wird das Ganze in kleine Quadrätchen mit einer Kantenlänge von etwa 3 mm zerschnitten und mit der Aufdampfschicht nach oben auf kaltes Wasser gelegt, wobei sich die Tylose nach wenigen Minuten von der Bedampfungsschicht löst. Diese wird wie üblich, nochmals zwei- oder dreimal auf frisches Aqua dest. übertragen, auf Objektträgernetze aufgefischt und im Elektronenmikroskop untersucht.

#### Literaturverzeichnis

1. Mahl, H., Das Abdruckverfahren und seine Grenzen. Metalloberfläche 12, 1958, S. 296–301 und 321–323.
2. Stawitz, J., Die wasserlöslichen Celluloseäther in Pharmazie und Medizin. Die Pharm. Industrie 12, 1950, S. 3–16.
3. Pohlmann, G., und F. Oberlies, Einfaches Hilfsgerät zur Herstellung von Aufdampfschichten für die elektronenmikroskopische Untersuchung. Radex-Rundschau 5, 1959, S. 684–688.

