

Die Hochofenschlacke und ihre Verwendung als Baumaterial.

Von Dr. RICHARD GRÜN, Blankenese.

(Vortrag, gehalten am 28./1. 1921 in der Hauptvers. d. Hamburger Bezirksvereins d. V. d. Ch.)
(Eing. 18./2. 1921.)

Entstehung. Die Eisenhochofenschlacken entstehen im Hochofen aus der Gangart des Eisenerzes und dem als Zuschlag zum Möller verwendeten Kalkstein oder Dolomit. Sie schwimmen im unteren Teil des Hochofens auf dem glühendflüssigen Eisen wie eine Ölschicht auf Wasser und schützen dadurch das durch Reduktion gewonnene metallische Eisen vor Wiederoxydation durch den Gebläsewind. Der Überschuß an Schlacke fließt aus dem Hochofen durch ein in bestimmter Höhe über dem Abstichloch für das Eisen angebrachtes Loch, die „Schlackenform“ ab.

Zieht die glühendflüssige Schlacke Fäden wie Honig, so spricht der Hochofner von „langen Schlacken“, während Schlacken mit geringer innerer Kohäsion „kurz“ genannt werden. Lange Schlacken sind meist kieselsäurereich, kurze dagegen hoch im Kalk. Erfahrene Meister können nach dem Aussehen der Schlacke auf die Analyse schließen und beurteilen nach der Schlacke den Hochofengang.

Verschiedene Modifikationen. Die glühendflüssige ausgetretene Schlacke muß vom Hochofen sofort entfernt werden. Man fängt sie zu diesem Zweck in kippbaren, als Eisenbahnwaggons gestalteten Eisentieglern auf und fährt sie in diesen auf die Halde.

Die so entstehende Schlacke, welche ein basaltähnliches Aussehen hat, nennt man „Stückschlacke“ oder „Klotzschlacke“. Manche wenige Stückschlacken zerrieseln infolge von Kristallisationsvorgängen nach Stunden oder Wochen zu dem staubfeinen Hüttenmehl.

Hat man Wasser genug, so läßt man gewöhnlich die Schlacke mit einem Wasserüberschuß zusammen in einen viele Kubikmeter großen Behälter laufen, welcher einen Überlauf für das Wasser hat, und aus dem der sich absetzende Schlackensand durch Siebbecherwerke herausgehoben wird. Diese Verwandlung der Schlacken in „Hütten sand“ nennt man Granulation.

Verschiedene chemische Zusammensetzung. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Hochofenschlacken Kalktonerde-silikate. Das Verhältnis zwischen Kalk, Tonerde und Kieselsäure schwankt je nach der Art des erblasenen Eisens. Magnesia ist gewöhnlich in geringeren Mengen, dagegen bei Verwendung von Dolomit zur Möllerstellung stärker vertreten. Spiegeleisenschlacken haben außerdem bis zu 7% Mangan.

Einen raschen Überblick über die verschiedene chemische Zusammensetzung ermöglicht die in die Ebene projizierte Darstellung des ternären oder Dreistoffsystems. (S. nebenst. Tafel.)

Die Ecken des gleichseitigen Dreiecks stellen die drei „Reinen Stoffe“ dar. Die Seiten sind in 100 Teile, von denen in der Figur nur jeder zehnte ausgezogen ist, eingeteilt, weil ja die ganze Verbindung 100% enthält. In der Figur entspricht die linke Ecke den Basen, die rechte der reinen Tonerde + Eisenoxydul, und die obere Spitze der reinen Kieselsäure + Manganoxydul, d. h. einer Verbindung, die nur aus der Kieselsäure + Manganoxydul besteht, liegt auf der Spitze. Manganoxydul wirkt auf die hydraulischen Eigenschaften im gleichen Sinne wie Kieselsäure hemmend und ist deshalb als Säure aufgefaßt.

Alle Verbindungen, die sich aus nur zwei der genannten drei Oxyde zusammensetzen, liegen auf den Dreiecksseiten, also alle Verbindungen aus Kalk und Tonerde auf der Grundlinie. Z. B. hat eine bei „Ortho“ liegende Verbindung 30% Säure und 70% Basen. Im Innern des Dreiecks haben alle Verbindungen ihre Plätze, die aus den drei Oxydgruppen bestehen. Beispielsweise wird ein bei P liegender chemischer Körper (es ist dies der gewöhnliche Portlandzement) folgende Zusammensetzung haben:

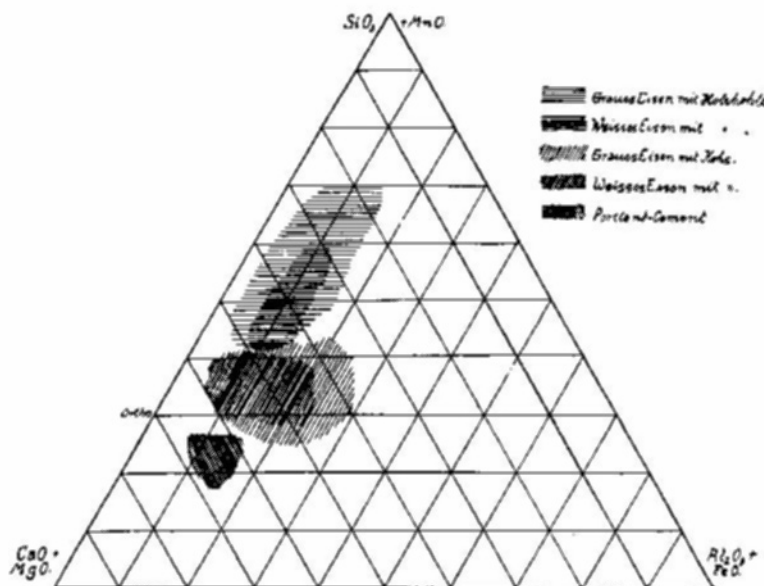
Säuren (Kieselsäure + Manganoxydul): 23%, da er auf der Verbindungsline liegt, auf der alle 23% SiO_2 enthaltenden Körper liegen, Basen (Kalk + Magnesia): 66%,
Erden (Tonerde + Eisenoxydul): 11% usw.

Nach diesem Schema sind in der Tafel die Gebiete, in welchem die verschiedenen Hochofenschlacken liegen, verschieden schraffiert. Man kann aus der Tabelle ohne weiteres ablesen, daß z. B. der Höchstgehalt für Hochofenschlacken an Kieselsäure etwa 70% ist, während es unter 24% keine Hochofenschlacken gibt. Tonerde kann von 3 bis 30% gehen. Für Basen ist das Maximum 60%, das Minimum 17%. Wie die Tabelle zeigt, gibt es Gebiete, in welchen keine Hochofenschlacken existieren und zwar deshalb, weil die hierhergehörenden Schmelzen sehr hohe Schmelzpunkte haben. Für die Hochofenschlacke ist aber natürlich ein niedriger Schmelzpunkt zwecks leichten Abfließens aus dem Hochofen und geringen Koksverbrauches bei der Eisenerzeugung von Wichtigkeit.

Ein erheblicher Unterschied ist, wie die Tafel zeigt, zwischen Holzkohlenschlacken, die in Schweden und Rußland entfallen, und Kokshochofenschlacken. Letztere kommen allein in Deutschland in Betracht und sind ausführlicher behandelt.

Angew. Chemie 1921. Aufsatzteil zu Nr. 22.

Die Verwendungsart der einzelnen Hochofenschlacken. Die Verwendungsmöglichkeit der einzelnen Hochofenschlacken richtet sich natürlich nach deren Eigenschaften, und diese sind wieder in erster Linie abhängig von der chemischen Zusammensetzung. Der tatsächlich zurzeit für die einzelnen Hochofenschlacken übliche Verbrauch ist aber häufig aus technischen Gründen nicht der Verwendungsmöglichkeit angepaßt, da es den erzeugenden Werken



Das Dreistoffsystem für Hochofenschlacke und Portlandzement.

an Einrichtungen für Weiterverarbeitung fehlt. Die einzelnen Verwendungsmöglichkeiten für Hochofenschlacke sollen im folgenden besprochen werden:

Die hochmanganhaltigen Schlacken, welche vor dem Kriege weggeworfen wurden, und die sich zu ungeheuren Halden türmten, werden heute für die Ferromanganherstellung hoch geschätzt. Fast alle Halden sind bereits wieder abgetragen.

Zur Glasherstellung sind viele Schlacken gut geeignet. Es ist nur ein geringer Zusatz von Alkali und eventuell SiO_2 nötig. Merkwürdigerweise wird meines Wissens in der Industrie die Hochofenschlacke nirgends zur Glaserzeugung verwendet.

Bergeversatz. Beim Bergbau entstehen durch den Abbau der Kohle naturgemäß gewaltige Hohlräume im Erdinnern, welche, um Bergschäden möglichst zu vermeiden, ausgefüllt werden müssen. Dazu nimmt man in vielen Fällen Stückschlacke, besser noch wassergranulierten Schlackensand, welcher im sogenannten Spülversatzverfahren durch Rohrleitungen in Wasser aufgeschlämmt an Ort und Stelle gespült wird. Gewaltige Mengen, auch hochwertige Schlacken werden auf diese Weise in das Erdinnere geschafft.

Als Baumaterial dient Hochofenschlacke heute in immer größerem Maße, seit die grundlegenden Untersuchungen von Langen, Michaelis, Stein, Passow, Knapp und vielen anderen Klarheit geschaffen haben über die Art der Schlacken, welche für die einzelnen Baumaterialien nötig sind.

Schlackensand als Wegebaustoff oder Bausand ist seit alters beliebt, da er eine feste, erhärtende Straßendecke, als Bausand dem Kalk hydraulische Eigenschaften gibt.

Stückschlacke zur Pflastersteinfabrikation, die gegossen oder aus langsam erkalteten (getemperten) Blöcken zugehauen werden, ist gleichfalls längst bekannt. Schwierig ist nur, die zerrieselnden Schlacken auszuscheiden. Auf Grund der chemischen Analyse allein läßt sich merkwürdigerweise nicht genau sagen, welche Schlacke zerrieseln wird und welche nicht. Auch die mikroskopische Untersuchung entscheidet nicht absolut sicher. Endell führt das Zerrieseln auf Melilitbildung zurück. Am zuverlässigsten entscheidet der erfahrene Hochofenmann über die Frage, ob von einer Schlacke Beständigkeit zu erwarten ist. Seine Voraussage über das Verhalten seiner Schlacke ist fast stets richtig.

Neuerdings sind in der Eisenbahnverwaltung einige Versuchsstrecken mit Stückschlacke beschottert worden, bis heute mit gutem Erfolg.

Hydraulische Bindemittel (Zemente). Hydraulisch sein heißt, an der Luft und unter Wasser gleichsam von innen heraus steinartig erhärten. Gewöhnlicher Kalkmörtel ist nicht hydraulisch, da er die Kohlensäure der Luft zur Karbonisierung des Kalkes braucht und im Wasser aufweicht. Seit zwei Menschenaltern ist bekannt, daß Hoch-

ofenschlacken hydraulisch und zur Herstellung eines Bindemittels brauchbar sind. Die Wahrscheinlichkeit hierfür fällt ja auch sofort auf bei einem Vergleich der Analysen von Portlandzement und Hochofenschlacke, die genau die gleichen Oxyde in ähnlichen Mengenverhältnissen enthalten. (Siehe vorstehende Tafel.)

Trotz dieser Kenntnisse ist die rationelle Verwendung der Hochofenschlacke zur Zementfabrikation erst in den letzten zwei Jahrzehnten gelungen, da die Erforschung der Schlacken ein ganz besonders neues, schwieriges und vielseitiges Gebiet war. Zunächst versuchten nämlich die Erfinder die glühendflüssig aufgefangene Hochofenschlacke durch einfaches Einrühren, Einblasen usw. von Kalk in Portlandzement zu verwandeln, ohne zu bedenken, daß bei dem hohen Schmelzpunkt des Portlandzementes erhebliche Wärmezufuhr nötig gewesen wäre. Das Mißlingen der Versuche entmutigte manchen und kostete Jahre. Als man endlich Anreicherungsversuche aufgab und Schlacke direkt vernahmt, ergab sich, daß das Mahlgut heute einen vorzüglichen Zement darstellte, während es morgen, bei völlig gleicher Analyse, nicht abhand. Passow fand nach manchen Irrtümern, daß die Ursache für diese Erscheinung in dem physikalischen Formzustand der Schlacke lag und bewies, daß nur glasige Schlacken, wie sie durch rasche Kühlung erhalten werden, latente hydraulische Eigenschaften haben, also zur Zementfabrikation brauchbar sind. In langsam erkalteten Schlacken, welche durch weit fortgeschrittene Kristallisation „entglast“, d. h. mikrokristallinisch oder weiter ganz kristallinisch geworden sind, ist das Erhärtungsvermögen erloschen. Das in den granulierten Schlacken gebundene Erhärtungsvermögen muß geweckt werden. Es hat sich herausgestellt, daß freier Kalk, besonders aber der freien Kalk abspaltende Portlandzementklinker hierzu geeignet ist. Infolgedessen wird heute der Hochofenzement in der Art hergestellt, daß man 85 % wassergranulierte Schlacke mit mindestens 15 % Portlandzementklinker vernahmt. Der hierzu nötige Portlandzementklinker wird aus einer feingemahlten Mischung von Hochofenschlacke und Kalkstein in der bei Portlandzement üblichen Weise im Drehrohr oder Schachtofen erbrannt. Eisenportlandzement ist ein zwischen Portlandzement und Hochofenzement stehendes Erzeugnis und enthält 30 % Schlacke und 70 % Portlandzementklinker, der gleichfalls aus Schlacke und Kalkstein erbrannt ist.

Die Geeignetheit einer Schlacke für die Hochofenzementfabrikation hängt natürlich nicht allein von der physikalischen Modifikation, sondern zunächst von der chemischen Zusammensetzung ab. Schlacken mit ungünstiger Analyse können auch durch besondere Granulationsart nicht geeignet gemacht werden.

In Deutschland werden zurzeit nur die basischen Gießereieisenschlacken auf H. O. Z. verarbeitet.

Schlackensteine werden seit 50 Jahren hergestellt, gewöhnlich mischt man einfach Schlackensand mit Kalk, auch mit etwas Hüttenmehl, preßt die Steine und läßt sie er härten. Die hydraulischen Eigenschaften der Schlacken führen zu hohen Festigkeiten von 100–200 kg. Ein beschleunigtes Verfahren besteht darin, daß man die Steine in den Auspuffdämpfern der Gasmaschinen, welche durch die Hochofenabgase getrieben werden, lagern läßt. Diese enthalten neben Wasserdampf viel Kohlensäure und karbonisieren dadurch rasch den überschüssigen Kalk.

Leichtsteine werden in gleicher Weise wie Schlackensteine hergestellt, nur daß als Füllmaterial besonders leichte Schlackengranalien als Bindemittel, nicht nur Kalk, sondern eine Mischung von Kalk mit gemahlener Hochofenschlacke (also Schlackenzement) verwendet wird. Die Komponenten werden auf Scholchen Pressen, die mit geringem Druck von oben und unten arbeiten, verformt und erreichen Festigkeiten von 10–25 kg/qcm. Schlackensteine wie Leichtsteine sind vorzügliche Baustoffe, erstere als Ziegelsteinersatz, letztere als Stellvertreter der rheinischen Schwemmsteine für leichtes Mauerwerk.

In jüngster Zeit habe ich umfangreiche Versuche begonnen, um ungeeignete Schlacken in geeignete zu verwandeln, und zwar beschränkt ich den Weg der Anreicherung. Ich führte also in eine sehr saure Schlacke unter Wärmezufuhr Kalk, später Kalk und Tonerde ein, um zu einer höheren kalkigen Schlacke zu kommen. Die Schmelzung erfolgte in dem elektrischen Ofen. Es gelang tatsächlich, die Hochofenschlacke durch dies Verfahren reaktionsfähiger zu machen. Die aus ihr mit Klinkerzusatz hergestellten Zemente hatten Festigkeiten, die mit dem Kalk- und Tonerdegehalt bis auf das Zehnfache des ursprünglichen Betrages anstiegen und vorher wertlose Schlacke brauchbar machten.

Die Entwicklung der Verwertung von Hochofenschlacken hat trotz des gewaltigen Aufstieges, den sie im Beginn dieses Jahrhunderts genommen hat, ihr Ende noch lange nicht erreicht, denn es werden kaum ein Sechstel aller Hochofenschlacken auf höherwertige Materialien verarbeitet.

Die natürliche Weiterentwicklung wird in Zusammenarbeit von Technik und Wissenschaft auch noch Möglichkeiten finden, die Hochofenschlacken, welche heute noch weggeworfen oder für minderwertige Zwecke verbraucht werden, in hochwertige Materialien, wie dies der Zement oder Schlackenstein darstellt, zu verwandeln und sie so zu veredeln. [A. 30.]

Bestimmung von Untersalpetersäure in Misch- und Abfallsäure.

Von Dr. H. TOUSSAINT-Essen a. d. Ruhr.

(Eing. 14/2. 1921.)

Im Anschluß an den sehr interessanten Aufsatz von Berl und Boltenstein¹⁾ ist vielleicht die Mitteilung einer Methode von Interesse, nach welcher ich seit dem Jahre 1913 im Laboratorium der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg, die Bestimmung der Untersalpeter- oder der salpetrigen Säure in Abfallsäuren ausgeführt habe, die organische Substanzen enthalten.

Es handelt sich um eine Abänderung der von L. W. Winkler²⁾ für die Bestimmung von N_2O_3 in Wasser angegebenen Jodmethode.

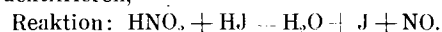
Die Bestimmung wird in einer Woulfschen Flasche mit drei Halsen von 1000–1200 ccm Inhalt ausgeführt.

In dem einen seitlichen Halse befindet sich ein Stopfen mit einem kleinen Trichter; in dem anderen seitlichen Halse ein Korkstopfen, durch welchen leicht auf und ab beweglich ein Glasrohr zum Einleiten von CO_2 geführt ist.

In die Flasche werden etwa 700 ccm luftfreies destilliertes Wasser gegeben und die Luft aus der Flasche durch CO_2 verdrängt. Jetzt läßt man aus einer Bürette eine, je nach dem Gehalt an N_2O_3 größere oder kleinere abgemessene Menge der zu untersuchenden Säure durch den mittleren Hals der Flasche frei in das Wasser einlaufen, steckt nach Entfernung der Bürette in den Hals ein möglichst weites Glasrohr (ein kurzes Stück Gummischlauch über das untere Ende des Rohres geschoben dient als Stopfen) von etwa 10 cm Länge, so daß es nach unten mit dem Halsansatz abschließt.

Das Einleitungsrohr wird nunmehr beinahe bis zum Boden der Flasche hinuntergeschoben; nachdem die Säure gut mit dem Wasser vermischt ist, wird durch den Trichter von KI gegeben, der Trichter wird mit etwas Wasser nachgespült und nun wird, bei sehr lebhaftem CO_2 -Strom mit $n/2$ oder $n/10$ Thiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert, indem man die Lösung frei durch das weite Rohr in den mittleren Hals der Flasche einfallen läßt; wenn die Jodfärbung nur noch sehr schwach ist, wird, ebenfalls durch das weite Rohr, etwas Stärkelösung hinzugegeben.

Sollte, was namentlich bei den ersten Versuchen leicht geschieht, übertitriert werden, so kann man den Überschuß von Thiosulfat mit Jodlösung zurücktitrieren,



Ein Zusatz von 5 g Oxalsäure auf 100 ccm Mischsäure beeinflusste das Resultat nicht.

Größere Mengen Fe_2O_3 würden das Resultat beeinflussen; in diesem Falle müßte man nun das Fe_2O_3 vorher mit nitratfreiem NaOH entfernen und das Filtrat nachträglich mit reiner H_2SO_4 wieder ansäuern, wodurch die Einfachheit der Methode allerdings stark leiden würde. [A. 28.]

Personal- und Hochschulschriften.

Prof. Dr. Blau an der Landwirtschaftlichen Akademie in Tetschen-Liebwerd hat den Ruf auf den Lehrstuhl der Agrilkulturchemie an der Universität Göttingen als Nachfolger P. Ehrenbergs zum bevorstehenden Sommersemester angenommen.

Prof. Dr. R. Riechelmann, Plauen u. Dr. H. Wolf, Zwickau, sind als Handelschemiker von der Handelskammer Plauen vereidigt und öffentlich angestellt worden.

Gestorben sind: Dr. W. Arnold, Hofapotheker u. Nahrungsmittelchemiker, in München im Alter von 64 Jahren am 27. 2. — Ing.-Chem. L. Durot in Mons, Belgien. — Chemiker Dr. phil. K. L. Reimer im 65. Lebensjahre in Leopoldshall-Staßfurt.

Eingelaufene Dissertationen.

Albrecht, Dipl.-Ing. Ph., Die Dampfdruckkurven von NaCl, NaBr, NaI, NaF, KCl, KBr, KI, NaOH und KOH. Danzig.

Blumer, M., Untersuchung konstanter Lösungen zur Kenntnis der ozeanischen Salzablagerungen. Stuttgart 1920. Strecker u. Schröder.

Clotofski, Dipl.-Ing. Fr., Untersuchungen über die Verbindungsbildung und das elektromotorische Verhalten des Cers in seinen Legierungen mit dem Eisen und Zink. Berlin.

Löwenbein, Dipl.-Ing. A., Über den Einfluß m-ständiger Hydroxylgruppen in Phenolen bei Benzopyrrolynsynthesen. Druck v. August Oberreuter, Zeulenroda.

Otte, Dipl.-Ing. W., Über Kernsubstanz- und Wasserstoffgehalt als kennzeichnende Eigenschaften von Brennstoffen. Hannover 1920. Göhmansche Buchdruckerei.

Prosiel, Dipl.-Ing. R., Acetolytische Abbauprodukte der Cellulose. Berlin 1920. Verlag v. Carl Hofmann (Papierhaus).

Sieg, Dipl.-Ing. B., Über den Mechanismus einiger Verbrennungen. Danzig.

Welter, Dipl.-Ing. G., Elastizität und Festigkeit von Untereutektoiden- und Spezialstählen bei Temperaturen bis 500° C. Berlin 1920.

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1921, S. 19–21.

²⁾ Chemikerzeitung 1899, S. 455.