

tiert würde. Geschähe es jedoch eines Tages, daß man Mittel und Wege ausfindig machte, es mit geringen Kosten aus seinem Erz, der Tonerde, dem quantitativ verbreitetsten Bestandteil der Erdrinde, abzuscheiden, so würde es das gemeinste aller Metalle werden. Dann würden meine Hoffnungen überflügelt sein, und ich würde mich glücklich preisen, das Hauptverdienst demjenigen zuzuschreiben, der das erste Aluminiumkügelchen darstellte, dem illustren Göttinger Chemiker Wöhler.“

Dr. H. Toussaint, Essen, hat auf meine Veranlassung die Oersted'schen Versuche, soweit sie uns aus den verhältnismäßig dürftigen Mitteilungen bekannt sind, wiederholt und dabei festgestellt, daß nur unter ganz besonderen Bedingungen es gelingt, aus Kaliumamalgam und Aluminiumchlorid ein Aluminiumamalgam zu erhalten, aus dem sich durch Abtreiben des Quecksilbers ein Aluminiumregulus herstellen läßt. Zunächst muß das Kaliumamalgam einen großen Überschuß an Quecksilber haben, ferner muß ein großer Überschuß von Aluminiumchlorid genommen werden, so daß das ganze Kalium verbraucht und das Aluminium vom Quecksilber aufgenommen wird.

Das so erhaltene Aluminiumamalgam wurde in sauerstofffreiem Wasserstoffstrom erhitzt; es entweicht dann Quecksilber, und es bleibt ein Aluminiumamalgam zurück, das erst bei längerer Erhitzung auf dunkle Rotglut den Rest seines Quecksilbers abgibt und ein Aluminiumkügelchen zurückläßt. Aus Wöhler's Arbeit, der ausdrücklich erwähnt, daß ihm nach Arbeiten nach Oersted ein Kaliumamalgam zurückgeblieben sei, und aus Oersted's Angabe, daß er das Aluminiumamalgam erhitzt habe, ohne anzugeben, daß erst eine längere und höhere Erhitzung den Rest des Quecksilbers austreibt, aus Oersted's ganzem weiteren freundschaftlichen Verhältnis zu Wöhler geht klar hervor, daß selbst wenn, was sehr unwahrscheinlich ist, Oersted etwas anderes als ein unreines Aluminiumamalgam in Händen gehabt hat, er selbst die Bedingungen nicht hat feststellen können, unter denen dieses oder Aluminiummetall regelmäßig zu erhalten ist.

Wie schließlich die beiden Beteiligten selbst über die erste Darstellung des metallischen Aluminiums gedacht haben, geht aus einem Briefe Wöhler's an Oersted vom 9. März 1845 hervor, mit welchem ersterer letzterem seinen Aufsatz: „Zur Kenntnis des Aluminiums“, abgedruckt im Journal für praktische Chemie 34, S. 354 bis 357, zusendet und der lautet (s. Correspondence de H. C. Oersted avec divers savants, publié par M. T. Hardwig):

„Hochverehrter Herr und Freund!

Vielleicht haben Sie vergessen, daß Sie der Entdecker des Chloraluminiums sind und daß man dieser Entdeckung die Kenntnis des Aluminiums und mehrerer anderer Metalle verdankt. Um sie wieder daran zu erinnern, nehme ich mir die Freiheit, Ihnen die beifolgende kleine Notiz zu senden, die Sie zugleich als ein Zeichen meiner Hochachtung und Verehrung freundlichst entgegennehmen mögen. Ihr Wöhler.“ [A. 181.]

Die Entwicklung der Roheisenerzeugung innerhalb der letzten Jahrzehnte in technischer und chemisch-metallurgischer Hinsicht.

Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau

von Dr.-Ing. KONRAD HOFMANN, Breslau.
(Eing. 27./8. 1925.)

I. Der Blashochofen.

Will man einen Überblick gewinnen über die Entwicklung der technischen und chemisch-metallurgischen

Seite des Hochofenwesens in der letzten Zeit, so muß man zunächst die theoretischen Erkenntnisse beachten, die diese Entwicklung teils hervorgerufen haben, teils die Erklärung für sie geben, sofern die Fortschritte rein empirisch, d. h. auf Grund von Betriebserfahrungen, gemacht worden sind.

Nachdem Deville¹⁾ am Wasserdampfgleichgewicht über Fe und FeO seine klassischen Untersuchungen über die Unabhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von der aktiven Masse des Bodenkörpers im heterogenen System abgeschlossen hatte, wurde erst 30 Jahre später die für den Hüttenmann wichtige Erforschung der Hochofengleichgewichte in Angriff genommen, die dann in den letzten beiden Jahrzehnten rasche Fortschritte gemacht hat.

Über die Entwicklung der Erforschung der Hochofengleichgewichte einerseits und der Wasserdampfgleichgewichte über Eisen und seinen Oxyden andererseits und über ihren heutigen Stand hat der Verfasser an anderer Stelle berichtet²⁾. Gerade das Nebeneinandergehen der Untersuchungen über die Hochofen- und Wasserdampfgleichgewichte hat eine gegenseitige Prüfung der gewonnenen Ergebnisse erlaubt, so daß wohl heute folgende nach dem Schema der v a n 't H o f f'schen

Reaktionsisochore: $\log K = -\frac{Q}{4,571 T} + C$ ausgedrückten Gleichungen für diese Gleichgewichte als die genauesten gelten dürften³⁾:

für das System Fe-O-H:

$$\begin{array}{l} \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}} \quad \log K_{2pW} = \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = -\frac{3237}{T} + 3,509 \\ \frac{\text{FeO}}{\text{Fe}} \quad \log K_{3pW} = \text{„ „} = -\frac{834}{T} + 0,636 \\ \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}} \quad \log K_{4pW} = \text{„ „} = -\frac{1482}{T} + 1,411 \end{array}$$

für das System Fe-O-C:

$$\begin{array}{l} \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}} \quad \log K_{2pK} = \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = -\frac{1645}{T} + 1,935 \\ \frac{\text{FeO}}{\text{Fe}} \quad \log K_{3pK} = \text{„ „} = +\frac{949}{T} - 1,140 \\ \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}} \quad \log K_{4pK} = \text{„ „} = +\frac{261}{T} - 0,325 \end{array}$$

Auf der anderen Seite haben all diese Gleichgewichtsuntersuchungen mit Gewißheit die alleinige Existenz der Oxydstufen FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ erwiesen und mit älteren Auffassungen aufgeräumt, nach denen Zwischenstufen, z. B. Fe₅O₇⁴⁾ und Fe₇O₈⁴⁾, existieren sollten. Allerdings ist vor kurzem wieder auf die Existenzmöglichkeit des Eisensuboxyds aufmerksam gemacht worden⁵⁾, ohne daß bisher eine einwandfreie Definition oder ein zweifelsfreier Nachweis desselben geglückt wäre.

Wie gesagt können die in vorstehenden Gleichungen ausgedrückten Gleichgewichte als hinreichend genau und gut begründet bezeichnet werden, ebenso das Gichtgasgleichgewicht (Boudouardsches Gleichgewicht), das der Reaktion $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ entspricht⁶⁾, und dem für Gene-

¹⁾ Compt. rend. 70, 1105 u. 1205 [1870]; 71, 30 [1871]; Lieb. Ann. 157, 71 [1872].

²⁾ Hofmann, Z. Elektroch. 31, 172 [1925].

³⁾ Wedding, St. u. E. 1896, 772. Ledebur, Handbuch, Eisenhüttenwesen 1906, I, 310.

⁴⁾ Ledebur, Handbuch, Eisenhüttenwesen 1906, I, 296.

⁵⁾ Schenck, St. u. E. 43, 156 [1923].

⁶⁾ Compt. rend. 128, 842 [1899]. M. Mayer, Habil.-Schrift (Karlsruhe 1908). Rhead. u. Wheeler, Journ. Chem. Soc. 97, 2178 [1910]. Jelinek, Z. anorg. Ch. 124, 203 [1922].

rator- und Erzreduktionsprozesse die gleich wichtige Bedeutung zukommt. Alle übrigen auf den Hochofenprozeß bezüglichen Gleichgewichte z. B. die Carburierungsgleichgewichte, die den Reaktionen $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ und $3\text{FeO} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}_2$ entsprechen, müssen heute immer noch in gewissem Sinne als problematisch gelten, weil die Realisierbarkeit dieser Gleichgewichte auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, hauptsächlich wegen der Metastabilität des binären Systems Fe—Fe₃C. Zu diesen Schwierigkeiten gesellt sich die Unzuverlässigkeit der chemischen Analyse hinsichtlich der Bestimmung von Fe₃C neben elementarem C⁷⁾, die eine einwandfreie analytische Bestätigung der durch Beobachtung der Gasphase gewonnenen Vermutungen noch nicht erlaubt.

Das Hochofengleichgewichtsdiagramm (Fig. 1), das die Ergebnisse darstellt, die im stationären Gase (im Gleichgewichtsbehälter) gewonnen wurden, stellt den

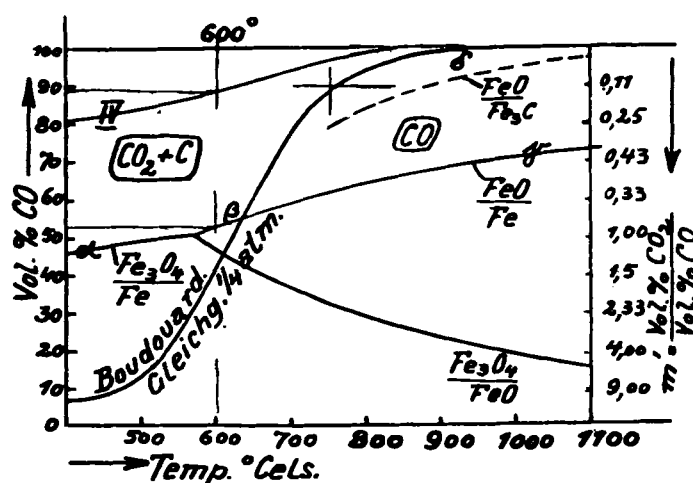


Fig. 1.

Idealfall des Hochofenprozesses dar. Es gestattet abzulesen, wie weit sich bei einer bestimmten Temperatur Kohlenoxyd zur Reduktion von Oxyd theoretisch ausnützen läßt, z. B. bei einer Temperatur von 600° würde in den Gleichgewichtsbehälter, der Ferrooxyd enthält, eingelassenes reines Kohlenoxyd bei $\frac{1}{4}$ Atm. Gesamtdruck 48 % Kohlendioxyd bilden und 52 % Kohlenoxyd würden an der Reduktion nicht teilnehmen.

Die in Fig. 1 eingezeichnete Kurve 4 ist die im Hochofen tatsächlich festgestellte Gaszusammensetzung, die den betreffenden Temperaturen entspricht (nach Levin und Niedt⁸⁾).

Wenn nun der Idealfall im Ofen herrschen würde, so müßte die Kurve 4 mit dem Verlauf der Diagrammäste α - β - δ zusammenfallen. Wir erkennen aber, daß die Kurve 4 nicht unerheblich von diesem Idealfalle abweicht; z. B. ist die tatsächliche Zusammensetzung des Hochofengases bezogen auf $(\text{CO}_2 + \text{CO})$ etwa 12 % CO₂ und 88 % CO.

Worauf ist nun diese Abweichung vom Idealfalle zurückzuführen?

1. Wie schon die Versuche zur Ermittlung der Hochofengleichgewichte im geschlossenen System zeigen, erfordert die Ermittlung derselben erhebliche Zeit, d. h. die Reaktionen verlaufen besonders bei niedrigen Temperaturen recht träge, sie spielen sich nicht bis zu Ende ab,

sondern sie „frieren ein“, ehe sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

2. Im Hochofen, also im strömenden Gase, werden außerdem die reaktionsfähigen Gasmoleküle CO allzu schnell vom Bodenkörper, mit dem sie reagieren könnten, entfernt, so daß auch der Anteil an Kohlenoxyd, der dem Gleichgewicht entsprechend Kohlendioxyd bilden könnte, für die Reduktion nicht völlig ausgenutzt wird.

3. Die Abweichung vom Idealfalle mag zum Teil dadurch bedingt sein, daß der Kurvenast α - β im Gebiete links vom Boudouardschen Diagramm wegen der Gegenwart von katalytisch abgeschiedenem C an sich schon phasentheoretisch unhaltbar ist und im Gebiete rechts vom Boudouardschen Diagramm der Kurvenzug β - γ wegen der Anwesenheit von überschüssigem C in Form von Koks im Hochofen keine strenge Geltung haben kann¹⁰⁾.

Wie kann man dem Idealfalle in der Praxis des Hochofenbetriebes näher kommen?

Zur Entscheidung dieser Frage wollen wir zunächst von den Einschränkungen absehen, denen der Kurvenzug α - β - γ in phasentheoretischer Hinsicht unterliegt, und zunächst das Diagramm auch für den Hochofenprozeß gelten lassen. Bekanntlich ist dann die Geschwindigkeit, mit der sich Umsetzungen im heterogenen System abspielen, abhängig 1. von der Transportgeschwindigkeit (Diffusionsgeschwindigkeit), 2. von der Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen chemischen Umsetzung.

Der Gesamterscheinung eines Vorganges im heterogenen System wird der Stempel desjenigen der beiden Vorgänge aufgedrückt, der am langsamsten verläuft.

Da nun anzunehmen ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten im vorliegenden Falle im Vergleich zu den Diffusionsgeschwindigkeiten verhältnismäßig groß sind, so scheinen die Diffusionsgeschwindigkeiten für den Verlauf unseres Prozesses ausschlaggebend zu sein. Einmal besteht die Wahrscheinlichkeit, daß sich an den zu reduzierenden oder teilweise reduzierten Erzteilen „Wandreaktionen“¹¹⁾ abspielen, die auf Gasadsorptionserscheinungen beruhen und die Diffusion erschweren, zum andern ist die Diffusion erschwert besonders im Temperaturgebiete über 700° durch „Sinterung“, Verschlackung, und (sofern reine Oxyde verhüttet werden), durch Verschweißung der Oberfläche; bei allen Temperaturen wird endlich der Gasdurchlässigkeit der Erze eine ausschlaggebende Bedeutung zukommen¹²⁾.

Es liegt daher auf der Hand, daß man den Hochofenprozeß und speziell die indirekte Reduktion (CO₂-Bildung bis zu dem dem Idealfalle des Kurvenzuges α - β - γ möglichen Anteil) dadurch fördern könnte, daß man die Gesamtdiffusion im Hochofen vermehrt. Das kann bis zu einem gewissen Grade geschehen durch Vergrößerung der „freien Oberfläche“, also Verkleinerung der Möllerstücke. Man erreicht so, daß eine weitgehende indirekte Reduktion des Erzes bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schon durchgeführt ist, ehe die Vorgänge auftreten, die die Diffusion erneut erschweren (Sinterung = Wirkung schmelzpunktniedrigender Erzbeimengungen), oder die eine Einwirkung des Kohlenoxyds auf Ferrooxyd unmöglich machen, weil dieses verschlackt (Ferrosilicatbildung)¹³⁾.

Zu den Beziehungen zwischen Hochofengleichgewicht und Hochofenprozeß sind noch einige weitere Bemerkungen zu machen:

Der Kurvenzug α - β - γ deutet an, daß bei allen

⁷⁾ Schenck, St. u. E. 44, 523 [1924]; Matsurbara, Z. anorg. Ch. 124, 51 [1922].

⁸⁾ Hofmann, Diss. Breslau T. H. 1924, 29; Feist, Diss. Breslau T. H. 1924.

⁹⁾ Metallurgie 8, II, 579 [1911].

¹⁰⁾ Hofmann, Z. Elektroch. 31, 175 [1925].

¹¹⁾ Bodenstein und Fink, Z. physik. Ch. 60, 1.

¹²⁾ Hofmann, Z. ang. Ch. 38, 715/721 [1925].

¹³⁾ Hofmann, St. u. E. 45, 1710 [1925].

Kohlenoxydgehalten oberhalb dieser Kurve die Tendenz der Bildung von metallischem Eisen besteht. Diese Feststellung erfordert eine Einschränkung für das oberhalb des Kurventeiles β - γ gelegene Gebiet. Hier erscheint bei $\frac{1}{4}$ Atm. Gesamtdruck ($\text{CO} + \text{CO}_2$), wie er im Hochofen im allgemeinen herrscht, eine Reduktion von Ferroxyd durch Kohlenoxyd gemäß der Gleichung: $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ nicht mehr möglich, da die Existenz von Kohlendioxyd dem Boudouardschen Gleichgewicht entsprechend in diesem Gebiete ausgeschlossen erscheint. Es könnte also bei diesen Temperaturen nur noch direkte Reduktion durch Kohlenstoff gemäß der Gleichung $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ stattfinden. Anders ist es, wenn der Gesamtdruck ($\text{CO} + \text{CO}_2$) gesteigert wird, denn dann verschiebt sich das Boudouardsche Diagramm nach rechts, also zugunsten einer gesteigerten Kohlendioxydexistenzmöglichkeit. Einen solchen Fall können wir für den Hochofenprozeß nicht annehmen, denn, wie gesagt, ist im Hochofen der Gesamtdruck $\text{CO} + \text{CO}_2$ bestimmt stets niedriger als 1 Atm. Während es demnach ausgeschlossen erscheint, daß im Temperaturgebiet zwischen den β - und γ -Punkten des Diagramms eine Reduktion des Ferroxyds durch Kohlenoxyd erfolgt, so sprechen die bisher gewonnenen Ergebnisse über die Carburierungs-Reaktion und -Gleichgewichte, wenn diese auch nicht sicher begründet sind, dafür, daß sich die Reduktion nach der Gleichung: $3 \text{FeO} + 5 \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 4 \text{CO}_2$ vollzieht, denn das in Figur 1 gestrichelt eingezeichnete Carburierungsgleichgewicht, das dieser Gleichung entspricht, deutet an, daß in dem in Rede stehenden Temperaturgebiet Kohlendioxyd in der Gasphase noch beständig ist.

Das Gleichgewichtsdiagramm, in seiner Geltung für den Hochofenprozeß in vielem angreifbar, sagt nichts aus über die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen; man weiß z. B. nicht, ob die Reaktion des katalytischen Kohlenoxydzerfalls ($\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) bei einer gegebenen Temperatur schneller abläuft als eine Reduktionsreaktion (z. B. $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}$). Fernerhin sagt das Diagramm auch nichts aus über den Reaktionsweg (Reaktionsmechanismus) der Reduktion. Erwiesenermaßen findet ein stufenweiser Abbau der Eisenoxye nicht statt, wie häufig angenommen worden ist¹⁴⁾.

So sehen wir, daß das Hochofengleichgewichtsdiagramm nur einen rohen Anhalt für die sich im Hochofen tatsächlich abspielenden Vorgänge gibt, und daß seine Kenntnis bei weitem nicht ausreicht, diese Vorgänge zu erfassen.

Die theoretische Erklärung der Hochofenreaktionen hat aber, wenn auch die Bedeutung des Hochofendiagrammes zunächst überschätzt worden ist, doch den Erfolg gehabt, daß in Betrieben Temperaturmessungen und Untersuchungen der Gasphase in den verschiedenen Hochofenhorizonten vorgenommen wurden, um die praktischen Fälle mit den Ergebnissen der Theorie zu vergleichen. Nachdem vor etwa 15 Jahren die ersten derartigen Messungen von Levin und Niedt¹⁵⁾, Metz¹⁶⁾ und Schlesinger¹⁷⁾ ausgeführt worden waren, sind in neuester Zeit von den Amerikanern in Minneapolis¹⁸⁾ (Versuchshochöfen) Untersuchungen in großem Maßstabe wieder aufgenommen worden.

Dem im vorstehenden gekennzeichneten Bemühen um Erforschung der Hochofenvorgänge von der theoretischen Seite ist naturgemäß das Streben nach Klärung der-

selben von der praktischen Seite parallel gegangen. Es hat zu gewissen Änderungen und Fortschritten geführt, die durch betriebstechnische Erfahrung und wirtschaftliche Notwendigkeit veranlaßt wurden. Es muß aber betont werden, daß auf diese im folgenden zu behandelnde Entwicklung die theoretischen Fortschritte nicht so befruchtend gewirkt haben als die empirisch gewonnenen Ergebnisse.

In den letzten Jahrzehnten stand man der Tatsache gegenüber, daß die Erze meist ärmer wurden (in Amerika sank z. B. der Eisengehalt der Erze um durchschnittlich 10%) oder, daß das Herbeischaffen reicherer Erze erhöhte Frachtkosten erforderte.

Das Ärmerwerden der Erze bedeutet aber unter anderem eine Vermehrung der Ballastmenge (Gangart, Zuschläge) im Roheisenerzeugungsgange, also eine Steigerung der anfallenden Schlackenmenge. Das hat zur Folge, daß zur Schmelzung und Überhitzung dieser gesteigerten Schlackenmenge ein höherer Kokssatz erforderlich wird bei gleichbleibender Erzeugungsmenge an Eisen.

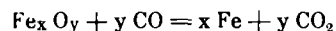
Um dennoch den Hochofenprozeß produktiv zu gestalten, war man zu Betriebsverbesserungen genötigt, die sich unter anderem in folgenden Einzelmaßnahmen auswirkten, und die zum Teil noch im Versuchsstadium stehen:

1. Begünstigung der indirekten (CO -)Reduktion durch
 - a) Verbesserung des Kokses
 - b) Verminderung der Ballastmenge in Erz, Koks und Gebläsewind.
2. Schaffung günstiger Oberflächenverhältnisse von Erz und Koks.
3. Wahl geeigneter, diesen Verbesserungen Rechnung tragender Ofenprofile.
4. Eingriffe in den Hochofengang zum Zweck der Erzielung eines gleichmäßigen Betriebes und der Vermeidung von Störungen.

Im folgenden sollen diese Änderungen im Hochofenwesen im einzelnen besprochen werden:

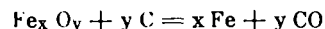
In erster Linie haben wir die thermochemischen Grundlagen des Hochofenprozesses als den Ausgangspunkt des Wärmehaushaltes zu betrachten. Im Hochofen unterscheidet man bekanntlich folgende Arten von Reduktionsvorgängen:

1. die indirekte oder Schachtreduktion durch Kohlenoxyd nach dem Schema:



(z. B. $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ oder $3 \text{FeO} + 5 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + 4 \text{CO}_2$)

2. die direkte oder Gestellreduktion durch Kohlenstoff nach dem Schema:

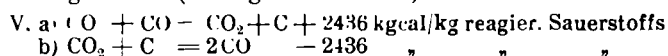


(z. B. $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ oder $3 \text{FeO} + 4 \text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 3 \text{CO}$)

Die Wärmetönungen, die den einzelnen Reaktionen entsprechen, sind nachfolgend aufgeführt (bezogen auf Raumtemperatur)

I. a)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$	+ 48 kcal	} pro Kilogramm vergastem Sauerstoffs
b)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}$	- 2388 "	
II. a)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{CO} = 3 \text{Fe} + 4 \text{CO}_2$	- 83 "	
b)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{C} = 3 \text{Fe} + 4 \text{CO}$	- 2519 "	
III. a)	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	- 477 "	
b)	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	- 2913 "	
IV. a)	$3 \text{FeO} + 5 \text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + 4 \text{CO}_2$	- 792 "	}
b)	$3 \text{FeO} + 4 \text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 3 \text{CO}$	- 3228 "	

Außerdem spielt im Hochofen noch der Vorgang der katalytischen Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd und der umgekehrte Vorgang der Kohlendioxydreduktion eine wichtige Rolle (Gichtgasreaktionen).



¹⁴⁾ Hofmann, Z. ang. Ch. 38, 715 ff. [1925].

¹⁵⁾ Metallurgie 8, II, 579 [1911].

¹⁶⁾ St. u. E. 33, 93 [1913].

¹⁷⁾ St. u. E. 31, 1182 [1911].

¹⁸⁾ St. u. E. 44, 793, 986, 1081 [1924] und 45, 390 [1925].

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß Ferrooxyd bei 500° im Hochofen reduziert wird. Bei dieser Temperatur tritt eine Reduktion durch Kohlenstoff (direkte Reduktion) noch nicht merklich auf, sondern sie wird von Kohlenoxyd, also indirekt geleistet und wird im Schacht vor sich gehen.

Auf der andern Seite wollen wir den Fall betrachten, daß chemisch ungebundenes Ferrooxyd in die direkte Reduktionszone gerät und bei 900° reduziert wird. Diese Reduktion wird sich im unteren Teile des Schachtes oder in der Rast abspielen.

Nach Kurve 4 in Fig. 1 ist im Hochofen tatsächlich bei 500° etwa 16% Kohlendioxyd und 84% Kohlenmonoxyd, bei 900° etwa 1% Kohlendioxyd und 99% Kohlenmonoxyd existenzfähig, bezogen auf den (CO + CO₂)-Gehalt des Gichtgases. D. h. bei 500° findet indirekte Reduktion statt gemäß Gleichung III a) und direkte Reduktion ist bei dieser Temperatur in größerem Umfange noch nicht möglich; wogegen bei 900° die indirekte Reduktion im Vergleich zur direkten stark in den Hintergrund gedrängt ist. Nun erkennt man aber auch aus der Gegenüberstellung von Gleichung III a) und III b), daß der Wärmeverbrauch der direkten oder Gestellreduktion erheblich größer ist, als der der indirekten Reduktion. Der thermische Effekt ist also bedeutend günstiger, wenn bei niedrigen Temperaturen indirekt als wenn bei hohen Temperaturen direkt reduziert wird. Der chemische Effekt bleibt freilich in beiden Fällen der gleiche. Den günstigsten wärmetech-nischen Effekt würde man also dann erreichen, wenn man ausschließlich indirekt reduzieren könnte, und wenn die Reaktion mit elementarem Kohlenstoff lediglich auf den Verbrennungsvorgang $2C + O_2 = 2CO$, d. h. auf die Lieferung des zur Reduktion nötigen Kohlenoxydgases, beschränkt bliebe. Das Streben nach wirtschaftlicher Gestaltung des Hochofenprozesses wird sich also in einer Begünstigung der indirekten Reduktion auswirken müssen, und diese Bemühungen hatten sich daher auf eine Beeinflussung der Koks- und Erzbeschaffenheit zu erstrecken.

Im allgemeinen verlangt man von einem brauchbaren Hochofenkoks folgende Eigenschaften: Er soll im Schacht weder mit Kohlendioxyd noch mit den Eisenoxyden merklich reagieren, da diese Reaktionen ja wärme-wirtschaftlich ungünstig sind, sondern er soll lediglich vor den Formen leicht verbrennen. Er soll hauptsächlich einen gewissen Widerstand gegen Abrieb und hohe Festigkeit aufweisen, da abgeriebener oder durch die Last der Beschickungssäule zerdrückter Koks (Staub- und Feinkoks) einmal von dem Gichtgasstrom leicht in die Staubfänger entführt wird und so für den Prozeß verlorengeht, andererseits weil der feine Koks leicht durch Reaktion mit Erz und Gas im Schacht schon aufgebraucht wird und dann gar nicht erst vor die Formen gelangt. Fernerhin wird Koks geringer Festigkeit infolge des Berstens der Koksstücke unter der Last der Beschickungssäule ungleichmäßiges ruckweises Niedergehen der Gichten verursachen. Infolgedessen wird auch die Temperatur vor den Formen plötzlich verändert, von der die Gleichmäßigkeit der Eisenqualität abhängt¹⁹⁾. Eine zu grobe Stückigkeit des Kokes auf der andern Seite wirkt der raschen Verbrennung desselben zu Kohlenoxyd vor den Formen entgegen. Je feinstückiger der Koks daher ist, um so eher werden sich ungünstige Reaktionen im Schacht vollziehen, je grobkörniger er aber ist, um so unvollkommener spielt sich seine Verbrennung vor den Formen ab. Daher fordert man vom Hüttenkoks möglichst gleichmäßige, keine zu große und keine zu kleine Stückig-

keit, ferner eine möglichst gleichmäßige Porigkeit und Dichte.

Die eben erwähnten Gesichtspunkte haben besonders in den letzten Jahren das Bestreben hervorgerufen, den Koks zu normalisieren. Man suchte nach geeigneten Kriterien für die Beschaffenheit eines guten, für den Hochofen geeigneten Kokes und glaubte sie in der „Koksverbrennlichkeit“ oder „Reaktionsfähigkeit“ gefunden zu haben. Es erwies sich aber, daß damit das physikalische und chemische Verhalten des Kokes dem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd oder dem Erz- oder Luftsauerstoff gegenüber nicht eindeutig und einwandfrei festzustellen war. Vielmehr zeigte es sich, daß jede Kohle, wenn sie in einen brauchbaren Hüttenkoks verwandelt werden soll, einer andern Vorbehandlung (Mischung, Pressung usw.) ausgesetzt werden muß, daß also Verbesserung der Koksqualität heute noch allgemein auf empirischem Wege und individuell angestrebt werden muß. Hervorzuheben ist, daß die schmale Kokskammer ganz allgemein aus allen Kohlsorten bessere Koksqualitäten liefert im Gegensatz zu den früher breiter gebauten Kammern; diese Tatsache findet wohl darin ihre Erklärung, daß in einer schmalen, allseitig gleichmäßig beheizten Kammer infolge des schnelleren Vordringens der Wärme auch in die innersten Teile des Kokskuchens eine gleichmäßige Entgasung der Kohle erreicht wird und deshalb der auffallende Kokskuchen innen und außen gleicher Qualität ist.

Weitere Verbesserungen der Koksqualität wurden erzielt durch Waschen der zerkleinerten Kohle. Durch diese jetzt wohl allgemein übliche Aufbereitungsart wird der Asche- und Schwefelgehalt beträchtlich vermindert und die weitgehende Zerkleinerung der zu verkokenden Kohle begünstigt die eben schon erwähnte bessere Wärmeübertragung und gleichmäßigere Entgasung und bewirkt gleichmäßigeres Backen, also gleichmäßige Porigkeit und Dichte. Ferner hat man die Erfahrung gemacht, daß das Absieben des Koksstaubes ebenfalls den Aschegehalt herabsetzt, daß also ein großer Teil des Koksstaubes aus Asche besteht. Die Verminderung des Aschegehaltes ist von erheblicher Bedeutung; denn die Asche muß sowohl für den Transport als auch für den Hochofenbetrieb als Ballaststoff gewertet werden, der unnötig Wärmeenergien verschlingt.

Um weiterhin die zur Verdampfung der Koksfeuchtigkeit nötigen Wärmeenergien zu sparen, und um die fühlbare Wärme des Kokes, wenn er aus der Kammer ausgestoßen wird, zu nutzen, sind in neuerer Zeit Verfahren in Anwendung, den garen Koks auf trockenem Wege zu löschen.

Die Betriebsverbesserungen und Steigerung der Wirtschaftlichkeit durch geeignete Vorbehandlung des Erzes erstreckten sich auf folgende Maßnahmen:

1. Verminderung der Ballaststoffe, die zugleich wieder den Nebenzweck verfolgen, die Frachtkosten herabzusetzen. Unter diesen Verfahren ist zu nennen die naß- und trockenmagnetische Erzkonzentration, die in erster Linie zur Aufbereitung von Magneteisenstein (Fe₃O₄) angewandt wird, der stark ferromagnetisch ist. Sie dienen aber auch schon in geeigneten Fällen der Konzentration paramagnetischer Erze (Fe₂O₃-Erze, Brauneisenstein, Spate), soweit sie im Hinblick auf die Kosten zur Erzeugung sehr starker magnetischer Felder in diesen Fällen noch wirtschaftlich erscheinen. Neben diesen neueren Methoden sind die älteren sogenannten Röstmethoden, die der Kohlendioxydaustreibung oder Entschwefelung dienen, bestehen geblieben.

¹⁹⁾ Diepschlag, St. u. E. 44, 431 [1924].

2. Erhöhung des Anteils der indirekten Reduktion durch Vergrößerung der freien Oberfläche ist besonders in Amerika üblich geworden. Diese auf Grund von Betriebserfahrungen getroffene Maßnahme stimmt in bester Weise mit der oben entwickelten Theorie überein. Die Notwendigkeit der Verhüttung mulmiger Erze (Mesabarerze) nötigte dort dazu, das Erz im Zustande des Vorkommens (also in feiner Form) zu gichten, da die Kosten für das Brikettieren zu hoch waren und die Briketts unter dem im Hochofen herrschenden mechanischen Druck wieder zerkleinert wurden. Man lernte so, daß die Verhüttung von Feinerz, wenn die übrigen Betriebsverhältnisse diesem Zustande des Möllers Rechnung tragen durch Anwendung höherer Windpressung und Änderung des Ofenprofils, günstigere Ergebnisse liefert, als wenn man grobes Material in den Ofen einsetzt. Diese Erfahrung hat dann allgemein dazu geführt, daß man grobe Erze zerkleinerte und eine gleichmäßige Stückgröße wählte, die den Ofen nicht verstopfte und dem entgegenströmenden Reduktionsgase eine möglichst große, mit der Größe der Koksstücke in Beziehung stehende Oberfläche bot. Man hat festgestellt, daß bestimmte beim Absieben des Erzes gewonnene Fraktionen — wie beim Koks — die günstigsten Erfolge zeitigten; als schädlich empfand man eine allzu große Variation in der Stückgröße. Es läßt sich einsehen, daß beim Verhütten von Material verschiedener Stückgröße, schon beim Gichten eine Entmischung stattfindet in der Weise, daß die groben Stücke beim Einwurf in den Ofen auf der Böschung des Möllerhaufens an die Ofenwandung abrollen und dort größere Hohlräume schaffen. Beim weiteren Absinken der Möllersäule im Hochofen eilen die um seine Vertikalachse liegenden Möllermassen dann den an der Ofenwand liegenden vor. Dadurch rollen die schweren Möllerteile wieder nach der Mitte und bilden dort Hohlräume. Diesen Hohlräumen folgt nun der aufsteigende Gasstrom, der das Bestreben hat, den Weg geringsten Widerstandes zu nehmen. Man hat also bei der Wahl der Stückgröße darauf zu achten, daß 1. jede Möllerart (Erz, Koks, Zuschlag) in sich möglichst gleichmäßige Stückgröße aufweist; 2. die Beziehung der Stückgrößen der Möllerarten zueinander so gewählt wird (also das Verhältnis Erzstückigkeit : Koksstückigkeit : Zuschlagsstückigkeit), daß auch die Masseneinheiten der Möllerarten möglichst gleichmäßig sind, damit ein Voreilen des einen oder andern Bestandteils ausgeschlossen ist.

Auf der andern Seite macht man in vielen Betrieben, die auf Grund der älteren Ofenbauart diese Neuerungen noch nicht einführen können, in dem Bestreben, einen regelmäßigen Ofengang zu erzielen, und allzu hohe Gichtstaubverluste zu vermeiden, Feinerze, Gichtstaub oder nach vorangegangenen Konzentrationsverfahren in feinsten Form vorliegende Erzkonzentrate stückbar. Man „brikettiert“ die Erze oder Konzentrate, indem man sie zunächst mechanisch preßt meist unter Zusatz von Bindemitteln, oder man „agglomeriert“ sie, indem man sich die Anwesenheit schmelzpunktniedriger Gangartbestandteile für eine „Sinterung“ bei mäßig hoher Temperatur (900 ° maximal) zunutze macht²⁰⁾.

Oft werden solche Sinterungsverfahren verbunden mit einer oxydierenden Röstung in der Weise, daß das schwerer reduzierbare Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 aufoxydiert wird.

Das gebräuchlichste Brikettierverfahren ist das von Gröndal, das hauptsächlich in Schweden angewandt wird. Die magnetisch aufbereiteten Fe_3O_4 -Konzentrate in feinsten Form werden gepreßt und darauf in Kanalöfen unter

reichlicher Luftzufuhr oxydierend geröstet, wobei gleichzeitig ein Fritten erzielt wird, das die Festigkeit der Briketts erhöht. Die Möglichkeit, Erz zu Fe_2O_3 zu oxydieren, beruht auf der Feinheit der Fe_3O_4 -Konzentrate. Grobe Stücke lassen sich nur schwierig aufoxydieren.

Die bekanntesten Sinterverfahren sind das Sintern im Drehrohrofen, ein kontinuierlicher Prozeß, ferner das Sintern im Konverter, das intermittierend betrieben wird und in den letzten Jahren durch das sogenannte Dwight-Lloyd-Verfahren eine Verbesserung insofern erfahren hat, als es auch den Konverterbetrieb kontinuierlich gestattet.

Seit kurzem versucht man die Wirtschaftlichkeit noch weiterhin dadurch zu steigern, daß man den Ballast auch in den gasförmigen Teilnehmern am Hochofenprozeß entfernt. Als gasförmiger Ballaststoff hat der mit dem Gebläsewind in den Hochofen gelangende Luftstickstoff zu gelten, der an den Reaktionen nicht beteiligt ist, der aber zwangsläufig miterwärmt werden muß und einen erheblichen Teil der aufgenommenen Wärme in nicht verwertbarer Form in den Gichtgasen entführt. Diese Menge macht bei Zugrundelegung einer Verbrennung des Kokses zu Kohlenoxyd etwa 40% dieser Verbrennungswärme aus. Der Betrieb mit reinem Sauerstoff oder sauerstoffangereicherter Luft verspricht folgende Vorteile: Kokersparnis, Vergrößerung der Durchsatzgeschwindigkeit, also Steigerung der Ofenleistung, Wegfall der Winderhitzer, Verkleinerung der Gichtgasmaschinen, Verringerung des Schwefelgehalts des erzeugten Roheisens infolge der möglichen Herabsetzung des Koksatzes, Verkleinerung der Ofeneinheiten u. a. m. Die Temperaturverhältnisse im Hochofen dürften sich insofern nur ändern, als die Temperatur vor den Formen und in der Verbrennungszone steigt, während eine Temperatursteigerung im Schacht kaum zu erwarten ist (vgl. Elektrohochofen). Der Kühlwasseraufwand dürfte also im Vergleich zum gewöhnlichen Luftbetriebe kaum zunehmen und die Gefahr eines erhöhten Verschleißes des Mauerwerks nicht in Frage kommen.

Ob sich die Verwendung von reinem Sauerstoff oder von sauerstoffangereicherter Luft in der Praxis als ständige Betriebsweise durchsetzen wird, hängt in erster Linie davon ab, ob die Gesteungskosten der Sauerstoffgewinnung²¹⁾ mit den wirtschaftlichen Vorteilen des Sauerstoffbetriebes im Einklang stehen. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Immerhin müssen sie in diesem Zusammenhang als beachtenswerte und zielbewußte Entwicklung in der Richtung der Leistungssteigerung des Hochofenwesens Erwähnung gefunden haben.

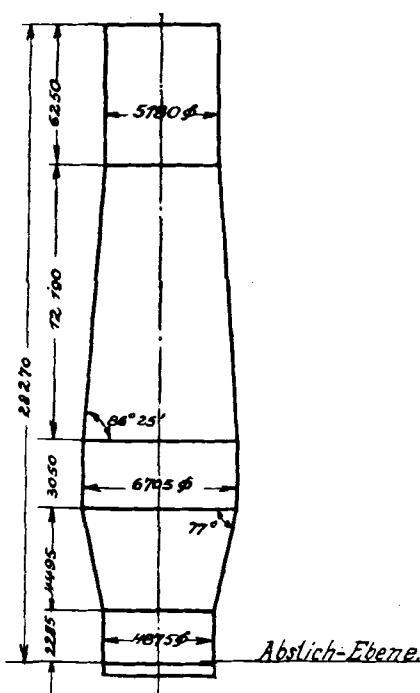
Von dem Gesichtspunkt der Leistungssteigerung sind auch die neuzeitlichen Änderungen in der Gestaltung des Hochofenprofils zu werten. Diese Entwicklung hat sich vornehmlich in Amerika abgespielt, und zwar zuerst im Feinerzbetriebe. In Amerika waren von Hause aus die Bedingungen für eine derartige Entwicklung gegeben, nämlich in der häufigen Gelegenheit, Ofenneubauten vorzunehmen und gewonnene Erfahrungen hierbei zu verwerten. Die Ofenpreise kann man im allgemeinen proportional setzen der Gesamtproduktionsziffer des Ofens. Der auf große Ofenleistung hinarbeitende also forcierte amerikanische Betrieb verkürzt die Betriebsdauer der Öfen; daher sind Ofenneubauten häufiger. Außerdem schaffte die (besonders in amerikanischen Feinerzbetrieben übliche) An-

²⁰⁾ St. u. E. 33, 276 [1913].

²¹⁾ Über Luftverflüssigungs- und Plumbboxanverfahren siehe St. u. E. 42, 460 [1922]; 44, 521 [1924]; 45 [1925], Heft 20. Met. u. Erz 1925, 155. Arch. d. Pharm. 251, 596.

wendung hoher Windpressungen die Möglichkeit, den Wind trotz Vergrößerung des Durchmessers der Formebene bis ins Innere der Beschickungssäule vorzutreiben und so eine gleichmäßige Schachtreduktion aller Vertikalschichten der Beschickungssäule zu gewährleisten. So ist man denn in Amerika zuerst in Feinerzbetrieben auf Grund der eben dargelegten Vorbedingungen dazu übergegangen, den Gestelldurchmesser zu vergrößern und die Rast kürzer und steiler zu bauen, besonders nachdem Brassert der Auffassung Bahn gebrochen hatte, daß der Ausgestaltung der Rast der erheblichste Anteil am freien Niedergehen der Beschickung zuzuschreiben ist. Die guten Erfahrungen, die man mit dieser Neugestaltung des Profiles im Betriebe gemacht hatte, veranlaßte auch Betriebe, denen kein Feinerz zur Verfügung stand, diese Grundsätze bei Neu- und Umbauten anzuwenden. Und es stellte sich dabei heraus, daß man mit der Erweiterung

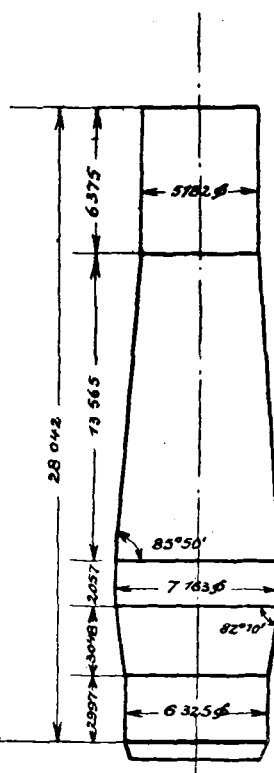
Fig. 2.



Profil i. Jahre 1906.

Hochöfen der Südwerke. Vereinigte Staaten.

Fig. 3.



Profil i. Jahre 1919.

des Gestells und der Rast, mit der Vergrößerung der Rastwinkel und der Verkürzung der Rast ganz allgemein in allen Betrieben ein schnelleres Niedergehen der Beschickung, eine Verkürzung der Verbrennungszone und damit einen erheblich besseren wirtschaftlichen und wärmewirtschaftlichen Wirkungsgrad erzielte. Denn die Abgabe der fühlbaren Wärme des aufsteigenden Gasstromes muß eher beendet sein bei Anwendung einer weiten Rast als einer engen. Damit muß aber auch das räumliche Ausmaß der wärmewirtschaftlich günstigen indirekten Reduktion wachsen, ein Ergebnis, das sich auf die allgemeine Wirtschaftlichkeit des Betriebes aufs günstigste auswirken mußte. Fernerhin erlaubte die Möglichkeit der Steigerung der Durchsatzgeschwindigkeit eine wesentliche Steigerung der Produktivität der Ofeneinheiten und damit Verkleinerung der wärmeausstrahlenden Fläche. In Fig. 2 und 3 sind die Profile zweier Hochöfen gegenübergestellt, aus denen die Profilentwicklung zu ersehen ist. Die Profilentwicklung scheint noch nicht abgeschlossen

zu sein. Es ist anzunehmen, daß man allmählich zu einer zylindrischen Gestaltung von Rast und Gestell gelangen wird, derart, daß Rast- und Gestelldurchmesser gleich werden, daß man Rast- und Gestelldurchmesser noch vergrößern wird, und daß man in manchen Fällen sogar eine Erniedrigung des Schachtes vornehmen wird. Die neuesten Versuche der Amerikaner²²⁾ lassen erkennen, daß bei Verwendung von Möllern feiner und mittlerer Stückgröße im unteren Schachtteil eine „chemisch unwirksame Zone“ auftritt, die den Gedanken an eine Verkürzung des Schachtes nahelegt.

Für den Hochofenbetrieb hatte die Erhitzung des Windes eine derartig hervorragende technische und wirtschaftliche Bedeutung, daß man sich nicht gescheut hatte, trotz der hohen Anlagekosten Winderhitzer (Cowper) zu bauen. Infolge der Vorwärmung des Gebläsewindes hatte man erreicht, daß sich der Koksverbrauch im Hochofen verringerte und der Anteil der günstigen indirekten (Schacht-)Reduktion erhöhte, da die Verbrennungszone (Zone höchster Temperatur) erniedrigt und in Formebene und untere Rast verlegt wurde, während sie bei Verwendung kalten Windes sich bis in höhere Ofenzonen erstreckte und dadurch die Möglichkeit indirekter Reduktion beschränkte. Die hohen Anlagekosten nun der umfangreichen Cowperapparate wurden durch Anwendung des sogenannten „P f o s e r - S t r a c k - S t u m m - V e r f a h r e n s“ erheblich herabgesetzt, das darin besteht, daß man die Cowper beschleunigt beheizt. Dem zu verbrennenden Gichtgas wird mit Hilfe von Gebläsen die Verbrennungsluft zugeführt, und dadurch die Verbrennung verstärkt. Durch diese Maßnahme ist es möglich, die Aufheizperiode so zu bemessen, daß sie der Abkühlperiode (Winderhitzungsperiode) gleichgemacht werden kann, während man ohne Anwendung eines Gebläses für die Aufheizperiode der Cowper etwa die doppelte Zeit als für die Abkühlperiode benötigt. Durch die Anwendung des „P. S. S.-Verfahrens“ kann man also bei gleichbleibender Winderhitzungsleistung mit einer geringeren Zahl von Cowpern auskommen und dadurch an Anlagekosten sparen.

Die Vorbedingung für die Ausnutzung und Umwandlung der dem Hochofengichtgas innewohnenden Energie in den Gasmaschinen ist seine Reinigung von mitgerissenem Gichtstaube. An den Reinheitsgrad des Hochofengichtgases werden bedeutend höhere Anforderungen gestellt als an den irgendeines anderen technischen Rauches oder Gases, denn die Verwendung des Gichtgases in den Maschinen läßt im ungünstigsten Falle einen Staubgehalt von nur 0,009 gr/cbm Gas zu, wenn anders nicht Störungen und Schäden im Maschinenbetriebe auftreten sollen. Die heute noch hauptsächlich angewandte Gasreinigungsmethode ist die Naßgasreinigung. Diese Reinigungsart erfordert eine erhebliche Wassermenge, Pumparbeit und große Kläranlagen; die Wiedergewinnung des in den Klärteichen abgeschiedenen Gichtstaubes ist umständlich. Seit etwa 15 Jahren hat sich neben der Naßreinigung das Trockenreinigungsverfahren nach Halberg-Beth eingeführt, bei dem die Entstaubung des Gases durch Filtration desselben durch Baumwollschläuche hindurch bewirkt wird. Dieses Verfahren vermeidet also alle Nachteile, die dem Naßreinigungsverfahren anhaften. Die Schwierigkeit bei der Filtration des Gases besteht in der Innehaltung von Temperaturen, die unterhalb des Zündpunktes des Baumwollfilters und oberhalb des Taupunktes des Wasserdampf enthaltenden Gichtgases liegen müssen (Temperaturintervall etwa 70–100°).

²²⁾ St. u. E. 45, 390 [1925].

Sowohl dem Naß- als auch dem Trockenreinigungsverfahren haftet der Nachteil an, daß man die Gase notgedrungen abkühlen lassen muß, daß man also auch keinen Bruchteil der den Gasen an der Gicht innewohnenden fühlbaren Wärme auszunutzen vermag. Daher ist man neuerdings bestrebt, im Trockenreinigungsverfahren die Baumwollfilter durch andere Stoffe, die höhere Temperaturen vertragen (Asbest oder Metall), zu ersetzen. Andererseits erprobt man etwa 15 Jahre lang elektrische Trockenreinigungsverfahren, mit deren Hilfe man zur Ausnutzung der fühlbaren Wärme die Gichtgase ebenfalls bei hohen Temperaturen zu reinigen bestrebt ist.

An das Erzeugnis des Hochofens, das Roheisen, werden je nach dem späteren Verwendungszwecke verschiedene Anforderungen gestellt, in erster Linie an seine chemische Zusammensetzung. Diese wechselt jedoch auch bei sorgfältigster Betriebsführung erheblich, ist aber durch Eingriffe in den Betrieb nicht sonderlich regulierbar. Das zur Verhüttung gelangende Erz, die Zuschläge und der aufgegebene Koks ändern häufig ihre Eigenschaften, ohne daß diese Änderungen ohne weiteres äußerlich erkennbar wären. Derartige Abweichungen oft geringfügiger Natur üben ihre Wirkung sofort auf den Verlauf des Hochofenprozesses aus und führen zu Änderungen der Reduktionsvorgänge und zur Änderung der Zusammensetzung des anfallenden Roheisens, wenn nicht sogar zu erheblichen Störungen im Hochofengang. Zu niedrige Gestelltemperatur, die ja ihrerseits von der Temperatur vor den Formen abhängt²³⁾, setzt die Reaktionsgeschwindigkeit der Vorgänge herab und bewirkt, daß einmal der Siliciumgehalt des Roheisens sinkt, zum andern bleibt die Reduktion der Eisenoxyde unvollkommen, diese lösen sich in der Schlacke, es entsteht „Rohgang“. Zu übermäßiges Ansteigen der Gestelltemperatur bewirkt, daß die Reduktionsvorgänge rascher und vollständiger verlaufen, der Siliciumgehalt des Roheisens steigt an. Infolge der höheren Temperatur vor den Formen werden die höher liegenden Schichten der Beschickung stark erhitzt, so daß sie sintern und zu einer Schmälerung der indirekten Reduktion zugunsten der direkten führen, auf deren Unwirtschaftlichkeit schon mehrfach hingewiesen werden konnte. Oft werden auch Ansatzbildungen im oberen Schacht erfolgen, die dem regelmäßigen Durchgang der Beschickung entgegenwirken und erhebliche Störungen verursachen. Eingriffe zur Regelung des Hochofenganges sind erfahrungsgemäß nur in der Formebene vorzunehmen und bestehen in einer Regulierung der hier herrschenden Temperatur. Zu diesem Zwecke bläst man zusammen mit dem Winde bei zu heißem Ofengang Erzstaub, bei zu kaltem Ofengang Kohlenstaub durch die Winddüsen ein, ein Verfahren, das immer mehr in Aufnahme kommt und in vielen Betrieben auch gestattet, den anfallenden Gichtstaub unter Umgehung einer vorhergehenden Brikettierung dem Hochofen wieder zuzuführen. Das Zublasen von Erzstaub zusammen mit Kohlen- oder Koksstaub in die Formebene wird vermutlich für die Feinerzverhüttung in der Zukunft eine erhebliche Bedeutung haben. Man wird vielleicht dazu kommen, die gröberen Kornfraktionen des Erzes und Kokses durch die Gicht und die Staube durch die Düsen dem Hochofen zuzuführen.

[A. 142.]

²³⁾ Eingehende Berechnungen der Temperatur vor den Formen u. deren Einfluß s. Diepschlag u. Habert, Ber. d. Hochofenausschusses Nr. 59 des Ver. dtsh. Eisenhüttenleute, Düsseldorf 1923.

Über die Diffusion von Gasgemischen durch Baumaterial.

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.

von Dr. THILENIUS und Dr. POHL.

(Eingeg. 15.8. 1923.)

Die zunehmende Verbreitung der Durchgasung von Baulichkeiten jeder Art zum Zwecke der Entwesung mittels eines Gemisches von Blausäure und einem Reizstoff ergab die Notwendigkeit festzustellen, ob und in welchem Maße das bei der Schädlingsbekämpfung verwendete Gasgemisch — „Zyklon B“ — beim Durchtritt durch Baumaterial in seiner Zusammensetzung durch Diffusion verändert wird.

Man ist nämlich in der Praxis der Blausäuredurchgasungen dazu übergegangen, der Blausäure solche Substanzen zuzusetzen, die auf Augen, Atmung oder Geruchsinne einen starken Reiz ohne schädliche Nachwirkung ausüben, weil die Blausäure ein Gas ist, das durch den Geruch auch bei hohen Konzentrationen nicht leicht genug wahrnehmbar ist, um die unbewußte Aufnahme letaler Blausäuremenge zu verhindern. Der mitvergastete Reizstoff soll also das unbemerkbare Eindringen in Räume verhüten, die infolge von Durchgasungen Blausäure in schädigender Menge enthalten. Der Reizstoffzusatz soll aber auch seine Warnwirkung ausüben in solchen Fällen, in denen Blausäure aus dem unter Gas stehenden Raume in Nachbarräume auf irgendwelche Weise eingedrungen ist. Dazu darf sich aber die Zusammensetzung des Gasgemisches auch bei einer Diffusion durch die üblichen Baumaterialien nicht so ändern, oder die Reizstoffkonzentration so tief absinken, daß die Warnwirkung des zugesetzten Reizstoffes illusorisch wird.

Zur Feststellung dieser Verhältnisse wurden Gemische von gasförmiger Blausäure, organischen Dämpfen und Luft in den in der Durchgasungspraxis angewendeten Konzentrationen untersucht, und zwar wurden Mischungen von neun Gewichtsteilen flüssiger Blausäure und einem Gewichtsteil Reizstoff verwendet, von denen in einem auf einer Seite durch die Versuchsplatte, im übrigen aber gasdicht geschlossenen Raume solche Mengen verdampft wurden, daß die Konzentration der in diesem Raume entwickelten gasförmigen Blausäure 1 Vol.-% im Gasgemische erreichte. Als typische Reizstoffe wurden für die vorliegende Untersuchung der Chlorkohlensäureäthylester und das Chlorpikrin herausgegriffen, deren grundlegende, physikalisch-chemische Konstanten mit denen der Blausäure hier zunächst wiedergegeben seien:

	Blausäure	Chlorkohlensäure- äthylester	Chlorpikrin
Formel	HCN	Cl·CO·OC ₂ H ₅	CCl ₃ NO ₂
Molekulargewicht . .	27,0	108,5	164,4
Spezif. Gewicht (15°) .	0,70	1,14	1,65
Siedepunkt	26,5°	93,1°	112,8°
1 Vol.-% enthält mg/l (bei 20°)	11,2	45,2	68,5

Die Diffusion von Gasen ineinander erfolgt bei Ausschluß konvektiver Vermischung so, daß im allgemeinen die Moleküle mit einer Geschwindigkeit, die ihrem Gewicht etwa umgekehrt proportional ist, wandern. Ferner ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Konzentrationsgefälle derart abhängig, daß man sagen kann: je verdünnter ein Gemengebestandteil gegenüber dem Verdünnungsmittel ist, um so langsamer breitet er sich in die noch reine Umgebung aus. Das sind Folgerungen, die man aus der