

Hochtemperaturdestillation. Hochtemperaturdestillationen werden meist im Vakuum ausgeführt. Während es sich bei der Tieftemperaturdestillation häufig um analytische Aufgaben handelt, spielt hier vor allem die präparative Trennung eine Rolle, weil die analytische Destillation hochsiedender Stoffgemische vorläufig noch hoffnungslos kompliziert erscheint. Aus diesem Grunde ist der Einsatz größerer Mengen erforderlich. Aber auch zur analytischen Destillation werden im Hochtemperaturgebiet wegen der großen Anzahl stofflicher Individuen größere Einsätze benötigt als bei tiefen Temperaturen. Die bisher entwickelten Kolonnen dieses Anwendungsbereiches dienen deshalb hauptsächlich dazu, einzelne, besonders interessante Fraktionen aus einem gegebenen Vielstoffgemisch herauszuschneiden, um diese Fraktionen dann genauer zu analysieren. Die Kolonnen zur Hochtemperaturdestillation im Laboratorium lassen sich dadurch charakterisieren, daß sie dem aufsteigenden Dampf möglichst keinen Widerstand entgegensetzen und an die Umgebung keine Wärme abgeben dürfen.

Bild 53 zeigt eine Apparatur, die von Mair und Mitarbeitern¹⁰⁹⁾ zur Auftrennung von Schmierölfraktionen benutzt worden ist. Die schon bei der Besprechung der Vakuumdestillation erwähnte Kolonne nach Jantzen und Tiedcke¹¹⁰⁾, Bild 54, eignet sich gleichfalls zur Trennung hochsiedender Stoffgemische, wenn man ihre Wirksamkeit auch nicht allzu hoch einschätzen darf. Die Verwendung des in Bild 54 gezeigten Kolonnenaufsatzes gestattet die Trennung von Gemischen, die bei Zimmertemperatur erstarren. Bei den Kolonnen zur Hochtemperaturdestillation muß nämlich darauf geachtet werden, daß Destillat und Rücklauf im Aufsatz nicht auskristallisieren können. Aus diesem Grunde werden hier der Kolonnenaufsatz und die Vorlage häufig geheizt. [B 27, II]

(Schluß folgt)

¹⁰⁹⁾ B. J. Mair, S. T. Schickelanz u. F. W. Rose Jr., J. Res. nat. Bur. Standards 75, 557/73 [1955]. Siehe auch: R. T. Leslie u. W. W. Heuer J. Res. nat. Bur. Standards 22, 515/33 [1938].

¹¹⁰⁾ Siehe Anm. 166.

BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

Versammlungsberichte

Tagung des technischen Ausschusses beim Eisenportland- und Hochofenzement e. V. und des Ausschusses zur Verwertung der Hochofenschlacke im Verein deutscher Eisenhüttenleute am 10. Juli 1947 in Düsseldorf

F. KEIL, Düsseldorf: *Erhärtungsvorgänge bei Zementen und Hochofenschlacken.*

Die Kolloid-Theorie von W. Michaelis in der von H. Kühl vertretenen Form hat auch heute noch Gültigkeit. Die meisten Eigenschaften des erhärtenden und des festen Betons, wie Schwinden, Quellen, Kriechen, Selbstheilung usw., lassen sich nur erklären, wenn man eine feindisperse Natur der Neubildungen annimmt, bei der der kolloiden Kieselsäure eine vorherrschende Rolle zukommt. Die Frage, inwieweit diese kolloiden Neubildungen schon von vornherein oder später kristallin sind oder werden, ist danach von untergeordneter Bedeutung. Bei den silikatischen Gläsern sind durch die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen Netz- und Gitterstrukturen nachgewiesen worden, die den Kristallstrukturen der festen Silikate ähnlich sind. Man darf deshalb auch auf die glasige Hochofenschlacke die von E. Brandenberger aufgestellte Theorie anwenden, wonach die Hydraulizität der kalkreichen Silikate eine Folge ihrer besonderen Struktur ist. Die Beständigkeit des Kieselsäure- bzw. Kieselsäure-Tonerde-Gerüsts und seine Bedeutung für die Erhärtung der Hochofenschlacke geht aus den Beobachtungen von V. Sevieri, A. Guttmann und eigenen Versuchen hervor. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von W. Strätling wurden als Neubildungen der Erhärtung auch Hydrate aus allen drei Stoffen Kalk, Kieselsäure und Tonerde festgestellt. Wenn man sich die bei austrocknenden Feinmehlen, wie feinem Meeressand und Ton auftretenden festigkeitsbildenden Kräfte bis in die kolloiden Feinheiten hinab gesteigert vorstellt, dann bedarf es nicht mehr der uns befremdenden Vorstellung der „inneren Absaugung“, um die Entstehung der Festigkeit bei Portlandzementen und Hochofenschlacken zu verstehen.

G. MUSSGUG, Oberhausen: *Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit.*

Die planmäßige Förderung der Ansatzbildung ist das geeignete Mittel, um die Lebensdauer des feuerfesten Futters zu erhöhen. Für die Ansatzbildung ist die chemische Zusammensetzung des Brenngutes ausschlaggebend, in erster Linie das Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde, außerdem der sog. Tonerdemodul, d. i. das Verhältnis von Tonerde zur Summe von Eisen- und Manganoxyd. Tatsächlich ist es bei geeigneter Ofenführung und entsprechender chemischer Zusammensetzung des Brenngutes möglich, die Ansatzbildung im Drehofen so zu lenken, daß lange Laufzeiten erzielt und Futtererneuerungen in der Sinterzone erst nach mehrmonatiger, unter günstigen Voraussetzungen oft erst nach mehrjähriger Ofenreise erforderlich werden. Diese günstigen Ergebnisse werden auch bei häufigen und längeren Ofenstillständen erzielt, da bei entsprechender chemischer Zusammensetzung der Ansatz einen festen Panzer um das Futter bildet, dessen Standfestigkeit weder durch längere Stillstände noch durch wiederholtes Abkühlen oder Aufheizen beeinträchtigt wird.

K. BÖRNER, Hannover: *Zementbrennen auf dem Sinterband.*

Im Zementwerk „Stadt Oppeln“ wurde im Jahre 1940 die von der Lurgi-Chemie in Gemeinschaft mit Krupp erbaute Zement-Sinteranlage mit einem Dwight-Lloyd-Band in Betrieb genommen. Die Anlage in Stadt Oppeln stellte den ersten Großversuch dar, um das Verfahren auf seine praktische Brauchbarkeit hin zu prüfen. Im Jahre 1942 wurde der Abnahmeversuch durchgeführt. Mit dem Band von 26 m² Saugfläche wurde eine Leistung von 294 t gutgesintertem Klinker in 24 Stunden bei einem Gesamtwärmeaufwand (Koks im Krümelgut + Zündofenkohle) von 1241 kcal/kg Klinker und einem Kraftverbrauch von 20,51 kWh/t Klinker erzielt.

Das Sinterbandverfahren hat vor dem Brennen im Drehofen den Vorteil, daß die Ausmauerung mit feuerfestem Futter völlig wegfällt und das Sinterband jederzeit kurzfristig angefahren und abgestellt werden kann. Mit weiteren Fortschritten des Verfahrens darf man rechnen, wenn es, wie beabsichtigt, zur Herstellung anderer Baustoffe verwendet wird.

G. MUSSGUG: *Neuzeitliche Planung von Hüttenzementwerken.*

Die Verwendung der schnellgeköhlten basischen Hochofenschlacke läßt die Herstellung verschiedener hydraulischer Bindemittel zu. Heute ist der Kohlenverbrauch für die Zementherstellung von besonderer Bedeutung. Er verringert sich mit der Erhöhung des Anteils an Hochofenschlacke, d. h. vom Portlandzement über Eisenportlandzement und Hochofenzement bis zum Gipschlackenzement und Mischbinder. Bei der Planung eines Hüttenzementwerkes sollte die getrennte Vermahlung von Klinker und Schlacke vorgesehen werden, die höhere spezifische Mahlleistungen bringt.

A. KOCH, Duisburg: *Entwicklung der Verwendung von Hochofenschlacke in den letzten 10 Jahren.*

Die Schlackenmenge je t Roheisen erhöhte sich von etwa 750 kg in den Jahren 1936 bis 1939 auf 900 kg im Jahre 1943 und erreichte 1946 den Höchststand von 962 kg als Folge der Verhüttung eines eisenärmeren Möllers. Der gesamte Schlackenentfall belief sich im Jahre 1936 auf 10, 1939 auf 14, 1943 sogar auf 22 Mill. t. Im Jahre 1936 stammten 68% der Hochofenschlacke aus der Erzeugung von Thomasroheisen, 14% aus der von Gießerei- und Hämatitroheisen und 18% aus manganhaltigen Roheisenarten. Im Jahre 1946 betrug der Anteil der Thomasroheisenschlacke am Gesamtentfall 80%. Man kann drei Absatzgruppen unterscheiden: Die erste mit 0,8 bis 1,7 Mill. Jahrestonnen umfaßt Brecherschlacke, Schlackensand für Bauzwecke und Zement und endlich Schlacke für Bergeversatz und Anschüttung; sie macht mehr als 70% des Absatzes aus. In der zweiten Gruppe zwischen 100 000 bis 500 000 Jahrestonnen liegen die arbeitsintensiven Erzeugnisse wie Packlage, Hüttensteine, Teermakadam, in der dritten Gruppe mit Mengen unter 100 000 Jah-

restonnen Schaumslagge, Slackenwolle und Hüttenkalk. Bei den letzten drei Erzeugnissen ergibt sich die Möglichkeit einer erheblichen Steigerung.

H. KAPPEN, Bonn: *Neuere Erfahrungen bei der Düngung mit Hüttenkalk.*

Die untere Grenze des Basengehaltes von 42% für den Hüttenkalk hat sich als richtig erwiesen. Die Nachwirkung der Hochofenschlacke bis zu 5 Jahren ist ebenso gut wie die von gebranntem Kalk und kohlenurem Kalk. Die ebenfalls starke Nachwirkung der weniger basischen nicht den Vorschriften entsprechenden Slacken verstärkt die Hoffnung, daß diese Slacken auch als Düngemittel verwendet werden können. Hochofenschlacke hat sich im Gegensatz zu Kalk als humusschonend erwiesen. Für die Kultur leichter Sandböden wird man künftig kaum etwas anderes verwenden dürfen als Hochofenschlacke.

Die Mahlfineinheit ist in der alten Zulassung richtig eingesetzt. Es gibt bisher noch keinen Beweis dafür, daß die ungemahlene granulierten Hochofenschlacke als wirksames Kalkdüngemittel verwendet werden kann.

P. HÜTTEMANN, Rheinhausen: *Erfahrungen in der Herstellung von Hüttensteinen.*

Bei dem Dreslerschen Verfahren der Kohlensäurehärtung besteht das Gemisch für die Herstellung der Steine aus 70% Schlackensand und 30% Slackenmehl. Das Slackenmehl wird aus Stückschlacke gewonnen. Der Schlackensand soll nach Möglichkeit so viel Feuchtigkeit enthalten, daß nach Zugabe von Slackenmehl die Mischung etwa 8% Wasser enthält, weil dann die günstigsten Endfestigkeiten entstehen. Das Gemisch wird auf einer Drehtischpresse zu Formlingen im Normalformat verpreßt. Die Steine kommen auf Plattenformwagen in gemauerte, dicht abgeschlossene Härtekammern, wo kohlenurehaltige heiße Abgase auf die Steine einwirken. Bei der Härtung kann die exotherme Reaktion $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ nicht als alleinige Ursache der Verfestigung angesehen werden. Zu Beginn der Härtung setzt sofort die Zerlegung des im Stein vorhandenen CaS nach der Gleichung $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$ ein und dann die Bindung des bei dieser Reaktion freiwerdenden Kalkes durch die Kohlensäure der Abgase. Bei einer Kammerhärtung von etwa 24 Stunden und einer Eintrittstemperatur der benutzten Abgase von etwa 175 bis 180° beträgt die CO_2 -Aufnahme des Steines nur etwa 3 bis 4%. Es ist zu vermuten, daß diese geringe Carbonatbildung nicht allein die Ursache der hohen Steinfestigkeiten ist, sondern daß wahrscheinlich auch die sich aus den Calcium-Silikaten der Hochofenschlacke durch Wasseraufnahme bildenden Calciumsilikathydrate zur Verkitung des Steines und zur Erhöhung seiner Festigkeit beitragen. Die Festigkeit der Steine ist vom Slackenmehlgehalt der Mischung abhängig. Es ist unwirtschaftlich, mit einem Slackenmehlgehalt von über 45% zu arbeiten. Die Biegezugfestigkeit der Hüttensteine ist höher als die von Mauerziegeln.

F. KEIL: *Alle und neue Bindemittel aus Hochofenschlacke.*

Unter den hydraulischen Bindemitteln unterscheidet man drei Gruppen: die Zemente mit einer Mindestfestigkeit von 225 kg/cm² nach 28 Tagen Wasserlagerung, die Mischbinder mit 150 kg/cm² und die hydraulischen Kalken in den drei Gütestufen HK 80 = hochhydraulischer Kalk, HK 40 = hydraulischer Kalk sowie HK 15 = Wasserkalk. — Aus Hochofenschlacke werden bisher nur die beiden bekannten Hüttenzemente, nämlich Eisenportlandzement und Hochofenzement hergestellt. Neuerdings werden auch Mischbinder aus Hochofenschlacke in größerer Menge auf den Markt gebracht. Sie dürfen nicht verwendet werden für die Herstellung von Stahlbeton und den Bau von Brücken. Die Mischbinder bestehen wie die Hüttenzemente vorwiegend aus gemahlener granulierter Hochofenschlacke. Als Anreger wird ebenfalls meist Zementklinker verwendet; zulässig sind nach DIN V 4207 auch Weißkalk und Dolomatkalk bis zu 30%. Slackenbinder bestehen aus feingemahlener, mit gebranntem oder gelöschtem Kalk angeregter Hochofenschlacke. Ähnliche Bindemittel sind im westdeutschen Gebiet bereits unter der Bezeichnung „künstlicher hydraulischer Kalk“ bekannt. Die Festigkeit dieser Slackenbinder hat etwa dieselbe Höhe wie die von hochhydraulischem Kalk, die der Mischbinder erreicht sie nicht.

Seit einigen Jahren bringt das Zementwerk in Unterwellenborn einen Gipsschlackenzement in den Handel, für den eine allgemeine baupolizeiliche Zulassung erteilt ist. Hierbei wird die feingemahlene Hochofenschlacke nur mit einem Sulfat, d. h. mit Gipsstein, Estrichgips oder Anhydrit angeregt. Diese Zemente verbrauchen deshalb zu ihrer Herstellung nur wenig Brennkohle und haben daneben die Vorzüge der Hüttenzemente (geringe Wärmeentwicklung beim Abbinden und bessere Widerstandsfähigkeit gegen angrei-

fende Lösungen). Die Auswahl der geeigneten Slacken und die Abstimmung der geeigneten Anreger und Zusätze werden aber trotz umfangreicher Versuche noch nicht zuverlässig beherrscht. Die Hüttenzementwerke wollen deshalb die mit Sulfat angeregten Bindemittel aus Hochofenschlacke vorerst nur in der Gütestufe des Mischbinders MB 150 in den Handel bringen. [VB 500] F. Keil.

Umschau

Magnesitsteine aus chemisch gewonnener Magnesia¹⁾. Neben verfahrenstechnischen Voraussetzungen, wie Korngröße, Pressung, Brand usw., steht bei diesem Problem vor allem die Frage offen, welche Zuschläge und Sintermittel zu gefällter Magnesia zugegeben werden und in welchem Umfang sie bei dem Prozeß anwesend sein dürfen. Einen Anhaltspunkt zur Lösung gibt eine Uebersicht über die bei geeignet geführtem Brennprozeß entstehenden Mineralien mit Schmelzpunkten zwischen 1750 und 2100° C, nämlich Mg-Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Mg-Ferrit ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Mg-Chromit ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) und Forsterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). CaO wird als schädlicher Anteil angesehen, obwohl es bei dem sogenannten Alterra-Verfahren als Zuschlag zu eisenarmen Magnesiten in Form von Calciumferrit üblich ist. Als praktisches Rohprodukt zur Herstellung von Magnesitsteinen aus gefällter Magnesia kommt der bei alkalischem Aufschluß von Chromerzen in Bitterfeld anfallende schlammige Rückstand in Frage. Dieses als „Fertigschlamm“ bezeichnete Produkt besteht aus 24,3% MgO, 33,1% Fe_2O_3 , 2,1% SiO_2 , 17,5% Al_2O_3 , 1,2% K_2O , 6,0% Cr_2O_3 und zeigt 15,8% Glühverlust. Bei genügend hohen Temperaturen (über 1400° C) entstehen hierbei Mg-ferrit- und spinellartige Verbindungen, die dem Endprodukt eine Feuerfestigkeit von 1770° C verleihen. Entzieht man dem Fertigschlamm die Tonerde bis zu einem Rest von etwa 5%, so erhält man den sog. Rotschlamm, der ebenfalls mit einer Feuerfestigkeit von 1690° C noch ein brauchbares Rohmaterial ist, sich dem Fertigschlamm jedoch als unterlegen erweist. Bei den aus Fertigschlamm gefertigten Stücken beträgt die Brennschwindung bei vierstündiger Glühdauer bei 1300° C 13,0%, bei 1400° C 35,3%, bei 1500° C entstehen praktisch raumbeständige Körper. Die Druckfeuerbeständigkeit bei 2 kg/cm² ergibt nach DIN 1064 einen „ t_a -Wert“ von 1500° C, wodurch das Produkt als sehr hochwertiges Erzeugnis gekennzeichnet ist. Bei der Probe auf Temperaturwechselbeständigkeit zeigen Körper, die bei 1400° C gewonnen wurden, daß die erreichte Sinterung noch ungenügend ist: die Proben platzen bei der 14. Abschreckung. Dagegen ist eine Herstelltemperatur von 1500° C ausreichend, nach 28 Abschreckungen von 950° C in kalter Luft waren die Proben noch unversehrt. Die Wärmeleitfähigkeit liegt bei einer mittleren Temperatur von 150° C bei dem Wert 0,5 kcal/m·h·°C, die Wärmedehnung beträgt bis 300° C 0,2%, bis 600° C 0,5%, bis 900° C 0,84% und bis 1100° C 1,06%. [U 171] W.

Kreiselerdichter für technische Gase. In den letzten Jahren hat zur Verdichtung von Gasen der Kreiselerdichter immer mehr Eingang in der chemischen Großindustrie gefunden, insbesondere in Verbindung mit dem Ausbau der Hydrierwerke²⁾. Ursprünglich beherrschte hier der Kolbenverdichter nahezu das ganze Feld bis auf das Gebiet kleinerer Drücke bis zu einigen m WS. Inzwischen ist in vielen Fällen der Bedarf an zu verdichtenden Gasen so gewachsen, daß Maschinen-Einheiten erforderlich waren, für die der Kreiselerdichter auf Grund seiner bekannten Eigenschaften besonders geeignet ist. Der Kreiselerdichter zur Verdichtung von Gasen hat sich daher vor allem zur Verdichtung großer Ansaugmengen (größer als 20 000 m³/h je Maschinen-Einheit) von Umgebungsdruck auf niedere bis mittlere Drücke (7 bis 10 bis 12 ata) erfolgreich eingeführt, während der Kolbenverdichter das Gebiet der Hochdrücke und Höchstdrücke uneingeschränkt beherrscht. Zur Verdichtung sehr großer Volumina auf sehr hohe Enddrücke führt man heute gern eine Unterteilung durch auf ein von Kreiselerdichtern zu bewältigendes Niederdruck-Gebiet (von 1 ata auf 7 bis 10 bis 12 ata) und ein von nachgeschalteten Kolbenverdichtern zu bewältigendes Hochdruck-Gebiet, in dem die Endverdichtung auf den gewünschten Enddruck des Verfahrens (300, 700, 1000 at) erfolgt.

In der chemischen Großindustrie findet der Kreiselerdichter Anwendung zur Verdichtung von Synthesegas und Mischgasen, wobei der Anfangsdruck der Verdichtung im allgemeinen bei rd. 1 ata, die Anfangstemperatur bei etwa 20 bis 40° C, das spez. Gewicht im Saugzustand in den Grenzen von etwa 0,65 bis 0,75 kg/m³ und

¹⁾ H. van Thiel, Die Technik 2, 319/321 [1947].

²⁾ F. Kluge, Z. Ver. Ing. 88, 657 [1944].