

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 8.

Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke.

Von

Dr. M. A. von Reis.

Bei der Bedeutung, welche heutzutage die Thomasschlackenmüllerei besitzt, ist die Kenntniss der Eigenschaften des Rohmaterials von Wichtigkeit. Den Mühlen geht die Schlacke von den Stahlwerken als Blockschlacke oder als Flussschlacke zu. Erstere wird erhalten, wenn die Schlacke so lange in dem Schlackenwagen bleibt, bis sie vollkommen abgekühlt ist. Wird die Haube dann abgehoben, so lässt sich die Schlacke als fester Block von der Bodenplatte abschieben. Das Erstarren und Erkalten der Schlacke erfolgt demgemäss sehr langsam. Ganz anders verhält es sich mit der Flussschlacke. Diese entsteht durch Abstechen der flüssigen Schlacke, welche sich in mehr oder weniger dünnen Lagen ausbreitet und dann sehr schnell erkaltet. Oft wird die Abkühlung durch Bespritzen beschleunigt. Diese Flussschlacke ist ohne Ausnahme sehr hart und lässt sich nur unter Aufwand von vieler Arbeit zu der nöthigen Feinheit vermahlen. Die Blockschlacke dagegen ist in der Regel viel leichter zu zerkleinern, einzelne Theile sind sogar so mürbe, dass sie sich mit den Fingern zerreiben lassen. Aber auch in der Blockschlacke kommen harte Theile vor. Wenn die Blöcke, sich selber überlassen, langsam zerfallen, finden sich in der mehr oder minder feinen Masse einzelne Knollen, die eine ziemlich glatte Oberfläche haben und die dem Zerfall und dem Zerkleinern energisch widerstehen. Da die Selbstkosten der Mühlen von der mehr oder weniger leichten Vermahlbarkeit der Schlacke abhängen, war es wichtig, die Bedingungen zu kennen, unter welchen eine leicht zu zerkleinernde Schlacke erhalten werden konnte. Im Auftrage des Werkes unternahm ich deshalb verflossenen Herbst den Versuch, diese Frage zu lösen. Die Ergebnisse desselben sind in den folgenden Zeilen niedergelegt. Zur Untersuchung lagen zunächst 7 Schlacken-sorten von 4 verschiedenen Stahlwerken vor:

I. Werk A, Flussschlacke, dunkelbraun, derb, hart und schwer mahlbar;

- II. Werk A, Blockschlacke, grau, schiefrig, bröcklig und leicht mahlbar;
 III. „ B, Blockschlacke, schiefergrau, fest und leicht mahlbar;
 IV. „ C, Blockschlacke, grau, fest, blasig, weniger gut mahlbar;
 V. „ D, Flussschlacke, dunkelbraun, derb, hart und schwer mahlbar;
 VI. „ „ Blockschlacke, braun, derb, hart und schwer mahlbar;
 VII. „ „ Blockschlacke, grau, bröcklig und leicht mahlbar.

Die wichtigsten Bestandtheile der Schlacken ergeben die folgenden Analysen. In der letzten Reihe wird mit s. oder l. die schwere, bez. die leichte Vermahlbarkeit der Schlacken angegeben; w. l. = weniger leicht, s. l. = sehr leicht.

Bezeichnung	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Mahlbarkeit
I	6,77	16,92	1,68	0,96	10,77	7,16	51,00	3,01	s.
II	16,41	11,75	1,58	10,41	10,55	14,91	31,00	2,08	l.
III	6,69	17,75	0,95	5,70	10,65	7,71	48,42	2,05	l.
IV	4,88	19,25	0,59	5,14	12,49	6,23	48,17	2,38	w. l.
V	8,07	18,48	1,40	3,45	10,13	9,35	46,70	2,03	s.
VI	6,00	18,39	1,37	2,87	11,43	7,28	50,77	1,57	s.
VII	7,07	22,50	0,89	5,27	6,49	7,81	47,36	1,67	l.

Werfen wir einen Blick auf die von einander am meisten abweichenden Schlacken II und VII, die 16,41 bez. 7,07 Proc. SiO₂, 11,75 bez. 22,50 Proc. P₂O₅, 20,96 bez. 11,76 Proc. FeO + Fe₂O₃, 14,91 bez. 7,81 Proc. MnO u. s. w. enthalten, so zeigt sich trotz der verschiedenen Zusammensetzung ein ähnliches Verhalten beim Vermahlen. Die Schlacken VI und VII dagegen, deren Zusammensetzung wenig von einander abweicht, zeigen beim Mahlen ein ganz verschiedenes Verhalten.

Hieraus lässt sich mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass die allgemeine chemische Zusammensetzung der Schlacken wenig oder gar keinen Einfluss auf ihre physikalische Beschaffenheit ausübt. Betrachtet man aber das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu einander genauer, so findet man, dass der Gehalt der Schlacken an Eisenoxiden in bestimmtem Verhältniss zu der Mahlbarkeit steht. Umstehende Aufstellung wird dies deutlicher darlegen.

Ist das Verhältniss Fe₂O₃ : FeO < 1 : 3, so zeigt die Schlacke eine gute Beschaffenheit und zwar um so besser, je mehr das Fe₂O₃ überwiegt. Wo das FeO aber dies

Verhältniss überschreitet, wird die Schlacke hart und schwer mahlbar.

Bezeichnung	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO	Mahlbarkeit
I	0,96	10,77	1:11,2	s.
II	10,41	10,55	1:1,0	l.
III	5,70	10,65	1:1,9	l.
IV	5,14	12,49	1:2,5	w. l.
V	3,45	10,13	1:3,0	s.
VI	2,87	11,43	1:4,0	s.
VII	5,27	6,49	1:1,2	l.

Um weitere Belege für den Einfluss der Eisenoxyde auf die Härte der Schlacke zu beschaffen, wurden einzelne Blöcke untersucht. Block 1 bestand an der einen Seite zu etwa ein Viertel aus brauner harter Schlacke (I), die anderen drei Viertel setzten sich zusammen aus braunen harten Knollen (II), die in eine schiefrige graue mürbe Schlacke (III) eingebettet lagen. Die Analyse ergab:

Bezeichnung	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO	Mahlbarkeit
1. I	9,18	21,70	2,64	9,20	1:3,6	s.
II	9,34	21,35	2,40	9,93	1:4,1	s.
III	9,02	22,00	8,16	4,54	1:0,5	l.

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass die Säuren, deren Gehalt in der Schlacke in allen drei Fällen gleich ist, ohne wahrnehmbaren Einfluss sind. Die Einwirkung der Eisenoxyde tritt wieder deutlich hervor. Untersucht man einen Block von gewöhnlicher Beschaffenheit nach dem Abheben der Haube, so findet man zuerst eine schnell erkaltete Oberflächenschicht. Diese ist oben braun und glasig, die untere Fläche dagegen grau und häufig mit Blasen durchsetzt. Darunter folgt eine Schicht von grauem, blasigem Aussehen, weiter folgt eine Lage kleinen grauen Schiefers und zum Schluss der compacte Block.

Die verschiedenen Schichten des Blockes 2 wurden zunächst untersucht. I Oberflächenschicht, II zweite Schicht, beide leicht zu zerkleinern, III dritte Schicht, körnig, lässt sich zum Theil unter den Fingern zerreiben, IV der eigentliche, feste Block von brauner Farbe, hart.

Bezeichnung	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO	Mahlbarkeit
2. I	10,80	2,37	1:0,2	l.
II	9,80	1,83	1:0,2	l.
III	8,30	0,21	1:0,03	s. l.
IV	2,60	9,07	1:3,5	s.

Block 3. I Braune spröde Kruste auf dem Rand der Haube, II Oberflächenschicht, III zweite Schicht, IV dritte Schicht, V fester Block, grau, leicht zu zerkleinern.

Bezeichnung	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO	Mahlbarkeit
3. I	7,22	7,12	1:1,0	l.
II	6,36	10,05	1:1,5	l.
III	7,32	11,00	1:1,5	l.
IV	19,50	0,32	1:0,02	s. l.
V	5,8	11,44	1:2,0	l.

Block 4. I Oberflächenschicht, II zweite Schicht, III fester brauner Block, IV dünn-schiefrige Schicht zwischen dem Block und der Wand der Haube.

	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO	Mahlbarkeit
4. I	15,0	8,3	1:0,5	l.
II	21,9	0,22	1:0,01	s. l.
III	5,5	15,8	1:3,0	w. l.
IV	19,7	3,35	1:0,17	s. l.

In scharfem Gegensatz zu diesen mehr oder weniger leicht mahlbaren Blockschlacken stehen die in den zerfallenen Schlackenblöcken, welche die aus den ersten Jahren des Thomasverfahrens stammenden Schlackenberge bilden, häufig vorkommenden Knollen. Diese besitzen eine mehr oder weniger ellipsoidenförmige Gestalt bei einer Längenausdehnung von etwa 10 bis 15 cm. Sie sind ausserordentlich hart; einige sogar in solchem Grade, dass sie in der Kugelmühle nicht zerschlagen, sondern nur allmählich kugelförmig abgerieben werden. Welche Ursachen bei der Bildung dieser ungewöhnlich harten Masse in einem sonst leicht zerfallenden mürben Block mitwirken, mag dahingestellt sein. Die Bildung zeigt grosse Analogie mit der Ausscheidung in gewissen vulkanischen Gesteinen. Die Analyse zweier solcher Knollen ergab:

	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ :FeO
1	1,43	18,38	1:13
2	1,75	16,20	1:9,3

Es hat sich somit bis jetzt ausnahmslos bestätigt, dass, wenn der Gehalt an Eisenoxydul den Gehalt an Eisenoxyd um ein Bestimmtes übersteigt, die Schlacke an Härte zunimmt, so dass bei sehr geringem Eisenoxyd- und hohem Oxydulgehalt die Härte sich ausserordentlich steigert. Grade umgekehrt wirkt das Eisenoxyd. Je grösser dessen Gehalt, desto mürber wird die Schlacke und desto leichter lässt sie sich zerkleinern. Dies alles tritt jedoch nur dann ein, wenn die Schlacke sich langsam abkühlt. Findet eine plötzliche Abkühlung statt, so kann das Eisenoxyd seinen Einfluss nicht ausüben und die Schlacke bleibt, auch wenn Eisenoxyd in genügender Menge vorhanden ist, hart. Ehe eine Erklärung dieser Tatsache versucht wird, mag eine Eigenthümlichkeit der Eisenoxydschlacke Berücksich-

tigung finden. Wird Schlackenmehl mit verdünnter Salzsäure (1 Th. HCl 1,19 + 5 Th. H₂O) behandelt, so bleibt häufig ein Rückstand von rother oder seltener schwarzbrauner Farbe. Dieser Rückstand, der lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt, enthält zum allergrössten Theil Eisenoxyd, wenn er dunkel gefärbt ist, Manganoxyd. In welchem Verhältniss diese Ausscheidungen zur Zusammensetzung der Schlacken stehen, zeigt folgende Aufstellung. 2 g Schlackenmehl wurden mit 50 cc obiger Säure behandelt:

	Bodensatz in der Flüssigkeit	Bodensatz nach dem Glühen	Ge- wicht des Satzes g	Fe ₂ O ₃	Mahl- bar- keit
I	Kein Satz	—	—	—	s.
II	Stark. schwar- zer Satz	braun	0,1020	0,0220	l.
III	Rother Satz	roth	0,0140	0,0100	l.
IV	"	"	0,0035	0,0030	w. l.
V	Schwach. Satz	leicht röthlich	0,0030	0,0010	s.
VI	Kein Satz	—	—	—	s.
VII	Rother Satz	roth	0,0050	0,0040	l.
2. I	"	"	0,0200	0,0060	l.
II	"	"	0,0120	0,0085	l.
III	"	"	0,0210	0,0150	s. l.
IV	Kein Satz	—	—	—	s.

Ein Blick auf die Zusammensetzung der betreffenden Schlacken zeigt sofort, dass nur die Eisenoxydschlacken einen Rückstand liefern, der hauptsächlich aus Eisenoxyd besteht. Die Eisenoxydulschlacken geben wenig oder gar kein Eisenoxyd ab. Dass das Eisenoxyd sich in solcher Weise ausscheidet, kann nur darin seine Erklärung finden, dass es in der Schlacke schon in freier Form vorhanden ist.

Die Ursache für die Härte oder Mürbheit der Schlacke lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den obigen Beobachtungen ermitteln. In der flüssigen Schlacke finden sich neben Phosphaten und Silicaten Verbindungen der Sesquioxide mit vorwiegend Kalk. Diese Ferrate u. s. w. können bei langsamer Abkühlung der Schlacke nicht bestehen, sondern erleiden eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, wobei sich Eisenoxyd und Manganoxyd ausscheiden. Die ausgeschiedenen Oxyde lagern sich in fein vertheilter Form zwischen den Molekülen und Partikelchen der andern Verbindungen, verhindern ihr festes Zusammenschliessen und bringen die Schlacke zum Zerfallen entweder von selbst oder bei mechanischer Bearbeitung. Wird die Schlacke aber schnell abgekühlt, so finden die Ferrate u. s. w. keine Zeit zur Zersetzung, eine Eisenoxydausscheidung findet nicht statt, die Cohäsion der Theilchen ist ungestört und die Schlacke bleibt hart. Ebenso vermag das Eisenoxydul das Ausscheiden des Eisenoxys zu verhindern, so dass auch, wenn

verhältnissmässig viel Oxyd in der Schlacke vorhanden ist, dies ohne Wirkung bleibt, sobald eine gewisse Menge Oxydul gleichzeitig vorhanden ist. Das Oxyd wird dann wahrscheinlich vom Oxydul gebunden. Ich will hier nicht verfehlen, auf die interessante Abhandlung von Platz im ersten Heft von „Stahl und Eisen“ (vgl. S. 47 d. Z.) aufmerksam zu machen. In einer Besprechung der Hohofenschlacke spricht er die Vermuthung aus, dass das leichte Zerfallen gewisser langsam abgekühlter Hohofenschlacken seinen Grund in einer Spaltung von Verbindungen hat, die sich nur bei hoher Temperatur bilden und beim langsamen Erkalten wieder zerfallen, wobei eine theilweise Ausscheidung stattfindet.

Über Herstellung superphosphathaltiger Düngemittel aus eisenreichen Phosphaten.

Von

Dr. O. Jaehne.

Im Anschlusse an die Mittheilungen Schucht's (d. Z. 1891, 667) betr. Herstellung von Superphosphat aus eisenhaltigen Phosphaten, bemerke ich zu dem von mir vorgeschlagenen Verfahren (d. Z. 1891, 563) Folgendes:

Das zu verarbeitende Coprolythenmehl besteht aus 45,8 Proc. phosphorsaurem Kalk, entspr. 21 Proc. P₂O₅, 10 Proc. kohlen-saurem Kalk, 16,0 Proc. Eisenoxyd, 1 Proc. Thonerde, 20 Proc. Kieselsäure und 7,2 Proc. anderen Bestandtheilen. Hiervon wird ein Theil angerührt mit einer Lösung von 1,5 Th. Bisulfat (dem Abfallproducte der Schwefelsäure- und Salpetersäurefabrikation mit etwa 30 Proc. freiem SO₃) in 6 Th. Wasser. Die freie Säure schliesst das Phosphat auf, greift aber das Eisenoxyd in Folge ihrer Verdünnung nur wenig an. Trennt man die Flüssigkeit durch Filtration von dem Gyps und dampft sie auf dem Wasserbade oder im Vacuum ein, so entsteht ein feuchtes, vollkommen in Wasser lösliches, gelbes Salz, welches bald in sich selbst gut trocknet. Es besteht aus Natriumsulfat, einbasisch phosphorsaurem Kalk und Phosphorsäure. Im Grossen werden in den bei der Doppel-superfabrikation gebräuchlichen Apparaten je 5 hk Coprolythenmehl mit 7,5 hk grob gemahlenem Bisulfat und 3 hl Wasser angerührt. Die Mischung wird in Filterpressen gepumpt. Aus den Platten derselben fliesst