

dern ebenso die Angabe der Konzentration des wasserstoffionenaufnehmenden Stoffes (Anion = gebundene Säure).

2. Falls keine direkte acidimetrische oder alkalimetrische Titration zweier Stoffe nebeneinander möglich ist, sind entweder die Versuchsbedingungen zu ändern (z. B. Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren), oder es kann aus dem Verlauf der Titrationskurve (mindestens ein Zwischenwert) die Zusammensetzung des Gemisches angenähert ermittelt werden (Stadientitration, z. B. bei der Formoltitration).

3. In vielen praktisch wichtigen Systemen, deren Zusammensetzung häufig recht verwickelt ist, kann die Titrationsacidität bzw. -alkalität zur Ermittlung der Pufferkapazität benutzt werden, die als das Maß für die Veränderlichkeit der Wasserstoffionkonzentration von Bedeutung ist. [A. 231.]

Energie- und Stoffbilanz moderner Carbid- und Ferrosiliciumöfen

von Dr.-Ing. ERNST SCHLUMBERGER, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 12. Aug. 1926.)

Die Carbid- und Ferrosiliciumherzeugung steht heute bezüglich der produzierten Menge bzw. installierten Kilowatt an der Spitze aller elektrothermischen Verfahren. Desgleichen findet man in dieser Industrie die größten elektrothermischen Ofeneinheiten. Beide Prozesse lassen sich ferner in Öfen gleichen Typs durchführen.

Über die Bilanz der genannten Verfahren finden sich zahlreiche Angaben in der wissenschaftlichen und technischen Literatur, die sich jedoch zum allergrößten Teil auf kleinere Ofeneinheiten, wie sie heute nicht mehr üblich sind, beziehen. Insbesondere ist über die Energiebilanz moderner Öfen mit mehreren 1000 KW Leistung nur wenig bekannt geworden¹⁾. Der Grund hierfür mag einerseits in der Geheimhaltung zu suchen sein, andererseits aber auch in der Schwierigkeit, einigermaßen exakte Messungen an so großen Ofeneinheiten auszuführen. Im nachstehenden sollen Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die in mehrjähriger Arbeit an Carbid- bzw. Ferrosiliciumöfen im Betrieb der Rheinischen Elektrowerke A.-G. Cöln, nachmals Koholyt A.-G. Berlin, gewonnen wurden. Der Vergleich zwischen den beiden Verfahren ist in diesem Falle besonders darum lehrreich, weil aus äußeren Gründen zur Herstellung beider Produkte ein und derselbe Ofentyp, natürlich mit entsprechend geänderter Zustellung, verwendet werden mußte.

1. Carbidofenbilanz.

a) Stoffbilanz.

Pro Tonne erzeugten Carbides mit etwa 85% CaC_2 wurden im Durchschnitt verbraucht 1000 kg Kalk mit etwa 95% CaO ²⁾, 700 kg Koks mit rund 10% Asche und Feuchtigkeit, 70 kg Elektroden³⁾. Die Differenz zwischen der insgesamt zugeführten Stoffmenge von 1770 kg und der beim Abstich gewonnenen 1000 kg Carbid findet sich in den über dem Ofen anfallenden Gas-

bzw. Staubmengen sowie in gelegentlichen Metallausflüssen des Ofens. Bezüglich der Carbidofengase und des Staubes kann auf die auch heute noch gültigen Angaben von P. Schläpfer (siehe Literaturverzeichnis) verwiesen werden. Wir begnügen uns hier mit einer graphischen Darstellung der Einzelstoffbilanzen des Calciums

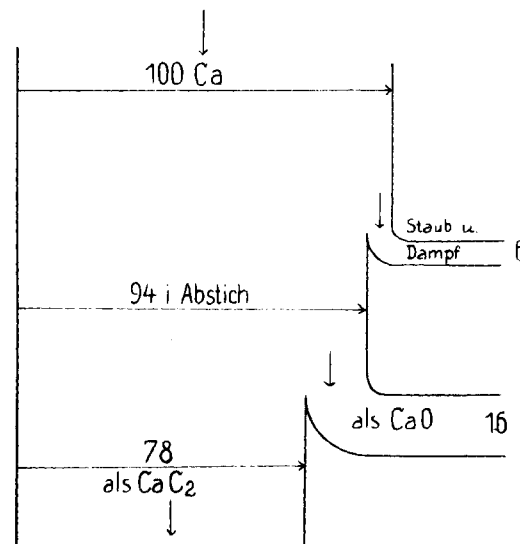


Fig. 1.

und des Kohlenstoffs. Die darin enthaltenen Zahlenangaben sind ohne weiteres aus vorstehenden Durchschnittszahlen zu errechnen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist die Calciumbilanz mit etwa 78% Ausbeute im Reincarbid bzw. 94% im Rohcarbid als recht günstig zu bezeichnen, während die in Fig. 2 veranschaulichte Kohlen-

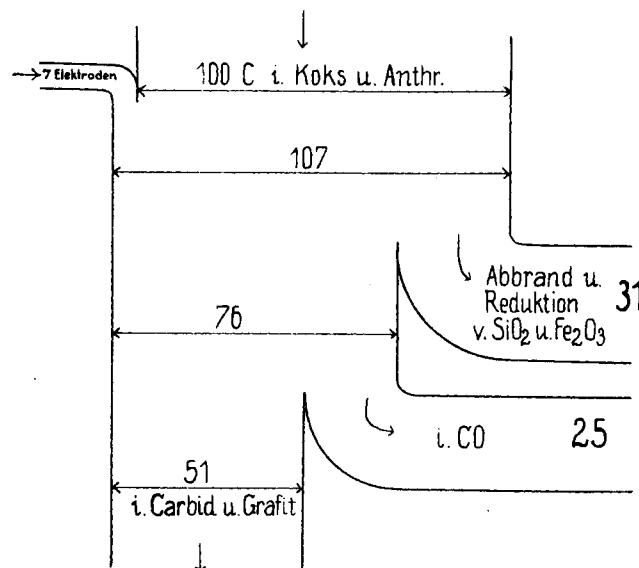


Fig. 2.

stoffbilanz ein wesentlich ungünstigeres Bild zeigt. Der große Verlust von 31% durch Abbrand bzw. Reduktion von Eisenoxyd und Kieselsäure zeigt mit aller Deutlichkeit, wie vorteilhaft ein brauchbarer geschlossener Ofen wäre, und wie schädlich ein aschereicher Koks ist.

b) Energiebilanz.

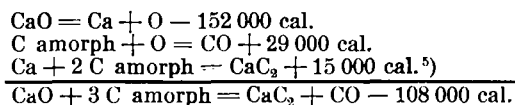
Zunächst seien die zur Berechnung des theoretischen Wärmeverbrauches notwendigen thermochemischen Daten, wie sie dem neuesten Stande der Forschung⁴⁾ entsprechen, wiedergegeben:

⁴⁾ Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen.

¹⁾ Siehe Literaturzusammenstellung am Ende der Arbeit.

²⁾ Die mechanische Beschaffenheit des Kalkes war, verursacht durch die Störungen der Kriegszeit, nicht erstklassig.

³⁾ Dieser abnorm hohe Elektrodenverbrauch ist nur teilweise auf die Kriegsqualität zurückzuführen. Wie später gezeigt wird, rührte er besonders von dem Umstande her, daß die für die Carbidherstellung nicht geeignete Ofenkonstruktion ein gedecktes Fahren nicht zuließ.



Pro Mol (= 64 g) Reincarbid benötigt man also 108 000 cal. = 0,125 KW-Std. Pro Tonne 100 % igen Carbides also 1950 KW-Std. Dies wäre die höchste theoretisch denkbare Ausbeute, wenn alle beteiligten Stoffe mit Zimmertemperatur zu- und abgeführt würden. Tatsächlich werden aber die Reaktionsprodukte mit hohen Temperaturen aus dem Ofen entnommen, so daß die darin enthaltene Wärme noch aufzuwenden ist. Dieser Mehraufwand berechnet sich beim Carbid aus mittlerer spezifischer Wärme zwischen Zimmertemperatur und Abstichtemperatur und aus der latenten Schmelzwärme. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß das unserem Beispiel zugrunde liegende Rohcarbid neben 85 % CaC_2 15 % CaO enthält (wenn man die übrigen Verunreinigungen in den Kalk mit hineinrechnet). Auch dieser Ballast an Kalk muß natürlich auf die Abstichtemperatur erwärmt werden und beansprucht eine entsprechende latente Schmelzwärme⁶⁾. Die mit den Ofengasen entweichende fühlbare Wärme berechnet sich aus Menge, Abgangstemperatur und mittlerer spezifischer Wärme dieser Gase. Einen geringen Wärmebetrag nimmt natürlich auch der in den Gasen schwebende Staub mit sich. Die Temperatur des aus dem Ofen ausfließenden geschmolzenen Carbides wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers nach Holborn und Kurlbaum wiederholt gemessen. Erschwerend und bei den Messungen besonders zu berücksichtigen sind die beim Abstich sich häufig entwickelnden Dämpfe, die vermöge ihrer Absorption eine zu niedrige Temperatur vortäuschen können. Weiterhin ist zu bedenken, daß je nach Qualität des erzeugten Carbides, die Abstichtemperatur verschieden ist, und zwar derart, daß bei höherwertigem Carbid die Temperaturen höher sind. Für ein 85 % iges Carbid ergaben die Messungen eine Temperatur von etwa 1700°. Die wahre Temperatur des schmelzflüssigen Carbides dürfte aus den genannten Gründen und mit Rücksicht auf die sicherlich ungenügende „Schwärzung“ um 1–200° höher liegen. Unserer Berechnung legen wir also 1900° zugrunde. Die mittlere spezifische Wärme von Calciumoxyd zwischen 0 und 2552° wurde von v. Wartenberg und Witzel zu 0,239 cal. pro Gramm bestimmt. Die mittlere spezifische Wärme von reinem Calciumcarbid für diesen Temperaturbereich ist nicht bekannt. Dagegen geben Ruff und Josephy⁷⁾ die mittlere Molekularwärme für Calciumcarbid zwischen 20 und 725° zu 17,6 Cal. an. Man wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man die mittlere spezifische Wärme des reinen Calciumcarbids zu 0,28 annimmt. Die Schmelzwärme von CaC_2 bzw. CaO ist nicht bekannt⁸⁾. Es besteht jedoch eine Möglichkeit, sich über

⁵⁾ Vgl. Ruff u. Josephy, Ztschr. anorgan. Chem. 153, 17 [1926].

⁶⁾ Es leuchtet ein, daß die im Ofeninnern herrschende Temperatur für die Bilanz zunächst ohne Bedeutung ist.

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 153, 17 [1926].

⁸⁾ I. W. Richards gibt in seinem bekannten Buche, „Metallurgische Berechnungen“, Berlin 1913, eine Formel an, aus der die latente Schmelzwärme pro Gramm für die Elemente berechnet werden kann. Sie lautet: $W = \frac{2,1 \cdot T_s}{A}$, wobei

T_s der Schmelzpunkt in absoluter Zählung und A das Atomgewicht des betreffenden Elementes ist. Ohne nähere Begründung wendet der genannte Autor diese Formel auch auf chemische Verbindungen wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 an, indem er natürlich an Stelle des Atomgewichtes das Molekulargewicht einsetzt.

die Größenordnung der Schmelzwärmen ein Bild zu machen, wenn man die bekannte Raoult-van't Hoff'sche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung auf das System $\text{CaO}-\text{CaC}_2$ sinngemäß anwendet. Diese Formel gestattet die Berechnung der Schmelzwärme aus der Schmelzpunktserniedrigung, die der reine Stoff A durch eine geringe Beimischung eines darin löslichen Stoffes B erfährt, wobei vorausgesetzt wird, daß bei der Erstarrung nur reines Lösungsmittel A, also kein Mischkristall zur Ausscheidung kommt, und daß der gleiche Stoff B in der Schmelze weder dissoziiert noch assoziiert ist. Die genannten Voraussetzungen dürften in dem System $\text{CaO}-\text{CaC}_2$ erfüllt sein. Legt man das von Ruff und Förster aufgestellte und von uns korrigierte Schmelzdiagramm zugrunde⁹⁾, so ergibt sich die Schmelzwärme des reinen Calciumcarbides zu etwa 120 cal/g, jene des reinen CaO zu 180 cal/g. Das Ruff'sche Diagramm wurde auf der Kalkseite bis zu dem genau bekannten Schmelzpunkt des reinen Calciumoxyds (2572°) extrapoliert.

Die mittlere spezifische Wärme des Kohlenoxydgases zwischen 0 und 700° bei konstantem Druck beträgt 0,25 cal/g. Die mittlere Abgangstemperatur der Ofengase bei gut gedecktem Ofen dürfte 700° nicht überschreiten, da die oberste Beschickungsschicht unter normalen Umständen keine sichtbare Glut zeigt. Die durch die verbrennenden Kohlenoxydgase über dem Ofen erzeugte Wärme geht nicht in die Energiebilanz ein, da sie praktisch keinen Beitrag zum eigentlichen Ofenprozeß liefert¹⁰⁾.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Zahlen ergibt sich folgender Wärmebedarf für 1000 kg Rohcarbid:

	1000 Kg cal
850 kg Reincarbid v. 0–2000°: $850 \cdot 2000 \cdot 0,28 =$	475
150 kg CaO v. 0–2000°: $150 \cdot 2000 \cdot 0,24 =$	72
850 kg CaC_2 Schmelzwärme: $850 \cdot 120 =$	102
150 kg CaO „ „ „ $150 \cdot 180 =$	27
379 kg CO v. 0–700°: $378 \cdot 700 \cdot 0,25 =$	65
60 kg CaO verdampft: $60 \cdot 1200 =$	7
1000 kg Rohcarbid Bildungswärme:	1435
	<hr/>
	2183 = 2530
	KW-Std.

Die Rechnung ergibt also für eine Tonne Rohcarbid mit etwa 85 % CaC_2 2530 KW-Std. Energieverbrauch. Gegenüber der tatsächlich im Ofen verbrauchten Energie von 4000 KW-Std. (hochspannungsseitig gemessen) ergibt sich mithin eine Energieausbeute von rund 64%. Die Differenz von 1470 KW-Std. ist in den elektrischen Verlusten sowie in den Wärmeverlusten durch Strahlung und Leitung zu suchen. Jene setzen sich zusammen aus den Transformatorenverlusten sowie den Spannungsverlusten in den Sekundärleitungen bis zum Ofenherd. Die elektrischen Verluste betragen im vorliegenden Fall zusammen 8% der gesamt aufgewandten Energie. Die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung setzen sich zusammen aus den Strahlungsverlusten durch die heiße Ofenwand, die Beschickungsdecke, sowie die Elektrodenflächen, aus den Leitungsverlusten durch die wasserbesprühte Ofensole, die wasserdurchströmten

⁹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 39, 213 [1926].

¹⁰⁾ Die Gewinnung dieser hochwertigen Kohlenoxydgase ist nach wie vor ein wichtiges Problem des Elektroofenbaues. Bei restloser Abfangung läßt sich in Form brennbarer Gase eine Wärmemenge gewinnen, die etwa 25% der dem Ofen elektrisch zugeführten Wärmemenge beträgt, oder die nach Schläpfer hinreicht, um den halben Kalkbedarf des Ofens aus Kalkstein zu brennen.

Ofenanker und Traversen und besonders die vom Kühlwasser durchströmten Elektrodenfassungen¹¹⁾.

Bei gut gedecktem Ofen sind die Strahlungsverluste geringer als jene durch das Kühlwasser; sobald aber schlecht gedeckt ist oder aus anderen Gründen das Ofeninnere Gelegenheit zur Wärmeausstrahlung hat, können die Strahlungsverluste ganz beträchtliche Werte annehmen. Solche Ausnahmefälle¹²⁾ sollen hier aber zunächst nicht weiter berücksichtigt werden. Die normalen Strahlungsverluste wurden aus der bekannten Oberfläche und deren Temperaturdifferenz gegenüber der Außenluft mittels des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes berechnet. Die Leitungsverluste konnten aus der gemessenen Kühlwassermenge und deren Temperaturerhöhung ermittelt werden.

Die Ausmessung des Ofenpanzers ergab eine strahlende Fläche von 77 qm mit einer Temperatur von im Mittel 50° gegenüber einer Lufttemperatur von rund 30°. Die pro Tag ausgestrahlte Wärme berechnet sich mithin zu etwa 200 KW-Std. Die von den drei Abstichöffnungen ausgestrahlte Wärmemenge ist hier nicht inbegriffen, sondern wurde entsprechend deren viel höherer Temperatur von etwa 700° zu etwa 150 KW-Std. gerechnet, wobei berücksichtigt wurde, daß aus geometrischen Gründen, welche durch die Ofenkonstruktion bedingt sind, ein erheblicher Teil des Wärmestromes von benachbarten Ofenteilen wieder absorbiert wird. Ein Hauptteil an den Strahlungsverlusten entfällt auf die Ofendecke und die Elektroden. Für jene wurde eine strahlende Fläche von rund 30 qm ermittelt, die bei einer mittleren Temperatur von 300° etwa 500 KW-Std. pro Tag. ausstrahlen. Die Ermittlung der genannten Durchschnittstemperatur ist naturgemäß mit erheblichen Fehlern behaftet, da die Temperaturverteilung über die ganze Oberfläche große Unterschiede aufweist.

Die von den Elektroden ausgestrahlte Wärme ist je nach der Länge derselben verschieden. Wir rechnen mit einer mittleren Länge von 1 m und einer Oberflächentemperatur von etwa 500°. Von der gesamten Oberfläche der Elektroden können die einander gegenüberstehenden Flächen nur zu einem Bruchteil in den freien Raum ausstrahlen; dieser Anteil kann durch einfache geometrische Überlegungen graphisch ermittelt werden. Es ergibt sich schließlich ein mittlerer Strahlungsverlust durch die Elektrodenflächen zu etwa 3000 KW-Std. pro Tag. Insgesamt findet man also etwa 3900 KW-Std. entsprechend rund 4% der in den Ofen hineingeschickten elektrischen Energie.

Die Leitungsverluste durch das Kühlwasser ergeben sich bei rund 900 cbm Tagesquantum und einer mittleren Erwärmung¹³⁾ um 15° zu etwa 16 000 KW-Std., entsprechend etwa 16% der aufgewandten elektrischen Energie.

¹¹⁾ Vgl. auch C. Hering.

¹²⁾ Z. B. beim Elektrodenwechsel, der im vorliegenden Fall 1–2% der Betriebszeit in Anspruch nahm. Während dieser kurzen Zeit strahlt das Ofeninnere frei in den Raum. Da gleichzeitig der Ofen gewöhnlich ausgeschaltet wird und also nicht produzieren kann, so ersieht man ohne weiteres den großen Fortschritt, den die kontinuierliche Elektrode nach Söderberg bedeutet.

¹³⁾ Mangels selbstregistrierender Instrumente war die Ermittlung dieser Zahl nicht mit der gewünschten Genauigkeit möglich.

Die Verluste durch Leitung und Strahlung ergeben sich mithin zu etwa 20%, so daß ein Nutzeffekt der im Ofeninnern entwickelten elektrischen Energie von maximal 80% erwartet werden kann; eine Zahl, die mit der auf Seite errechneten nicht unerheblich differiert. Diese Differenz erklärt sich im vorliegenden Fall in den tatsächlich viel größeren Strahlungsverlusten, die infolge des nicht ständig gedeckten Ofens unvermeidlich waren.

Es besteht noch eine weitere Möglichkeit, den thermischen Nutzeffekt eines Elektroofens experimentell zu ermitteln, die auf folgender Überlegung beruht. Betreibt man den Ofen genügend lange Zeit mit jeweils verringerter Belastung und ermittelt die dazu gehörige Produktion, so kommt man schließlich zu einer Minimal-

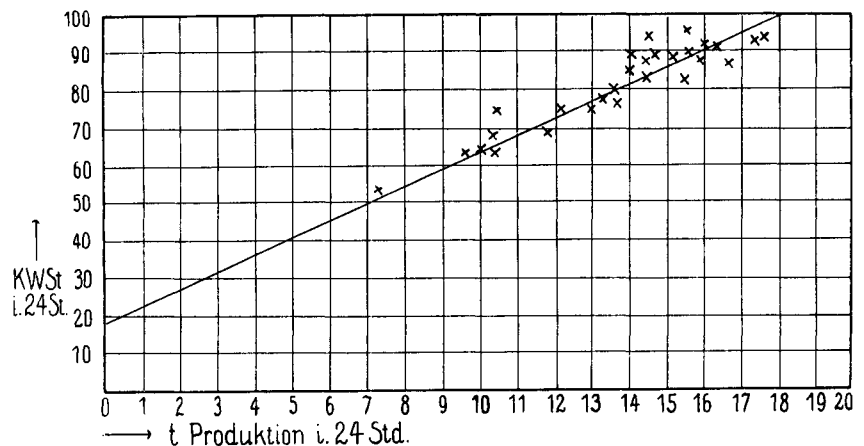


Fig. 3.

belastung, unterhalb welcher eine regelmäßige Produktion aufhört. Diese Minimalbelastung stellt dann nichts weiter dar als den zur Deckung von Strahlungs- und Leitungsverlusten notwendigen Wärmeaufwand. Die Durchführung eines solchen Versuches ist in normalen Zeiten aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich. Während der Kriegszeit jedoch war man aus Gründen höherer Gewalt oft gezwungen, über längere Zeiträume hinweg mit verminderter Belastung zu fahren, so daß der oben angedeutete Versuch sich durchführen ließ. In Fig. 3 sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt, und zwar auf der Ordinate die pro Tag aufgewandten Kilowattstunden, auf der Abszisse die im gleichen Zeitraum erzeugten Tons Produkt¹⁴⁾. Legt man durch die so ermittelten Punkte eine ausgleichende Gerade, so sieht man, daß dieselbe nicht durch den Koordinatenursprung geht, sondern die Ordinatensachse zwischen 15 und 20 000 KW-Std. schneidet, entsprechend 15–20% der normalen Belastung. Diese Zahl wurde auch durch direkten Versuch bestätigt, da man aus oben genannten Gründen wiederholt gezwungen war, mit dem Strom auf diesen Betrag zurückzugehen, wobei dann tatsächlich praktisch keine Produktion mehr erzielt wurde. Bei solchem Warmhalten fallen natürlich die Verluste durch Verdampfen fort. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei reduzierter Belastung infolge der geänderten Temperaturverteilung im Ofeninnern das Wärmegefälle sich ändert und mithin die Leitungsverluste voraussichtlich geringere Werte annehmen. Die so ermittelten Zahlen stellen also Minimalzahlen dar.

¹⁴⁾ Es handelt sich in dem speziellen Beispiel um Ferrosilicium (45%ig). Die Übertragung der so ermittelten Wärmeverluste auf den Carbidofen ist im vorliegenden Falle gestattet, weil, wie bereits erwähnt, die Konstruktion und äußere Dimensionierung bei beiden Öfen identisch war.

In Fig. 4 ist die Energiebilanz eines Carbidofens graphisch dargestellt; sie bedarf wohl keiner ausführlichen Erläuterung. Es sei nur bemerkt, daß sie natürlich keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen kann, und daß bei größeren Ofeneinheiten oder Öfen anderer Bauweise erheblich günstigere Wirkungsgrade erzielt werden können¹⁵⁾. Wie sehr Ofengröße und

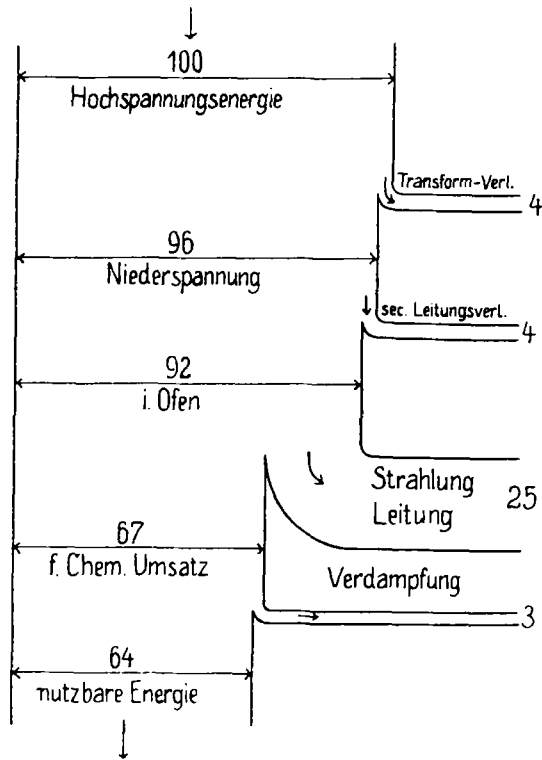


Fig. 4.

Konstruktion tatsächlich den Nutzeffekt bedingen, kann man aus der Mitteilung ersehen, die M. A. Coutagne (siehe Literaturverzeichnis) macht, worin er für einen 1000 KW-Carbidofen einen Wirkungsgrad von 60% angibt. Seine Extrapolation auf einen 4000 KW-Ofen ergab 70%. Wie man aus Vorstehendem ersieht, bleibt die praktisch gefundene Zahl hinter der extrapolierten nicht unbeträchtlich zurück, was eben auf einen für den Carbidbetrieb ungünstigen Bau des Ofens zurückzuführen ist, der ein längeres Gedecktfahren nicht zuließ und daher abnormal große Strahlungsverluste bedingte.

2. Ferrosiliciumofenbilanz.

Es sei hier vorausgeschickt, daß sich die folgenden Berechnungen ebenfalls auf einen 4500 KW-Ofen beziehen, von gleicher Konstruktion wie der unter 1 behandelte Carbidofen. Das erzeugte Ferrosilicium hatte im Mittel 45% Si.

a) Stoffbilanz.

Pro Tonne erzeugten Ferrosiliciums wurden im Durchschnitt verbraucht 1110 kg Quarz mit 97% SiO_2 , 560 kg Spähne mit 98% Fe, 0,5% C und 1,5% Fe_2O_3 , 400 kg Anthracit mit etwa 8% Asche, 210 kg Holzkohle mit rund 80% Kohlenstoff und 3,4% Asche und 70 kg

¹⁵⁾ Es soll der Energieverbrauch pro Tonne 85% CaC_2 bei 8000 KW-Öfen bereits auf 3500 KW-Std. gebracht worden sein. Diese Ausbeute ist neuerdings (Bulletin Soc. Franc. Electr. Bd. 6, Nr. 53, Januar 1926) von P. Miguët in einem 5000 KW-Carbidofen auf einen Stromverbrauch von 3250 KW-Std. pro Tonne verbessert worden. Dies entspräche einer Energieausbeute von 78%.

Koks mit 7% Asche und 90% Kohlenstoff. Die Asche von Koks und Anthracit enthielt etwa 50% Kieselsäure. Der Elektrodenverbrauch betrug im Mittel 60 kg und der Stromverbrauch 5900 KW-Std. pro Tonne. Die Differenz zwischen der insgesamt zugeführten Stoffmenge von rund 2400 kg und der beim Abstich gewonnenen 1000 kg Ferrosilicium, findet sich auch hier in den über dem

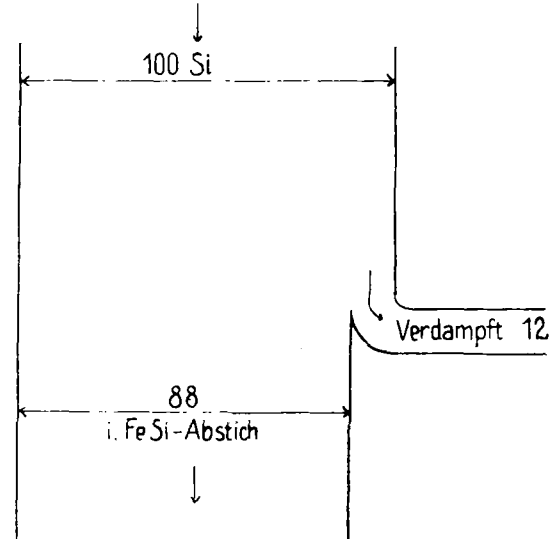


Fig. 5.

Ofen anfallenden Gas- bzw. Staubmengen. Nennenswerte Schlackenmengen traten bei diesem Betriebe nicht auf. Eine Analyse des Ofenstaubes ergab folgende Zahlen:

SiO_2	= 82,72
Al_2O_3	= 1,98
Fe_2O_3	= 10,26
CaO	= 3,23
MgO	= 1,54
	<hr/> 99,73

In Fig. 5, 6 und 7 sind die Stoffbilanzen bezogen auf Silicium, Eisen und Kohlenstoff graphisch dargestellt.

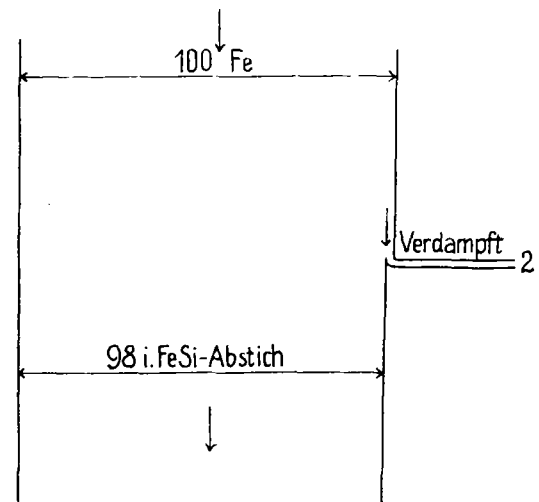
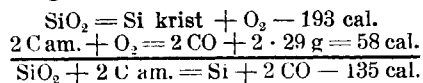


Fig. 6.

Gegenüber der Stoffbilanz beim Carbidprozeß fällt hier der vergleichsweise hohe Verdampfungsverlust an Silicium und Eisen auf, dagegen ist der für die Kalkulation besonders wichtige Abbrandverlust von Kohlenstoff von der gleichen Größenordnung wie bei der Carbidgewinnung, was unter anderem auf die Verwendung von Holzkohle zurückzuführen ist.

b) Energiebilanz.

Die zur Berechnung notwendigen thermischen Daten sind folgende:



Die Temperatur des aus dem Ofen fließenden Ferrosiliciums wurde optisch zu 1600–1700° ermittelt. Die mittlere spezifische Wärme von FeSi zwischen 0 und

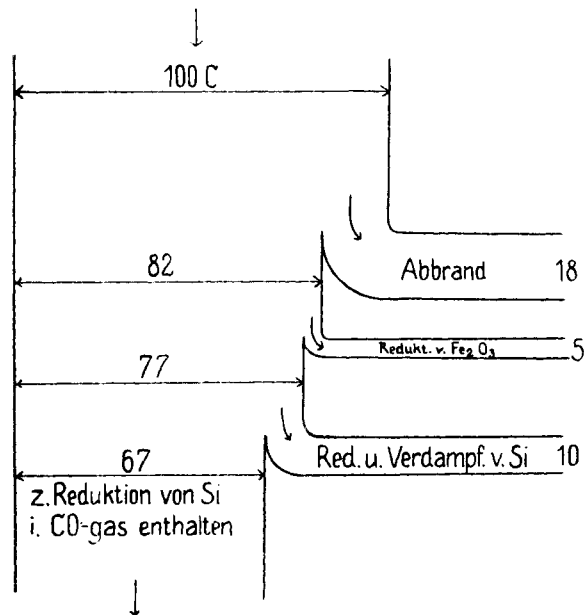


Fig. 7.

629° wurde von Schäbel¹⁶⁾ zu 0,158 bestimmt, während seine Berechnungen 0,172 ergaben. Eine Extrapolation dieser Zahl auf das uns interessierende Temperaturintervall ist natürlich mit großer Unsicherheit behaftet. Wir glauben aber mit der Annahme einer mittleren spezifischen Wärme zwischen 0 und 1900° zu 0,25 von der Wahrheit nicht allzuweit entfernt zu sein. Die Verbindungswärme von gleichen Gewichtsteilen Eisen und Silicium ist unbekannt. Pick und Conrad weisen in ihrer Monographie auf eine Berechnung von Jüptner hin, derzufolge die Legierungswärme eines 7%igen Ferrosiliciums etwa 3400 cal. beträgt. Ein Rückschluß auf die Verbindungswärme für die hier in Betracht kommende Verbindung FeSi₂ ist natürlich unmöglich¹⁷⁾. Dagegen läßt sich die Schmelzwärme dieser Verbindung aus dem recht genau ermittelten Schmelzdiagramm von Bamberger, Einerl und Nußbaum (Stahl und Eisen 1925) nach der Raoult-van't Hoff'schen Formel näherungsweise berechnen. Man findet sie zu etwa 400 cal/g. Die Abgangstemperatur des entweichenden Kohlenoxydes setzen wir mit 700°, die des abfließenden Ferrosiliciums mit 1900° ein. Mit Ausnahme der Bildungswärme des FeSi₂ haben wir somit alle Daten um den Wärmebedarf für die Erschmelzung von 1000 kg Ferrosilicium (45% ig) zu berechnen.

¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 87, 81.

¹⁷⁾ Herr Dr. Malkomes, Königsberg, hat auf meine Bitte hin versucht, die Verbrennungswärme von FeSi₂ in der calorimetrischen Bombe zu bestimmen. Trotz der verschiedensten Maßnahmen, wie Beimischung leicht verbrennlicher Substanzen usw., ist es nicht gelungen, die Legierung zur Zündung zu bringen. Vermutlich liegen ähnliche Hemmungen vor, wie sie Ruff und Josephy bei der Verbrennung von Calciumcarbid gefunden haben.

1000 kg FeSi (45 %)	v. 0–1900°: 1000 · 1900 · 0,25 =	475	
1000 kg FeSi	Schmelzwärme: 1000 · 400 =	400	1033
900 kg CO	v. 0–700°: 900 · 700 · 0,25 =	158	
120 kg CO	v. 0–700°: 120 · 700 · 0,25 =	21	
70 kg FeSi m. 85 % Si	v. 0–1900°: 70 · 1900 · 0,25 =	33	
70 kg „	Schmelzwärme: 70 · 400 =	28	182
70 kg „	Verdampfungswärme: 70 · 1500 =	100	
Bildungswärme v. 450 kg Si im Abstich	: 450 · 4,83 =	2170	
Bildungswärme v. 60 kg Si im Flugstaub	: 60 · 4,83 =	290	

Sa.: 3675 = 4260

KW-Std.

Auf Abstichbildung entfallen 3203 cal. = 3720 KW-Std.

Auf Verdampfung entfallen 472 cal. = 540 KW-Std.

4260 KW-Std.

Gegenüber der tatsächlich im Ofen verbrauchten Energie von 5900 KW-Std. pro Tonne Ferrosilicium (45% ig), ergibt sich also eine Energieausbeute von etwa 72% bezogen auf effekt. Gesamtproduktion. Die Differenz von 1640 KW-Std. steckt in den elektrischen Verlusten, sowie in den Wärmeverlusten durch Strahlung und Leitung, die sich genau wie beim Beispiel des Carbidofens berechnen bzw. messen lassen. In Fig. 8 ist die Energiebilanz graphisch dargestellt. Wie man sieht, geht ein nicht unbeträchtlicher Teil der Energie durch Verdampfungsverluste verloren. Der Hauptanteil der verdampften Stoffe entfällt auf das Silicium, wie aus der Stoffbilanz und der Analyse des Ofenstaubes hervorgeht. Es ist also berechtigt, wenn Coutagne den elektrothermischen Wirkungsgrad beim Ferrosiliciumofen proportional dem „Rendement“ an Quarz setzt. Auch Raven findet für einen noch größeren Ferrosiliciumofen (7500 KW) eine Energieausbeute von 64% und einen Wärmeverlust durch Verdampfung von 9,2%. Zum Vergleich seien seine Zahlen hier zusammenhängend

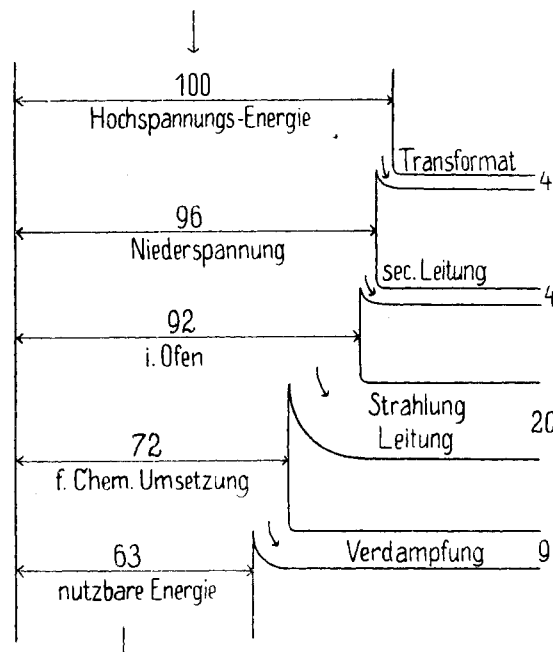


Fig. 8.

wiedergegeben. Stromverbrauch: 5950 KW-Std. pro engl. Tonne 50% iges FeSi. Elektrodenverbrauch: 38 kg pro Tonne. Von der insgesamt aufgewandten elektrischen Energie wurden 64% nutzbar verwendet. Die Verluste setzen sich zusammen aus 9,2% durch Verdampfung und 26,8% durch Strahlung, Leitung, Induktion usw. Diese Zahlen decken sich weitgehend mit den von uns an beträchtlich kleinerem Ofen (4500 KW) gefundenen, was darauf schließen läßt, daß dieser besser als jener konstruiert ist.

Zusammenfassung.

Es wurde die Energie- und Stoffbilanz eines 4500 KW-Carbid- bzw. Ferrosiliciumofens auf Grund von Betriebszahlen und besonderen Messungen ermittelt und mit den theoretisch zu erwartenden Ausbeuten verglichen.

Literaturzusammenstellung.

W. Pick u. W. Conrad, Die Herstellung des hochprozentigen Ferrosiliciums im elektrischen Ofen. Halle 1909.

C. Hering, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 1909, XIV, 265.

Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 3, S. 177 u. Bd. 10, S. 505.

P. Askenasy, Technische Elektrochemie, I. Braunschweig 1916.

Schläpfer, Ztschr. Elektrochem. 1925 (1919), S. 409/14.

F. A. Raven, Trans. am. electro. Soc. 37, 329/40 [1920].

M. A. Coutagne, Rev. d. Metal. 17, 540/68 [1920].

[A. 238.]

Neue Theorie des Trocknens fester Öle

von Dr. A. V. BLOM, Bern.

(Eingeg. 17. Sept. 1926.)

1. Einleitung.

Vor kurzem hat Schreiber¹⁾ festgestellt, daß über die Trockenvorgänge fester Öle gegenwärtig noch keine allgemein anerkannte und einheitliche Auffassung besteht. Man betrachtete die Frage vom chemischen Standpunkte. Aus der Hautbildung schloß man vorschnell auf einen rein oxydativen Vorgang. Die Annahme, daß Gelatinierung der Öle und Trocknung in dünnen Schichten nahe verwandte Vorgänge seien, brachte keine Klärung. In letzter Zeit hat man begonnen, neue Forschungsrichtungen einzuschlagen.

2. Grundlage einer neuen Theorie.

Mit steigendem Molekulargewicht nehmen bei den Verbindungen höherer Fettsäuren die Oberflächenspannungen im allgemeinen ab. Bilden sich im Öl aus irgendeinem Grunde Molekülkomplexe, so werden sie capillaraktiver sein, als das umgebende Medium. Nach allgemeiner gültiger Regel haben sie das Bestreben, an die freie Oberfläche zu wandern. Dort häufen sie sich mehr und mehr an, bis es zur Ausbildung einer zusammenhängenden Oberflächenhaut kommt. Das ist das erste äußere Merkmal des beginnenden Trocknens. Es wird „das Anziehen“ des Anstriches genannt. Mit der Einwirkung des Sauerstoffes hat die Entstehung der kolloidalen Membran direkt nichts zu tun, so wenig wie die bekannte Hautbildung auf der Milch.

3. Die Keimbildung.

Als Grundbedingung für das Trocknen wird das Postulat aufgestellt, daß eine wesentliche Vergrößerung einzelner Moleküle oder die Vereinigung von Molekülen zu Komplexen zur Bildung von Keimen mit geringerer Oberflächenspannung führe, als sie das Öl besitzt. Es bleibt also vorerst von nebensächlicher Bedeutung, welcher Art der induzierende Vorgang sei.

Nach der Ostwaldschen Stufenregel wird die primäre Bildung der unbeständigsten Formen bevorzugt. Als Keime kommen daher alle möglichen lockeren Verbände in Frage, die den hochmolekularen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen ihren Ursprung verdanken. Chemische und physikalische Ursachen beherrschen die Keimbildung. Aus der homogenen Ölphase entsteht ein heterodisperses Gebilde als metastabile Stufe zwischen dem Isokolloid und dem Kolloid.

¹⁾ „Farbe und Lack“ 31, 295 [1926].

Bei der Kinetik der Keimbildung scheint mir das Rätsel der Öltrocknung lösbar zu werden. Das Verhalten einer dünnen Ölschicht ist gekennzeichnet, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit analog definiert wird, wie bei unterkühlten Schmelzen oder übersättigten Lösungen.

Wird die Keimbildung erschwert (z. B. durch das Standölkochen), so trocknet das Öl langsamer. In gleicher Weise wirkt die Adsorption bereits gebildeter Mizellen durch hochdisperse Pigmente. Dem Praktiker ist diese Erscheinung bei gewissen Rußarten und beim französischen Ocker geläufig, ohne daß man bisher ihr Wesen klar gedeutet hätte. Es dürften aber wohl ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie Biltz²⁾ bei der Adsorption von Dextrin durch Eisenoxydgel, Landsteiner und Uhlirz³⁾ beim Zusammentreffen von Eiweißstoffen mit Kaolin beobachtet haben.

Eine Beschleunigung der Keimbildung kürzt die Trockenzeit ab. Lichtstrahlen wirken unter Umständen in diesem Sinne, bei Holzöl offenbar stärker, als bei Leinöl. Technisch ausgenutzt wird der Effekt in den sogenannten Trockenmitteln. Gewisse Schwermetalle bilden im Öl Seifen, die kolloidal in Lösung gehen. Zuzufolge ihrer langgestreckten Molekülkette, die an einem Ende durch das Metallatom beschwert ist, sind sie besonders befähigt, Keime zu bilden. Farbkörper, die geeignete Schwermetallverbindungen enthalten oder in der Farbhaut erzeugen, wirken also beschleunigend auf die Trocknung. Man kann von diesem Gesichtspunkte aus die Pigmente drei Kategorien zuordnen:

- a) Inerte Pigmente.
- β) Hemmende Pigmente.
- γ) Beschleunigende Pigmente.

Die α-Pigmente verändern die Trockengeschwindigkeit nicht, weil sie die Keimbildung in keiner Weise beeinflussen.

Die β-Pigmente verzögern die Trocknung, indem sie die normal gebildeten Mizellen so lange aus dem System entfernen, bis das Adsorptionsvermögen erschöpft ist. Sie gehen dann in α-Pigmente über.

Die γ-Pigmente zeichnen sich dadurch aus, daß sie keimbildende Amikronen in das Bindemittel entsenden. Anstrichtechnisch kommt ihnen besondere Bedeutung zu.

Mit diesen kurzen Darlegungen gewinnen wir den Anschluß an die Ausführungen über die Morphologie der Pigmente⁴⁾. Manche bisher unerklärlichen Erscheinungen, wie plötzliches Stocken oder starkes Häuten einer Ölfarbe, werden nach der entwickelten neuen Anschauung verständlich, und man dürfte leichter Mittel zu ihrer Vermeidung finden.

Werden spontan zu viele Keime erzeugt (z. B. durch Einblasen von Luft oder Vermischung mit Standöl), so daß eine Verdickung oder Gelatinierung eintritt, so trocknet das Öl schlecht oder gar nicht. Die Wanderung der Mizellen an die freie Oberfläche ist ja gehemmt. Jede Maßnahme, welche die Ausbildung einer Oberflächenhaut verzögert, macht normales Trocknen unmöglich. Das Verständnis für den ganzen komplizierten Reaktionsmechanismus wird durch die Berücksichtigung des Primäreffektes beim Öltrocknen entschieden gefördert.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 83, 706 [1913].

³⁾ Zentrbl. Bakteriol. Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten 40, 265 [1905].

⁴⁾ Korrosion u. Metallschutz 2, 158, 190 [1926].