

Über das Verhalten von Metalloxyden und Silikaten im Chlorstrom.

Von Dr.-Ing. ROLAND WASMUHT,

Institut für Eisenhüttenkunde an der Techn. Hochschule Aachen.

(Eingeg. 12. Oktober 1929.)

Fortsetzung und Schluß aus Heft 5, S. 101.

Inhalt: Systematische Untersuchungen über das Verhalten von Silikaten (Grünerit, Fayalit, Rhodonit, Tephroit) und Schlacken (Hochofenschlacken, Schweißschlacke, Martinschlacke) im Chlorstrom bei steigender Temperatur. Beobachtungen des Angriffs und der Umsetzungsvorgänge. Untersuchungen der Einwirkung der Gegenwart von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel auf diese Vorgänge.

B. Untersuchung des Verhaltens von Silikaten im Chlorstrom.

1. Grünerit*).

Das Mineral Grünerit entspricht der Formel: $FeO \cdot SiO_2$.

Der zu den Versuchen verwandte Grünerit vom Mansjöberg, verunreinigt durch andere Silikate, wies folgende Zusammensetzung auf:

SiO_2 46,4%, FeO 5,01%, Fe_2O_3 18,24%.

Das Ergebnis der Chlorierung sowohl allein als in Gegenwart von Kohlenstoff zeigen die Tabellen 13 und 14 und die Abb. 4.

Tabelle 13.
Verhalten von Grünerit im Chlorstrom.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydul-sauerstoff g | Oxyd-sauerstoff g | Gesamt-sauerstoff g |
|------------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 300 | — | 0,0494 | 0,1820 | 0,0110 | 0,0548 | 0,0658 |
| 350 | + 1,06 | 0,0482 | 0,1858 | 0,0107 | 0,0558 | 0,0665 |
| 400 | + 2,19 | 0,0298 | 0,1910 | 0,0067 | 0,0575 | 0,0642 |
| 500 | + 3,54 | 0,0206 | 0,1702 | 0,0046 | 0,0518 | 0,0564 |
| Ausgangssubst. | | 0,0501 | 0,1824 | 0,0112 | 0,0550 | 0,0662 |

Tabelle 14.
Verhalten von Grünerit im Chlorstrom in Gegenwart von C.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydul-sauerstoff g | Oxyd-sauerstoff g | Gesamt-sauerstoff g |
|------------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 300 | — | 0,0494 | 0,1880 | 0,0110 | 0,0565 | 0,0675 |
| 350 | + 1,06 | 0,0202 | 0,1820 | 0,0045 | 0,0577 | 0,0622 |
| 400 | + 2,31 | 0,0147 | 0,1980 | 0,0033 | 0,0597 | 0,0630 |
| 500 | + 7,18 | 0,0093 | 0,1740 | 0,0021 | 0,0523 | 0,0544 |

Bei niedriger Temperatur bis 300° ist überhaupt keine Einwirkung des Chlorgases zu erkennen. Darüber hinaus vollzieht sich die Umsetzung des Oxyduls zu Oxyd relativ langsam und lange nicht in der Vollständig-

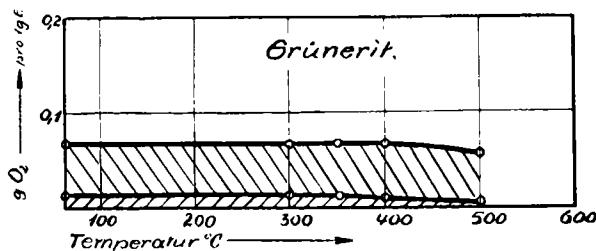


Abb. 4.
Oxydul- und Oxydsauerstoff nach der Chlorierung von Grünerit.

keit wie bei dem freien Oxydul. Bei 500° ist immer noch fast die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Oxyduls als solches zugegen. Seinen Grund dürfte diese Beständigkeit des Oxyduls in der starken Absättigung und Bindung

* Es sei gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Ramdohr meinen verbindlichsten Dank zu sagen für die freundliche Überlassung der in der Arbeit verwandten Silikate.

an die Kieselsäure haben. Base : Säure = 1 : 1. Oberhalb 400° ist ein Angriff des gebildeten Eisenoxyds unter Sauerstoffverlust zu beobachten. Die Gegenwart von Kohlenstoff ändert das Bild nicht wesentlich.

2. Fayalit.

Das Mineral Fayalit entspricht der Formel: $(2FeO)SiO_2$.

Der zur Verwendung gelangende Fayalit von Rieksenglück, verunreinigt durch Quarz u. a., wies folgende Zusammensetzung auf:

SiO_2 41,16%, FeO 53,0%, Fe_2O_3 0,99%, Al_2O_3 3,52%, CaO 0,60%, MgO Spuren, MnO 0,13%.

Die Ergebnisse der Chlorierung sind in Tabelle 15 und 16 und Abb. 5 dargestellt.

Tabelle 15.
Verhalten von Fayalit im Chlorstrom.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydul-sauerstoff g | Oxyd-sauerstoff g | Gesamt-sauerstoff g |
|------------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 180 | + 1,79 | 0,4790 | 0,0768 | 0,1066 | 0,0230 | 0,1296 |
| 200 | + 1,30 | 0,3235 | 0,1762 | 0,0718 | 0,0530 | 0,1248 |
| 300 | + 6,09 | 0,1300 | 0,3047 | 0,0290 | 0,0903 | 0,1193 |
| 350 | + 5,98 | 0,1050 | 0,3434 | 0,0234 | 0,1081 | 0,1265 |
| 400 | + 7,57 | 0,0508 | 0,3542 | 0,0113 | 0,1065 | 0,1178 |
| 500 | + 8,24 | 0,0356 | 0,3850 | 0,0078 | 0,1157 | 0,1235 |
| Ausgangssubst. | | 0,5300 | 0,0099 | 0,1180 | 0,0030 | 0,1210 |
| 250 | + 2,85 | 0,4425 | 0,0841 | 0,0985 | 0,0253 | 0,1238 |
| 300 | + 4,60 | 0,2850 | 0,2068 | 0,0634 | 0,0622 | 0,1256 |

Tabelle 16.
Verhalten von Fayalit im Chlorstrom bei Gegenwart von Kohlenstoff.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydul-sauerstoff g | Oxyd-sauerstoff g | Gesamt-sauerstoff g |
|------------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 180 | + 1,01 | 0,3856 | 0,1475 | 0,0835 | 0,0444 | 0,1279 |
| 200 | + 5,21 | 0,3465 | 0,1262 | 0,0772 | 0,0380 | 0,1152 |
| 325 | + 2,78 | 0,0554 | 0,3640 | 0,0123 | 0,1092 | 0,1215 |
| 400 | + 6,61 | 0,0437 | 0,3899 | 0,0097 | 0,1171 | 0,1268 |
| 500 | + 9,81 | 0,0470 | 0,3610 | 0,0105 | 0,1084 | 0,1189 |

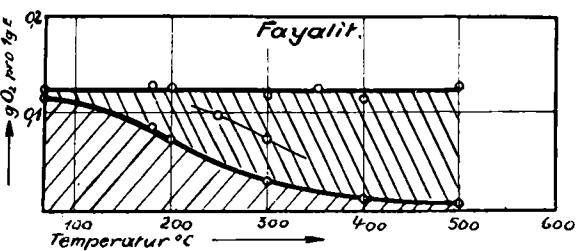


Abb. 5.
Oxydul- und Oxydsauerstoff nach der Chlorierung von Fayalit.

Eine Einwirkung des Chlorgases ist schon bei relativ niedriger Temperatur ab 150° zu beobachten. Zwischen 180 und 250° wird die Umsetzung von FeO in Fe_2O_3 sehr intensiv. Sie wird jedoch, selbst bei hohen Temperaturen wie 500°, nicht so vollständig wie

bei dem freien Oxydul, indem selbst bei dieser Temperatur noch ungefähr 4% FeO vorhanden bleiben.

Wie aus der zeitig einsetzenden, allerdings nicht sehr vollständig vor sich gehenden Umsetzung des Oxyduls in Oxyd ersichtlich ist, scheint die Bindung des FeO an SiO_2 infolge des Überschusses an FeO (Base: Säure = 2 : 1) nicht so stark zu sein wie bei Grünerit. Sie macht sich jedoch immerhin gegenüber dem freien Oxydul deutlich bemerkbar, was durch das langsame und nicht völlige Verschwinden des Feldes des Oxydulsauerstoffs in Abb. 5 dargestellt wird.

Auch die Gegenwart von Kohlenstoff ändert an diesen Verhältnissen nichts, läßt jedoch einen Angriff des gebildeten Eisenoxyds unter Sauerstoffverlust ab 400° erkennen, der vorher nicht beobachtet werden konnte.

Die in Abb. 5 dünn ausgezeichneten Linien veranschaulichen den Einfluß der Korngröße des zur Untersuchung gelangenden Fayalits. Bei den durch diese Linienzüge dargestellten Versuchen wurde der

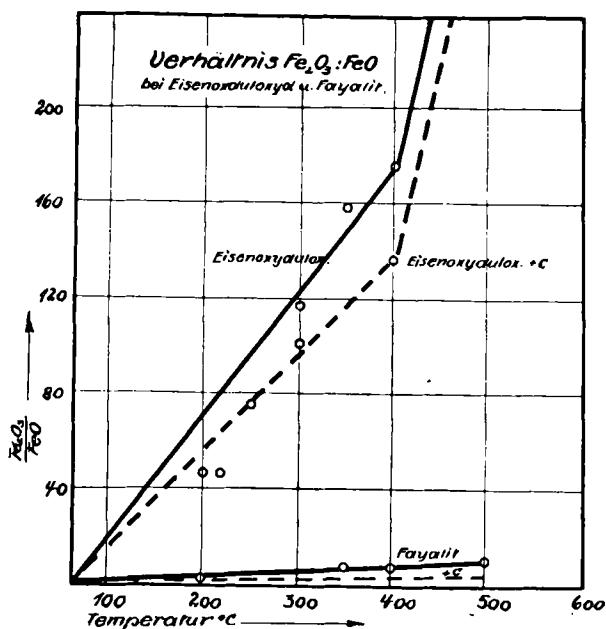


Abb. 6.

Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ bei der Chlorierung von Eisenoxydul und Fayalit.

Fayalit ganz grobkörnig der Chloreinwirkung unterworfen, wodurch die Umsetzung des FeO in Fe_2O_3 verzögert wird. Die Gesamtsauerstoffmengen sind auch in diesem Fall konstant geblieben.

Ein Maßstab für den Grad der Umsetzungen des Oxyduls in Oxyd unter Vergleich des Verhaltens des freien Oxyduls im Gegensatz zu Fayalit gibt Abb. 6.

Als Ordinate ist aufgetragen der Quotient $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$.

Jeder Punkt des Schaubildes gibt also an, wieviel mal mehr Fe_2O_3 als FeO vorhanden ist. Die eingetragenen Linienzüge zeigen deutlich, wie bedeutend vollkommener die Umsetzung bei dem freien Oxydul als beim Fayalit verläuft. Bei 500° ist die Umsetzung des freien Oxyduls so weit gediehen, daß viele Hundertmal soviel Fe_2O_3 als FeO vorhanden ist, während unter denselben Bedingungen bei Fayalit erst ungefähr zehnmal soviel Fe_2O_3 als FeO vorliegt.

Die Gegenwart von Kohlenstoff bedingt keinen wesentlichen Einfluß, im Gegenteil, sie hält die Umsetzung wohl infolge mechanischer Schutzwirkung um ein geringes zurück.

3. Rhodonit.

Das Mineral Rhodonit entspricht der Formel: $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$.

Zur Verwendung kam ausgesucht reines Material von Längban, verunreinigt fast allein von Quarz, dessen Homogenität durch Dünnschliff nachgewiesen wurde.

Analyse: SiO_2 55,82%, MnO 29,78%.

Tabelle 17.

| Verhalten von Rhodonit im Chlorstrom | | Verhalten von Rhodonit im Chlorstrom bei Gegenwart von Kohlenstoff | |
|--------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | Temperatur °C | Gewichtsveränderung % |
| 200 | + 0,05 | 200 | + 0,03 |
| 300 | + 0,03 | 300 | + 0,04 |
| 400 | + 0,05 | 400 | + 0,04 |
| 550 | + 0,058 | 550 | + 1,15 |

Die Chlorierung ergab keinen Angriff, der praktisch als solcher anzusprechen ist, bis 550°. Untersuchungen bei höheren Temperaturen wurden nicht ausgeführt.

In Gegenwart von Kohlenstoff ließ sich erst bei 550° ein geringer Angriff erkennen, indem eine Gewichtszunahme von 1,15% infolge gebildeten Manganchlorids festgestellt werden konnte.

Wie beim Grünerit scheint die starke Bindung Säure-Base einen Angriff bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht zuzulassen.

4. Tephroit.

Das Mineral Tephroit besitzt die Zusammensetzung: $(2\text{MnO})\text{SiO}_2$.

Das Material wurde einer sorgfältigen Aufbereitung unterzogen, indem die relativ großen, grauen, homogenen Tephroitkristalle mechanisch aus dem Erzstück ausgebrochen und gesammelt wurden.

Tabelle 18
Verhalten von Tephroit im Chlorstrom.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | Mn im Waschwasser % |
|---------------|-----------------------|---------------------|
| 200 | — | — |
| 300 | — | — |
| 350 | + 1,42 | Spuren |
| 400 | + 1,74 | Spuren |

Bei der Chlorierung konnte ein geringer Angriff ab 350° beobachtet werden, der bei Steigerung der Temperatur langsam anstieg. Auch in diesem Falle scheint (ebenso wie beim Fayalit) der größere Überschuß (Base: Säure = 2 : 1) eine leichtere Angreifbarkeit des vorhandenen gebundenen Manganoxyduls zu ermöglichen als bei dem Singulosilicat.

C. Untersuchung des Verhaltens von Schlacken im Chlorstrom.

1. Hochofenschlacke.

Zur Untersuchung gelangte eine Hochofenschlacke folgender Zusammensetzung:

SiO_2 35,8%, FeO 0,80%, Fe_2O_3 0,17%, Al_2O_3 12,92%, MnO 0,75%.

Bis 500° ließ sich kein Angriff des Chlorgases feststellen, weder eine Gewichtsveränderung noch eine Umsetzung des FeO-Gehaltes in Fe_2O_3 .

2. Schweißschlacke.

Zur Verwendung gelangte eine Schweißschlacke folgender Zusammensetzung:

SiO_2 25,4%, FeO 56,41%, Fe_2O_3 11,47%, Al_2O_3 2,96%, MnO 0,57%.

Das Ergebnis der Chlorierung zeigen Tabelle 19 und Abbildung 7.

Tabelle 19.

Verhalten von Schweißschlacke im Chlorstrom.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydulsauerstoff g | Oxydsauerstoff g | Gesamt-sauerstoff g |
|----------------|-----------------------|--------|----------------------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| 300 | -11,07 | 0,041 | 0,524 | 0,0091 | 0,1575 | 0,1666 |
| 500 | -11,73 | 0,041 | 0,512 | 0,0091 | 0,1540 | 0,1631 |
| Ausgangssubst. | 0,565 | 0,1147 | 0,1260 | 0,0344 | | 0,1604 |

Die Umsetzung des Oxyduls zu Oxyd tritt schonzeitig ein und ist zwischen 180 und 250° sehr intensiv, ähnlich wie bei Fayalit. Die Schaubilder ähneln überhaupt stark den bei den Untersuchungen des Fayalits erhaltenen. Oberhalb 400° ist ein geringes Abfallen der Werte des gebildeten Eisenoxyds zu erkennen. Das Diagramm, das die an zweiwertiges und dreiwertiges Eisen

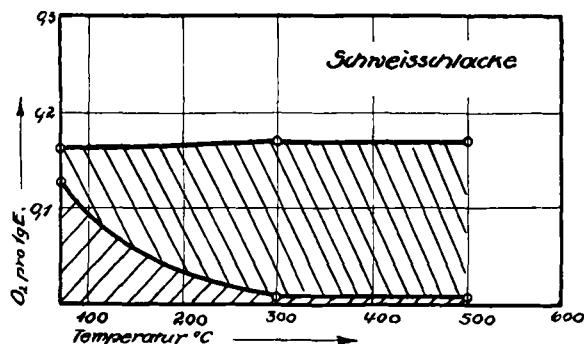


Abb. 7.

Oxydul- und Oxydsauerstoff nach Chlorierung von Schweißschlacke.

gebundenen Sauerstoffgehalte anzeigt (Abb. 7), weist bei 300° ein geringes Anwachsen des Gesamt-sauerstoffgehaltes auf. Dies kann auf eine geringe Oxydation des bei der Umsetzung Oxydul zu Oxyd freiwerdenden Eisens durch den Sauerstoff zurückzuführen sein, der bei der Chlorierung des vorhandenen CaO- und MgO-Gehaltes der Schlacke entsteht. CaO und MgO werden bei diesen Temperaturen schon vollständig chloriert.

3. Martinschlacke.

Die untersuchte Martinschlacke wies folgende Analyse auf:

SiO₂ 13,85%, FeO 12,10%, Fe₂O₃ 2,47%, MnO 10,09%, Al₂O₃ 3,95%, P₂O₅ 1,53%, CaO 39,98%, MgO 9,52%, S 0,45%.

Das Ergebnis der Chloration zeigen Tabelle 20 und Abb. 8.

Tabelle 20.

Verhalten von Martinschlacke im Chlorstrom.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO g | Fe ₂ O ₃ g | Oxydulsauerstoff g | Oxydsauerstoff g | Gesamt-eisen-sauerstoff g |
|----------------|-----------------------|-------|----------------------------------|--------------------|------------------|---------------------------|
| 300 | +1,1 | 10,15 | 4,26 | 2,26 | 1,28 | 3,54 |
| 500 | +7,6 | 0,69 | 12,07 | 0,15 | 3,62 | 3,77 |
| Ausgangssubst. | 12,10 | 2,47 | 2,70 | 0,74 | | 3,44 |

| Temperatur °C | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | MnO % | P ₂ O ₅ % | CaO % | MgO % | S % |
|----------------|--------------------|----------------------------------|-------|---------------------------------|-------|-------|------|
| 300 | 13,16 | 3,95 | 10,00 | 1,57 | 29,24 | 7,97 | 0,40 |
| 500 | 13,72 | 3,95 | 8,37 | 0,09 | 22,30 | 6,44 | (?) |
| Ausgangssubst. | 13,85 | 3,95 | 10,09 | 1,53 | 39,98 | 9,52 | 0,45 |

Umsetzung des Eisenoxyduls zu Oxyd tritt bedeutend später ein als bei der Schweißschlacke, und zwar erst ab 300°, um bei 500° ziemlich vollständig zu sein. Hierin ähnelt sie dem Verhalten des Grünerits.

Manganoxydul. Der MnO-Gehalt fällt langsam von 300° ab.

Tonerde und Kieselsäure bleiben praktisch in dem untersuchten Temperaturintervall unverändert.

Phosphorsäure. Der P₂O₅-Gehalt sinkt ab 300°. Calciumoxyd. CaO wird schon bei niedriger Temperatur stark angegriffen, und die Werte fallen rasch ab. Immerhin sind bei 500° noch 22,3% vorhanden, ein Umstand, der auf eine relativ feste Bindung des CaO mit SiO₂ als Calciumsilicat zurückzuführen sein wird. Freies CaO (ebenso wie freies MgO) wird schon bei relativ niedrigen Temperaturen sehr intensiv und restlos umgesetzt.

Magnesiumoxyd. Ebenso ist ein Abfallen der MgO-Werte zu erkennen. Aber auch hier finden sich bei 500° immerhin noch 6,44% vor, eine Erscheinung, für die man dieselben Gründe geltend machen kann wie bei CaO.

Schwefel. Der Schwefelgehalt zeigt einen relativ langsamem Abfall, der auf die Bildung von S₂Cl₂ zurückzuführen ist.

Das Diagramm Abb. 8, das das Verhalten des an zweiwertiges und dreiwertiges Eisen gebundenen Sauerstoffs darstellt, zeigt zunächst deutlich das schon bei der Schweißschlacke beobachtete Ansteigen des an Fe^{III} ge-

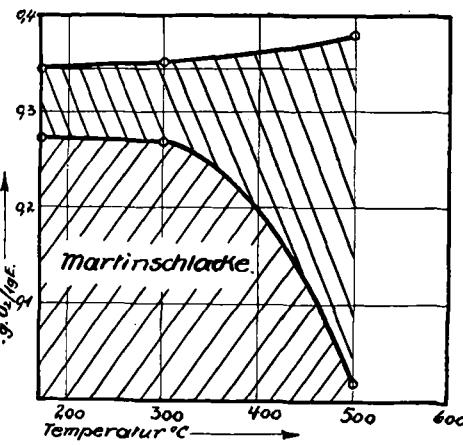


Abb. 8.

Oxydul- und Oxydsauerstoff nach Chlorierung von Siemens-Martin-Schlacke.

gebundenen Sauerstoffgehaltes über die durch die Umsetzung bedingte Menge hinaus. Diese Tatsache kann ihre Erklärung nur dadurch finden, daß die bei der Chlorierung der beträchtlichen Mengen von CaO und MgO freiwerdenden Sauerstoffgehalte wiederum zum Teil das Eisen oxydiert haben, das durch die Umsetzung von FeO in Fe₂O₃ frei wurde.

Die große Widerstandsfähigkeit des in der Martinschlacke vorliegenden FeO, die ihren Grund in der Absättigung durch Kieselsäure haben dürfte, zeigt sich auch in dem Sauerstoffdiagramm durch das relativ späte Verschwinden des O_{II}-Feldes, ähnlich wie beim Grünerit.

D. Einfluß der Gegenwart von Eisensulfid und Eisenphosphid auf die oben dargestellten Reaktionen.

Eine Reihe der Versuche wurde in Gegenwart einmal von Eisensulfid (Merck, pro Anal.), das andere Mal von Eisenphosphid (Merck, 24,3% P) ausgeführt.

Vor Ausführung der Versuche wurden Leerwertbestimmungen mit den Zusatzstoffen gemacht. Sie

wiesen verschwindend geringe Rückstände auf, die entsprechend in Rechnung gesetzt wurden.

1. Kieselsäure.

Gegenwart von Eisensulfid. Bei Untersuchung bei 850° war kein Angriff zu erkennen.

Gegenwart von Eisenphosphid. Die Gegenwart des Eisenphosphids übte ebenfalls bei der Untersuchungstemperatur von 850° keinen Einfluß aus.

2. Tonerde.

Gegenwart von Eisensulfid. Bei 500° waren Spuren (etwa 3%) durch das gebildete S_2Cl_2 reduziert und der Sauerstoff teils an Eisen als Fe_2O_3 gebunden.

Gegenwart von Eisenphosphid. Bei 850° war ein Einfluß der Gegenwart des Phosphids auf das Verhalten der Tonerde nicht zu beobachten.

3. Eisenoxyd.

Gegenwart von Eisensulfid. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21.

Verhalten von Eisenoxyd im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisensulfid.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung | |
|------------------|---------------------|-------|
| | % | % |
| 250 | — | 0,24 |
| 300 | — | 9,39 |
| 350 | — | 10,94 |
| 500 | — | 12,31 |

Oberhalb 250° ist ein Angriff des Fe_2O_3 durch das gebildete S_2Cl_2 deutlich zu beobachten, ein Angriff, der so lange andauert, bis das vorhandene Eisensulfid verbraucht ist.

Gegenwart von Eisenphosphid. Der Einfluß des Phosphids wird dargestellt durch Tabelle 22 und Abb. 9.

Tabelle 22.

Verhalten von Eisenoxyd im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisenphosphid.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | P ₂ O ₅ -Sauerstoff | | Entsprech. Fe ₂ O ₃ -Menge % | Gesamt- abnahme % |
|------------------|--------------------------|---|-----------------|--|-------------------------|
| | | P ₂ O ₅ % | Sauerstoff % | | |
| 300 | — 8,49 | 9,40 | 5,29 | 17,60 | 17,89 |
| 400 | — 9,46 | 11,27 | 6,34 | 21,02 | 20,73 |
| 500 | — 10,45 | 11,40 | 6,30 | 20,99 | 21,95 |

Es zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Angriff des Eisenoxyds, der durch die Gegenwart des Eisenphosphids hervorgerufen wird. Im Rückstand ließen sich jedoch in diesen Fällen beträchtliche Mengen von Phosphorsäure feststellen. Es wurden nun verglichen: die zur Bildung der Phosphorsäure benötigten Sauerstoffmengen mit den Sauerstoffmengen, die durch den Angriff des Eisenoxyds verschwunden waren. Dabei stellte sich heraus, daß der dem Eisenoxyd entzogene Sauerstoff restlos zur Phosphorsäurebildung verbraucht worden war.

In dem Diagramm Abb. 9 stellt die Linie a—b den durch den Angriff bei Gegenwart von Phosphid erhaltenen Gewichtsverlust dar. Der Rückstand setzt sich zusammen aus restlichem Fe_2O_3 , dem schraffierten Feld, und P_2O_5 , dem schraffierten Feld. Rechnet

man den in P_2O_5 enthaltenen Sauerstoff auf Fe_2O_3 um und addiert diese Gehalte (schraffierte Fläche) zu dem im Rückstand unangegriffenen zurückgebliebenen Eisenoxyd hinzu, so zeigt sich, daß beide Fe_2O_3 -Mengen die ursprünglich vorhandene Eisenoxydmenge ergeben. Ein Sauerstoffverlust ist demnach nicht eingetreten.

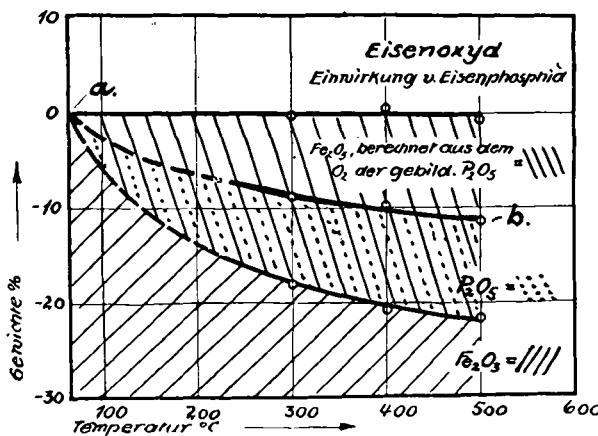


Abb. 9.
Einwirkung von Eisenphosphid bei Chlorierung von Eisenoxyd.

4. Eisenoxydul (-oxyd).

Gegenwart von Eisensulfid.

Tabelle 23.
Verhalten von Eisenoxydul im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisensulfid.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO | Fe ₂ O ₃ | Oxydul-sauerstoff | Oxydsauerstoff | Gesamt-sauerstoff |
|------------------|--------------------------|--------|--------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| | | g | g | g | g | g |
| 280 | — 0,18 | 0,0249 | 0,8170 | 0,0056 | 0,2460 | 0,2516 |
| 350 | — 7,45 | 0,0081 | 0,8000 | 0,0018 | 0,2410 | 0,2428 |

Ab 250° ist ein Angriff des bei der Umsetzung Oxydul zu Oxyd entstandenen Fe_2O_3 deutlich zu beobachten. Entsprechend sind auch Sauerstoffverluste zu verzeichnen (Abb. 10).

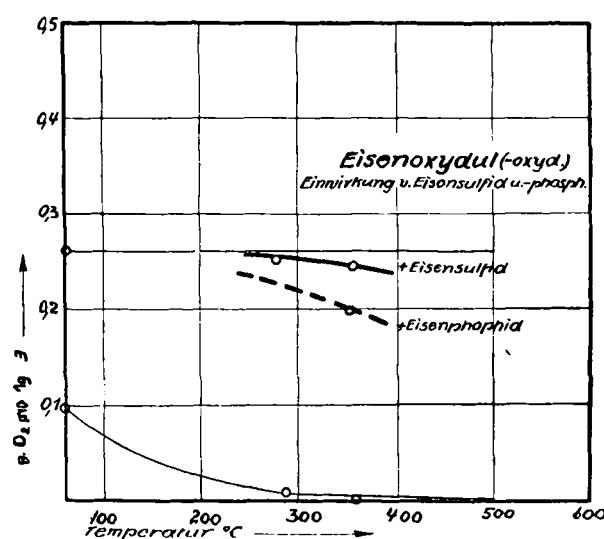


Abb. 10.
Einwirkung von Eisensulfid und -phosphid bei der Chlorierung von Eisenoxydul. Größe des Gesamt-sauerstoffverlustes.

Die dünn ausgezogenen Linienzüge in der Abbildung bedeuten das Verhalten des Oxyduls ohne Gegenwart von Eisensulfid.

Gegenwart von Eisenphosphid.

Tabelle 24.

Verhalten von Eisenoxydul im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisenphosphid.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO | | Oxydul-sauerstoff | Oxyd-sauerstoff | Gesamt-sauerstoff | P ₂ O ₅ |
|------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| | | g | g | g | g | g | g |
| 350 | -24,92 | 0,033 | 0,635 | 0,0074 | 0,1910 | 0,1984 | 0,112 |

Durch die Gegenwart von Eisenphosphid ist ebenfalls ein zeitig einsetzender Angriff resp. Sauerstoffabbau des gebildeten Fe₂O₃ zu bemerken. Dieser abgebauten Sauerstoff findet sich aber auch in diesem Falle bei der in Frage kommenden Chlorierungstemperatur restlos als Sauerstoff der in dem Rückstand verbleibenden Phosphorsäure wieder.

5. Manganoxydul.

Gegenwart von Eisensulfid. Die Wirkung der Gegenwart des Eisensulfids zeigt die folgende Untersuchung:

Tabelle 25.

Verhalten von Manganoxydul im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisensulfid.

| Temperatur °C | Mn-Probe | | Mn-Waschwasser |
|------------------|----------|---|----------------|
| | % | % | % |
| 250 | 58,5 | | 16,8 |

Die Umsetzung des Oxyduls ist bedeutend intensiver als ohne Gegenwart des Eisensulfids resp. des S₂Cl₂. Bereits bei 250° hat der Mangangehalt im Rückstand schon ungefähr so viel abgenommen, wie es bei der Chlorierung des reinen Oxyduls bei 500° der Fall war.

Gegenwart von Eisenphosphid. Die Einwirkung des Phosphids geht aus den Werten der Tabelle 26 hervor.

Tabelle 26.

Verhalten von Manganoxydul im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisenphosphid.

| Temperatur °C | Mn-Probe | Mn-Waschwasser | P ₂ O ₅ |
|------------------|----------|----------------|-------------------------------|
| | % | % | % |
| 350 | 52,1 | 22,8 | 1,30 |

Auch in diesem Falle ist die Umsetzung des Oxyduls bedeutend intensiver. Der Mangangehalt im Rückstand sinkt so weit, daß er ungefähr dem Gehalte entspricht, der bei restloser Umsetzung in Mn₂O₃ vorhanden sein müßte. Die Manganoxyde scheinen bei der vorherrschenden Temperatur nicht in dem Maße von dem Phosphor reduziert zu werden wie die Eisenoxyde. Die gebildeten Phosphorsäuremengen sind jedenfalls gering. Ob Sauerstoffverluste bei der Umsetzung der Manganoxyde eingetreten sind, ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Es ist jedoch anzunehmen, daß sich in diesem Falle höhere Phosphorsäuregehalte im Rückstand vorgefunden hätten.

6. Fayalit.

Gegenwart von Eisensulfid. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Gegenwart von Eisensulfid zeigt Tabelle 27.

Tabelle 27.
Verhalten von Fayalit im Chlorstrom bei Gegenwart von Eisensulfid.

| Temperatur °C | Gewichtsveränderung % | FeO | Fe ₂ O ₃ | Oxydulsauerstoff | Oxydsauerstoff | Gesamt-sauerstoff |
|------------------|--------------------------|--------|--------------------------------|------------------|----------------|-------------------|
| | | g | g | g | g | g |
| 280 | -5,94 | 0,1260 | 0,3258 | 0,0280 | 0,0980 | 0,1260 |
| 350 | -12,19 | 0,0216 | 0,2600 | 0,0048 | 0,0780 | 0,0828 |

Aus den Versuchsdaten und dem Schaubild Abb. 11 geht hervor, daß bei Gegenwart von Eisensulfid das gebildete S₂Cl₂ zunächst den Umsatz des Oxyduls in Oxyd befördert, daß aber dabei bis etwa 300° keine Sauerstoffverluste eintreten. Darüber hinaus ist bei höheren Temperaturen ein deutlicher Angriff des gebildeten Eisenoxyds zu erkennen. Die dünn ausgezogenen Linien zeigen wiederum das ursprüngliche Schaubild, bei dem der Zusatz von Eisensulfid fehlte, an.

Die Ergebnisse der oben gekennzeichneten Untersuchungen lassen sich in der folgenden Tabelle zusammenstellen. Die einzelnen untersuchten Oxyde und Silikate erleiden Umsetzungen und werden unter Sauerstoffverlust angegriffen bei folgenden Temperaturen:

| | Umsetzung ohne Sauerstoffverluste °C | Angriff unter Sauerstoffverlusten °C |
|--|---|---|
| Kieselsäure | — | nicht ang. b. 1100 |
| Kieselsäure + Kohlenstoff | — | ab 700 |
| Kieselsäure + Eisensulfid | — | nicht ang. b. 850 |
| Kieselsäure + Eisenphosphid | — | nicht ang. b. 850 |
| Tonerde | — | ab 850 |
| Tonerde + Kohlenstoff | — | oberhalb 700 |
| Tonerde + Eisensulfid | geringe Red. ab 500 | ab 500 |
| Tonerde + Eisenphosphid | — | nicht ang. b. 850 |
| Eisenoxyd | — | ab 500 |
| Eisenoxyd + Kohlenstoff | — | ab 400 |
| Eisenoxyd + Eisensulfid | ab 250 | Verlust ab 250 |
| Eisenoxyd + Eisenphosphid | ab 250 | kein Verl. b. 500 |
| Eisenoxydul | ab 150 | ab 400 |
| Eisenoxydul + Kohlenstoff | ab 150 | ab 400 |
| Eisenoxydul + Eisensulfid | ab 150 | ab 250 |
| Eisenoxydul + Eisenphosphid | ab 150 | kein Verl. b. 400 |
| Manganoxydul | ab 200 | (oberh. 400 ?) |
| Manganoxydul + Kohlenstoff | ab 200 | (ab 400 ?) |
| Manganoxydul + Eisensulfid | ab 200 | (bei 250 ?) |
| Manganoxydul + Eisenphosphid | ab 200 | (bei 350 ?) |
| Chromoxyd | — | ab 500 |
| Chromoxyd + Kohlenstoff | — | ab 480 |
| Wolframoxyd | — | ab 500 |
| Wolframoxyd + Kohlenstoff | — | ab 400 |
| Molybdänoxyd | — | ab 300 |
| Molybdänoxyd + Kohlenstoff | — | ab 250 |
| Nickeloxydul | ? | ab 200 |
| Nickeloxydul + Kohlenstoff | ? | ab 200 |
| Kobaltoxydul | ? | ab 250 |
| Kobaltoxydul + Kohlenstoff | ? | ab 200 |
| Grünerit | ab 300 | über 400 |
| Grünerit + Kohlenstoff | ab 300 | über 400 |
| Fayalit | ab 150 | oberhalb 500 |
| Fayalit + Kohlenstoff | ab 150 | oberhalb 400 |
| Fayalit + Eisensulfid | ab 150 | ab 300 |
| Rhodonit | — | kein Angriff b. 550 |
| Rhodonit + Kohlenstoff | — | ab 500 |
| Tephroit | — | gering ab 350 |
| Hochofenschlacke | — | — |
| Schweißschlacke | ab 150 | nicht zu bestimmen |
| Martinschlacke | ab 300 | nicht zu bestimmen |

[A. 156.]