

# Über Temperatur-Zähigkeitsbeziehungen von Steinkohlenschlacken (Auszug<sup>1)</sup>).

## A. Untersuchungsmethoden und Ergebnisse.

Von Prof. Dr. K. ENDELL und Dipl.-Ing. C. WENS.

Mitteilung aus dem Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie und dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.

## B. Folgerungen für die Feuerungstechnik.

Von Prof. Dr.-Ing. P. ROSIN und Dipl.-Ing. R. FEHLING, Berlin.

(Ringeg. 20. Dezember 1934.)

### A. Untersuchungsmethoden und Ergebnisse.

Beim Verbrennen der Kohle gehen in der Asche mannigfache Veränderungen vor. Schon in der festen Phase verlaufen verschiedene chemische Reaktionen, dann erfolgt Sinterung, neben chemischen Verbindungen treten Eutektika auf, die ein allmähliches Weichwerden des Reaktionsproduktes verursachen. Mit fortschreitender Erweichung nimmt die Zähigkeit der entstandenen Schlacke mehr und mehr ab.

Nach dem Schmelzverhalten der Aschen kann man drei Gruppen von Kohlen unterscheiden:

I. Kohlen, deren Asche bei der praktischen Verbrennungstemperatur noch fest ist (Aschen, bei denen der Anteil niedrig schmelzender Komponenten sehr gering ist). Stark CaO-haltige Braunkohlenaschen gehören hierzu.

II. Kohlen, deren Asche bei den Temperaturen der Feuerung zu einer dünnflüssigen, leicht tropfenden Schlacke zusammengegangen ist.

III. Kohlen, deren Asche sich bei der Verbrennungstemperatur gerade in ihrem Erweichungsgebiet befindet und mehr oder minder teigig ist. Infolge der hohen Verbrennungstemperaturen kommt dieser Typus besonders häufig bei Steinkohlenschlacken vor.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Temperatur-Zähigkeitsbeziehungen von Steinkohlenschlacken in einem möglichst großen Bereich von Temperatur und Zähigkeit. Dazu gehört auch die Schaffung betriebstechnisch brauchbarer Anordnungen zur schnellen und sicheren Bestimmung der jeweils technisch bedeutungsvollsten Temperatur-Zähigkeitsabhängigkeiten.

Das Feld der chemischen Zusammensetzung der Steinkohlenschlacken ist auf Abb. 1 dargestellt zusammen mit den Steinkohlenschlacken bzw. synthetischen Mischungen des Vierstoffsystems



deren Viscositätstemperatur-Beziehungen gemessen wurden.

Die Absolutzähigkeiten wurden ermittelt in dem Kugelziehviscosimeter nach Hänlein in einem mit Platinband gewickelten Ofen. Dieser Apparat gestattet Zähigkeiten zwischen 1 und 100000 Poise zu messen, was bei Kohlen schlacken einem Temperaturbereich etwa zwischen 1000 und 1400° entspricht. Zähigkeitskurven sind in Abb. 2 wiedergegeben. Wesentlich ist ein Unterschied der Temperatur-Zähigkeitsbeziehung beim Abkühlen und Erhitzen. Die Pfeile in Abb. 2 entsprechen fallender bzw. steigender Temperatur. Die Unterschiede sind zum Teil bedingt durch Unterkühlungserscheinungen, also Verzögerungen des Überganges vom glasigen in den kristallinen Zustand. Daneben spielen aber auch Gleichgewichtseinstellungen zwischen Eisen und Sauerstoff besonders in eisenoxydreichem Schlacken eine Rolle, die in der Arbeit näher erörtert werden.

Die erhaltenen Zähigkeitswerte bei 1400°, also etwa der Höchsttemperatur, die bei der Verbrennung der Steinkohlen vorkommt, während der Abkühlung sind in Abb. 3 dargestellt.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag“ zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 12 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstraße 3. Vorausbestellung bis zum 1. März 1935 zum Sonderpreis von 2,10 RM. statt 2,80 RM. Bestellschein im Anzeigenteil.

Die Zähigkeitsisothermen bei Erhitzung und Abkühlung in Abhängigkeit vom  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ -Gehalt bei konstantem Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3,2$  zeigt Abb. 4.

Als Grenze zwischen dem Gebiet höherer Zähigkeit und dem dünnflüssigen Gebiet unter 50 Poise bei 1400° kann ein Eisenoxydgehalt zwischen 20 und 30% gelten.

Der Einfluß des Unverbrannten in der Schlacke auf die Zähigkeit wurde an Hand von Modellversuchen mit Glycerin und Koks bei verschiedenen Temperaturen, also auch bei verschiedenen Zähigkeiten untersucht. Die „Zähigkeit“ nahm sowohl mit prozentualen Anteil als auch mit der Korngröße des Kokses stark zu.

Da die Absolutmessungen der Zähigkeit eine komplizierte Vorrichtung und auch mühsame und zeitraubende Beobachtungen erfordern, ist es wünschenswert, Relativzähigkeitsmessungen auszuarbeiten. Dazu wurde ein aus der Keramik seit Jahrzehnten bekanntes Rinnenviscosimeter benutzt, das unter 35° Neigung in einem geeigneten Ofen erhitzt werden konnte. Dadurch war es möglich, die Fließzeiten der aus den Aschen entstehenden Schlacken in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. In erster Näherung besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen den Fließzeiten und den Beziehungen zwischen absoluter Zähigkeit und Temperatur der gleichen Stoffe.

Für den Bereich höherer Zähigkeiten erwies sich die Beobachtung des Einsinkens eines Aschenkegels in einem Ablesefernrohr mit Mikrometerokular als geeignet. Darin kann man bequem das Aufblähen des Kegels und das Auftreten erster Flüssigkeitsmengen, die sich durch Spiegelreflex e (= Spiegelpunkt der Abb. 5) kennzeichnen, in Abhängigkeit von der Temperatur beobachten. Absolutzähigkeiten des Absinkens des Kegels und seine Abgrenzung gegenüber dem Zähigkeitsbereich der Aschenschmelzkurve nach Bunte-Baum unter der dabei üblichen Belastung von 25g/cm<sup>2</sup> sowie die im Rinnenviscosimeter ermittelten Fließzeiten wurden an Glasmödellsubstanzen festgelegt und Messungen auch an Kohlen schlacken durchgeführt.

Aus Abb. 5 geht für die Steinkohlenschlacke Nr. 30 hervor, was aber nicht verallgemeinert werden darf, daß der Spiegelpunkt, d. h. das Auftreten erster Flüssigkeiten des Kegels, um fast 200° höher liegt, als das Absinken, welches unter geringer Belastung stattfindet (Bunte-Baum-Kurve). Die Absolutmessungen der Zähigkeit und der Fließzeit zeigen verhältnismäßige Übereinstimmung.

Die Zusammenfassung der Meßergebnisse führt zu folgender Abgrenzung der Zähigkeitsbereiche für die verschiedenen Meßverfahren:

Absolutmessung Zähigkeitsbereich in CGS-Einheiten (Poise)	Relativ- messung Fließzeit min/cm	Meßverfahren
≥ 30	≤ 1	Absolutmessung der Zähigkeit
30—2000	1—15	Absolutmessung Fließzeitmessung
10 <sup>3</sup> —fest	15—∞	Beobachtung der Kegelhöhe, Bunte-Baum-Methode

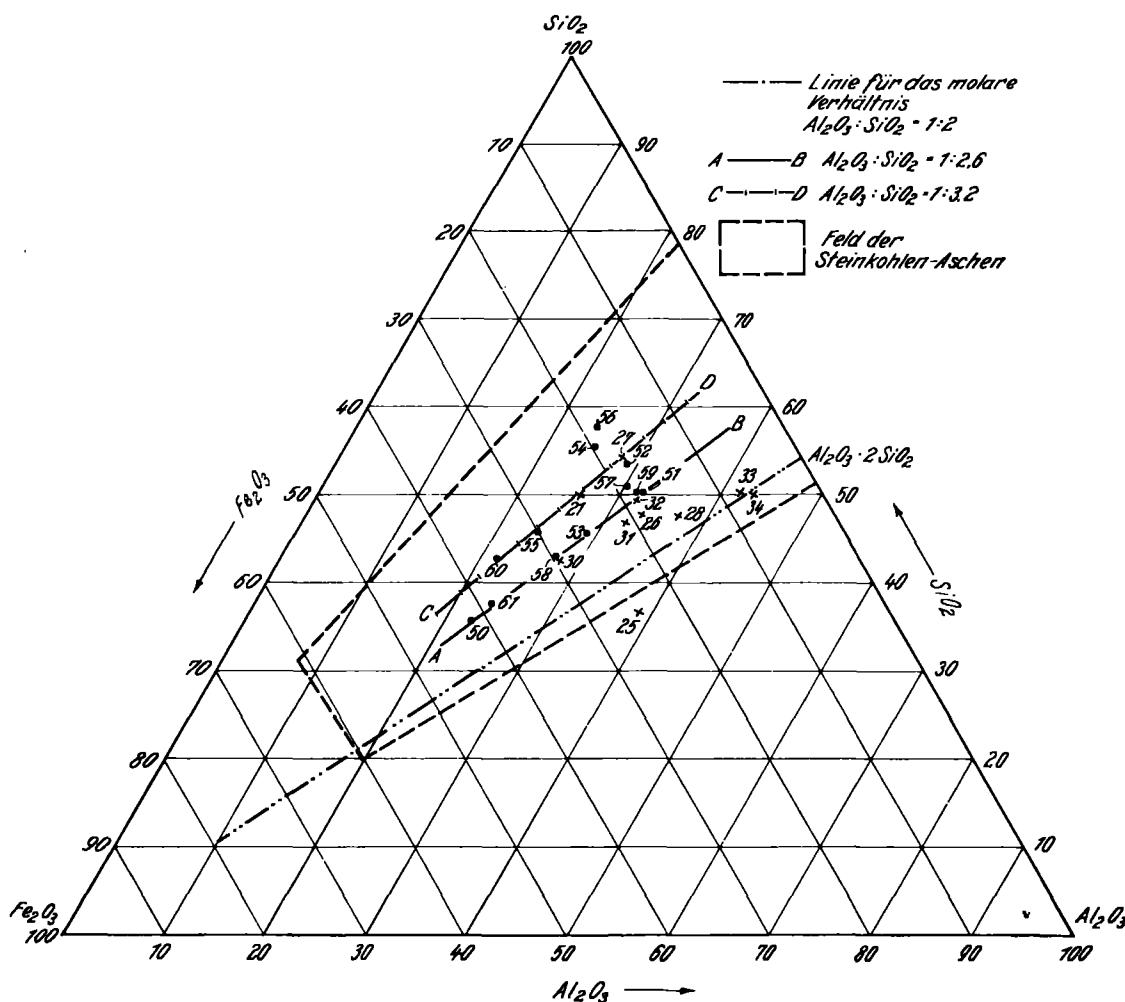


Abb. 1. Lage der gemessenen Zusammensetzungen im Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CaO-Gehalt 3—16%).  
Die Zahlen sind laufende Nummern der Schmelzen.  
X Steinkohlenaschen, · synthetische Schmelzen.

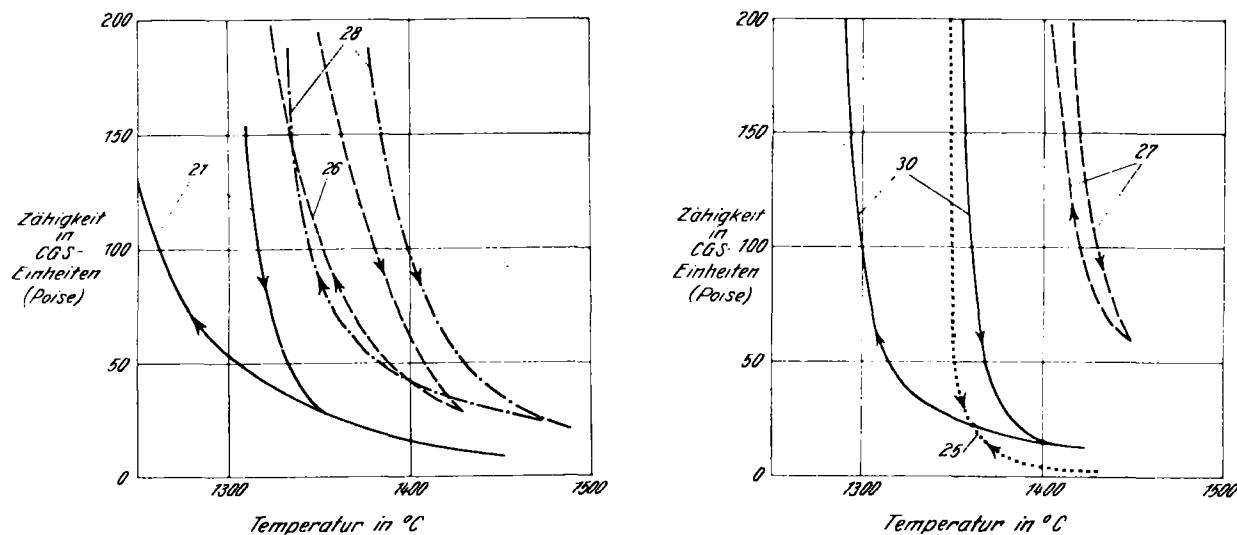


Abb. 2. Temperatur-Zähigkeitsbeziehungen von Kohlenschlacken im dünnflüssigen Gebiet (unter 200 Poise).

### B. Folgerungen für die Feuerungstechnik.

Die Feuerungstechnik befaßt sich nur widerwillig mit der Asche, denn sie ist ein lästiges und unverwertbares Verbrennungsprodukt, das den Betrieb stört und verteuert. Eine der Hauptursachen liegt im Schmelzvorgang der Asche, der sich über einen größeren Temperaturbereich hinzieht und dabei einen äußerst zähflüssigen Zwischenzustand durchläuft, dessen Beherrschung große Mühe macht. Durch die Messung der Schlackenzähigkeit läßt sich

der Temperaturbereich des teigigen Zustandes abgrenzen, den man in der Praxis vermeiden muß.

Die Verschlackung beginnt auf dem Rost erst dann, wenn sich auf der Kornoberfläche ein flüssiger Schlackenfilm bildet. Dieser Gefahrenpunkt liegt nicht bei der sogenannten Erweichungstemperatur ( $10^6$ — $10^{10}$  Poise), die nur den Beginn plastischer Verformbarkeit anzeigen, sondern beim wirklichen Fließbeginn (< etwa 500—1000 Poise),

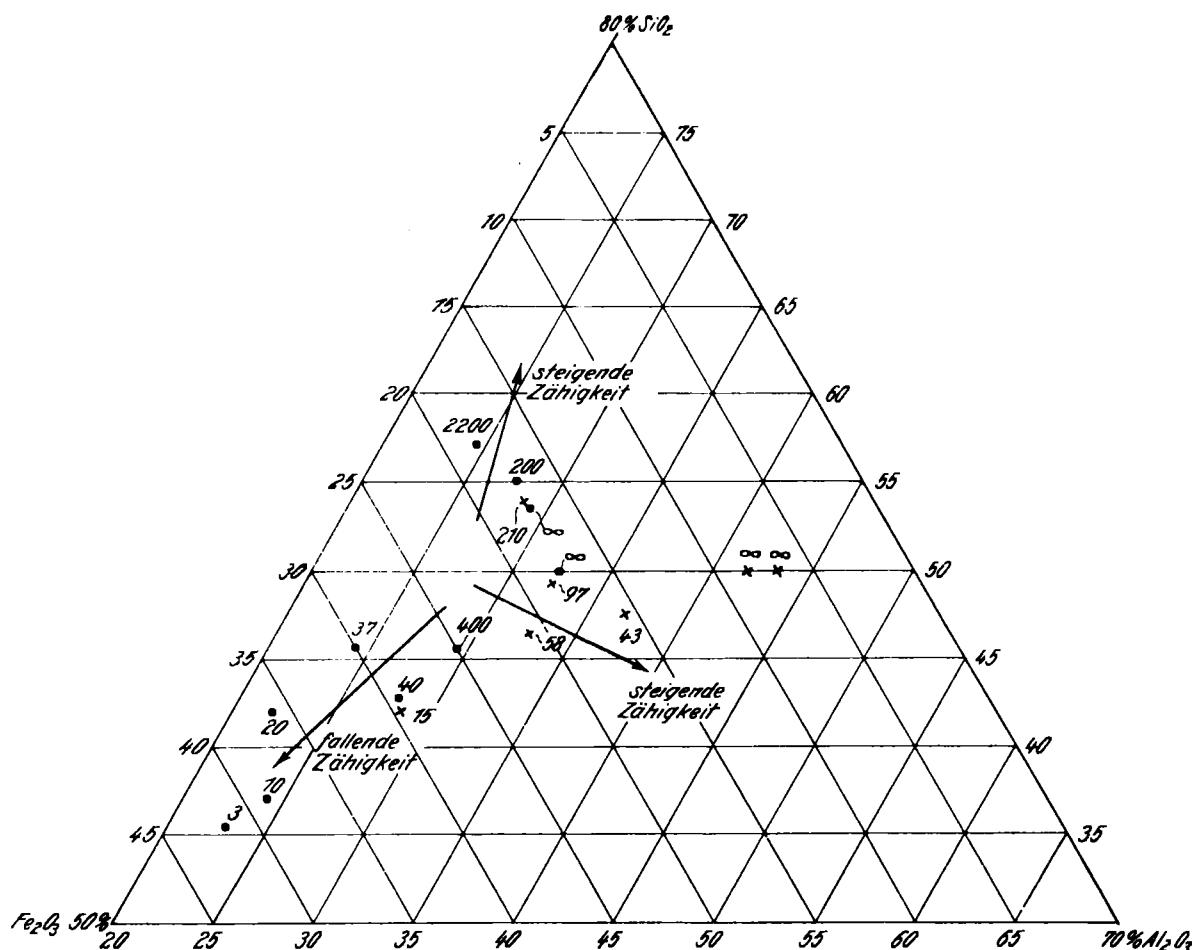


Abb. 3. Zähigkeitswerte in CGS-Einheiten (Poise) bei 1400° während der Abkühlung im Kohlenschlackengebiet des Dreistoffsystems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  (Teildarstellung) für einen CaO-Gehalt von 4—6%.

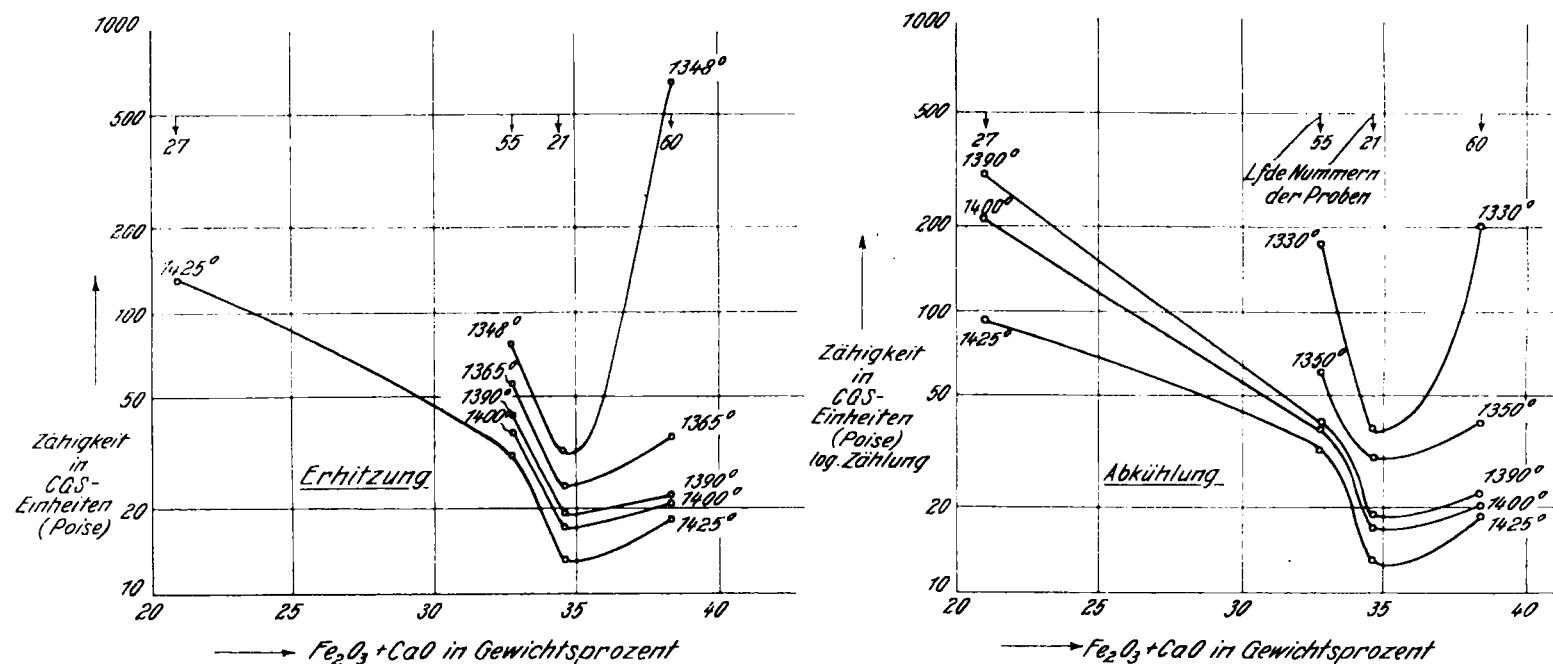


Abb. 4. Zähigkeits-Isothermen bei Erhitzung und Abkühlung in Abhängigkeit vom  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ -Gehalt bei konstantem Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3,2$ . Schnitt C—D in Bild 1.

wie er im Rinnenviscosimeter meßbar ist. Der zweite für den Betrieb wichtige Punkt, der viscosimetrisch bestimmbar ist, liegt bei der Temperatur beginnenden Tropfens der Schlacke (< etwa 50 Poise); hier liegt die absolute Temperaturgrenze der Rostfeuerung, da die abtropfende Schlacke den Rostbelag unmittelbar gefährdet.

Bei der Staubfeuerung ist die Verschmutzung und Verstopfung der Heizfläche durch ansinternde Flugschlacke die Hauptstörungsquelle. Diese Heizflächenverschlackung setzt ein, wenn die Flugschlacke nicht unter ihren Erstarrungspunkt gekühlt wird, bevor sie die Flächen berührt. Diese Erstarrungstemperatur liegt unter dem

Schmelzpunkt und kann daher nur viscosimetrisch bei fallender Temperatur bestimmt werden. Von ihrer Lage hängt die zulässige Belastung einer Brennkammer ab, denn die Temperatur steigt mit der Leistung.

Die Verschlackung von Mauerwerk hat ihre kritische Temperatur bei der Temperatur beginnenden Tropfens der Schlacke (< etwa 50 Poise). Denn liegt die Wandtemperatur darunter, so bildet sich eine zähflüssige Kruste, die als Schutz nützlich sein kann, wenn sie nicht zu stark wird. Steigt dagegen die Wandtemperatur über diesen kritischen Punkt, dann beginnt die Schlacke schnell abzufließen und den Stein mehr oder minder stark auszuwaschen bzw. infolge chemischer Wechselwirkung zu zerstören.

Für die Aschenabfuhr gibt es nur zwei Verfahren, die technisch befriedigen: die trockenmechanische Entaschung oder die flüssige Entschlackung. Die erste Methode ist praktisch bis zum Fließbeginn anwendbar, wenn man für ausreichende Kühlung des Rostes und der Entschlackungsvorrichtungen sorgt. Ein einwandfreier flüssiger Abstich kann dagegen erst unterhalb einer Zähigkeit von etwa 50 Poise erwartet

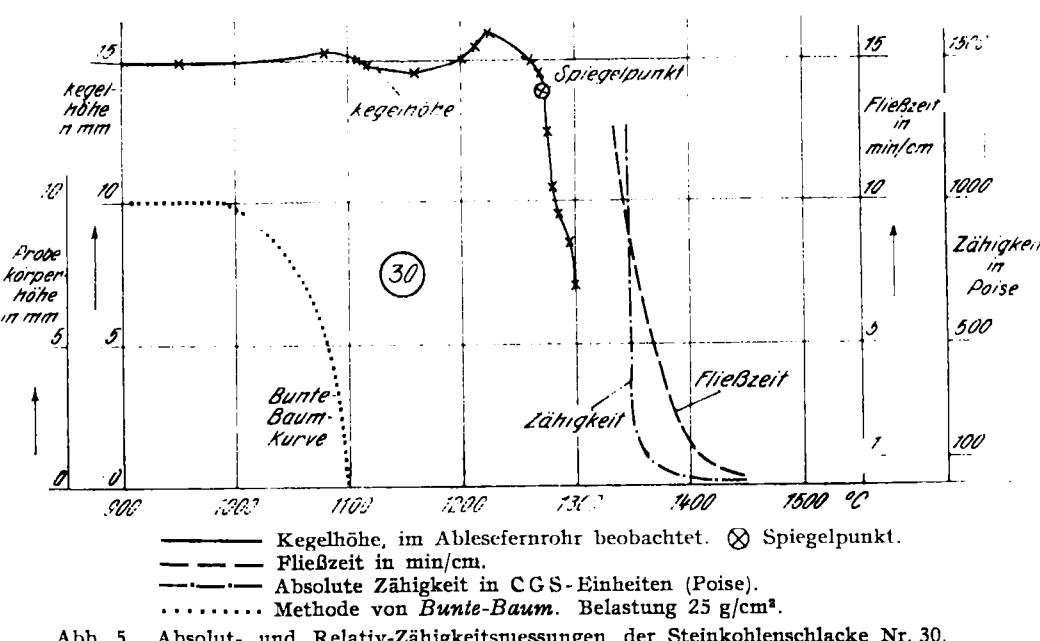


Abb. 5. Absolut- und Relativ-Zähigkeitsmessungen der Steinkohlenschlacke Nr. 30.

werden. Die Zähigkeitsmessung kann daher bestimmen, welches Verfahren in jedem Einzelfall empfehlenswert ist und in welchem Bereich es anwendbar ist.

Der Helmholtz-Gesellschaft sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Versuche dieser Arbeit herzlichst gedankt. [A. 2.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Gesellschaft für photographische Forschung.

Tagung am 27. Oktober 1934 im Haus der Technik  
in Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Luther, Dresden.

In dem geschäftlichen Teile der Tagung wurde die Neuwahl des Vorstandes vorgenommen, aus welcher Prof. Dr. E. Stenger als Vorsitzender für die nächsten zwei Jahre hervorging. Die Entwicklung der Gesellschaft machte, wie sich schon aus dem erheblichen Zuwachs an Mitgliedern ergibt, erfreuliche Fortschritte.

Die Tagung<sup>1)</sup> war in erster Linie dem Gedächtnis H. W. Vogels gewidmet, dessen Geburtstag sich in diesem Jahre zum hundertsten Male jährte. Zwei noch lebende Töchter des Forschers wohnten dem einleitenden Vortrage bei.

Prof. E. Stenger, Berlin: „Leben und Wirken H. W. Vogels.“

Vortr. hob den Anteil der deutschen Forscher an der Entwicklung der Photographie besonders hervor, da die Ansicht, daß die Photographie eine französische Erfindung sei, einer Richtigstellung bedarf. Ein Jahrhundert vor Daguerre und Niépce benutzte der Hallenser Arzt Schulze die Lichtempfindlichkeit von Silberverbindungen zur Herstellung von allerdings vergänglichen Lichtsilhouetten. D. und N. haben als erste fixierbare Lichtbilder hergestellt, konnten jedoch noch keine Kopien machen. Dies gelang erst dem Engländer Talbot durch die Talbottypie, die die Daguerreotypie völlig verdrängte und die Herstellung von beliebig vielen Positiven nach einem Papier-Negativ ermöglichte. Weitere Fortschritte wurden durch Verwendung von anderen Schichtträgern, Glas usw. und verschiedenen Bindemitteln für das Halogen-silber, z. B. Gelatine an Stelle von Kollodium, erzielt. Immer noch hatte die Photographie jedoch den grundsätzlichen, den Anwendungsbereich stark einschränkenden Mangel, daß die Schichten lediglich für blaues bzw. kurzwelligeres Licht emp-

findlich waren. Hier schuf H. W. Vogel Wandel. 1873 stellte er die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen, die in englischen Platten zur Herabsetzung des Lichthofes enthalten waren, fest. Bei den methodischen Versuchen über die Brauchbarkeit der verschiedenen Farbstoffe als optische Sensibilisatoren gelangte er 1884 zur Anwendung des Chinolins von Chinolinrot und Chinolinblau und schuf hiermit die erste, als Azalin-Platte bezeichnete panchromatische Emulsionsschicht. Durch diese Platte wurde der Dreifarbenphotographie und insbesondere der Reproduktionstechnik eine enorme Entwicklung zuteil. Neben seinem Hauptarbeitsgebiet beschäftigte sich Vogel jedoch auch mit anderen Problemen der Photographie. Er führte z. B. das Röhrenphotometer und als sensitometrische Lichtquelle das Magnesiumlicht ein. Ferner ist auf ihn die Erstreckung des Urheber-Rechtschutzes auf photographische Erzeugnisse zurückzuführen.

Anschließend brachte Herr Paul Hanneke als früherer Schüler Vogels einige persönliche Erinnerungen zum Vortrag, die durch Lichtbilder aus dieser Zeit illustriert wurden.

Prof. W. König, Dresden: „Über die Chemie der Sensibilisatoren.“

Als H. W. Vogel unter der großen Zahl von Farbstoffen, die ihm durch die aufblühende Teerfarbenindustrie und durch die Hochschul-Laboratorien zur Verfügung gestellt worden war, diejenigen mit sensibilisierender Wirkung heraussuchte, konnte er noch nicht eine Voraussage über die vermutliche Wirkung der Farbstoffe machen, da deren Konstitution zum größten Teile erst viel später festgestellt wurde. Das gilt z. B. für das Korallin, Eosin, für das Williamssche Cyanin und das wichtige, von Jacobsen hergestellte Chinolin- und Isochinolinrot. Diese Farbstoffe gehören der Triphenylmethanreihe an bzw. leiten sich vom Typus der Cyanine ab. Auch heute noch liefern hauptsächlich diese beiden Klassen die guten Sensibilisatoren, während zahlreiche andere Farbstoffklassen, z. B. Azofarbstoffe, für die Sensibilisierung ganz unwichtig sind.

Bei dem Vergleich eines Vertreters der Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. des Erythrosins, mit dem Cyanin von Williams, findet man bei beiden Verbindungen Ketten von doppelten und einfachen C-Bindungen, also konjugierte Systeme, von denen ein Teil manchmal aus cyclischen bzw. heterocyclischen Bindungen sich zusammensetzt, jedoch auch nur kettenförmig

<sup>1)</sup> Die auf der Tagung gehaltenen Vorträge werden, wie nachträglich bestimmt wurde, ausführlich in einem Sonderheft der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie abgedruckt.