

## Neuere Verfahren zur Verhüttung von Eisenerzen

Von Prof. Dr.-Ing. R. DURRER, Eisenhüttenmännisches Institut der T. H. Berlin

Eingeg. 29. März 1939

Zur Erzeugung von Roheisen dient fast ausschließlich der altehrwürdige Hochofen, der baulich und betriebstechnisch sich zwar im Laufe der Zeit stark verändert hat, metallurgisch grundsätzlich aber noch gleich arbeitet wie vor Jahrhunderten. Das Eisenerz wird mit dem Reduktionsmittel durch die Gicht in den Ofen gebracht und rutscht allmählich nach unten, den aufsteigenden heißen Ofengasen entgegen. Vor den Formen, durch die mehr oder weniger vorgewärmte Luft eingeblasen wird, verbrennt der größte Teil des Brennstoffes — auf dem Umwege über Kohlen säure — zu Kohlenoxyd. Dieses Kohlenoxyd strömt mit dem Luftstickstoff nach oben, die Eisenoxyde teilweise reduzierend und die Beschickung erwärmend, sich selbst dabei abkühlend.

Je nach der Art der Beschickungsbestandteile — Erz und Kohle — ist gegebenenfalls noch ein Zuschlag erforderlich; insbes. bei hohem Schwefelgehalt der Beschickung muß die Schlacke kalkbasisch sein, um den störenden Schwefel aufnehmen zu können. Bis um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts<sup>1)</sup> wurden die Hochofen ausschließlich mit Holzkohle betrieben, die sehr schwefelarm ist. Heute wird fast überall mit Koks gearbeitet, da Holz und damit Holzkohle viel zu teuer ist und — abgesehen vom Preis — den Bedarf der Eisenindustrie auch nicht annähernd decken könnte<sup>2)</sup>. Und der Koks ist es, der den größten Teil des Schwefels in den Ofen bringt. Die Erze können, wenn dies überhaupt notwendig ist, durch entsprechende Vorbehandlung entschwefelt werden, so daß ohne besondere Entschwefelung im Hochofen ein schwefelarmes Roheisen anfällt. Es kann in diesem Falle „sauer“ gearbeitet werden, d. h. mit einer verhältnismäßig sauren Schlacke, die nicht nur den Vorteil hat, daß sie den Kalkzuschlag ganz oder teilweise erübrigt, sondern auch einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als kalkreiche Schlacken. Die üblichen im wesentlichen aus Kalk und Kieselsäure bestehenden Schlacken haben bei etwa 45%  $\text{SiO}_2$  ihren niedrigsten Schmelzpunkt. Eine solche oder ähnliche Schlacke ist bei der im Hochofen üblichen Arbeitsweise für eine Entschwefelung nicht geeignet; sie muß in einem solchen Falle basischer geführt werden.

So bildet heute der Kokshochofen die Grundlage für die Eisengewinnung. Etwa sieben Achtel des in ihm erzeugten Roheisens werden im Stahlwerk in Stahl umgewandelt; nur etwa ein Achtel wird in Gießereien oder auch unmittelbar, ohne Umschmelzen, zu Gußstücken vergossen. Der Hochofen wird üblicherweise so betrieben, daß alle für die Erzielung der für das Roheisen gewünschten Zusammensetzung erforderlichen Umsetzungen in ihm erfolgen, daß also das fertige Roheisen abgestochen wird.

Das Erz, aus dem das Roheisen gewonnen wird, muß für die Verhüttung im Hochofen geeignet sein. Es muß eine gewisse Stückigkeit und Festigkeit besitzen, um den Ofengasen das Durchströmen durch die Beschickung zu ermöglichen, um im Ofen nicht durch das gewaltige Ge-

wicht der Beschickung zermalmt zu werden. Es muß auch in seiner Zusammensetzung der Hochofenarbeit angepaßt sein, es darf keine Stoffe enthalten, die den Hochofengang stören oder ein unbrauchbares Eisen bedingen. Der Eisengehalt schwankt außerordentlich stark. Die eisenreichsten Erze enthalten annähernd 70% Fe, nach unten hin ist die Grenze durch wirtschaftliche Erwägungen gezogen. So liegt der Eisengehalt der Minette nur bei etwa 30%, ist also verhältnismäßig niedrig. Das Erz hat aber den großen Vorteil, daß es sauer (hoher Kieselsäuregehalt) und basisch (hoher Kalkgehalt) vorkommt und so gemischt (gemöllert) werden kann, daß kein Kalkzuschlag mehr erforderlich ist (selbstgängiger Möller).

Unter besonders günstigen Verhältnissen können auch noch Erze wirtschaftlich verhüttet werden, deren Eisengehalt wenig über 20% liegt. Eine besondere Schwierigkeit liegt jedoch vor, wenn nicht nur der Eisengehalt niedrig, sondern der Kieselsäuregehalt sehr hoch ist, wie das bei den sog. „armen Erzen“ der Fall ist. Um beim üblichen

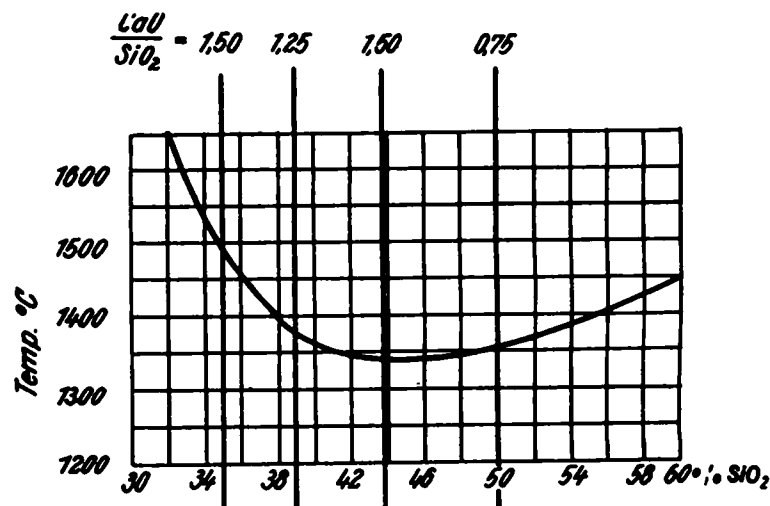


Abb. 1. Freilauftemperaturen von Hochofenschlacken mit 12 bis 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nach Johnson.

Hochofenverfahren bei beträchtlichem Schwefelgehalt des Möllers, der bei Verwendung von Koks stets vorliegt, eine zufriedenstellende Entschwefelung zu erzielen, muß entsprechend kalkbasisch gearbeitet werden. Abb. 1 kennzeichnet nach J. E. Johnson jr.<sup>3)</sup> die Freilauftemperaturen (die Temperaturen, bei denen die Schlacke „frei läuft“) von Kalk-Kieselsäure-Schlacken mit 12—15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da auch die Hochofenschlacken im wesentlichen aus Kalk und Kieselsäure bestehen und im übrigen vor allem noch Tonerde enthalten, gibt das Diagramm einen guten Anhalt für die Abhängigkeit der Temperatur, bei der Schlacke gut fließt, von der Zusammensetzung.

Die Holzkohlenhochofenschlacken liegen in der Nähe des Temperaturminimums von etwa 45%  $\text{SiO}_2$ , haben aber dementsprechend eine geringe Entschwefelungswirkung. Die Schlacken der Kokshochofen müssen wesentlich basischer sein, um die erforderliche Entschwefelung herbeiführen zu können. Sie haben aber auch dementsprechend höhere Frei-

<sup>1)</sup> 1735 wurde zum ersten Male Koks als Brennstoff im Hochofen erfolgreich verwendet.

<sup>2)</sup> Schweden arbeitet zum größten Teil noch mit Holzkohle und erzeugt jährlich mehrere hunderttausend Tonnen Holzkohlenroheisen; in anderen Ländern sind nur noch vereinzelt Holzkohlenhochofen in Betrieb.

<sup>3)</sup> Met. chem. Engng. 1916, 363; Stahl u. Eisen 38, 957 [1918].

lauftemperaturen, und die Kokshochöfen müssen schon aus diesem Grunde heißer arbeiten.

Bei den armen Erzen, die neben einem niedrigen Eisengehalt sehr viel Kieselsäure aufweisen, müßte man metallurgisch und wirtschaftlich zu große Mengen Kalk zusetzen, um zu der bei Kokshochöfen üblichen Basizität zu kommen, womit auch der Koksverbrauch entsprechend stiege, so daß dieser Weg unpraktisch wäre.

Die Erde besitzt große Vorkommen an solchen armen Erzen; das Problem ihrer Verhüttung steht vor allem dort zur Erörterung, wo arme Erze reichlich, übliche Erze aber nur in ungenügendem Umfange vorhanden sind. Das ist in Deutschland in ausgesprochenem Maße der Fall, und deshalb hat Deutschland auch dieses Problem energisch angepackt, als es wieder Großmacht wurde und dementsprechend bestrebt sein mußte, sich in der Eisenversorgung so weit wie möglich unabhängig zu machen. Auch andere Länder, vor allem England, haben sich mit der Aufgabe der Verhüttung armer Erze befaßt.

Das Problem kann auf verschiedenen Wegen angepackt werden. Es liegt zunächst nahe zu prüfen, ob das Erz durch entsprechende Vorbehandlung (**Aufbereitung**)<sup>4)</sup> in einen solchen Zustand gebracht werden kann (höherer Eisengehalt, niedrigerer Kieselsäuregehalt), daß es in der üblichen Weise im Hochofen zu verhütten ist. Wertvolle Arbeit ist in dieser Hinsicht schon geleistet worden. Es kann nicht allgemein gesagt werden, ob es zweckmäßig ist, arme Erze aufzubereiten, da jedes Erz seine Eigenarten hat und auf die Möglichkeit hin, aufbereitet zu werden, besonders geprüft werden muß. Im allg. ist jedoch bei der Aufbereitung mit einem erheblichen Eisenverlust zu rechnen, der besonders dann stark ins Gewicht fällt, wenn die Eisenerzvorräte eines Landes nicht sehr reich sind, wenn das Erz also haushälterisch behandelt werden muß. Sind die Erze oolithischer Natur und soll durch die Aufbereitung die Grundmasse, in der die Oolithe eingebettet sind, entfernt werden, so ist neben der Größe der Körner vor allem der Eisengehalt der Grundmasse maßgebend. Je höher er ist, um so größer ist unter sonst gleichen Bedingungen der Eisenverlust. Weiter ist zu berücksichtigen, daß man mit der Verhüttung armer Erze nur dann Aussicht hat, zu einem befriedigendem Ergebnis zu kommen, wenn das an sich schon wenig wertvolle Erz nicht durch Sonderbehandlung zu sehr verteuert wird. Die Stellungnahme zu der Frage der Aufbereitung ist in erster Linie davon abhängig, ob sie privatwirtschaftlich oder vom Standpunkt der Landesversorgung aus untersucht werden soll. Fällt die Entscheidung zugunsten der Aufbereitung und wird durch die Aufbereitung ein Konzentrat erzielt, das in seiner Zusammensetzung üblichem Erz entspricht, so ist dessen Verhüttung kein Problem mehr; soll aber das Erz ohne besondere Aufbereitung, nur gegebenenfalls durch Rösten von Wasser und Kohlensäure befreit, reduziert werden, so erhebt sich die Frage, wie das geschehen soll.

Eine Entschwefelung durch Kalk in der üblichen Weise kommt aus den erörterten Gründen nicht in Frage. Schlägt man aber dem Erz keinen Kalk zu oder nur so viel, um die

Schlacke schmelzbar zu machen, also als Flußmittel, so ist die Entschwefelung zu gering, das Roheisen fällt mit einem zu hohen Schwefelgehalt an, um unmittelbar verwendet zu werden. Hier setzt die Idee des sog. „sauren Schmelzens“ ein, darin bestehend, daß das Eisen im Hochofen ohne Rücksicht auf die Entschwefelung erzeugt und erst außerhalb des Ofens entschwefelt wird. Diese Arbeitsweise stimmt grundsätzlich in ihrem ersten Teil mit der des Holzkohlenhochofens überein, in dem auch sauer gearbeitet wird; sie unterscheidet sich von ihr durch die zusätzliche Behandlung nach dem Abstich. Die Entschwefelung des abgestochenen Eisens wird meist mit Soda durchgeführt, kann aber auch durch ein anderes geeignetes Verfahren erfolgen, z. B. durch Kalk. Die metallurgischen Grundlagen des sauren Schmelzens werden von *M. Paschke* und *M. Paschke, E. Peetz*<sup>5)</sup> und *T. P. Colclough*<sup>6)</sup> behandelt.

Die Möglichkeit der sauren Verhüttung armer Erze hat bereits bedeutungsvolle Auswirkungen auf Verwertung von Erzvorkommen und damit auf die Ausgestaltung der Eisenindustrie gehabt. Ein gutes Beispiel dafür gibt das alte Eisenland England. Während sich dort früher die Eisenindustrie vorwiegend an der Küste bei der Kohle angesiedelt hatte, ist vor mehreren Jahren eine Eisenerzeugung auf den eisenarmen, phosphorhaltigen Eisenerzen im Innern des Landes entwickelt worden. So ist vor etwa fünf Jahren ein Hüttenwerk in Corby (Northamptonshire) auf der Grundlage von Erzen (etwa anderthalb Milliarden Tonnen) folgender Zusammensetzung errichtet worden:

Nach *H. A. Brasner*<sup>7)</sup>  
(grubenfeuchtes Erz,  
abgerundete Zahlen)

30 %	Fe
0,2 %	Mn
8 %	SiO <sub>2</sub>
6 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7 %	CaO
0,6 %	MgO
0,3 %	S
17 %	Glühverlust
14 %	Feuchtigkeit

Nach *F. Lilje*<sup>8)</sup>

26 — 30 %	Fe
6 — 9 %	SiO <sub>2</sub>
6 — 8 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3 — 4 %	CaO
0,3 — 0,6 %	P

Um einen für die Entschwefelung üblichen Möller zu erzielen, wäre ein beträchtlicher Kalkzusatz erforderlich, der nicht nur den Eisengehalt entsprechend verringerte und die Schlackenmenge vergrößerte, sondern bei dem beträcht-

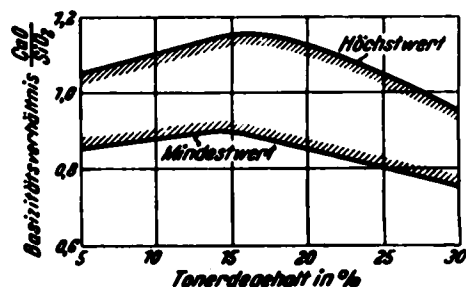


Abb. 2. Höchst- und Tiefstwerte des Verhältnisses  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  für die Schlacke in Abhängigkeit vom Tonerdegehalt; nach Colclough.

lichen Tonerdegehalt des Erzes auch eine schwer schmelzbare Schlacke und eine starke Erhöhung des Koksverbrauches ergäbe. Zur Erzielung einer gut schmelzbaren Schlacke muß das Verhältnis  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  sorgfältig eingehalten werden (Abb. 2). Die sich ergebende Schlacke hatte im Mittel folgende Zusammensetzung<sup>9)</sup>:

34 %	SiO <sub>2</sub>	25 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30 %	CaO	5 %	MgO
$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,88$			

<sup>4)</sup> Gießerei 22, 560 [1935]; 23, 454 [1936]; Rdsch. techn. Arb. 16, Nr. 48, S. 2 [1936]; Stahl u. Eisen 57, 1114 [1937].

<sup>5)</sup> J. Iron Steel Inst. 124, 547, 574, 581, 584 [1936]; Stahl u. Eisen 56, 1367 [1936]; Iron Coal Trades Rev. 122, 806 [1936].

<sup>6)</sup> Stahl u. Eisen 59, 113, 264 [1939]; Vierjahresplan 8, 370, 472 [1939].

<sup>7)</sup> Stahl u. Eisen 56, 537 [1936]; s. a. 55, 1214 [1935].

<sup>8)</sup> Nach W. Lenning, ebenda 58, 26 [1938].

<sup>9)</sup> Neuere Arbeiten über die Aufbereitung armer Erze: W. Luyken, Über Aufbereitungsversuche mit Erzen des Salzgitter Höhenzuges. Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 7, 25 [1925]; Neumann, Der Eisenerzbergbau der Gutehoffnungshütte in Südwestdeutschland. Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 4, 187 [1936]; W. Luyken, Zur Nutzbarmachung der armen deutschen Eisenerze, Metall u. Erz 24, 611 [1937]; G. Sengfelder, Die Aufbereitungsverfahren der Studiengesellschaft für Doggererze unter Berücksichtigung der bisher im Großbetrieb erzielten Ergebnisse, Stahl u. Eisen 57, 732 [1937]; E. Senfter, Entwicklung der Schmelzaufbereitung armer Eisenerze auf Grund energie- und wärnewirtschaftlicher Berechnungen, ebenda 57, 1373 [1937]; darin S. 1374: „Vorhandene Aufbereitungsverfahren für Doggererze“; H. Röchling, Aufgaben der Eisenhüttentechnik, Vierjahresplan 2, 395 [1936].

T. P. Colclough<sup>10)</sup> kennzeichnet die Höchst- und Tiefstwerte, zwischen denen die Zusammensetzung der Schlacke liegen soll, um genügend flüssig zu sein. Eine Gegenüberstellung vom üblichen und sauren Verfahren ergibt eine Verminderung des Koksverbrauches um etwa 20% und eine Leistungssteigerung von 25% für Thomasroheisen und von 15% für Gießereiroheisen<sup>11)</sup>.

Diese englischen Erze sind allerdings gutartige „arme Erze“. Ihr Säureüberschuß ist verhältnismäßig gering. Die Basizität der sich ergebenden Schlacke ist vor allem durch das Verhältnis Kalk: Kieselsäure gekennzeichnet. Es liegt beim gewöhnlichen Hochofenbetrieb i. allg. über 1,2, bei den in Corby zur Verhüttung gelangenden Erzen nur wenig unter 1. Bis zu etwa 0,7 hinab können Schlacken bei üblicher Betriebsweise noch verarbeitet werden; fällt CaO:SiO<sub>2</sub> noch tiefer, so werden die Schlacken zu zähflüssig (glasig); es muß ihnen zur Erzielung eines genügenden Flüssigkeitsgrades — ohne Rücksicht auf Entschwefelung — Kalk zugesetzt werden. In Corby liegen bei saurem Arbeiten Koksverbrauch und Schlackenmenge je Tonne erzeugten Eisens wenig über 1000 kg, während für die deutschen armen Erze diese Werte beträchtlich höher sind.

Für Deutschland ist das Problem der Verwertung armer Erze noch viel wichtiger als für England. Der Eiseninhalt der normalen Erze Großdeutschlands (die armen Erze also nicht berücksichtigt) kann auf etwa 1/2 Mrd. t geschätzt werden. Das ist wenig, wenn man berücksichtigt, daß Deutschland in der Roheisenerzeugung an zweiter Stelle in der Welt steht mit fast einem Viertel der Welterzeugung, und daß die Weltvorräte an üblichen Eisenerzen einen Eiseninhalt von mehr als 25 Mrd. t aufweisen<sup>12)</sup>. Das wieder erstarkte Deutschland hat deshalb die über die üblichen Erze hinaus in großer Menge vorhandenen Vorräte an armen Erzen angepackt und bereits erfolgreiche Arbeit zu ihrer Verwertung geleistet.

Auf den Röchlingschen Eisenwerken in Völklingen wurde die Verhüttung süddeutscher Doggererze nach dem sauren Verhüttungsverfahren durchgeführt<sup>13)</sup>, wobei sich ohne Kalkzuschlag eine Schlacke etwa folgender Zusammensetzung ergab:

44 % SiO <sub>2</sub>	19 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
29 % CaO	5 % MgO
CaO : SiO <sub>2</sub> = 0,67.	

Die Gutehoffnungshütte erzeugt nach dieser Arbeitsweise seit 1937 Thomasroheisen<sup>14)</sup>. Diese Arbeiten, über die *Lennings*<sup>14)</sup> eingehend berichtet, sind in ihrem Ergebnis und den daraus zu ziehenden Folgerungen sehr aufschluß-

reich. Vor der Verhüttung mit saurer Schlackenführung waren arme Erze in Mengen von etwa 11% dem üblichen Möller zugegeben worden, wobei die Schlacke folgende Zusammensetzung hatte:

32—33 % SiO <sub>2</sub>	11—12 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40—42 % CaO	4—5 % MgO
CaO : SiO <sub>2</sub> = 1,26.	

Die hierdurch erforderlichen Mehrmengen an Kalkstein und damit an Schlacke bewirkten eine Leistungsverminderung von etwa 20%.

Die Erniedrigung der Basizität CaO:SiO<sub>2</sub> durch saure Erze ist durch den mit steigendem Kieselsäuregehalt abnehmenden Flüssigkeitsgrad begrenzt; dieser Grenzwert liegt in der Nähe von 0,7. Außer dem Verhältnis CaO:SiO<sub>2</sub> ist vor allem auch der Tonerdegehalt von Einfluß auf das Verhalten der Schlacke, der besonders bei den Schlacken von Corby eine bedeutende Höhe erreicht (etwa 25%).

Die Basizität der armen Erze im engeren Sinne liegt stets tiefer, so daß schon ein gewisser Kalksteinzuschlag erforderlich ist, um die für den notwendigen Flüssigkeitsgrad der Schlacke erforderliche Basizität herbeizuführen. Dieser Zuschlag ist aber unverhältnismäßig geringer als der für die Bildung einer üblichen basischen Entschwefelungsschlacke. Mit dem Sauerwerden der Schlacken nimmt ihre Aufnahmefähigkeit für Schwefel beträchtlich ab. *Lennings* beobachtet einen Schwefelgehalt der Schlacke von etwa 0,6% bei CaO:SiO<sub>2</sub> = 0,7; er nimmt mit steigender Basizität zu und erreicht bei CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,2 einen Wert von etwa 1,8%. Da jedoch bei der Verhüttung armer Erze — auch bei saurer Schlackenführung — die Schlackenmenge beträchtlich größer ist als beim üblichen Betrieb, so wird durch diesen Umstand die Entschwefelung begünstigt, da natürlich der Umfang der Entschwefelung mit steigender Schlackenmenge unter sonst gleichen Verhältnissen zunimmt. Mit wachsendem Kieselsäuregehalt steigt der Eisenverlust durch die Schlacke: Die Schlacke nimmt mehr Eisenoxydul auf, sie hält infolge der höheren Zähigkeit auch mehr Eisen als Granalien zurück. Eine weitere Auswirkung des höheren Kieselsäuregehaltes der Schlacke ist eine stärkere Reduktion von Kieselsäure und damit ein höherer Siliciumgehalt im Roheisen. Bei der Erzeugung von Thomasroheisen ist das insofern unerwünscht, als nach den bisherigen Erfahrungen im Thomasbetrieb bei Siliciumgehalten über etwa 0,5% Schwierigkeiten auftreten. Wo nunmehr aber die Notwendigkeit zum Verblasen höher silicierten Eisens gegeben ist, müssen diese Schwierigkeiten überwunden werden, was sich auch bereits grundsätzlich als möglich erwiesen hat. Vor allem gelingt dies durch eine entsprechende Gestaltung des Converters, durch heißes und verhältnismäßig langsames Arbeiten<sup>15)</sup>.

Der Schwefelgehalt zeigt eine starke Abhängigkeit vom Siliciumgehalt: Mit steigendem Siliciumgehalt fällt der Schwefelgehalt. Dieser Einfluß des Siliciums ist wohl in der Hauptsache nicht unmittelbar, vielmehr zeigt ein wachsender Siliciumgehalt eine steigende Temperatur an, die eine bessere Entschwefelung bewirkt. Ob und gegebenenfalls in welchem Umfang Silicium dadurch direkt wirkt, daß Schwefelsilicid gebildet und dieses von der sauren Schlacke aufgenommen wird, steht nicht fest.

<sup>10)</sup> Weitere Arbeiten über die Verhüttung armer Erze: F. Wesemann, Grundsätzliche Betrachtungen zur Durchführung vergleichender Wirtschaftlichkeitsrechnungen für die Verarbeitung eisenarmer Inlandserze, Arch. Eisenhüttenwes. 12, 223 [1938/39]; E. Houdremont, Einige Aufgaben der deutschen Metallurgie, ihre nationale und internationale Bedeutung, Stahl u. Eisen 58, 1185 [1938]; A. Wilhelmi, Die Verhüttung eisenarmer Erze, insbes. von geröstetem Gutmadinger Doggererz, Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 6, 233 [1938]; M. Paschke, C. Pfannenstmidt, Gießereiroheisen aus eisenarmen deutschen Erzen und seine Verwendung in der Gießerei, Gießerei 25, 539 [1938]; P. Goerens, Fortschritte der Eisenhütten-technik, Vierjahresplan 8, 365 [1939].

<sup>11)</sup> J. Iron Steel Inst. 124, 547, 574, 581, 584 [1936]; Stahl u. Eisen 56, 1367 [1936]; Iron Coal Trades Rev. 122, 806 [1936].

<sup>12)</sup> Weitere Arbeiten über die Verhüttung von Northamptonshire-erzen: R. S. McCaffery, Year Book Amer. Iron Steel Inst. 1938, 189; W. A. Haven, Blast Furnace Steel Plant 20, 601 [1938].

<sup>13)</sup> Im Jahre 1938 betrug die Welterzeugung an Roheisen rund 82 Millionen t, an der die Vereinigten Staaten mit etwas mehr als 19, Deutschland mit etwas weniger als 19 Millionen t beteiligt waren.

<sup>14)</sup> H. Röchling, Zur Frage der Verhüttung armer deutscher Eisenerze, Z. Ver. deutsch. Ing. 80, 293 [1936]; H. Röchling, Wie das Problem der Verhüttung der armen deutschen Eisenerze gelöst wurde, Der Völklinger Hüttenmann 8, 3 [1937]; H. Röchling, Aufgaben der Eisenhütten-technik, Vierjahresplan 2, 395 [1938]; Z. Ver. deutsch. Ing. 82, 899 [1938]; E. Senfter, Entwicklung der Schmelzaufbereitung armer Eisenerze auf Grund energie- und wärmewirtschaftlicher Berechnungen, Stahl u. Eisen 57, 1373 [1937].

<sup>15)</sup> W. Lennings, Erschmelzen von Thomasroheisen im Hochofen mit saurer Schlackenführung aus eisenarmen deutschen Erzen, Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 6, 1 [1938]; W. Lennings, Erschmelzen von Thomasroheisen im Hochofen mit saurer Schlackenführung aus eisenarmen deutschen Erzen, Stahl u. Eisen 58, 25, 52, 623 [1938]; W. Lennings, Um die Verbreiterung der deutschen Eisengrundlage (Die Verwendung eisenarmer deutscher Erze in Hochofen). Dtsch. Bergwerks-Ztg. 40, Nr. 10, S. 1, 8, Nr. 11, S. 9 [1939].

Das beim sauren Schmelzen abgestochene Eisen ist schwefelreich und muß außerhalb des Ofens nach einem der bekannten Verfahren entschwefelt werden. Im allg. wird hierfür Soda verwendet, die — fest oder flüssig verwendet — eine ausgezeichnete Entschwefelung bewirkt<sup>14)</sup>. Sie kann ohne Schwierigkeit von einigen zehntel Prozents auf einige hundertstel Prozente durchgeführt werden. W. Bading, A. Krus<sup>15)</sup> berichten über eine erfolgreiche Entschwefelung mit Kalk im Stürzelberger-Ofen.

Die Entwicklung des sog. sauren Schmelzens hat also zu dem Erfolg geführt, arme Erze zu verhütten. Ob eine Aufbereitung vorausgehen hat, muß von Fall zu Fall entschieden werden; vor allem spielt dabei die sich ergebende Schlackenmenge und der entstehende Eisenverlust eine wichtige Rolle. Ein Kalkzuschlag ist nur insoweit erforderlich, als er zur Verflüssigung der Schlacke dient, aber nicht zur Entschwefelung, die außerhalb des Ofens durchgeführt wird. Gegenüber der üblichen Verhüttung mit basischer Schlacke, die bei den eigentlichen armen Erzen (wenig Eisen, viel Kieselsäure) unsinnig wäre, ergeben sich beim sauren Schmelzen eine geringere Schlackenmenge und damit ein niedrigerer Koksverbrauch und eine höhere Leistung.

Die Beschränkung des sauren Schmelzens auf Schlacken mit einer Basizität  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  von mindestens etwa 0,7 ist durch die Arbeitstemperatur gegeben. Mit steigender Temperatur im Ofen können auch saurere Schlacken verarbeitet werden; der Arbeitsbereich des Ofens kann also durch heißeres Arbeiten erweitert werden. Diese „Heißverhüttung“ hat aber noch eine weitere Auswirkung: Mit steigender Temperatur nimmt die Entschwefelung zu. Diese Temperaturabhängigkeit der Entschwefelung ist zahlenmäßig noch nicht untersucht worden; Beobachtungen im Betrieb<sup>16)</sup> und Tastversuche im Laboratorium beweisen jedoch ein solches Verhalten grundsätzlich. Es erscheint auf Grund dieser Feststellungen nicht ausgeschlossen, daß auch mit saurer Schlacke bei entsprechend heißem Arbeiten im Ofen eine genügend weitgehende Entschwefelung zu erzielen ist. Bewahrheitet sich diese Vermutung, dann wäre es möglich, bei saurer Schlackenführung im Ofen zu entschwefeln. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß fallende Basizität und steigende Temperatur die Reduktion der Kieselsäure begünstigen und damit einen wachsenden Siliciumgehalt im Eisen bewirken.

Durch die Verbilligung der Erzeugung von Sauerstoff nach dem Fränkl-Verfahren<sup>17)</sup> ist die Grundlage für eine möglicherweise umwälzende Änderung in der Verhüttung gegeben. Beim gewöhnlichen Hochofenbetrieb werden je Tonne erzeugten Eisens etwa 3000 m<sup>3</sup> Luft in das Gestell eingeblasen. Diese Luftmenge enthält etwa 600 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub>; der etwa viermal so große Rest ist Ballast und muß durch den Hochofen, durch die Gasleitungen und Reinigungsapparaturen bis zum Verwendungsort mitgeschleppt werden. Der

Mensch hat sich an diese Arbeitsweise gewöhnt und sich mit ihr abgefunden, weil er die Luft unentgeltlich erhält. Abgesehen vom Preis ist dieses Verfahren unsinnig. Es kann verlassen werden, wenn der Sauerstoff genügend billig ist. Diese Voraussetzung ist durch das Fränkl-Verfahren geschaffen worden, so daß nunmehr mit Versuchen begonnen werden konnte, den Hochofen mit sauerstoffreicher Luft zu betreiben.

Der Wärmetransport im Hochofen vom Gestell in die oberen Zonen erfolgt durch die nach der Gicht zu strömenden Gase. Mit der spezifischen Gasmenge steigt unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Temperatur der Beschickung. Wird umgekehrt die spezifische Gasmenge vermindert, so fällt die Temperatur von Gas und Beschickung nach der Gicht zu schneller ab. Beträgt bei einem Ofen die Gichttemperatur 300° bei gewöhnlichem Windbetrieb und wird an Stelle von atmosphärischer Luft sauerstoffreiche Luft eingeblasen, so vermindert sich deren Menge, da je Gewichtseinheit vor den Formen zu verbrennenden Kohlenstoffs eine bestimmte Sauerstoffmenge nötig ist, die insgesamt eingeblasene Gasmenge also mit steigendem Sauerstoffgehalt geringer wird. Dadurch vermindert sich auch der Wärmetransport vom Gestell nach oben, die Temperatur des aufsteigenden Gases fällt schneller ab, die Gichtgastemperatur sinkt. Das Gas verläßt also die Gicht mit einer niedrigeren Temperatur und führt weniger fühlbare Wärme mit sich. Dementsprechend sinkt der Koksverbrauch. Der geringere Koksverbrauch je Tonne Roheisen vermindert auch seinerseits den Sauerstoffbedarf und damit die spezifische Gasmenge<sup>20)</sup>. Ist die Gichtgastemperatur auf etwa 100° gesunken, so hat eine weitere Senkung praktisch keinen Wert mehr; durch eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes des eingeblasenen Gases wird also in dieser Hinsicht kein Vorteil mehr erzielt.

Der höhere Kohlenoxydanteil des Ofengases erhöht bei gleicher Temperatur den Umfang der sich in der Zeiteinheit abspielenden indirekten Reduktion. In entgegengesetzter Richtung wirkt das unter den angenommenen Bedingungen gegenüber dem Betrieb mit gewöhnlicher Luft schnellere Sinken der Ofengastemperatur.

Das Einblasen konzentrierteren Sauerstoffs bewirkt eine höhere Verbrennungstemperatur im Gestell; die Wärme steht bei höherer Temperatur zur Verfügung. Das Reaktionsgeschehen im Gestell verschiebt sich also in der durch höhere Temperatur bedingten Richtung: Die Schlacke wird besser ausreduziert, ausgegart, Kieselsäure und Manganoxydul werden weitergehend reduziert, die Eisenverluste sinken, die Schmelztemperatur der Schlacke kann höher sein.

Das Ergebnis eines solchen Arbeitens ist also geringerer Brennstoffverbrauch, bessere Ausreduktion des Möllers und eine Leistungssteigerung, die noch durch den Umstand verstärkt wird, daß bei gleichbleibender Windpressung in der Zeiteinheit zwar die gleiche Gasmenge, aber eine größere Sauerstoffmenge in den Ofen eingeblasen wird.

Da unter den gemachten Voraussetzungen beim Betrieb mit sauerstoffreichem Wind die oberhalb des Gestells zur Verfügung stehende Wärme kleiner ist als beim gewöhnlichen Betrieb mit atmosphärischer Luft, so muß auf einen geringeren Wärmebedarf im Schacht hingearbeitet werden. Bei den armen Erzen mit ihrem oft hohen Gehalt an Wasser und Kohlensäure ist hierauf besonders zu achten, was z. B. durch vorbereitendes Rosten außerhalb des Ofens möglich ist.

<sup>20)</sup> Tatsächlich wird infolge der geringeren spezifischen Gasmenge auch weniger Wärme mit dieser in den Ofen gebracht (der Wind ist im allgemeinen auf 700—900° vorgewärmt). Die Schlußfolgerung auf den Gesamtbrennstoffbedarf trifft im Prinzip aber für höhere Sauerstoffgehalte, bei denen der Koksverbrauch wieder steigt (Niederschachtofen, siehe unten), dennoch zu, da außerhalb des Ofens weniger Wärme für die Vorwärmung aufgewendet wird.

<sup>14)</sup> In den für das „saure Schmelzen“ angeführten Veröffentlichungen wird auch die Entschwefelung mit Soda behandelt. Nachstehend sind weitere Literaturstellen über die Entschwefelung armer Erze angegeben: P. Bardenheuer, H. Ostermann, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 9, 129 [1927]; M. Paschke, Stahl u. Eisen 55, 989 [1935]; 56, 338 [1936]; 57, 1114 [1937]; 58, 628 [1938]; F. Körber, W. Oelsen, ebenda 58, 905, 943 [1938]; W. Oelsen, ebenda 58, 778, 1212 [1938]; N. Theisen, ebenda 58, 773 [1938]; A. Holchuh, ebenda 58, 133, 628 [1938]; G. S. Evans, Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ. Nr. 962.

<sup>15)</sup> Stahl u. Eisen 58, 1457 [1938].

<sup>16)</sup> Siehe S. 381: Die Entschwefelung wird mit steigendem Siliciumgehalt und damit höherer Temperatur besser.

<sup>17)</sup> R. Linde (Glückauf 72, 114 [1936]) gibt den Energieverbrauch für die Erzeugung eines Gasgemisches mit 98 % O<sub>2</sub> zu 0,45 kWh/m<sup>3</sup> an. Bei einem Energiepreis von 2 Pf./kWh kostet ein Kubikmeter mit 98 % O<sub>2</sub> etwa 1,5 Pf. Siehe auch C. P. Hochgesand, Das Linde-Fränkl-Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen. Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte 4, 14 [1935]. Bei einem Preis des Gichtgases von 2,50 RM. je 10<sup>3</sup> kcal kann 80 %iger Sauerstoff zu etwa 0,8 Pf./m<sup>3</sup> hergestellt werden.

Die Verhüttung mit sauerstoffreichem Wind wurde in jahrelanger Arbeit auf der Gutehoffnungshütte durchgeführt. *W. Lennings*<sup>21)</sup> berichtet ausführlich über das Ergebnis, das sich insbes. in einer beträchtlichen Leistungssteigerung und Koksersparnis äußert.

Die Verwendung von sauerstoffreicher Luft ermöglicht die Erzielung hoher Temperatur, wie sie zur Entschwefelung mit saurer Schlacke und Verarbeitung hochsaurer Schlacke in Betracht (vgl. S. 380) kommt. Auf diese Möglichkeit der Entschwefelung und der Verhüttung stark saurer Erze hat bereits *E. Karwat*<sup>22)</sup> hingewiesen. Allerdings bewirkt ein solches Arbeiten auch einen verhältnismäßig hohen Siliciumgehalt im Eisen, der gegebenenfalls stören kann.

Liegt die Gichttemperatur bei etwa 100°, so bewirkt eine weitere Sauerstoffanreicherung, daß diese praktisch untere Temperaturgrenze im Ofen sich nach unten verschiebt, daß der obere über dieser 100°-Zone liegende Schachtteil praktisch nicht mehr arbeitet, also überflüssig wird. Neue Öfen können entsprechend niedriger gebaut werden. Bei alten Öfen kann diesem Umstand durch Umlaufgas oder Verbrennung von Ofengas im Schacht Rechnung getragen werden.

Die Überlegung, mit steigender Sauerstoffkonzentration den Ofen niedriger zu bauen, führt zu einem interessanten Schluß. Verwendet man praktisch nur Sauerstoff, so wird, auf den allein wirksamen Sauerstoff bezogen, gegenüber dem Luftbetrieb nur etwa ein Fünftel der Gasmenge eingeblasen, und die nach der Verbrennung im Gestell aufsteigende Gasmenge ist etwa doppelt so groß wie die eingeblasene, beträgt also nur etwa ein Drittel der beim Windbetrieb in Frage kommenden. Der Ofen wird, wenn er nur so hoch gebaut wird, daß die Gichttemperatur etwa 100° beträgt, sehr niedrig. Eine solche Anlage ist bei gleicher Leistung bedeutend billiger als eine normale Hochofenanlage. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, daß an Stückigkeit und Festigkeit der Möllerbestandteile nicht so hohe Anforderungen zu stellen sind wie bei der Verhüttung in Hochofen, sie können kleinerstückig und weicher sein. Es ist möglich, verhältnismäßig minderwertige Kohle zu verwenden und dadurch den Betrieb beträchtlich zu verbilligen und in manchen Gebieten überhaupt erst zu ermöglichen.

Soll die Gasmenge im Schacht zum besseren Wärmetransport oder zur Verstärkung der indirekten Reduktion vergrößert werden, so kann dies z. B. durch Einblasen von Kohlenoxyd<sup>23)</sup> in das Gestell erfolgen. Werden auf 21 Teile Sauerstoff 79 Teile Kohlenoxyd — durch verschiedene Blasformen — in das Gestell eingeblasen, so ändert sich thermisch im Gestell gegenüber dem Luftbetrieb nichts, da das Kohlenoxyd sich — insgesamt betrachtet — neutral verhält wie der Stickstoff. Der Wärmetransport durch das Ofengas in die Rast erfolgt also in gleichem Umfange wie beim Luftbetrieb. Da nach dem Übergang in die Rast das Kohlenoxyd reduzierend wirkt, tritt dadurch auch eine gewisse Änderung im Wärmetransport ein gegenüber dem Luftbetrieb, bei dem mehr als die Hälfte des Gases aus Stickstoff besteht. Der Anteil der indirekten Reduktion an der Gesamtreaktion ist in diesem Falle wesentlich höher als beim Luftbetrieb, während er bei Verwendung von Sauerstoff allein infolge der schnell abfallenden Temperatur vom Gestell nach der Gicht hin niedriger ist. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Elektrohochofen, wo auch das Gas weit reicher ist an CO als beim üblichen Blashochofen (das Gas besteht zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus CO, während

das Hochofengichtgas nur etwa 30% CO enthält). Die Gas-temperatur im Schacht ist jedoch verhältnismäßig niedrig, so daß das Erz im wesentlichen direkt reduziert wird.

Zur besseren Vorwärmung der Beschickung beim Sauerstoffbetrieb kann auch in den oberen Ofenzonen ein Teil des Gases durch Einblasen von Luft verbrannt werden, auf welche Weise Verbrennungsenergie des Gases im Ofen selbst nutzbar gemacht wird<sup>24)</sup>.

Diese Gedanken sollen lediglich zeigen, welche Möglichkeiten zum mindesten theoretisch bestehen. Ob sie sich ganz oder teilweise verwirklichen lassen, kann nur der praktische Versuch zeigen. Erweist sich die Idee des mit hochhaltigem Sauerstoff betriebenen Niederschachtofens als praktisch durchführbar, dann ergäben sich einschneidende Auswirkungen. Ein gegenüber dem Blashochofen viel niedrigerer Ofen (Niederschachtofen) mit kleinerem Durchmesser wäre bei gleicher Leistung in der Anlage und im Betrieb billiger; die Winderhitzer wären überflüssig, die Maschinen- und Transportanlagen gestalteten sich wesentlich einfacher. Legierungen, für deren Herstellung heute nur der elektrische Ofen in Frage kommt, könnten im Sauerstoff-Niederschachtofen gewonnen werden. *E. Karwat*<sup>25)</sup> macht den Vorschlag, in einem solchen Niederschachtofen Meggener Kiesabbrände zu verhüten. Die Verhüttung von titanhaltigen Erzen wäre in einem solchen Ofen kein Problem mehr. Da das Ausbringen des Möllers an verschiedenen Elementen (z. B. Mangan, Chrom, Vanadin) mit der Temperatur wächst, würde ein solcher Ofen auch in dieser Hinsicht vorteilhaft sein. Auf diese Weise in genügend hoher Konzentration in das Roheisen kommende Elemente können in ähnlicher Weise wie beim von *Seth*-Verfahren durch kurzes Verblasen entfernt und gegebenenfalls nutzbar gemacht werden<sup>26)</sup>.

Während die Verhüttung mit Kohle und Sauerstoff im Niederschachtofen erst in der Überlegung existiert, ist die elektrische Verhüttung von Eisenerzen bereits den Weg zum Niederschachtofen gegangen. Die Entwicklung der elektrischen Verhüttung geht auf die Jahrhundertwende zurück. In Gebieten billiger elektrischer Energie, insbes. in Skandinavien, hat man zur Wärmeerzeugung an Stelle von Kohle elektrische Energie verwendet, während zur Reduktion Kohle beibehalten wurde. Die Anlehnung an den Hochofen hat zunächst beträchtliche Schwierigkeiten gebracht, die in jahrelanger Arbeit allmählich überwunden wurden. Es entstand der Elektrohochofen, der insbes. in Schweden lange Zeit gut gearbeitet hat. Ähnlich wie beim gedanklich entwickelten Sauerstoffofen beteiligt sich der Schacht des Elektrohochofens nur

<sup>21)</sup> Siehe den in Stahl u. Eisen 44, 750 [1924], für den Elektrohochofen gemachten Vorschlag, der sich sinngemäß auch auf den Sauerstoffofen anwenden ließe. Siehe auch die entsprechende Idee beim *Wiberg*-Verfahren.

<sup>22)</sup> Stahl u. Eisen 57, 1119 [1937].

<sup>23)</sup> Weitere Arbeiten über die Verhüttung mit sauerstoffreichem Wind: *F. Lürmann*, Vorteile, Nachteile und Kosten der Zumischung von Sauerstoff zum Gebläsewind der Hochofen, Stahl u. Eisen 82, 609 [1912]; *O. Trausenster*, On the use of oxygen in blast-furnace practice, J. Iron Steel Inst. 88, 226, 230 [1913]; *H. Blome*, Über die Zumischung von Sauerstoff zum Gebläsewind der Hochofen, Stahl u. Eisen 85, 1028 [1915]; *F. G. Cottrell*, The future of oxygen enrichment of air in metallurgical operations, Iron Age 105, 1791 [1920]; *F. W. Davis*, The use of oxygen or oxygenated air in metallurgical and allied processes, Bur. Mines Rep. Investigations Nr. 2502 [1923]; *R. Schenck*, Die Verwendung von Sauerstoff und sauerstoffreicher Luft bei der Roheisenerzeugung, Stahl u. Eisen 44, 521 [1924]; *A. Brünninghaus*, Die Gewinnung und Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft im Hüttenbetriebe, ebenda 45, 737 [1925]; *Ch. F. Ramsay*, A Chemical Engineer Views the Steel Industry, Amer. Inst. Min. Met. Engrs. [1934], Techn. Public. 582; *E. Karwat*, Einfluß der Sauerstoffanreicherung des Windes auf den Wärmehaushalt des Hochofens, Stahl u. Eisen 55, 535 [1935]; *C. O. Bannister*, Der Hochofen als chemische Anlage, Iron Steel Ind. 8, 121 [1935]; *R. Durrer*, Sauerstoff als Hilfsmittel bei den metallurgischen Verfahren, Stahl u. Eisen 57, 1118 [1937].

<sup>24)</sup> Stahl u. Eisen 55, 533, 565 [1935]; Dtsch. Bergwerks-Ztg. 40, Nr. 10, S. 1, 8, Nr. 11, S. 9 [1939].

<sup>25)</sup> Brennstoff-Chem. 17, 141 [1936].

<sup>26)</sup> Praktisch käme Gichtgas in Frage, das bei praktisch reinem Sauerstoff etwa  $\frac{1}{3}$  CO enthalten dürfte. Beim Elektrohochofen wird mit einem solchen „Umlaufgas“ gearbeitet.



wenig an der Reduktion, die im wesentlichen direkt — also im Gestell mit Kohle — vor sich geht. Auch hier lag der Gedanke des Überganges zum Niederschachtofen nahe, aber es waren auf diesem Wege noch manche Aufgaben elektrischer und baulicher Art zu lösen. Dies ist in den letzten fünfzehn Jahren gelungen, und heute werden für die elektrische Verhüttung nur noch Niederschachtofen gebaut. Dieser wenige Meter hohe, eigentlich nur noch aus einem Herd bestehende Ofen ist geschlossen, um die wertvollen Gase auffangen zu können. Die Elektroden werden durch das Gewölbe in den Ofen geführt; sie sind in einer Geraden oder — neuerdings — im Dreieck angeordnet. Dieser Ofen stellt wie der Sauerstoff-Niederschachtofen an die Beschickung in physikalischer Hinsicht geringere Anforderungen; vor allen Dingen kann — was bei der elektrischen Verhüttung von besonderem Vorteil ist — gegenüber dem Koks oder der Holzkohle minderwertige Kohle verwendet werden.

Wirtschaftlich ist die elektrische Verhüttung der im Blashochofen etwa gleich, wenn ein Kilogramm der für die Verhüttung in Frage kommenden Kohle etwa fünfmal so viel kostet wie eine Kilowattstunde. Da dies nur in wenigen Gebieten, die überhaupt in Frage kommen, zutrifft, entfällt auch nur ein geringer Teil der gesamten Eisenerzeugung auf die elektrischen Öfen. Immerhin hat die elektrische Verhüttung in den letzten Jahren eine beträchtliche Entwicklung durchgemacht, insbes. Italien hat sich auf Grund seiner Wasserkräfte diesem Verfahren zugewendet. Es haben sich zwei Bauarten herausgebildet: der norwegische „Tysland-Hole-Ofen“ und der deutsche „Siemens-Elektro-roheisen-Ofen“.

Dieser Ofen wird heute bis zu einer Leistung von etwa 10000 kW entsprechend einer Erzeugung von 60 bis 100 t in 24 h (je nach den Arbeitsbedingungen, insbes. dem Erz) gebaut. Seine Entwicklung ist aber noch in Fluß, so daß noch manches von ihm zu erwarten ist.

Während bis vor kurzem die Auffassung bestand, daß im elektrischen Ofen nur verhältnismäßig reiche Eisenerze verhüttet werden könnten, ist durch Versuche, die 1937 in der Schweiz mit Fricktaler Erz (etwa 30% Fe) durchgeführt wurden, nachgewiesen worden, daß deren Verhüttung im elektrischen Niederschachtofen metallurgisch möglich ist<sup>27)</sup>.

Alle bisher behandelten Öfen sind Schachtofen, in denen die feste Beschickung nach unten rutscht, dem aufsteigenden Gase entgegen. Diese Arbeitsweise verlangt eine gewisse Stückigkeit und Festigkeit vom Möller; diese Forderung wächst mit der Höhe des Schachtes. Im Gegensatz hierzu kann in einem Drehofen, wie er in der Zementindustrie gebraucht wird, die Beschickung in kleinstückiger Form aufgegeben werden. Das ist nicht nur wirtschaftlich vorteilhaft, wenn Feinerz oder kleinstückige Kohle zur

Verfügung stehen, sondern auch metallurgisch zweckmäßig, da hierdurch die für die Reaktionen in Betracht kommende Fläche größer und die Mischung der Möllerbestandteile besser ist.

Verschiedentlich ist schon der Versuch gemacht worden, den Drehofen zur Verhüttung von Eisenerzen zu verwenden. Solange auf flüssiges Eisen hingearbeitet wurde, schlugen die Versuche wirtschaftlich fehl, hauptsächlich infolge der schnellen Zerstörung der Auskleidung. Das aus dem Wälzverfahren hervorgegangene **Krupp-Rennverfahren** arbeitet zwar auch mit dem Drehofen, aber nicht auf flüssiges, sondern auf teigiges Eisen hin, also unterhalb des Schmelzpunktes wie die alten Rennfeuer. Es entsteht ein stahlartiges Erzeugnis, das durch Zerkleinerung und Magnetscheidung von der Schlacke getrennt wird. Die auf diese Weise gewonnenen „Luppen“ sind noch nicht fertig; sie müssen durch Umschmelzen in gebrauchsfertiges Eisen verwandelt werden.

Bei diesem Verfahren werden über 90% des im Möller enthaltenen Eisens gewonnen, was gegenüber den Aufbereitungsverfahren ein Vorteil ist, wenn es sich darum handelt, möglichst wenig Eisen zu verlieren. Es eignet sich besonders für verhältnismäßig eisenarme, saure Erze und stellt sich dementsprechend dem sauren Schmelzen an die Seite. Bei der gegenüber den auf flüssiges Eisen arbeitenden Methoden verhältnismäßig niedrigen Temperatur werden zwar das Eisen zum größten Teil, der Phosphor weitgehend, Mangan und Silicium jedoch nur unvollständig reduziert; diese Beschränkung der Reduktion mit sinkender Temperatur kann gegebenenfalls bei Erzen nutzbar gemacht werden, die Oxyde enthalten, deren Reduktion unerwünscht ist<sup>28)</sup>.

Während die Versuche, im Drehofen flüssiges Eisen zu gewinnen, gescheitert sind, waren sie im kürzeren Trommelofen erfolgreich. Dieser zur Verwertung der Meggener Abbrände entwickelte Trommelofen (**Stürzelberger-Verfahren**) liefert ein ausgezeichnetes Eisen, das infolge der möglichen hochbasischen Schlacke sehr schwefelarm ist. Dieser Umstand hat auch zu einem erfolgreichen Versuch geführt, in einem Hochofen hergestelltes Roheisen im **Stürzelberger-Ofen** zu entschwefeln<sup>29)</sup>.

Die Bestrebungen, Eisenerz unmittelbar auf Stahl zu verhütten (direkte Eisengewinnung), werden zwar immer noch fortgesetzt, sind aber noch nicht zu einem praktischen Ergebnis gelangt<sup>30)</sup>. Die unterhalb des Schmelzpunktes des Eisens durchgeführten Verfahren arbeiten verhältnismäßig langsam und führen zu einem Eisen, das — um verwendet werden zu können — noch einer weiteren Behandlung bedarf. Die niedrigere Arbeitstemperatur gegenüber dem indirekten Verfahren über das Roheisen gibt die Möglichkeit, unerwünschte, im Erz enthaltene Oxyde nicht oder in geringerem Umfange zu reduzieren, als dies im Hochofen der Fall ist. Diese Möglichkeit hat aber noch keine praktische Verwertung gefunden. Die unmittelbare Verhüttung zu flüssigem Stahl hat den Vorteil höherer Arbeitsgeschwindigkeit. Außer beim Roheisen-Erz-Verfahren, das metallurgisch aber nicht dem Zweck nach als

<sup>27)</sup> Arbeiten über die elektrische Verhüttung: J. Leffler, A. Grönwall, Making Pig Iron in electric Furnaces, Nordisk Rotogravyr, Stockholm 1921; H. Christiansen, Die Eisengewinnung in Norwegen, Metals and Alloys 7, 225 [1936]; G. Ongaro, La produzione della ghisa al forno elettrico dalle ceneri di pirite, La Chimica e l'Industria 14, 57 [1936]; R. Durrer, Erzeugung von Roheisen mit Hilfe elektrischer Energie, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 337 [1936]; Ver. dtsch. Eisenhüttenleute: Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens, 14. Aufl., Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1937, S. 68; I. Hole, Elektrisk tackjärnstillverkning i den norska Spigerverksugnen, Jernkontorets Ann. 121, 667 [1937]. M. Kauchtschischwili, Aufgaben des Lichtbogenreduktionsofens in der Eisen-, Metallhütten- und chemischen Industrie, Siemens-Veröffentlichungen 1937, 43; R. Durrer, Über das Problem der Eisengewinnung in der Schweiz, Schweizer. Bauztg. 110, 27 [1937]; R. Groß, Die neuzeitlichen metallurgischen Elektroschmelzöfen, Siemens-Veröffentlichungen 1937, 17; R. Durrer, Eisenerzverhüttung in der Schweiz, Stahl u. Eisen 58, 1105 [1938]; R. Durrer, Zur Frage der Eisenerzverhüttung in der Schweiz, Schweizer. Bauztg. 112, 261 [1938].

<sup>28)</sup> Arbeiten über das Krupp-Rennverfahren: F. Johansen, Das Krupp-Rennverfahren, Stahl u. Eisen 54, 969 [1934]; H. Bansen, Die Stahlerzeugungsverfahren im Lichte der Stoff- und Energiewirtschaft, ebenda 55, 1205 [1935]; E. Houdremont, Einige Aufgaben der deutschen Metallurgie, ihre nationale und internationale Bedeutung, ebenda 58, 1185 [1938].

<sup>29)</sup> Arbeiten über das Stürzelberger-Verfahren: F. Eulenstein, A. Krus, Eisengewinnung im Trommelofen, ebenda 57, 6 [1937]; H. Hofmeister, Eisengewinnung im Drehofen nach dem Stürzelberger-Verfahren, Demag-Nachr. XII, Nr. 1, S. 7 [1938]; W. Bading, A. Krus, Entschwefelung von Roheisen mit gebranntem Kalk im Stürzelberger-Trommelofen, Stahl u. Eisen 58, 1457 [1938].

<sup>30)</sup> Vom Krupp-Rennverfahren und vom Stürzelberger-Verfahren, welche Arbeitsweisen bis zu einem gewissen Grade auch als „direkte Verfahren“ anzusehen sind, wird hier abgesehen; sie sind vorstehend gesondert angeführt.

direktes Verfahren anzusprechen ist, ist dieser Weg noch nicht mit wirtschaftlichem Erfolg gegangen worden.

Überblickt man die Entwicklung der Verhüttung von Eisenerz auf Eisen, so ergibt sich das Bild, daß auch heute noch — wie vor Jahrhunderten — fast alles Eisenerz den Hochofen passiert. Zwar hat sich im Laufe der Zeit manches geändert, die Holzkohle ist durch Koks ersetzt worden, die Öfen werden größer gebaut, der transporttechnische und maschinentechnische Teil ist dem heutigen Stande der Technik angepaßt, aber die Metallurgie ist im Grunde die gleiche geblieben: Kohle wird mit Luftsauerstoff verbrannt, um die erforderliche Arbeitstemperatur herbeizuführen, bei der die Reduktion durch Kohle und aus ihr hervorgegangenes Kohlenoxyd erfolgt. Ein einschneidender Fortschritt war es, als 1828 der Wind vor dem Einblasen in den Ofen erhitzt wurde und wenige Jahre später zu diesem Zwecke Gichtgas verwendet wurde; aber die Ausgangsstoffe sind die gleichen geblieben.

Eine grundlegende Änderung erfolgte auch, als zu Beginn dieses Jahrhunderts der für die Wärmeerzeugung erforderliche Teil des Brennstoffes durch elektrische Energie ersetzt wurde; aber diese Art der Verhüttung spielt mengenmäßig eine untergeordnete Rolle, wie auch die Erzeugung von Eisen im Drehofen. Ob sich diese Verfahren in der Zukunft stärker durchsetzen können, ist heute nicht zu sagen; immerhin erscheint es unwahrscheinlich, daß in absehbarer Zeit der Preis für eine Kilowattstunde in maßgebenden Eisengebieten auf etwa ein Fünftel des Preises für ein Kilogramm Koks herabsinken wird, welches Verhältnis die wirtschaftliche Gleichheit zwischen Verhüttung im elektrischen und im Hochofen kennzeichnet.

Von grundlegender Bedeutung erscheint aber das Weglassen des Stickstoffs beim Einblasen von Sauerstoff in den Ofen. Kann es weitgehend verwirklicht werden, so werden Ofen und Arbeitsweise einschneidend verändert werden und sich neue Arbeitsmöglichkeiten ergeben. [A. 32.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 15. März 1939 in Freiburg.

M. Delépine, Paris: „Über einige Anwendungen von Isomorphismus.“

Da man beim Polonium immer nur über unwägbar Mengen verfügt, kann man keine einzelnen Kristalle erhalten, die für Wertigkeitsuntersuchungen dienen könnten. Nachdem es aber Guillot gelungen ist, Polonium- und Kobalt(III)-diäthylthiosulfocarbamat zusammen zu kristallisieren, ist Polonium als dreiwertig anzusprechen. Da es auch mit Iridium<sup>III</sup> oder Ir<sup>IV</sup> zusammen kristallisiert, schließt man auf die Existenz von Po<sup>III</sup> und Po<sup>IV</sup>. Ein Po<sup>I</sup> konnte nicht beobachtet werden.

In Untersuchungen über Dipyridino-tetrachloride hat Votr. zwei gut getrennte Reihen von Isomeren erhalten, von denen die eine rot, die andere orangegelb ist. Welche cis und welche trans ist, kann man mit chemischen Methoden nicht entscheiden, da während der Umsetzungen gewisse Umlagerungen erfolgen. Man hat aber den Fall infolge des starken Dichroismus des orangegelben Iridium-dipyridinotetrachlorids entscheiden können. Da der Dichroismus auf das Chlorid PtPy<sup>2</sup>Cl<sup>4</sup> von Anderson, mit welchem es synkristallisiert, übertragen werden kann, da ferner nach Werner in diesem die beiden Pyridinmoleküle nebeneinanderliegen, hat man in den orangegelben Salzen die cis-Verbindung vor sich.

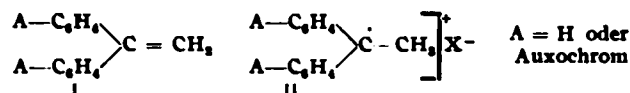
Votr. erklärte darauf den Begriff der aktiven racemischen Körper, der sich sehr einfach von der Existenz des Isomorphismus zwischen zwei racemischen Körpern A und B ableiten läßt. Wenn die Konstituenten a<sup>+</sup> und a<sup>-</sup>, b<sup>+</sup> und b<sup>-</sup>, von A und B unter sich selbst, a<sup>+</sup> mit b<sup>+</sup>, a<sup>-</sup> mit b<sup>-</sup> isomorph sind, versteht man, daß im gewöhnlichen racemischen Produkt, a<sup>+</sup> + a<sup>-</sup>, der Bestandteil a<sup>-</sup> ganz oder teilweise durch b<sup>-</sup>, oder a<sup>+</sup> durch b<sup>+</sup> ersetzt werden kann. Wenn die spezifischen Drehungsvermögen von a<sup>+</sup> und b<sup>-</sup> mit den Molekulargewichten nicht in einem umgekehrten Verhältnis stehen, bleibt für a<sup>+</sup> und b<sup>-</sup> ein rückständiges Drehungsvermögen. Obwohl die Verbindung wie ein racemischer Körper aus zwei enantiomorphen Molekülen besteht, ist sie aktiv; daher der Name „aktiver racemischer Körper“, der auf den ersten Blick unerwartet ist. Votr. hat eine gewisse Anzahl dieser Verbindungen hergestellt.

Die Existenz der aktiven racemischen Körper erlaubt einige Fragen zu lösen. Mit einem optisch aktiven Körper a<sup>+</sup>, der B (aus b<sup>+</sup> + b<sup>-</sup> bestehend) entgegengestellt wird, ist es möglich, einen aktiven racemischen Körper a<sup>+</sup> + b<sup>-</sup> (mit einer gewissen Menge von B verbunden oder nicht) zu erhalten. Man hat also B gespalten. Aus der Analyse der erhaltenen Kristalle kann man auf das Drehungsvermögen von b<sup>-</sup> schließen. Da sich kein anderer Vorgang abspielt, um zum Ziele zu gelangen, als eine Kristallisation, vermeidet man eine Racemisierung, so daß man für b<sup>-</sup> oft weit größere Werte findet als mit den alten Methoden.

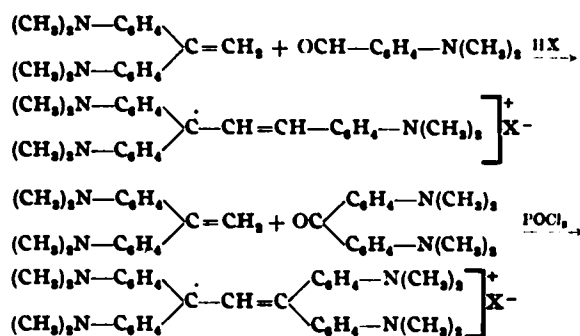
Wenn man die Assoziation a<sup>+</sup> + b<sup>-</sup> betrachtet, sieht man daß b<sup>-</sup> nicht notwendigerweise eine linksdrehende Substanz darstellt, sondern eine Substanz, die eine mit a<sup>+</sup> enantiomorphe Struktur besitzt, und die deshalb rechts- oder linksdrehend sein kann. Diese Art von Fragen war von seiten Werners der Gegenstand gewisser, mit den Löslichkeiten in Verbindung stehender Beobachtungen gewesen, die nicht von allen angenommen wurden. Der Gebrauch der aktiven racemischen Körper erlaubt, wenn der Versuch gelingt, beweisbringende Schlußfolgerungen über die Konfiguration von b in Beziehung zu a zu erhalten. Die Methode erscheint unangreifbar.

R. Wizinger, Zürich: „Über Triaryl- und Tetraarylmethine.“

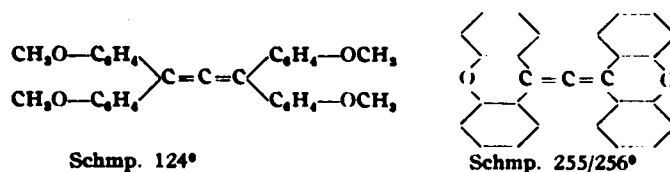
In unsymmetrischen Diaryläthylenen (I) bzw. in deren Säureadditionsprodukten, den Diarylmethylcarbeniumsalzen (II)



ist die Methylen- bzw. Methylgruppe zu den mannigfachsten Kondensationsreaktionen befähigt (vgl. D. R. P. 639910), wie vom Votr. schon 1930 festgestellt wurde<sup>1)</sup>. Durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden entstehen Triarylmethine, durch Kondensation mit Ketonen Tetraarylmethine, z. B.:



Durch Abspaltung von Säure lassen sich aus diesen Farbsalzen die verschiedenartigsten Triaryl- und Tetraaryllallene erhalten, z. B.



Das Verfahren ist sehr vielseitiger Anwendung fähig<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 44, 469 [1931].

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. P. Dreifuß, Bonn 1933; Diss. A. Bellefontaine, Bonn 1935, und besonders Diss. G. Renckhoff, 1937.