

Die Bestimmung der Bildsamkeit von Steinkohlen nach der Dilatometermethode

Ihre Bedeutung für die Verbesserung von Koks aus Saar- und lothringischer Kohle

Von Dr.-Ing. H. Hoffmann, Völklingen

Einleitung

Der Koksbildungsvorgang oder genauer ausgedrückt der Vorgang der Bildung eines geflossenen Kokes von bestimmter Festigkeit läßt sich bekanntlich in zwei Hauptkomponenten oder Stadien zergliedern; und zwar:

1. Das Stadium der plastischen Verklüftung oder der Bildsamkeit,
2. Das Stadium der Entgasung.

Das erste Stadium beeinflußt hauptsächlich die Abriebfestigkeit und die Feinstruktur, d. h. den Grad und Charakter der Zellwände und Poren sowie die Stückdichte des Kokes.

Das zweite Stadium bestimmt im wesentlichen die Stückgröße, die Risse und Brüche sowie die Stückfestigkeit des Kokes.

In ihrem Ablauf treten die beiden Stadien zum Teil gleichzeitig auf und wirken gegenseitig aufeinander ein. Daher ist auch der eben genannte spezifische Einfluß jeder einzelnen Komponente auf die Koksbeschaffenheit bedingt nur so zu verstehen, daß die Auswirkungen der einen Komponente auf die Koksbeschaffenheit nur dann auftreten, wenn gewisse Voraussetzungen für den geeigneten Ablauf der anderen Komponente gegeben sind.

Beide Komponenten sind nun, abgesehen von der rohstofftechnischen Seite, stark abhängig von rein physikalischen Bedingungen, wie Erhitzungsgeschwindigkeit, Belastung, Korngröße und Schüttgewicht. Dabei wird unter Belastung die Möglichkeit verstanden, die Kohle beim Erhitzen an der Ausdehnung entweder ganz oder teilweise zu hindern.

Die wichtigsten Aufgaben der Verbesserung des Hochofenkokes sowie der Verbreiterung der Koks kohlengrundlage sind nur auf Grund der Erfassung und Kenntnis des Ablaufes und der Auswirkungen der beiden Hauptkomponenten der Koksbildung einer endgültigen Lösung näher zu führen. In der Erkenntnis, daß die schwierigen Probleme der Koksverbesserung und der Verbreiterung der Koks kohlengrundlage an der Saar und in Lothringen nicht auf rein empirischem Wege zu lösen sind, ist der Verfasser schon seit Jahren zum genannten Stadium der beiden Hauptkomponenten der Koksbildung übergegangen. Da der erste Teil dieses Versuchsprogramms, das Stadium der plastischen Verklüftung, wenigstens in Hinsicht der Saarkohle abgeschlossen ist, soll im folgenden über einen kleinen Ausschnitt aus den Ergebnissen berichtet werden. Bei den Versuchen wurden nicht nur Kohlen aus dem Saar- und Lothringen-Revier, sondern auch solche aus den wichtigsten Bezirken Großdeutschlands, Belgiens und Frankreichs herangezogen. Trotz des oft stark abweichenden Charakters dieser Kohlen von denen des Saar- und Lothringen-Reviere haben die hierbei erzielten Ergebnisse die für Saarkohlen gewonnenen grundsätzlichen Erkenntnisse bestätigt, wenn auch die zur Lösung der Koksverbesserungsprobleme in den einzelnen Kohlenbezirken einzuschlagenden Wege verschieden sind und daher eines besonderen zusätzlichen Studiums bedürfen.

Verfahren zur Bestimmung der Eignung von Kohlen zur Verkokung

Der Temperaturbereich der plastischen Verklüftung liegt zwischen etwa 350° und 500° und wird im Horizontal-kammerkoloefen mit einer durchschnittlichen Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 1° bis 3°/min durchschritten. Die Bestimmung der Bildsamkeit bezweckt, die in dieser Zone auftretenden Vorgänge laboratoriumsmäßig zu erfassen und ihre Auswirkungen auf die Koksbildung und die Koks Eigenschaften messend zu verfolgen. Die Bildsamkeitsmessung unterscheidet sich demnach wesentlich von anderen gebräuchlichen Verfahren zur Beurteilung des Verhaltens einer Kohle für ihren Einsatz in den Koksöfen.

Tiegelprobe

Die einfachste Methode dieser Art ist die sogen. Tiegelprobe, die außer der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile eine Beurteilung der Beschaffenheit des Verkokungsrickstandes gestattet. Streng genommen werden durch dieses Verfahren nur zwei wichtige Kohleigenschaften erfaßt, nämlich das Agglomerier- und das Blähvermögen. Infolge der ungehinderten freien Ausdehnung der Kohle und der Anwendung viel zu hoher Erhitzungsgeschwindigkeiten weicht dieses Verfahren zu sehr von den im praktischen Betrieb vorliegenden Verhältnissen ab, weshalb Schlüsse aus diesem Befund nur bedingten Wert haben.

Backfähigkeitzzahl

Bei anderen vielfach verbreiteten Verfahren wird die sogen. Backfähigkeitzzahl gemessen. Unter bewußtem Verzicht auf die wirklichen Verhältnisse im Betrieb wird der indirekte Weg gewählt, indem die Kraft gemessen wird, mit der die zu untersuchende Kohle beim Erhitzen eine inerte Substanz zu verklüften vermag. Wenn auch diese Verfahren den Vorteil einer verhältnismäßig breiten Backfähigkeitsskala aufweisen, so geben sie doch nur über eine für die Verkokungsneigung der Kohle wichtige Eigenschaft, nämlich das Bindevermögen, Auskunft. Ihr Versagen kommt besonders klar bei der Prüfung von pflanzenrestreichen Mattkohlen und harzreichen Glanzkohlen zum Ausdruck. Die Annahme, daß die Koksbildung ein einfaches, rein äußerliches Verklüften von beispielsweise 90% Kohlensubstanz durch eine relativ geringe Menge an Bindemittel sei, ist irreführend und kann die zellenförmige Natur des geflossenen Kokes, seine wichtigste und am meisten ins Auge fallende Eigenschaft, nicht erklären. Wie die Ergebnisse von Extraktionsversuchen beweisen, steht im übrigen nicht nur die Menge und Art der Extrakte in Beziehung zur Koksqualität, sondern insbesondere auch die Beschaffenheit des Rückstandes, also jenes Teiles der Kohle, der in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln nicht löslich ist.

Treibdruck

Mit Rücksicht darauf, daß die Tiegelprobe und besonders auch die Backfähigkeitzzahl keine sicheren Rückschlüsse auf die Verkokbarkeit einer Kohle zu

gebnisse empfehlen, aus den erhaltenen Werten die Bildung des Differentialquotienten $\frac{dl}{dt}$, d. h. die Veränderung der Längeneränderungen je Zeiteinheit vorzunehmen. Sie graphisch aufzutragen die sogen. Vorkonturkurve der Bildsamkeit darstellend.

Versuchsphasen

Die einzelnen Phasen bei der Versuchsdurchführung mit einer normalen Koks-kohle sind der Reihe nach folgende:

1. Verflüchtigung der hygroskopischen Feuchtigkeit, der okkludierten Gase, sowie derjenigen Gase, insbesondere der Kohlensäure, deren Entstehung bereits bei tiefen Temperaturen stattfindet. Diese Gase entweichen durch die poröse Kohle, ohne daß der Belastungskolben während dieser Periode sich verändert.
2. Mehr oder weniger vollständige Aufquellung der einzelnen die Kohlenschicht zusammensetzende Kohlentelchen, hervorgerufen durch die bereits bei niederen Temperaturen gebildeten Jopolymerisationsprodukte. Die Aufquellung, sowie die fast gleichzeitig hiermit einsetzende Destillation der in der Kohle fertig vorgebildeten Kohlenwasserstoffe und Wachse auf die Oberfläche der Teilchen leiten die Erweichung ein. Mit fortschreitender Erweichung der einzelnen Kohlenkörner bläht jedes für sich durch Ausbildung von gasgefüllten, parallel zur Auflage gestreckten Poren in seinem Innern. Der Temperaturabschnitt dieser Phase ist demnach gekennzeichnet durch eine lokale, sich auf die einzelnen Kohlentelchen beschränkende Plastizität, die nach *Davies und Mott* mit „primärer Plastizität“ zu bezeichnen ist. Während der primären Plastizität bleibt die Kohlensäule noch für die sich bildenden Gase durchlässig. Unter dem Einfluß des Belastungsgewichtes sinkt die teigige Kohlensäule zusammen, eine Bewegung, deren Ausmaß durch die Anzeigevorrichtung gemessen und mit Kontraktion bezeichnet wird.

Die einzelnen für sich geschmolzenen und aufgeblähten Kohlentelchen der Kohlensäule beginnen bei Behinderung der freien Ausdehnung unter dem Einfluß des durch den hohen inneren Gasdruck bewirkten Oberflächenflusses sich allmählich zu einer einheitlichen teigigen Masse zusammenzukitten, so daß die Zersetzungsgase nicht mehr entweichen können und die Säule der Kohlentelchen als Ganzes zum Aufblähen gelangt. Die Kontraktion ist demnach unterbrochen, der Belastungskolben steigt hoch. Das Ausmaß dieser Bewegung wird wiederum durch die Anzeigevorrichtung gemessen und mit Expansion bezeichnet.

Der eben geschilderte Zustand der Kohlensäule, in dem sich die Gasblasen zu nahezu kreisförmiger Gestalt ausbilden, wird nach *Davies und Mott* mit „sekundärer Plastizität“ benannt.

Die sekundäre Plastizität ist nun für die Koks-bildung von ausschlaggebender Bedeutung. Ohne Auftreten der sekundären Plastizität kann die Bildung eines geflossenen Kokes mit ausgesprochenem Zellengefüge, also eines abriebfesten und gleichzeitig spezifisch leichten Kokes mit hoher Gesamtporenoberfläche, überhaupt nicht stattfinden. Kohlen, die

lediglich nur in den Zustand der primären Plastizität einzuweichen vermögen, führen zur Bildung eines ungeschlossenen Kokes, dessen Struktur konvexartig erscheint und infolgedessen das Licht gut wiederstrahlt. Eine solche Struktur sei im folgenden nach dem in England hierfür gewählten treffenden Ausdruck „pebbly structure“ mit „Kieselstruktur“ bezeichnet. Ganz allgemein sind derartige Koke zu wenig abriebfest und spezifisch zu schwer.

Die für das Auftreten der sekundären Plastizität maßgebende einheitliche Zusammenkittung der einzelnen für sich geschmolzenen und geblähten Kohlenkörner ist nach *Davies und Mott* hauptsächlich von der Benetzbarkeit der Restkohle durch die mit der Gasentwicklung abgespaltenen Bitumenmengen abhängig. Die Benetzbarkeit der Restkohle steht in direkter Beziehung zu ihrem Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffgehalt. Je niedriger der Inkohlungsgrad oder je höher der Sauerstoffgehalt der Restkohle, desto schlechter ist die Benetzbarkeit und desto mehr Bitumen erfordert die Verkitung in der sekundären Plastizität.

4. Bei weiterer Temperaturerhöhung läßt die eigentliche Plastizität in der Kohlensäule mehr oder weniger plötzlich nach, und diese beginnt bei einer gegebenen Temperatur zu erstarren.

Mit dem Einsetzen der Wiederverfestigung der Kohlensäule hört selbstverständlich die Aufwärtsbewegung des Belastungskolbens an. Im allgemeinen ist hiermit der Versuch beendet.

Das Festwerden der Kohlensäule nach Überwindung des Zustandes der sekundären Plastizität ist nun immer mit einer plötzlichen Entbindung der während der Plastizität zurückgehaltenen Zersetzungsgase und Bitumenmengen, verbunden, eine Gas- und Dämpfabspaltung, für deren Ausmaß hauptsächlich die zum Auslösen der sekundären Plastizität notwendige Bitumenmenge bestimmend ist. Der unmittelbar nach der Wiederverfestigung der Kohlensäule einsetzende, von starker Gas- und Dämpfeentwicklung begleitete Zustand ist zweifellos die erste und Hauptursache der Bildung von Schwindungsrisen und -brüchen im Koks und von maßgebender Bedeutung für die Grobstruktur, die Stückfestigkeit und die Stenglichkeit oder Längsrisigkeit des Kokes (sogen. Trockenschwindung!).

Außer dieser bei dem Übergang des bildsamen Zustandes in den Halbkokszustand stattfindenden plötzlichen Schwindung der Koks-masse findet noch eine andere, allmählich auftretende Schwindung beim weiteren Erhitzen des gebildeten Halbkokes bis zum Hochtemperaturkoks statt (sogen. Feuerschwindung!).

Die bildliche Festlegung der geschilderten einzelnen Phasen des plastischen Zustandes nach der Dilatometermethode mit einer normalen Koks-kohle gibt nun die in *Abb. 2* dargestellte Kurve wieder. Man erkennt vier Kurvenabschnitte, und zwar:

1. den horizontalen Teil A B, vom Beginn des Versuches bei der Einsatztemperatur A bis zum Beginn der Kontraktion B,
2. den absteigenden Ast A C, vom Beginn der Kontraktion B bis zum Beginn der Expansion C,

¹⁾ R. G. Davies u. R. A. Mott, The softening and swelling of coal in relation to plasticity, Fuel Sci. Pract. 12, 330 [1933].

²⁾ H. Hoffmann, Grundätzliche Erwägungen über die Verbesserung von Hochofenkoks, Stahl u. Eisen 62, 848 [1942].

den aufsteigenden Ast C D, vom Beginn der Expansion C bis zu deren Ende D, vom horizontalen Teil D E, vom Ende der Expansion oder dem Wiederverfestigungspunkt bis zum Abbruch des Versuches E.

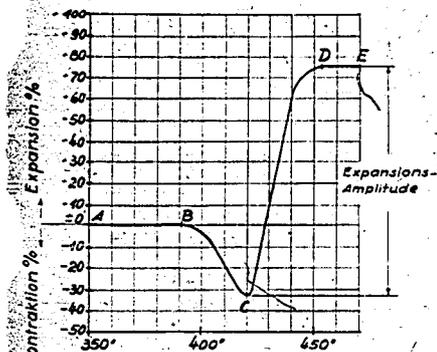


Abb. 2. Charakteristische Kurve einer normalen Koksprobe

Auswertung

Die Kurve ist ohne weiteres in mehreren aufeinanderfolgenden Versuchen für ein und dieselbe homogene, frische Kohlenprobe bei genauer Innehaltung der Versuchsbedingungen in ihrem ausschlaggebenden Verlauf reproduzierbar und gilt als die „charakteristische Kurve“ der betreffenden Kohle. Die geringste physikalisch-chemische oder rohstofftechnische Veränderung der Versuchskohle selbst, sei es beispielsweise Oxydation, unterschiedliche petrographische Zusammensetzung, Beimischung von Inertstoffen u. dgl., ruft eine Veränderung im Kurvenverlauf hervor, und dies mit einer Empfindlichkeit, wie es wohl bei kaum einem der gebräuchlichsten Prüfverfahren der Fall ist. Die erhaltenen Kurven können je nach der Natur der Kohle und den gewählten Versuchsbedingungen der Erhitzungsgeschwindigkeit, der Belastung, der Korngröße und des Schüttgewichtes äußerst verschieden ausfallen. Die Beurteilung der Kohlen nach dem Verlauf der Kurve wird in den nachfolgenden Anwendungsbeispielen näher besprochen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die absoluten Temperaturpunkte des Beginns der Kontraktion, des Beginns und des Endes der Expansion keine direkten eindeutigen Rückschlüsse auf den Koksbildungswert zulassen und daher auch nicht für die Beurteilung in Frage kommen. Die wichtigsten Elemente bei der Kurvenauswertung stellen das Ausmaß oder die Höhe der Kontraktion und der Expansion dar. Bei gut kokenden Kohlen ist insbesondere die Höhe der Gesamtexpansion, die sogen. Expansionsamplitude, der wichtigste Wertmaßstab, bei nicht bzw. mäßig schmelzenden und kokenden Kohlen verbleibt das Ausmaß der Kontraktion allein für die Bewertung übrig. In diesen, insbesondere bei den Grenzstufen der Kohलगattungen vorliegenden Fällen, bei denen die Kurve der Bildsamkeit unter Anwendung der Normalversuchsvorschrift nur Kontraktion an-

zeigt, ist es zwecks besseren Einblicks unerlässlich, mehrere Versuche mit höherer Erhitzungsgeschwindigkeit, höherem Belastungsgewicht und größerer Korngröße vorzunehmen.

Die Kurvenauswertung durch Feststellung der Kontraktions- und Expansionsgeschwindigkeit, wie sie sich aus den Neigungen der ab- und aufsteigenden Kurvenäste ergibt und besonders durch Aufstellung der Differentialkurve klarer in Erscheinung tritt, führt nur bei größeren Viscositätsunterschieden der Kohlenmelze zu eindeutigen Schlüssen. Desgleichen erweist sich der die Bildsamkeit nach unten und oben abschließende Temperaturbereich, die sogen. wirksame Bildsamkeitszone, lediglich bei sehr großen rohstofflichen Unterschieden als Wertmaßstab.

Die vielgestaltige rohstoffliche Art und Zusammensetzung der Kohle, sowie die Abhängigkeitsfaktoren bewirken selbstverständlich arteneigene größere Abweichungen in dem Vorhin geschilderten Kurvenverlauf. Auf diese Unterschiede wird bei der folgenden Besprechung der Anwendungsbeispiele besonders hingewiesen.

Untersuchung einzelner Inkohlungsstufen von Saarkohlen

Hierbei soll zuerst mit Beispielen der Saarkohle begonnen werden, da gerade bei dieser unzählige Bestätigungen des Dilatometerkurvenlaufes durch Verkokungsergebnisse aus der Praxis vorlagen. Zum näheren Studium des Kurvenverlaufes wurden insbesondere die Inkohlungsstufen der Saarkokskohlen kerangezogen. Zwecks Ausschüttung der durch unterschiedliche petrographische Zusammensetzung bedingten Einflüsse gelangten verhältnismäßig reine Vitrit- und Duritanreicherungen zur Untersuchung, die aus Stückkohlen der einzelnen Saarkohlen sorgfältig ausgeklaut wurden.

Saarvitrit

In Abb. 3 sind die bei zwei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten erhaltenen Kurven der Saarvitrite, nach ihrem Inkohlungsgrad geordnet, zusammengestellt. In der Abb. sind gleichzeitig die Angaben über Aschengehalt, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, C-, H- und O-Gehalt der entsprechenden Vitrite eingetragen. Sämtliche Vitrite, mit Ausnahme des Vitrits Velsen, zeigen im Kurvenverlauf an die Kontraktion anschließend einen mehr oder weniger starken Wiederaufstieg, d. h. es tritt also bei der Dilatometermessung die durch die Expansion angezeigte sekundäre Plastizität auf.

Vitrit ohne Expansion

Bei der Kurve des Vitrits Velsen fehlt der aufsteigende Ast und macht sich auch bei der höheren Erhitzungsgeschwindigkeit von 20°/min noch nicht bemerkbar. Der Vitrit Velsen tritt demnach bei der Versuchsdurchführung lediglich in den Zustand der primären Plastizität ein. Wie aus dem verhältnismäßig großen Ausmaß der Kontraktion, das bei Erhöhung der Erhitzungsgeschwindigkeit noch etwas weiter zunimmt, geschlossen werden kann, schmelzen die einzelnen Vitritkörner wohl jedes für sich; das gänzliche Ausbleiben der Expansion weist aber darauf hin, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen kein vollständiges und ausreichendes Zusammenkitten der einzelnen für sich geschmolzenen Kohleanteile stattfindet. Wohl läßt sich beim Velsen-Vitrit durch wesentliche Erhöhung der

Erhitzungsgeschwindigkeit oder durch Erhöhung des Schüttgewichtes und des Belastungsgewichtes, bzw. durch Vergrößerung der Korngröße ein Aufsteigen der Kurve nach der Kontraktion, also eine Expansion bewirken, aber immerhin deuten schon diese zur Aus-

Teiles des Koksbrandes, durch Auftreten einer mehr oder weniger breiten Zone ausgeprägter Kieselstruktur bemerkbar macht.

Bei guten Koksöhlen mit ausgesprochener sekundärer Plastizität bei der Versuchsdurchführung wirkt sich

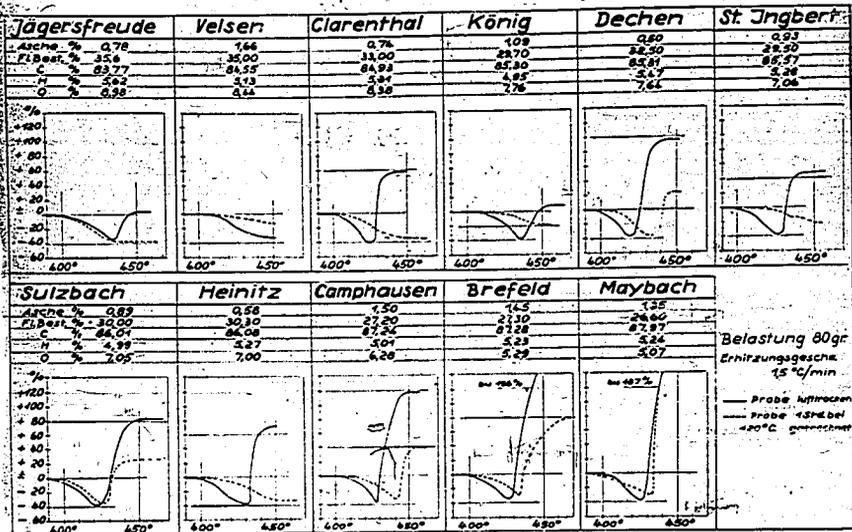


Abb. 3. Bildsamkeit der Saarvitrite

lösung der Expansion erforderlichen, die Versuchsnormvorschrift weit übersteigenden Maßnahmen darauf hin, daß ein aus Velsen-Vitrit im normalen Horizontal-kammerofen hergestellter Koks von zweifelhafter Beschaffenheit ist. Die Praxis bestätigt auch, daß die Velsen-Feinkohle bei stärkerer Vitritanreicherung, unter Berücksichtigung des Vorhandenseins der üblichen naturgegebenen Anteile an aschenreiche Schichten und Inertstoffen, einen ziemlich mürben, für Hochofenzwecke weniger brauchbaren Koks ergibt, der bei nur teilweise ausgeprägter Zellenstruktur in mehr oder weniger starkem Maße die sogen. Kieselstruktur aufweist. Wie Beobachtungen im Betrieb ergeben haben, tritt diese Kieselstruktur insbesondere im oberen Drittel des Koksbrandes auf, d. h. an einer Stelle, wo der Wärmebedarf der Ofenbeschickung infolge der stark endothermen Zersetzungsreaktionen des Wasserdampfes und der Kohlensäure und der starken Absorption der strahlenden Wärme durch die Gase und Dämpfe ein höherer ist als an den anderen Stellen der Ofenbeschickung. Durch das Setzen der beiden Nachbaröfen tritt infolge des höheren Temperaturgefälles zwischen Heizwand und frischgefülltem Ofen ein vielfacher Wärmeübergang an die Frischkohle ein, so daß vor allem im oberen Teil der Heizwand der Wärmefluß zu dem bereits weiter in Garung befindlichen Ofen nicht nur aufhört, sondern sogar eine umgekehrte Richtung einnehmen kann: Es ist diese Verkokungsverzögerung, welche sich an dem Koksstücken, vor allem des oberen

diese Verzögerung im Verkokungsfortschritt nicht aus; hingegen muß für Kohlen, die bei der Versuchsdurchführung nur primäre Plastizität zeigen, dieser bedeutungsvollen Tatsache die größte Beachtung geschenkt werden, da jeder in Garung stehende Ofen die Neufüllung zweier Nachbaröfen während einer Betriebszeit mützmacht.

Dieses im Zusammenhang mit der plastischen Beschaffenheit des Velsen-Vitrits geschilderte Kokungsverhalten im praktischen Betrieb gilt natürlich nur für den Vitrit oder eine stärkere Vitritanreicherung der Velsen-Kohle, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß ein günstiges Gemisch verschiedener petrographischer Gemengteile aus Velsen-Kohle, wie es insbesondere in den Velsen-Nüssen vorliegt, wiederum einen geeigneteren Kurvenverlauf und mithin ein besseres Kokungsverhalten aufweisen kann.

Vitrite mit Expansion

Wie bereits angedeutet, zeigen die Kurven der übrigen Vitrite im Anschluß an die Kontraktion einen mehr oder weniger starken Wiederaufstieg. Bei diesen Vitriten tritt also die durch die Expansion angezeigte sekundäre Plastizität auf. Sie liefern demnach bei den für den Dilatometerversuch gewählten Bedingungen und nach den vorliegenden Erfahrungen auch im Horizontal-kammerofen einen geflossenen abriebfesten Koks mit Zellenstruktur. Durch Erhöhung der Erhitzungsgeschwindigkeit wird das Expansionsvermögen dieser

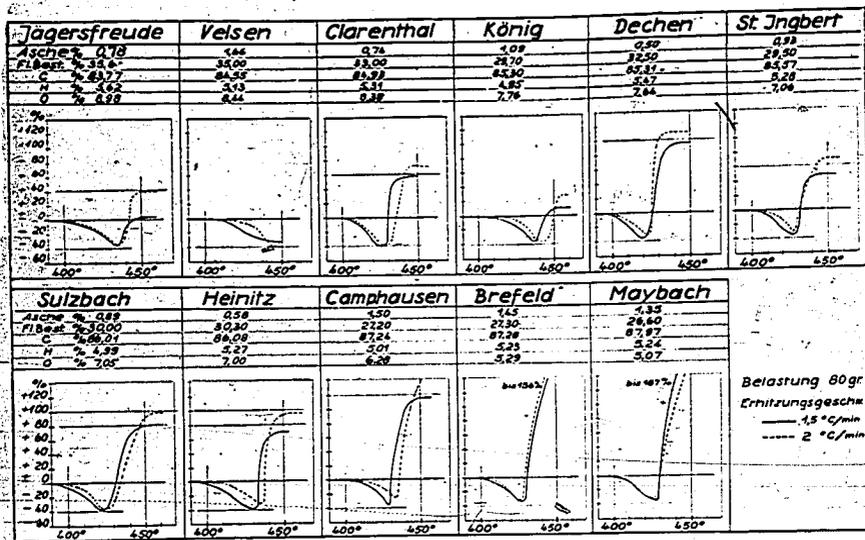


Abb. 4. Wärmeempfindlichkeit der Bildungsamkeit von Saarvitriten

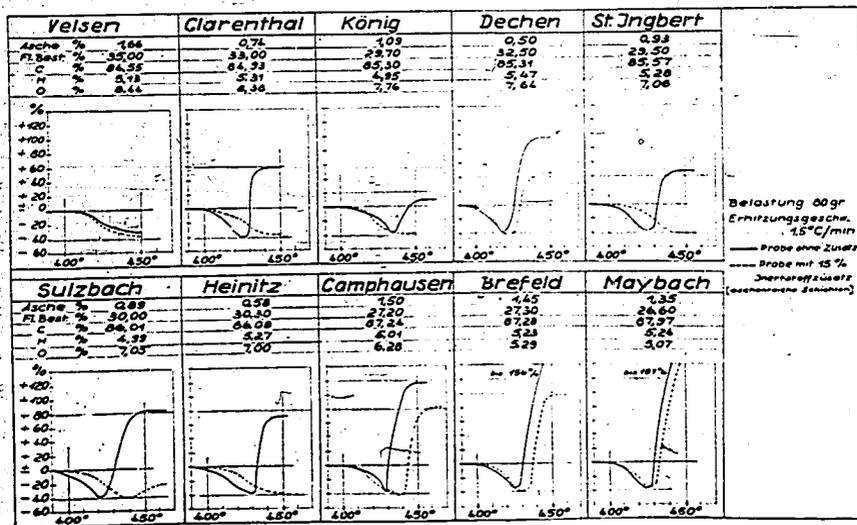


Abb. 5. Empfindlichkeit der Bildungsamkeit von Saarvitriten gegen Zusatz von Inertstoff (auslenkende Schichten)

bach lediglich eine Beeinträchtigung der Expansionsamplitude erlitten haben. Die etwas geringere Empfindlichkeit des Vitrits Sulzbach, nicht nur gegen Zusatz von aschenreichen Schichten, sondern auch hinsichtlich der Vorheizung kann nur durch einen höheren Wasserstoffgehalt erklärt werden¹⁰⁾.

Das Verhalten der Vitrite gegen Zusätze von aschenreichen Schichten ist nun in praktischer Hinsicht von ganz überragender Bedeutung, da es über den Einfluß des Aschengehaltes Aufschluß gibt. Bekanntlich ist die Asche nicht als reines Gestein, sondern in Form von aschenreichen Schichten in der Kohle zugegen. Bei zu hohen Aschengehalten in der Einsatzkohle reichern sich die kaum noch schmelzenden spezifisch schwereren aschenreichen Schichten erheblich an und bewirken, wie die Ergebnisse der eben erwähnten Versuchsreihe bewiesen haben, bei den Vitriten niedrigen Inkohlungsgrades und Wasserstoffgehalts den Verlust des Expansionsvermögens, bei den Vitriten höherer Inkohlungsstufe und höheren Wasserstoffgehalts eine mehr oder weniger ausgeprägte Beeinträchtigung des Expansionswertes. Der hier nachgewiesene schädliche Einfluß der aschenreichen Schichten bezieht sich natürlich nur auf den Fall, wo sie in der Kohle in feinsten Kornform und Verteilung zugegen sind. Tatsächlich ist aber auch nach der Vermahlung der Koks-kohle ein Teil der aschenreichen Schichten stets in größerer, meist flacher bis blättriger Kornform vorhanden. Dieser Teil der aschenreichen Schichten bleibt mehr oder weniger am Schmelzfluß unbeteiligt und führt bei stärkerer Anreicherung zu einem dichten, verstopften, grobzelligen Koksgefüge mit allen seinen brenntechnischen Nachteilen¹¹⁾. Von dem für geeignete Koks-bildung ausschlaggebenden Gesichtspunkt der sekundären Plastizität aus betrachtet, ist demnach besonders sorgfältige Aufbereitung der Einsatzkohle und damit weitestgehende Aschenabscheidung zu erstreben, eine Forderung, der insbesondere bei der Verarbeitung von niedrig inkohlten Vitriten außergewöhnliche Bedeutung beizumessen ist.

Empfindlichkeit gegen Zusatz von Inertstoff

Die aus Saarvitriten oder -vitritanreicherungen mit ausgesprochener sekundärer Plastizität und nicht zu hohem Expansionsvermögen hergestellten Koksse sind ganz allgemein hinsichtlich Schmelzfluß, Abriebfestigkeit und Feinstruktur vorzüglich. Von Nachteil erweist sich jedoch ihre große Sprödigkeit und die auffallende Steinglichkeit. Diese Nachteile werden durch Beimengungen sogenannter Magerungsmittel bekämpft. Dies geschieht entweder durch Zugabe von Inertstoffen, wie Anthrazit, Magerkohle, Faserkohle, Koksstaub und Schwelkoks, oder aber auch durch Beimischung von Halbfettkohle bzw. gasärmer Fettkohle. Bei Anwendung von Inertstoffen zur Magerung der Vitrite spielt nun die Einwirkung dieser Zusätze auf das Expansionsvermögen eine große Rolle, deren Bedeutung bisher meist übersehen wurde. Dies ergibt sich aus den in den Abb. 6 bis 9 dargestellten Bildsamkeitskurven der Saarvitrite nach Zusatz von 10% Magerkohlenstaub, Faserkohle, Koksstaub und Schwelkoksstaub. Man erkennt, daß unabhängig von der Art der Inertstoffe die niedrig inkohlten Vitrite Velsen und Clarenthal ihr Expansionsvermögen bei 10%igem Zusatz bereits eingebüßt haben, während die Vitrite mittlerer und höherer Inkohlungsstufe fast durchwegs eine mehr oder

weniger ausgeprägte Verminderung ihres Expansionswertes erlitten haben. Dabei konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Verminderung des Expansionswertes und der Art der Inertstoffe nicht festgestellt werden, weshalb anzunehmen ist, daß die Art der verwandten Inertstoffe bei der Beeinflussung der Bildsamkeit nicht die Rolle spielt, die ihr vielfach zugeschrieben worden ist. Die Annahme, daß einer Wechselwirkung zwischen dem schmelzenden Bitumen und den Poren des Magerungsmittels hohe Bedeutung hinsichtlich der Koksverbesserung beizumessen sei¹²⁾ und daß in dieser Hinsicht dem Schwelkoks, besonders wenn er aus Flammkohle hergestellt ist, infolge seiner großen Oberfläche der Vorrang gegenüber den anderen Inert-Magerungsmitteln gebührt, derselbe also nicht als Inertstoff im eigentlichen Sinne des Wortes aufzufassen ist, wird demnach durch die Ergebnisse dieser Versuchsreihe nicht bestätigt. Die Ursache des bestehenden unterschiedlichen verkokungstechnischen Einflusses verschiedener Inert-Magerungsmittel auf die Koks-güte scheint somit eher in einer Wechselwirkung innerhalb der zweiten Koks-bildungskomponente, der Entgasung, als in einer solchen der plastischen Verkitung zu liegen. Die restlose Klärung dieser für die Koksverbesserung durch Inertstoffmagerung wichtigen Frage dürfte hiernach durch ein eingehendes Studium des Stadiums der Entgasung erbracht werden.

Jedenfalls lassen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe deutlich erkennen, daß unter Berücksichtigung der in gleichem Sinne nachteilig wirkenden naturgegebenen Anteile an aschenreichen Schichten und an Mattkohlen mit der Höhe des Zusatzes von Inertstoffen, gleich welcher Art, in Hinsicht auf das Expansionsvermögen äußerst sparsam, wesentlich sparsamer als bisher umgegangen werden muß. Dies tritt um so stärker zu, je niedriger die Inkohlungsstufe der zu verkokenden Kohle ist, da das Expansionsvermögen dieser Kohlen gegen Inertstoffzusatz ganz besonders empfindlich ist. Aus diesem Grunde sind in der Kokereipraxis an ~~der Saar~~ bisher stets die besten Ergebnisse im Hochofen mit solchen Koks erzielt worden, bei denen zur Bekämpfung der Splittigkeit die sogen. Doppelmäßnahme angewandt wurde, d. h. ein möglichst geringer Inertstoffzusatz (z. B. 4 bis 5%) feinst gemahlener Anthrazit- oder Koksstaub) bei einem gleichzeitig etwa doppelt so hohen Zusatz an treibender Halbfett- oder Fettkohle. Der Erfolg dieser Doppelmäßnahme ist zweifellos auf den Ausgleich der mit dem Inertstoffzusatz zu erwartenden Beeinträchtigung des Expansionsvermögens durch die sauerstoffarme und bei nicht freier Ausdehnung äußerst hochplastische, dabei gleichzeitig den Entgasungsvorgang günstig beeinflussende Halbfett- oder Fettkohle zurückzuführen. Nach diesen wichtigen Erkenntnissen läuft also das Magerungsproblem darauf

¹⁰⁾ Wenn auch bei diesem Vitrit ein Wasserstoffgehalt von nur 3,99% gefunden wurde, so ist es immerhin möglich, daß hier ein Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes unterlaufen ist und daß der wirkliche Wert tatsächlich höher liegt. Anders läßt sich im übrigen auch das unterschiedliche Verhalten dieses Vitrits gegenüber dem auf praktisch gleicher Inkohlungsstufe stehenden Vitrit Heinzit nicht erklären.

¹¹⁾ H. Hoffmann u. F. L. Kuhlwein, Rohstoffliche und verkokungstechnische Untersuchungen an Saankohlen. Glückauf 71, 628, 657 (1935).

¹²⁾ H. Stampf, Güteverbesserung des ober-schlesischen Hochofenkokes. Stahl u. Eisen 62, 705 (1943).

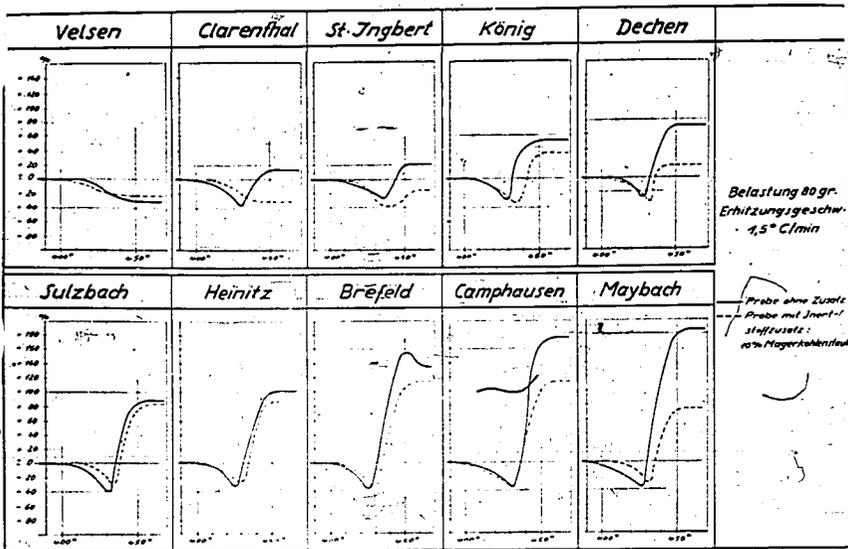


Abb. 6. Empfindlichkeit der Bildsamkeit von Sarrivriten gegen Zusatz von Inertstoff (10% Maerckkohlenstaub)

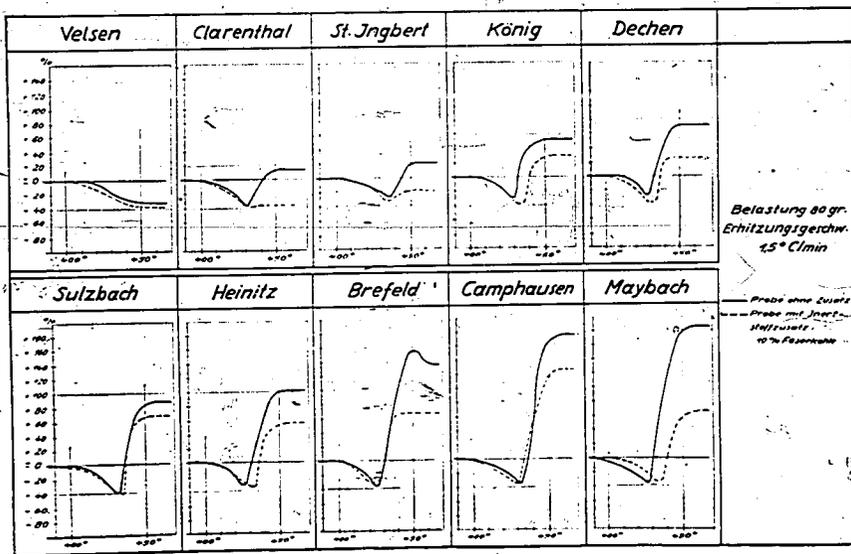


Abb. 7. Empfindlichkeit der Bildsamkeit von Sarrivriten gegen Zusatz von Inertstoff (10% Faserkohle)

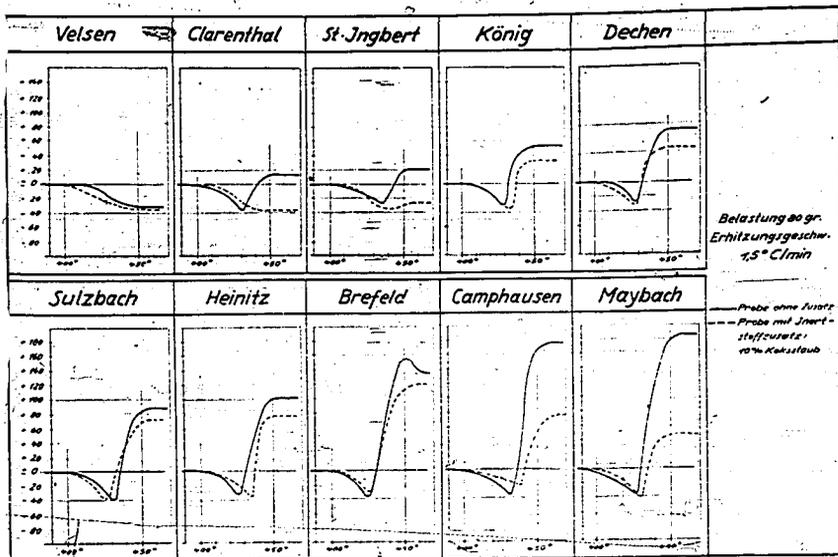


Abb. 8. Empfindlichkeit der Bildsamkeit von Saarvitriten gegen Zusatz von Inertstoff (10% Koksstaub)

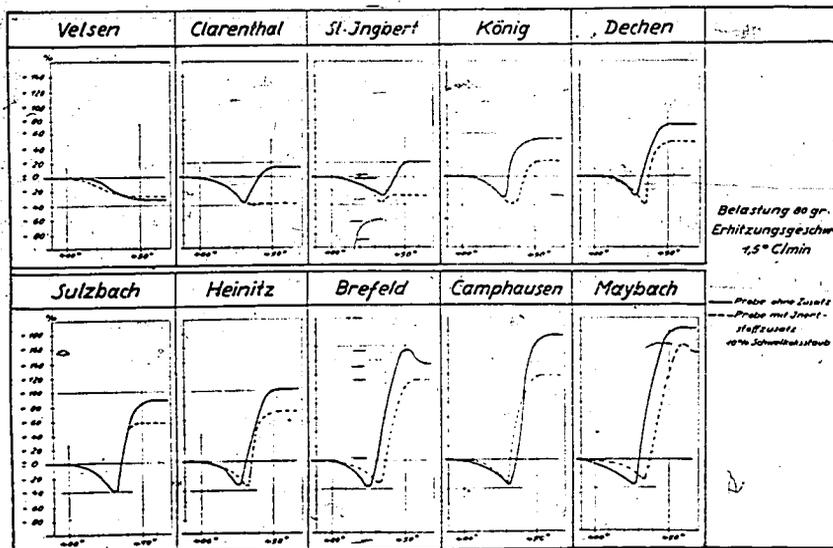


Abb. 9. Empfindlichkeit der Bildsamkeit von Saarvitriten gegen Zusatz von Inertstoff (10% Schmelzkoksstaub)

hinaus, den Zusatz an Inertstoff äußerst gering zu halten. Auf Grund der Erfahrungen der Praxis kommt man diesem Idealverfahren um so näher, je geringer der Gasgehalt, je weitgetriebener die Feinstmahlung und je gleichmäßiger und inniger die Vermischung des Inertmaterials ist. An Hand eines ausführlichen Studiums der Gängsungs-komponente wäre noch der Beweis zu erbringen, inwiefern der Aktivität des Inertstoffes in Hinsicht auf eine Beeinflussung der Nachentgasung eine entscheidende Rolle zufällt. Nach den Erfahrungen des Betriebes bedarf es wohl keines Beweises, daß Inertstoffe mit zu hohem Gasgehalt, wie nichtbackende Flammkohlen, gewisse Magerkohlen, Faserkohlen und Schwelkoxe, zur Magerung größere Zusatzen Mengen erforderlich machen. Da hiermit aber das Expansionsvermögen der Kohle aufgehoben wird, wirken diese Stoffe in einem anderen, die Koksstruktur nachteilig beeinflussenden Sinne magernd, indem sie dazu beitragen, die wichtige erste Komponente des Koksbildungsvorganges, die plastische Verkitung, zu unterbinden.

Nach dem Vorhergehenden wird es auch klar, daß den Anforderungen an die Stückerfestigkeit des Saarkokes nach oben hin Grenzen gesetzt sind. Diese obere Grenze liegt auf Grund praktischer Erfahrungen bei etwa 65 bis 70 Micum-Trommelwert. Die Erstrebung höherer Werte scheint auf dem Wege der reinen Magerung mit Inertstoff nicht mehr erzielbar zu sein, es sei denn, daß man eine Benachteiligung der Koksstruktur und damit höhere Dichte und höheres Schüttgewicht des Kokes in Kauf nehmen würde—oder daß man zu mehr oder weniger größeren Zusätzen an Halbleitkohle oder Fettkohle übergeht. Da die Hochofenpraxis erwiesen hat, daß für den Hochofengang und den Koksverbrauch im Hochofen nicht allein die Stückerfestigkeit maßgebend ist, sondern vielmehr eine Funktion, welche aus der Summierung von Stückerfestigkeit, Abriebfestigkeit und Schüttgewicht des Kokes besteht, stellt die Erstrebung der übermäßigen Erhöhung nur eines Faktors dieser Funktion, nämlich der Stückerfestigkeit, nicht das Hauptziel der Koksverbesserung dar. Vielmehr fällt den beiden anderen von der plastischen Verkitung direkt beeinflussten Faktoren der Funktion, nämlich der Abriebfestigkeit und dem Schüttgewicht des Kokes, eine nicht minder wichtige Rolle zu.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet scheint das Problem der Verbesserung des Saarkokes durch alleinige Verwendung geeigneten Inertmaterials in Zukunft besonders dann keinesfalls aussichtslos zu sein, wenn noch besondere zusätzliche Maßnahmen rostoffreicher und betriebstechnischer Art zur Verbesserung des Expansionsvermögens der Einsatzkohle getroffen werden.

Einfluß der Korngröße auf die Bildsamkeit

Außer von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Belastung wird die Bildsamkeit unter anderem noch durch die Korngröße beeinflusst. Die Abb. 10 und 11 zeigen den Einfluß der Korngröße auf die Bildsamkeit des Vitrits. In Abb. 10 sind die Bildsamkeitskurven des Vitrits Maybach für verschiedene Korngrößen, wie sie in der normalen Koks-kohle vorkommen, bei wechselnder Belastung zusammengestellt. Man erkennt, daß mit der Vergrößerung des Vitritkornes die Kontraktion eine Verminderung erfährt und sogar von einer bestimmten Korngröße ab vollkommen verschwindet. Desgleichen

verringert sich mit steigender Korngröße das Expansionsvermögen. Die Abnahme bzw. das Verschwinden der Kontraktion ist darauf zurückzuführen, daß die einheitliche plastische Verkitung infolge der geringeren zu verschweißenden Oberflächen bereits in einem Augenblick erfolgt, wo die größeren Kohlenkörner noch nicht bis ins Innerste von dem Erweichungsvorgang erfaßt wurden. Zweifellos wird also durch die Vergrößerung des Vitritkornes die Verschweißung der oberflächlich erweichten Kohlenkörner erleichtert, und es ist weniger Bitumen für die plastische Verkitung notwendig. Dies äußert sich bei einem bitumenreichen höher inkohlten Saarvitrit, wie beispielsweise beim Maybach-Vitrit, in einer weiteren Erniedrigung der Viscosität der Schmelze und kommt in der Bildsamkeitskurve sowohl durch Abnahme des Expansionsvermögens als auch durch etwas stärkere Zurückfallen der Kurve nach Erreichen des Expansionshöchstpunktes zum Ausdruck. Von ganz erheblicher Bedeutung ist nun die Vergrößerung des Kernes bei Kohlen geringer Inkohlungsstufe, bei denen die einheitliche Verkitung der geschmolzenen Kohlenkörner infolge der schlechten Benetzbarkeit der Oberfläche von Hause aus bereits große Schwierigkeiten bereitet und meist nicht so erfolgt, daß die sekundäre Plastizität auftreten kann. Die günstige Wirkung der Vergrößerung des Vitritkornes bei Kohlen niedriger Inkohlungsstufe ist aus Abb. 11 zu ersehen, in der die Bildsamkeitskurven des Velsen-Vitrits für verschiedene Korngrößen bei wechselnder Belastung gegenübergestellt sind. Während bei der zur Normalversuchsdurchführung gewählten Körnung 0 bis 0,15 mm nur der Kontraktionsast in der Kurve auftritt und der Expansionsast fehlt, macht sich mit zunehmender Vergrößerung des Kernes unter Verminderung bzw. Wegfall der Kontraktion eine immer stärkere Expansion bemerkbar.

Diese Einwirkung der Korngröße auf die plastische Verkitung des Vitrits ist nun von der allergrößten Bedeutung für die Koksverbesserung und die Verbreiterung der Koks-kohlenbasis. Sie ist meines Wissens bisher im Laboratoriumsversuch noch nie in klarer Form charakterisiert worden und daher auch wohl kaum bei der Koksherstellung sinngemäß angewandt worden. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß erst durch die Erhöhung der Belastung bei der Versuchsdurchführung die Verhältnisse hinsichtlich der Beeinflussung der Korngröße klar in Erscheinung getreten sind, ein Beweis für die Wichtigkeit einer Veränderung der physikalischen Faktoren bei der Versuchsdurchführung. Nach den Ergebnissen sei also festgehalten, daß ein bitumenreicher, hochinkohlter Saarvitrit mit zunehmender Korngröße stärker zur Schaumkoks-bildung neigt, während ein niedrig inkohlter Saarvitrit mit der Vergrößerung des Kernes einen besser geflossenen, abrieb-festeren, zellenstrukturformigeren Koks liefert. Hiernächst es für die Koksherstellung vorteilhafter, den Maybach-Vitrit in feiner und den Velsen-Vitrit in gröberer, auf alle Fälle nicht zu feiner Korngröße einzusetzen. Dies steht, auf den ersten Blick gesehen, in Widerspruch mit der praktischen Erfahrung, nach der bei der Verkokung von Kohlen niedriger Inkohlungsstufe eine hohe Kornfeinheit des Einsatzmaterials erstrebenswert ist. Wir werden aber noch im folgenden sehen, daß das stärkere Ausmahlen der niedrig inkohlten Einsatzkohle nicht wegen des Vitrits, sondern hauptsächlich wegen des gleichzeitig in mehr oder weniger größeren Mengen vorhandenen Durits und Clarits erforderlich

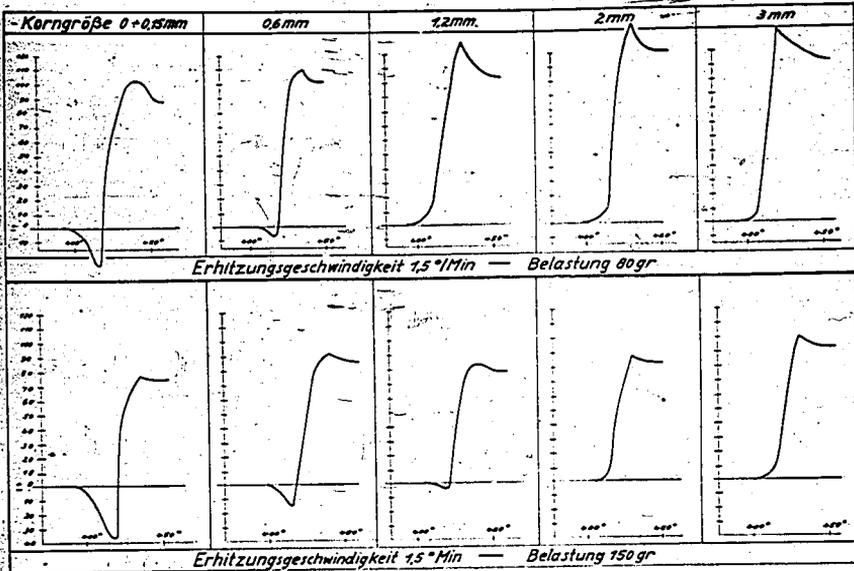


Abb. 10. Einfluß der Korngröße auf die Bildsamkeit von Vitrit Maybach (1,2% Asche — 30,4% fl. Best.)

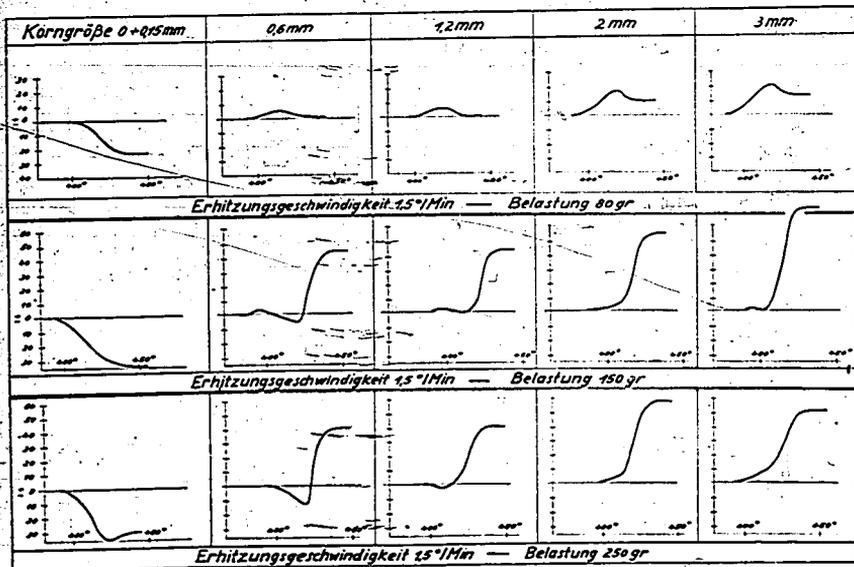
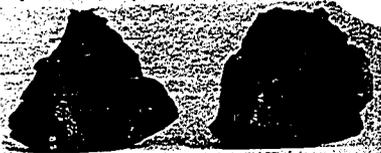


Abb. 11. Einfluß der Korngröße auf die Bildsamkeit von Vitrit Velsen (Saar B-Fettkohle: 1,6% Asche — 33,1% fl. Best.)

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
> 3 mm	0,8	11,0	28,6	12,7	— 0,828	13,528
3 bis 2 mm	38,0					
2 bis 1,2 mm	20,0					
1,2 bis 0,5 mm	34,0					
> 0,5 mm	1,2					



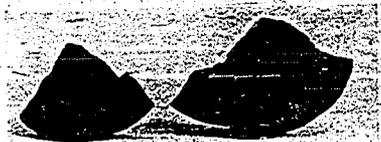
Korngröße 0,5 bis 3 mm

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
> 1,2 mm	12,0	11,0	28,8	12,4	0,837	13,237
1,2 bis 0,6 mm	40,0					
0,6 bis 0,3 mm	22,0					
< 0,3 mm	26,0					



Korngröße 0,3 bis 1,2 mm

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
0,3 bis 0,15 mm	45,0	11,0	28,8	14,3	0,83	15,13
0,15 bis 0,088 mm	22,0					
< 0,088 mm	33,0					



Korngröße 0 bis 0,3 mm

Abb. 12. Einfluß der Korngröße auf die Koksbeschaffenheit des Vitrits Maybach (Jenker-Retorte, 3 1/2 h Garungszeit)

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
> 3 mm	5,0	10,0	33,0	9,2	0,702	9,902
3 bis 2 mm	42,0					
2 bis 1,2 mm	22,0					
1,2 bis 0,5 mm	25,0					
< 0,5 mm	6,0					



Korngröße 0,5 bis 3 mm

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
> 1,2 mm	10,0	10,0	33,0	9,4	0,75	10,15
1,2 bis 0,6 mm	50,0					
0,6 bis 0,3 mm	27,0					
< 0,3 mm	13,0					



Korngröße 0,3 bis 1,2 mm

Einsatz in %			Ausbeute in %			
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt	
0,3 bis 0,15 mm	47,0	10,0	33,2	10,2	0,66	10,86
0,15 bis 0,088 mm	26,0					
> 0,088 mm	27,0					



Korngröße 0 bis 0,3 mm

Abb. 13. Einfluß der Korngröße auf die Koksbeschaffenheit des Vitrits Velsen (Jenker-Retorte, 3 1/2 h Garungszeit)

ist. Im übrigen wird bei der Feinmahlung im praktischen Betrieb nur ein verschwindend geringer Teil des Vitrits auf die feinste Korngröße von 0 bis 0,15 mm gemahlen, während der Hauptteil des Mahlgutes innerhalb der vorteilhafteren Korngrößen von 0,6 bis 2 mm vorliegt.

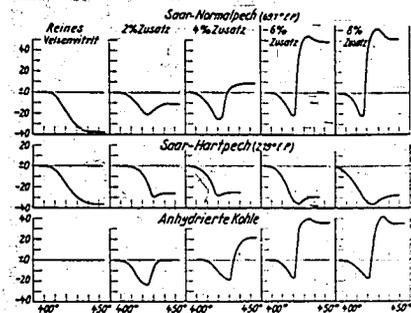


Abb. 14. Einfluß eines Zusatzes von Pech bzw. anhydrierter Kohle auf die Bildsamkeit des Vitrits Velsen (Korngröße 0 bis 0,15 mm; 80 g Belastung; 1,5°/min Erhitzungsgeschwindigkeit)

Einfluß der Korngröße auf die Koksbeschaffenheit

Um den Einfluß der Korngröße des Vitrits auf die Bildsamkeit in Hinsicht seiner Auswirkung auf die Koksbeschaffenheit zu überprüfen, wurden die Vitrite von Maybach und Velsen bei verschiedener Korngröße in der Jenker-Retorte bei etwa 900° verkocht. In Abb. 12 sind Stücke der hierbei für Maybach Vitrit erhaltenen Koksproben wiedergegeben. Man erkennt

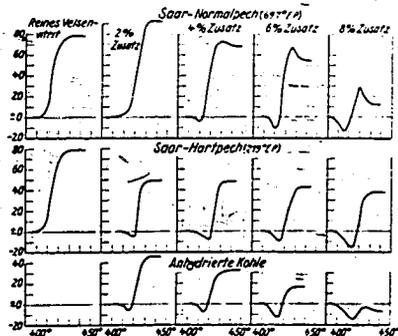


Abb. 15. Einfluß eines Zusatzes von Pech bzw. anhydrierter Kohle auf die Bildsamkeit des Vitrits Velsen (Korngröße 0,2 bis 2,5 mm; 80 g Belastung; 1,5°/min Erhitzungsgeschwindigkeit)

daß der Koks der feinsten Korngröße 0 bis 0,3 mm hinsichtlich der Struktur voll befriedigt, während mit der Vergrößerung des Kornes der über die plastische Verflüssigung hinaus zunehmende Bitumenüberschuß sich immer stärker in einer ausgesprochenen Schaum- und

Lunkerzone gegen das Teernafitende zu sowie in einer ausgeprägteren Splittigkeit am Blumenkohlende zu bemerkbar macht.

Die in Abb. 13 wiedergegebenen Stücke der Koksproben aus Velsen-Vitrit lassen hingegen folgende Unterschiede erkennen. Der Koks aus der gröberen Korngröße 0,5 bis 3 mm weist am Teernafitende eine kleine Schaumzone auf, sonst zeigt dieser Koks bei gutem Schmelzfluß zellenförmige Struktur und ausgeprägte Splittigkeit. Dies alles sind deutliche Anzeichen dafür, daß die plastische Verflüssigung nicht nur ohne Schwierigkeiten vor sich gegangen ist, sondern daß dabei sogar noch ein leichter Bitumenüberschuß erwirkt wurde. Bei der aus der mittleren Korngröße 0,3 bis 1,2 mm hergestellten Koksprobe ist die Schaumzone am Teernafitende bereits restlos verschwunden. Gleichzeitig ist das Gefüge schon verdächtig fein geworden und die Splittigkeit weniger ausgeprägt, ein Zeichen dafür, daß das Ausmaß der Expansion sich bereits merkbar verringert hat. Bei den Koksproben der feinsten Korngröße unter 0,3 mm treten die eben geschilderten Erscheinungen noch deutlicher auf; die Verkokungsverzögerungen haben hier schon die Bildung ausgeprägter Ringe zur Folge, deren Struktur bereits als eine Art Vorstufe zur Kieselstruktur aufzufassen ist. Unter Berücksichtigung einer weiteren Beeinträchtigung der Bildsamkeit durch den normal üblichen Aschengehalt — das Probenmaterial wies nur etwa 1,5% Asche auf —, den zur Bekämpfung der Splittigkeit notwendigen Inertstoffzusatz und die zweifelloser geringere Erhitzungsgeschwindigkeit in der Normal-Horizontal-kammer würde der Velsen-Vitrit in dieser feinsten Korngröße ohne Zweifel einen für Hochofenzwecke unbrauchbaren Koks ergeben.

Einfluß des Zusatzes von Pech oder von anhydrierter Kohle

Von Interesse schien es, die wiederholt vorgeschlagene Verwendung von Pech bzw. anhydrierter Kohle zur Verbesserung des Schmelzvermögens von Kohlen niedrigen Inkohlungsgrades in Hinsicht ihrer Auswirkung auf die Bildsamkeit zu verfolgen.

In der Abb. 11 sind die Bildsamkeitskurven des gering inkohlten Velsen-Vitrits mit steigenden Zusätzen an Saar-Normalpech (69° E. P.), Hartpech (219° E. P.) und anhydrierter Kohle bei der Normalversuchsdurchführung im Dilatometer wiedergegeben. Man erkennt, daß schon 2% Zusatz an diesen Stoffen genügen, um die Expansion auszulösen. Dabei ist die Wirkung der anhydrierten Kohle am stärksten, diejenige des Hartpechs am geringsten. Mit steigenden Zusätzen erhöht sich das Expansionsvermögen. Bei 6% Zusatz zeigen jedoch die Kurven für die Beimischung von Normalpech und anhydrierter Kohle ein leichtes Abfallen des Expansionsastes an, ein Zeichen, daß das Optimum des Zusatzes bei 6% bereits überschritten ist. Letzteres wird wohl bei 5% liegen; mit seiner Überschreitung liegt die Gefahr der Bildung von Schaumkoks vor. Bei Verwendung von Hartpech können hingegen höhere Zusätze erfolgen, obwohl wahrscheinlich infolge des ausnahmsweise hohen Erweichungspunktes des verwandten Hartpechs eine nur sehr mäßige Steigerung des Expansionsvermögens eintritt. Die Wiederholung der Versuche unter veränderten Versuchsbedingungen, und zwar unter Verwendung eines Vitritkornes von 0,3 bis 2,5 mm und einer Belastung von 500 g (Abb. 15)

Saardurite

lieferte in besserer Anlehnung an den praktischen Betrieb folgendes Ergebnis:

Der Zusatz von Normalsaarpfch scheint sehr ungeeignet zu sein, da nur bei höheren Zusatzmengen (8%) eine ausreichende Kontraktion zu verzeichnen ist.

In Abb. 16 sind die nach der Dilatometermethode bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten erhaltenen Kurven der Saardurite zusammengestellt, wobei gleichzeitig die Angaben über Aschengehalt, Gehalt an flüch-

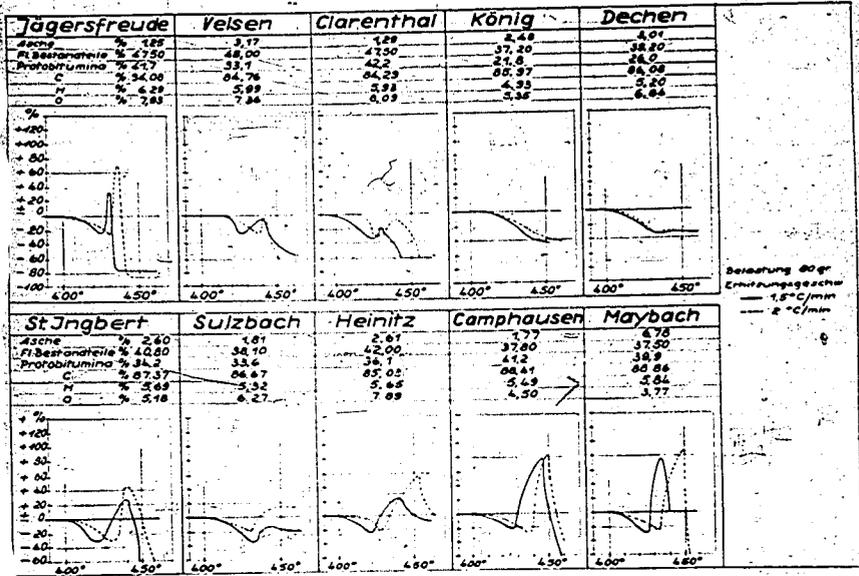


Abb. 16. Bildsamkeit der Saardurite

andererseits aber bei diesen Zusatzhöhen bereits ein sehr starkes Abfallen des Expansionsastes und damit starke Schaumkollbildungen in Erselöschung treten.

Die Beimischung von Hartpech erfordert zwar auch zur Auslösung einer ausreichenden Kontraktion höhere Zusatzmengen (8%), dabei verläuft aber die Expansion durchaus normal. Es ist anzunehmen, daß bei Verwendung eines Hartpeches von etwa 150^o B. P., wie es für die Herstellung von Elektrodenkoks in Frage kommt, geringere Zusatzmengen an Hartpech zur Auslösung ausreichender Kontraktion erforderlich sind.

Nach den Bildsamkeitsuntersuchungen zu schließen, scheint bei Anwendung von Pechzusätzen nur dann eine Verbesserung der Plastizität und damit des Kokes einzutreten, wenn statt Pech mit normalem Erweichungspunkt sogen. Hartpech mit etwa 150^o B. P. benutzt wird.

Die Beimischung von anhydrierter Kohle ergibt bei 6% Zusatz eine ausreichende Kontraktion und einen normalen Verlauf der Expansion. Bei 8% Zusatz ist das Optimum hinsichtlich des Expansionsvermögens bereits überschritten. Die Expansion hat sich wesentlich verringert und der Expansionsast fällt infolge zu niedriger Viskosität der Schmelze etwas ab. Nach diesen Ergebnissen scheinen also 6% nicht übersteigende Zusätze an anhydrierter Kohle bei niedriger inkohlten Vitriten koksverbessernd zu wirken.

tigen Bestandteilen, C-, H- und O-Gehalt sowie der Gehalt an bitumenreichen Pflanzenresten, der sogen. Protobitumina, eingetragen sind.

Im großen und ganzen gesehen sind hier zwei Gruppen von Kurvenbildern festzustellen. Die eine Gruppe, welche die Durite von König und Dechen umfaßt, weist einen ähnlichen Kurvenlauf auf wie die niedrig inkohlten oder die sehr wasserstoffarmen Vitrite, d. h. es findet nur die durch die Kontraktion angezeigte primäre Plastizität statt. Die Steigerung der Erhitzungsgeschwindigkeit von 1,5^o min auf 2^o min ist nicht inwieweit eine Expansion, also sekundäre Plastizität hervorgerufen. Diese Durite weisen petrographisch betrachtet geringere Gehalte an bitumenreichen Pflanzenresten auf und ergeben bei der Elementaranalyse verhältnismäßig niedrige Wasserstoffgehalte.

Die zweite weit zahlreicher vertretene Gruppe mit über 30% Protobituminaanteil und höherem Wasserstoffgehalt zeigt in sich Kurvenverlauf im Anschluß an die Kontraktion ein Emporschnellen der Kurve, die hierauf, teils langsamer, öfters aber sofort wieder steil abfällt. Durch Steigerung der Erhitzungsgeschwindigkeit von 1,5^o min auf 2^o min verschiebt sich der eben erwähnte Expansionskurventeil nach höheren Temperaturen und Expansionen.

Der für die Durite im Gegensatz zu den Vitriten kenn-

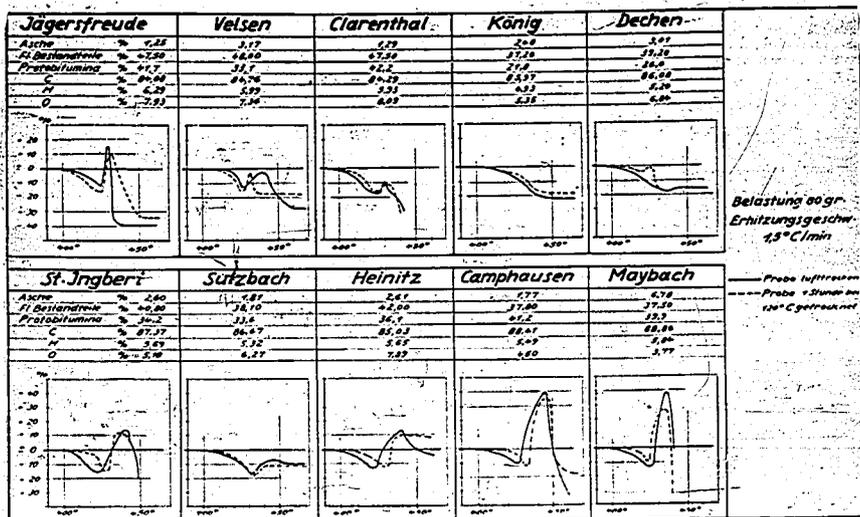


Abb. 17. Einfluß der Vornitzung auf die Bildsamkeit von Saarduriten

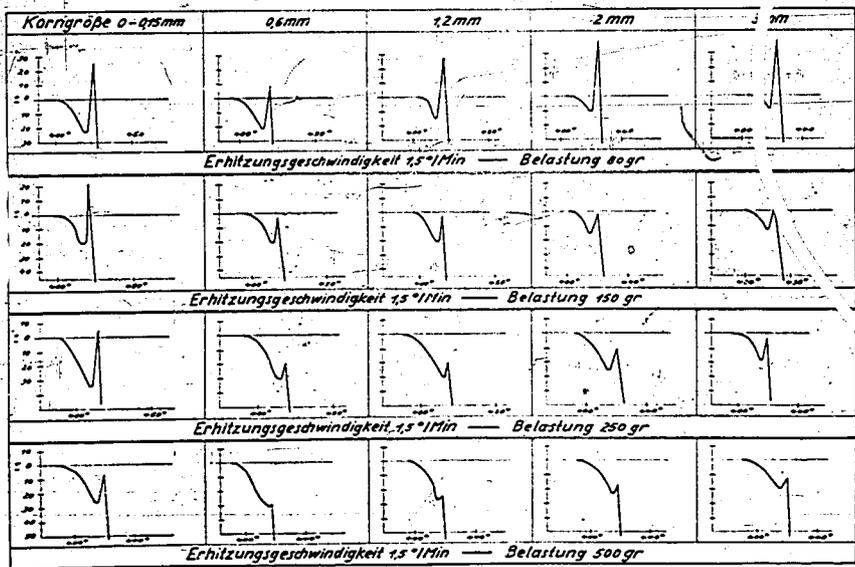


Abb. 18. Einfluß der Korngröße auf die Bildsamkeit von Durit Velsen (Saar B-Fettkohle; 3,7% Asche — 53,1% ff. Best.)

steile Abfall des Expansionsansatzes der Kurve deutet schon darauf hin, daß bei den Duritten die Vorgänge innerhalb des plastischen Zustandes anders verlaufen müssen als bei den Vitriten. Bekanntlich bestehen die reinen Durite in petrographischer Hinsicht aus der fusitähnlichen, nicht schmelzenden Grundmasse Mikrit und den stark bitumenhaltigen Pflanzenresten, während die humose Masse zurücktritt. Die pflanzlichen Bitumenkörper erweichen äußerst leicht und ergeben eine sehr dünnflüssige Schmelze. Letztere kann aber die gleichfalls vorhandene Mikritmasse nicht durchdringen. Infolge der schlechten Benetzbarkeit der Mikritmasse kommt es trotz Bitumenüberschusses lediglich zu einer oberflächlichen Berührung zwischen der Flüssigkeitsphase einerseits und der festen Phase andererseits. So kann es trotz sehr flüssiger Schmelze nicht zu einer überall einheitlichen plastischen Verflüssigung der Duritkörner kommen, und damit werden im Gegensatz zur Vitritplastizität bei weiterer Temperatursteigerung bereits im plastischen Zustand größere Mengen an vorübergehend zurückgehaltenen Zersetzungsgasen wieder frei. Daher auch das rasche Zurückfallen der Kurve. Diese Vorgänge können natürlich nur dann stattfinden, wenn genügend bitumenreiche Pflanzenreste vorhanden sind. Bei geringem Gehalt daran oder Überwiegen der Mikritmasse findet keine, allenfalls nur eine spärliche Erweichung statt, so daß sich lediglich eine Kontraktion in der Bildungsamkeitskurve bemerkbar macht. Es leuchtet ein, daß bei der im allgemeinen stark heterogenen und wechselnden Zusammensetzung der Durite der Verlauf ihrer Bildungsamkeitskurven je nach der petrographischen Zusammensetzung äußerst verschieden ausfallen kann. Die Praxis hat nun bewiesen, daß reine Saar-Duritkoks für Hochofenzwecke gänzlich unbrauchbar sind. In dem für Saarkohlen selteneren Falle des Überwiegens der Mikritmasse ist dieser Koks nur zusammen gefrittet. Bei dem für Saarkohlen in der Regel vorkommenden hohen Überschuß an Protobitumina im Durit ist der Koks wohl fester zusammengebäckt, er weist jedoch infolge ungleichmäßiger, grobkörniger und gröbzelliger, teilweise schwammiger Struktur hohen Abrieb, zu hohe Dichte und ungeeignetes Verbrennlichkeitsverhalten im Hochofen auf¹⁾. Das geübte Auge erkennt bei Betrachtung der Struktur mit dem Vergrößerungsglas, daß die Zellen stets einen mehr oder weniger stark ellipsenförmigen Querschnitt aufweisen, im Gegensatz zu den kreisförmig abgerundeten Zellen des Vitritkokes.

Einfluß der Oxydation

Während die Durite bemerkenswerterweise gegen die Erhitzungsgeschwindigkeit ziemlich stark ansprechen, sind sie aber andererseits gegen Oxydation durch Vorerhitzung oder Lagerung fast beständig. Der Einfluß der Vorerhitzung auf die Bildungsamkeit der Saardurite zeigt *Abb. 17*. Man erkennt, daß im Gegensatz zu den Vitriten eine nur geringe Veränderung im grundsätzlichen Kurvenverlauf durch einstündige Vorerhitzung bei 120° stattgefunden hat. Auch dieses Erkenntnis findet ihre volle Bestätigung durch die Praxis, indem duritreiche Kohlen auch bei feineren Kornstufen durch Lagerung wohl kaum eine Einbuße ihres Kokungswertes erleiden.

Einfluß der Korngröße

Aus den *Abb. 18 bis 20* ist der Einfluß der Korngröße auf die Bildungsamkeit des Durits zu entnehmen. *Abb. 18*

zeigt die Bildungsamkeitskurven des Velsen-Durits bei verschiedener Korngröße und wechselnder Belastung. Man erkennt, daß der Einfluß der Korngröße je nach der Belastung ein etwas verschiedener ist. Während bei 80 g Belastung eine nahezu stetige Abnahme der Kontraktion mit der Vergrößerung der Korngröße festzustellen ist, tritt bei den höheren Belastungen von 150 g und 250 g die stetige Abnahme der Kontraktion erst von der Kornstufe von 2 mm ab deutlich in Erscheinung. Unter der Belastung von 500 g hingegen ist innerhalb des Korngrößenbereichs 0,6 mm und 1,2 mm ein Maximum in der Kontraktion festzustellen. Gleichzeitig ist in diesem Korngrößenbereich das für protobitumenreiche Durite kennzeichnende Expansionsverhalten kaum noch ausgeprägt, sondern nur eben noch angedeutet. Die Kurven, insbesondere die bei der höheren Belastung gewonnenen, deuten darauf hin, daß die günstigsten Verhältnisse für die plastische Verflüssigung der Duritkörner innerhalb des Korngrößenbereichs 0,6 bis 1,2 mm vorliegen, indem die Schmelze bei dieser Korngröße wahrscheinlich infolge optimaler Oberflächengröße ein Maximum an Viscosität aufweist. Es sei betont, daß diese interessante Erscheinung nicht nur etwa zufällig für Velsen-Durit festgestellt wurde, sondern daß sie auch bei anderen protobitumenreichen Saar-Duriten bestätigt wurde. In Anbetracht der großen Bedeutung dieser Feststellung für die Koksverbesserung wurde sie durch Verkokungsversuche in der Jenkner-Retorte nachgeprüft und die Auswirkung auf die Koksbeschaffenheit eingehend festgestellt. Einige dieser Ergebnisse sind in den beiden folgenden Abbildungen wiedergegeben. In der *Abb. 19* sind die Koksproben zusammengestellt, die aus Velsen-Durit verschiedener Korngrößen, wie sie für Mattkohl in der Kokskehle möglich sind, hergestellt wurden. Man erkennt, daß mit grobem Mattkohlenkorn von 3 bis 6 mm und auch von 0,5 bis 3 mm ein Koks von nur mäßiger Backzone grobzelligem, grobkörnigem Gefüge und äußerst starker Schaumzone erzeugt wird. Der Koks aus grobkörnigem Duritkorn von 0,3 bis 1,2 mm weist bereits eine breite Backzone mit wesentlich feinzelligerem, feinsporigerem Gefüge bei geringerer Schaumzone auf. Bei der Koksprobe aus feinstem Mattkohlenkorn unter 0,3 mm hat die Schaumzone auf Kosten der Backzone wieder stärker zugenommen.

In *Abb. 20* sind Koksproben dargestellt, die aus dem mattkohlenangereicherten Korn über 3 mm von geschleuderter Maybach-Nußkohle bei verschiedener Korngröße hergestellt wurden. Auch hier erkennt man, daß das Korn über 2,5 mm eine starke Schaumzone bei geringer Backzone mit grobzelligem und grobkörnigem Feingefüge aufweist. Der aus grobkörniger Körnung von 0,6 bis 1,2 mm hergestellte Koks weist noch kaum eine Schaumzone auf; auch ist hier das Gefüge der Backzone wesentlich feiner. Dagegen tritt wiederum beim Koks der feinsten Korngröße 0 bis 0,3 mm deutlich die stärkere Schaumzone auf Kosten der Backzone in Erscheinung.

Diese Untersuchungsreihe beweist, daß die Anreicherung der Mattkohle im Korn über 2,5 mm der geschleuderten Kokskehle für die Beschaffenheit des erzielten Kokes von Nachteil ist. Sie zeigt aber auch gleichzeitig, daß es zur Verbesserung des Kokungsverhaltens nicht erforderlich ist, das Mattkohlenkorn der sehr teuren Feinstmahlung zu unterwerfen, sondern daß eine Mahlung auf Grieskorn von 0,3 bis 1,2 mm vollkommen ausreicht und sogar vorteilhafter ist.



Abb. 19. Einfluß der Korngröße auf die Koksbeschaffenheit von Vöben-Mattkohl (Jenkner-Retorte, 3 $\frac{1}{2}$ h Garungszeit)



Abb. 20. Einfluß der Korngröße auf die Koksbeschaffenheit des Kokes über 3 mm der geschlenderten Maybach-Nußkohl (Jenkner-Retorte, 3 $\frac{1}{4}$ h Garungszeit)

Einsatz in %			Ausbeute in %		
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt
> 5 mm	17,6				
5 bis 3 mm	53,0				
3 bis 2 mm	16,5				
< 2 mm	12,9				
Korngröße über 3 mm					

Einsatz in %			Ausbeute in %		
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt
> 3 mm	6,0	45,6	15,6	0,42	16,02
3 bis 2 mm	47,0				
2 bis 1,2 mm	20,0				
1,2 bis 0,5 mm	21,0				
< 0,5 mm	6,0				
Korngröße 0,5 bis 3 mm					

Einsatz in %			Ausbeute in %		
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt
> 1,2 mm	10,0	45,8	16,6	0,5	17,1
1,2 bis 0,6 mm	47,0				
0,6 bis 0,3 mm	22,0				
< 0,3 mm	21,0				
Korngröße 0,3 bis 1,2 mm					

Einsatz in %			Ausbeute in %		
Siebanalyse	H ₂ O	Fl. Best.	Teer	Gasleichtöl	Gesamt
> 0,3 mm	10,0	45,6	18,6	0,52	19,12
0,3 bis 0,15 mm	45,0				
0,15 bis 0,088 mm	21,0				
< 0,088 mm	24,0				
Korngröße 0 bis 0,3 mm					

Einsatz in %		Fl. Bestandteile
Siebanalyse	H ₂ O	
> 5 mm	9,6	32,8
5 bis 3 mm	25,5	
3 bis 2,5 mm	58,7	
< 2,5 mm	6,2	
Korngröße über 2,5 mm		

Einsatz in %		Fl. Bestandteile
Siebanalyse	H ₂ O	
> 1,2 mm	2,8	8,8
1,2 bis 0,6 mm	66,4	
0,6 bis 0,3 mm	14,0	
0,3 bis 0,15 mm	8,0	
< 0,15 mm	8,8	
Korngröße 0,6 bis 1,2 mm		

Einsatz in %		Fl. Bestandteile
Siebanalyse	H ₂ O	
> 0,6 mm	2,0	15,0
0,6 bis 0,3 mm	45,0	
0,3 bis 0,15 mm	25,0	
0,15 bis 0,088 mm	15,0	
< 0,088 mm	15,0	
Korngröße 0 bis 0,3 mm		

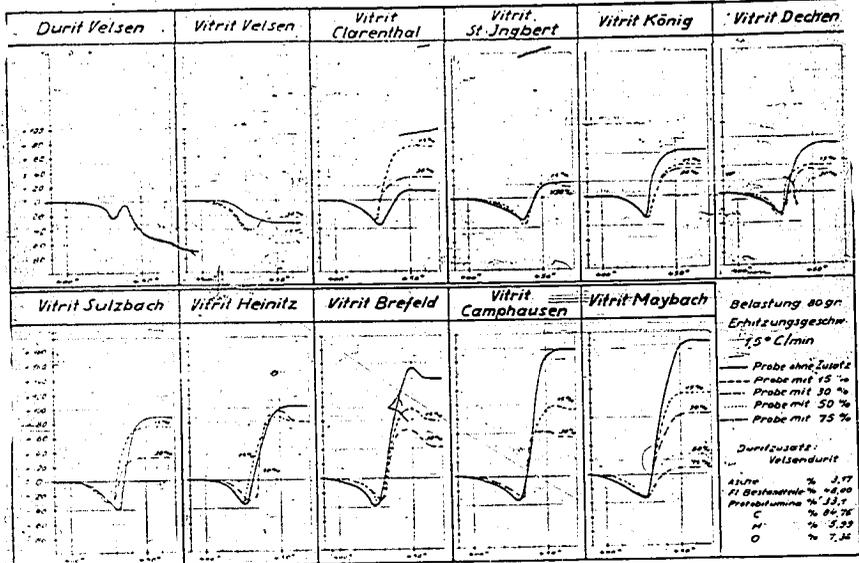


Abb. 21. Einfluß von Duritzzusätzen auf die Bildsamkeit der Saarvitrite (Duritzzusatz: Velsen-Duritz)

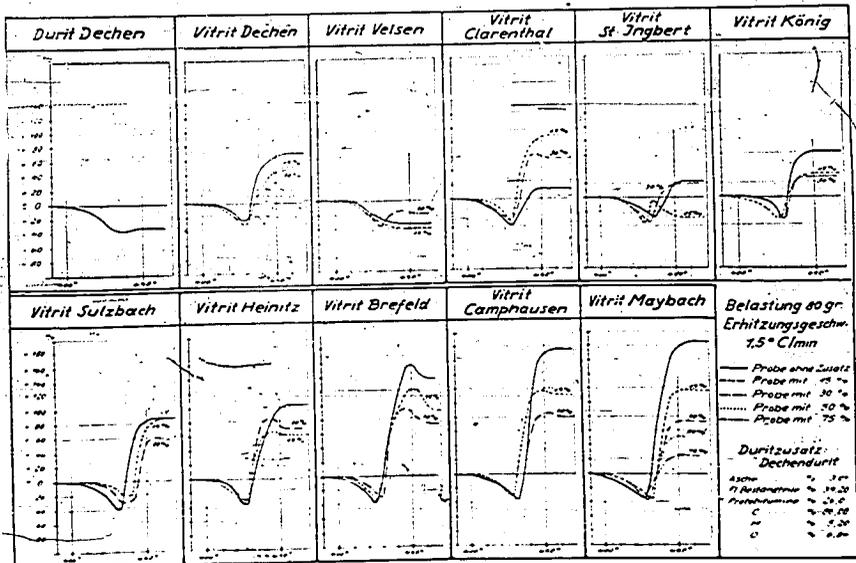


Abb. 22. Einfluß von Duritzzusätzen auf die Bildsamkeit der Saarvitrite (Duritzzusatz: Dechen-Duritz)

Vitrite mit Duritzzusatz

Die nachfolgende Versuchsreihe betrifft Untersuchungen über den Einfluß von Duritzzusätzen auf die Bildungsamkeit der einzelnen Saarvitrite. Zur Beimischung wurden drei hinsichtlich Zusammensetzung und Bildungsamkeit

treten der sekundären Plastizität geschaffen werden. In der Praxis wird nun diese vorteilhafte Wirkungsmöglichkeit nicht weitgehend genug ausgenutzt, da bei dem zur Zeit üblichen Mahigefahren auf Kokssteinkörnung der Durit infolge seiner hohen Härte größten-

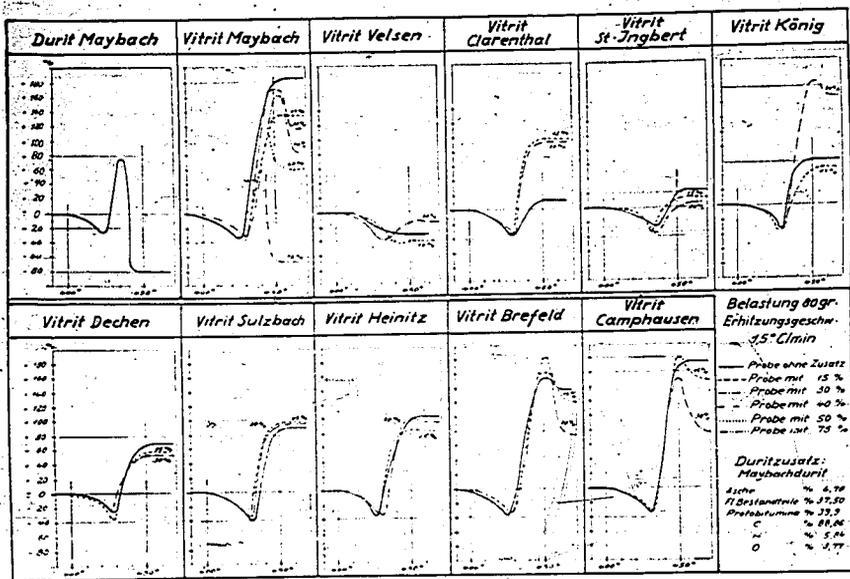


Abb. 23. Einfluß von Duritzzusatz n auf die Bildungsamkeit der Saarvitrite (Duritzzusatz: Maybach-Durit)

voreinander abweichende Durite gewählt, und zwar Velsen-Durit mit hohem O_2 - und H_2 -Gehalt, Dechen-Durit mit hohem O_2 - und niedrigem H_2 -Gehalt und Maybach-Durit mit hohem H_2 - und niedrigem O_2 -Gehalt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 21 bis 23 zusammengestellt.

Man erkennt, daß bei den niedrig inkohlten Vitriten Velsen und Clarenthal durch Beimischung von 15% bzw. 30% Saarduriten eine Auslösung bzw. eine ziemlich beträchtliche Verbesserung des Expansionsvermögens stattfindet. Dabei ist die Wirkung des sauerstoffarmen und wasserstoffreichen Maybach-Durits eine günstigere als diejenige des sauerstoffreichen Velsen-Durits. Dieser vorteilhafte Einfluß der Saardurite auf das Expansionsvermögen der niedrig inkohlten Vitrite ist nun nicht nur in Hinsicht auf die Koksverbesserung, sondern insbesondere auch in Betreff der Verbreiterung der Kokssteinkohlbasis von ganz überragender Bedeutung. Er ist damit zu erklären, daß durch Zusatz der Durite der O_2 -Gehalt der Mischung herabgesetzt und ihr H_2 -Gehalt gesteigert wird, womit bei inniger Vermischung der Durite in größerer Kornform oder bei Mangel an Bitumenüberschuß der Mischung in feinsten Korngröße günstigere Voraussetzungen für das Auf-

teils im grobverbliebenen Korn der Kokssteinkohle angereichert wird und in dieser Kornform nicht zur Geltung kommt, sondern eher schädlich wirkt.

Bei den mittelinkohlten Saarvitriten St. Ingbert, König, Dechen, Sulzbach und Heinitz findet durch 15%igen Zusatz der Durite bereits eine leichte Veränderung des Expansionsvermögens statt, die bei 30%igem Zusatz mehr oder weniger noch etwas stärker in Erscheinung tritt. Die beim wasserstoffarmen Vitrit König mit 30%iger Beimischung von Maybach-Durit erhaltene starke Steigerung des Expansionswertes mag wohl auf die durch den Duritzzusatz hervorgerufene wesentliche Steigerung des Wasserstoffgehaltes und gleichzeitige Abnahme des O_2 -Gehaltes dieses an und für sich wasserstoffarmen Vitrits zurückzuführen sein. Die hochinkohlten Saarvitrite Brefeld, Camphausen und Maybach erfahren durch die Beimischung von Duriten eine merkliche Verminderung des Expansionswertes, die um so stärker ist, je höher die Duritzzusatzmenge und je sauerstoffreicher der zugesetzte Durit ist.

Bemerkenswert ist die Einwirkung des wasserstoffreichen und sauerstoffarmen Maybach-Durits auf den Kurvenverlauf der höher inkohlten Saarvitrite. Der

ansteigende Ast der Kurve strebt einem ausgesprochenen Höchstwert zu, fällt hierauf mehr oder weniger steil ab, um sich dann aber im Gegensatz zu den reinen Duriten auf einer gewissen, allerdings nicht genau reproduzierbaren Expansionshöhe abzufangen und wieder horizontal weiter zu verlaufen. Dieser Kurvenverlauf

deutet zweifellos auf einen durch bitumenreiche Pflanzenreste hervorgerufenen Bitumenüberschuß hin, der bei der Verkokung Schaumkoks bildet hauptsächlich am Teernahende des Koksstückes hervortritt und insbesondere für protobitumenreiche Clarite kennzeichnend ist.

Über die Bestimmung von Olefinen, Aromaten und Naphthenen in Gemischen

Von Dipl.-Ing. Dr. techn. O. Pauer und Dipl.-Ing. Dr.-Ing. J. Datow

Zur Beurteilung und Bewertung von Kraftstoffen ist es neben der üblichen Analyse von Wert, auch die quantitative Zusammensetzung des Kraftstoffs nach einzelnen Gruppen zu kennen, welche in ihren spezifischen Eigenschaften einen maßgebenden Einfluß nicht nur im allgemeinen auf das Verhalten des Kraftstoffs in bezug auf seine Lagerfähigkeit usw. ausüben, sondern auch seine Wirkungsweise im Motor beeinflussen. Die quantitative Bestimmung von Olefinen, Aromaten, Naphthenen und Paraffinen ist daher von wesentlichem Interesse.

Dementsprechend sind verschiedene Untersuchungsverfahren mit mehr oder minder gutem Erfolg ausgearbeitet worden. In engem Zusammenhang damit stehen bestimmte Verfahren, welche die Beziehungen zwischen der Struktur der Kohlenwasserstoffe und ihrem Verhalten gegen bestimmte Lösungsmittel benützen, um vornehmlich die Raffination von Mineralölen durchzuführen. Diese Methoden, die zusammenfassend als „Raffination mit selektiven Lösungsmitteln“ bezeichnet werden, haben in der Cracktechnik führende Bedeutung erlangt.

Auf dem Gebiet der Kraftstoffe, vornehmlich dem des Benzins, handelt es sich jedoch darum, die einzelnen Gruppen, die als Olefine, Aromaten, Naphthene und Paraffine bezeichnet werden, möglichst quantitativ zu erfassen.

Schon aus dieser Klassifizierung geht hervor, daß eine absolute Trennung auch bei möglichster genauer Arbeit und bei Anwendung bestimmter Konzentration nach bestimmten Vorschriften nicht gewährleistet sein kann, da aus der Vielzahl der Benzinkohlenwasserstoffe einzelne schon strukturell nicht eindeutig der einen oder anderen Gruppe zugeordnet werden können. Dementsprechend finden sich in der Literatur verhältnismäßig viele Methoden, welche unter Berücksichtigung der Konzentration des verwendeten Reagens, der Reaktions Temperatur, der Einwirkungsdauer usw. eine Vielfalt an Varianten ergeben, die von den einzelnen Autoren nach den verschiedensten Richtungen erprobt wurden.

Beispielweise empfehlen *Kraves* und *Leitch*¹⁾ die Anwendung eines Gemisches aus konzentrierter und rauchender Schwefelsäure zur Bestimmung der Aromaten, was auch von *Mühle* und *Dietrich*²⁾ als zweckdienlich bestätigt und benutzt wird. *Kottwitz*³⁾ dagegen verwendet statt rauchender Schwefelsäure einen Zusatz von Phosphorperoxyd zur konzentrierten Schwefelsäure um die Summe der Olefine und Aromaten abzuscheiden, ebenso *Baudisch*⁴⁾. Der letztgenannte Autor hat mit *Riesefeld*⁵⁾ in einem eigenen Arbeitsgang neben der Konzentration der Säure die Temperatur der Reaktion und das Verhältnis der reagierenden Mengen zueinander variiert. Statt der von *Riesefeld* und *Baudisch* verwendeten verschiedenen Konzentrationen schwächt z. B. *Kaimes*⁶⁾ zur Abscheidung der Olefine die Schwefelsäure durch Zusatz von Borsaure ab.

Trotz ihrer Vielzahl haben sich die Schwefelsäureverfahren, namentlich das von *Kattwinkel*, am meisten in der Praxis durchgesetzt. Außerdem kommt das *Valenta'sche* Dimethylsulfatverfahren zur Anwendung. Hingegen sind die Nitrierungsverfahren wenig im Gebrauch, von welchen gewöhnlich nur die *Hessche Methode*⁷⁾ verwendet wird. Beide dienen zur Abscheidung der Aromaten bzw. Olefine + Aromaten. Die *Valenta-Dimethylsulfatmethode*⁸⁾ wird der Giftigkeit des Reagens wegen nicht immer gern benutzt. Obwohl sie rasch zum Ziele führt, ist die Genauigkeit der Ergebnisse vielfach bezweifelt worden, wenn auch verschiedene Stimmen in diesem Streit sich unbedingt für die Methode aussprechen, z. B. *Frank*⁹⁾. In Amerika ist das von *Fargher, Mordell* und *Levine*¹⁰⁾ ausgearbeitete Verfahren eingeführt, welches neben verschiedener Säurekonzentration zur Abscheidung der Olefine Schwefelchlorid verwendet. Das Verfahren ist namentlich für Crackbenzine üblich, aber auch für straight-run-Kraftstoffe anwendbar. In Europa ist diese Methode, ebenso wie die von *Manning* und *Säphesten*¹¹⁾, welche sich vornehmlich für hocharomatische Kraftstoffe eignen soll, nicht gebräuchlich.

Im Rahmen einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit, die zur gegebenen Zeit veröffentlicht werden wird, sind Gemische aus reinen Kohlenwasserstoffen hergestellt worden, die ihren Eigenschaften nach zu denen der Benzinkohlenwasserstoffe gezählt werden können. Um den vier Grundtypen zu entsprechen, wurde je ein Paraffin, Olefin, Naphthen- und Aromatenkohlenwasserstoff und eine entsprechende Iso- bzw. Seitenkettenverbindung gewählt, und zwar Heptan und Isoheptan, n-Heptylen und Disobutylen, Cyclohexan und Methylcyclohexan und schließlich Benzol und Toluol. Unter Berücksichtigung des hier nicht zu erörternden Hauptzweckes der Untersuchungen wurden aus den genannten Stoffen Mischungen nach folgenden Gesichtspunkten hergestellt:

Ausgehend von einer bestimmten Zusammensetzung einer Grund- oder Ausgangsmischung sollte jede der vier Komponenten für sich prozentuell so gesteigert werden, daß trotz zunehmenden Gehaltes dieser Komponente das Verhältnis der übrigen Bestandteile untereinander in der Mischung ungeändert blieb. Ferner sollten einmal die „normalen“ Kohlenwasserstoffe, dann deren Iso- bzw. Seitenkettenverbindungen und schließlich ein Gemisch aus den beiden nach dem angeführten Gesichtspunkt variiert werden.

1) Verh. Ver. Gewerbechem. 1887, 637.

2) Erdöl u. Teer 2, 575 (1927).

3) Brennstoff-Chem. 8, 353 (1927).

4) Erdöl u. Teer 4, 197, 131 (1928).

5) Erdöl u. Teer 2, 491, 587, 715, 829 (1926); 3, 139 (1927).

6) Auto-Tech. 16, Nr. 16, 7 (1927).

7) Z. angew. Chem. 33, 147, 176 (1920); Erdöl u. Teer 2, 779 (1927); 3, 75 (1927).

8) Chemiker-Ztg. 20, 266 (1906).

9) Chemiker-Ztg. 32, 266 (1928).

10) Ind. eng. Chem. analyt. Ed. 1, 11 (1930).

11) J. Chem. Soc. London 1929, 1014.