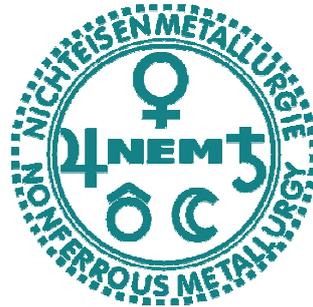


Schmelz- und Reduktionsverhalten von komplexen Sekundärrohstoffen

Dipl.-Ing. Holger Schnideritsch



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, November 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Leoben, November 2010

Schnideritsch Holger

Danksagung

In den letzten vergangenen Jahren standen mir viele hilfreiche Hände und Köpfe zur Seite, denen ich nun meinen Dank aussprechen möchte.

In erster Linie Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, für seine hilfreiche Unterstützung sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen, diese Arbeit am Institut für Nichteisenmetallurgie/Montanuniversität Leoben schreiben zu dürfen.

Gleichzeitig danke ich Herrn Em. O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Werner L. Kepplinger für seine Diskussionsbereitschaft sowie für die Begutachtung dieser Arbeit.

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont Jürgen Antrekowitsch für die Motivation und Koordination bei der Durchführung des Projektes.

Frau Claudia Pelka, der „guten Seele“ des Instituts, die mir bei diversen organisatorischen Tätigkeiten immer zur Seite stand.

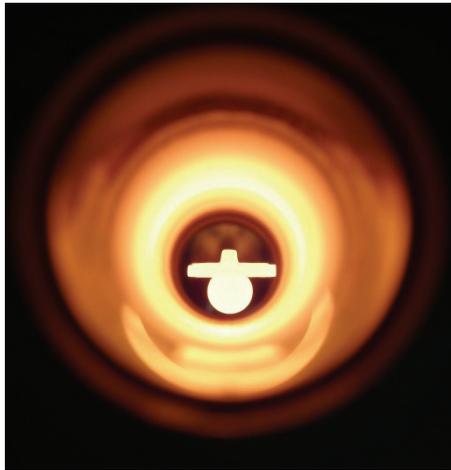
Herrn Andreas Sprung, Erich Troger und Thomas Link für deren Unterstützung hinsichtlich der Verwirklichung von Versuchsaufbauten und analytischen Tätigkeiten.

Meinen Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. Thomas Griessacher, Herrn Dipl.-Ing. Stefan Steinlechner und Herrn Dipl.-Ing. Matthias Kaindl für die positive Zusammenarbeit und Hingabe zum Projekt.

Meinen Kollegen für ihre freundschaftliche Kooperation und Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern, Geschwistern sowie meinen Schwiegereltern, besonders aber meiner Freundin Monika, die immer auf meiner Seite standen und auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte.

gewidmet dem Erhitzungsmikroskop



Schmelz- und Reduktionsverhalten komplexer Sekundärrohstoffe

Weltweit fallen jährlich mehrere Millionen Tonnen an potenziell schwermetallhaltigen Reststoffen in der metallproduzierenden/-verarbeitenden Industrie an. Meist wurden und werden diese so genannten "Reststoffe" – Schlacken, Stäube und Schlämme – mit teilweise hohem Wertmetallgehalt einer technisch einfachen und kostengünstigen Deponierung zugeführt. Steigende Rohstoffpreise am globalen Markt sowie immer strenger werdende Umweltgesetzgebungen zwangen die Industrie dazu, sich mit dem Thema Recycling intensiver zu beschäftigen. Meist wurden aber nur schnelle Prozesslösungen angestrebt, ohne die jeweiligen Grundlagen und Vorgänge näher zu studieren. Ausgangsbasis für eine umfassende Beschreibung der Materialien ist eine Charakterisierung, welche von der einfachen Korngrößenanalyse, über Schmelzversuche in verschiedensten Aggregaten bis hin zur Phasenbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie reicht. Die wichtigste Rolle spielen hierbei die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von geglühten Stäuben sowie Analysen des Schmelz- und Erweichungsverhalten mittels Hochtemperaturerhitzungsmikroskop. Synthetisch hergestellte Versionen der Stäube erlauben eine detaillierte Studie des Sinter- und Aufschmelzvorganges sowie deren Einflussfaktoren bei oxidierenden wie auch reduzierenden Bedingungen. Die mit Hilfe der Charakterisierung und aus den weiterführenden Schmelz- und Reduktionsversuchen gewonnenen Daten sollen die Ableitung eines Modells zur pyrometallurgischen Aufarbeitung von komplexen Reststoffen ermöglichen, welches eine wichtige Basis zur Optimierung/Entwicklung von Recyclingprozessen im Industriemaßstab darstellt.

Characterisation, melting and reduction behaviour of heavy metal containing residues

Every year several million tons of heavy metal containing residues are generated by the metal producing and processing industry worldwide. In the most cases this “residues” – slags, dusts und sludges – with a partly high metal content become a technical easy and reasonable dumping. By the time fluctuating material prices and availability on the global market as well as the intensified legislations force the metal industry to deal more and more with the topic recycling. Most of the existing recycling systems are low-end processes with a low economical and ecological optimization grade without knowledge of any basic principles. A wide-ranging characterization, reaching from simple mean density measuring over verification of the softening properties by heating microscope to element- and structure analysis by means of SEM, plays an important rule for fundamental knowledge in this area. Studies on real steel mill dust show, that already small differences concerning particle size, mean density or gas composition cause noticeable changes at the softening- and melting behavior, which are important for the operating mode of a recycling system. For detailed information about e.g. sintering procedure, evaluation of a parameters influence etc. and in view of the fact that real dusts are very complex structured its necessary to create synthetic mixtures of them, which allow further analysis in detail. With the information of all these data a model for optimization of existing or new processes should be generated.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
1. Einleitung	1
2. Reststoffaufkommen	2
2.1 Weltweites Aufkommen von Stahlwerksstäuben.....	2
2.2 Aufkommen von Stahlwerksstäuben in Österreich.....	5
2.3 Problematik Deponierung versus Recycling.....	5
3. Entstehung von Elektrolichtbogenofen-Stäuben	8
4. Abgasreinigungstechniken	11
4.1 Massenkraftentstauber.....	11
4.2 Nassentstauber	12
4.3 Elektroabscheider.....	12
4.4 Filter	13
5. Verfahren zur Aufarbeitung von EAF-Staub	14
5.1 Wälzrohrverfahren.....	15
5.2 Inmetco-Verfahren.....	16
5.3 Primus-Verfahren	17
5.4 Staubrecyclingmethoden nach MEFOS	17
5.4.1 Gleichstrom-Lichtbogenofen	17
5.4.2 Bypass-Filter-System	18
5.4.3 EZINEX-Verfahren	19
5.5 ScanDust-Verfahren.....	21
5.6 CONTOP [®] -Verfahren	21
5.7 Carbofer [®] -Verfahren.....	22
5.8 Sonstige Verfahren zur Aufarbeitung von EAF-Stäuben.....	23

6.	Charakterisierung von Reststoffen	24
6.1	Chemische Analyse.....	24
6.2	Bestimmung der Probenfeuchte.....	27
6.3	Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie.....	27
6.4	Fraktionierte Korngrößenanalyse.....	29
6.5	Schüttdichte.....	30
6.6	Eluierverhalten.....	32
6.7	Rasterelektronenmikroskop.....	33
6.8	Glühversuche im Röhrenofen.....	35
6.9	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie.....	38
6.10	Erhitzungsmikroskop.....	39
6.10.1	Normative Grundlage zur Erhitzungsmikroskopie – DIN 51730:2007-09.....	41
6.10.2	Definition der flüssigen Phase.....	43
6.11	Mikrosonde.....	44
6.12	Röntgendiffraktometrie.....	46
7.	Synthetisierung	48
7.1	Charakterisierung der Reinstoffe.....	49
7.1.1	Korngrößenverteilung.....	49
7.1.2	Morphologie der Reinstoffe.....	51
7.1.3	Untersuchung des Erweichungs- und Aufschmelzverhalten der Reinstoffe.....	53
7.1.4	Herstellung der synthetischen Mischungen.....	55
7.2	Gegenüberstellung der Charaktersierung von realen und synthetischen Stäuben ..	55
7.2.1	Glühbehandlung der synthetischen Mischungen im Ofen.....	56
7.2.2	Gegenüberstellung der Analysen mittels Hochtemperatur-erhitzungsmikroskop.....	58
8.	Einflussparameter auf das Erweichungsverhalten	60
8.1	Einfluss von Schlackenmenge und -basizität.....	60
8.2	Einfluss der Korngröße.....	62
9.	Voruntersuchungen des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃	67
9.1	Herstellung der synthetischen Mischungen des quasi-ternären Systems.....	67
9.2	Voruntersuchungen zum quasi-ternären Phasen-system Fe ₂ O ₃ -ZnO-Cr ₂ O ₃	68
9.3	Voruntersuchungen zum quasi-binären Phasensystem Fe ₂ O ₃ -ZnO.....	70

10.	Optimierung und Erweiterung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	72
11.	Betrachtung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ unter oxidierenden Bedingungen	75
11.1	Betrachtung des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	75
11.2	Betrachtung des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	78
11.3	Betrachtung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	80
11.4	Vergleichsmessungen mit dem Erhitzungsmikroskop – Einfluss des Trägermaterials	84
11.5	Referenzmessungen innerhalb des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	87
12.	Voruntersuchungen zur Analyse des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ unter reduzierenden Bedingungen	91
12.1	Chemische Zusammensetzung der beiden Kohlenstoffträger	92
12.2	Durchführung der CRI-Versuche	92
13.	Betrachtung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ unter reduzierenden Bedingungen	94
13.1	Reduktionsversuche mittels festem Kohlenstoffträger	94
13.2	Reduktionsversuche mittels synthetischem Gasgemisch aus CO und CO_2	97
13.3	Reduktionsversuche mit reinem CO	99
13.4	Reduktionsversuche mit Hilfe von H_2	100
13.4.1	Betrachtung des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	101
13.4.2	Betrachtung des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	104
13.4.3	Betrachtung des Reduktionsverhalten innerhalb des quasi-ternären Phasensystems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	105
13.5	Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsmethoden	107
14.	Analyse der Erweichungs- und Sintersequenz an einer synthetischen Mischung	108
15.	Mechanismen des Erweichens	112
16.	Analyse der Eigenschaften des Zinkferrits	114
16.1	Synthetisierung von Zinkferrit über den pyro-metallurgischen Weg	114
16.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des synthetischen Zinkferrits	115
16.3	Untersuchung des Zinkferrits mittels XRD	116

16.4	Erhitzungsmikroskopische Untersuchung des Zinkferrits unter oxidierenden Bedingungen	117
16.5	Erhitzungsmikroskopische Untersuchung des Zinkferrits unter reduzierenden Bedingungen	118
17.	Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage™	119
18.	Zusammenfassung und Ausblick	121
19.	Literaturverzeichnis	124
20.	Abkürzungsverzeichnis	130
21.	Abbildungsverzeichnis	131
22.	Tabellenverzeichnis	136
23.	Anhang	137
23.1	Korngrößenverteilungen der Staubproben	137
23.2	Massenänderung der Staubproben nach einer Glühung	142
23.3	DTA/TG-Kurven der Staubproben	142
23.4	Chemische Zusammensetzung und Reduktionsmittelbedarf der Proben im quasi-ternären Phasensystem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	148
23.5	Einfluss von Schlackenmenge und -basizität auf das Erweichungsverhalten	149
23.6	Betrachtung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	150

Vorwort

Wie im wohl historisch bedeutendsten Schriftstück der Metallurgie – der „De Re Metallica“ – beschrieben, musste sich bereits zu Georg Agricolas Zeiten der Hüttenmann mit der Eigentümlichkeit und Widerspenstigkeit einiger Erze bzw. Metalle auseinandersetzen. So entstand zum Beispiel beim Erschmelzen von bleihaltigen Erzen, vor allem vom Rammelsberg in Goslar, eine „Flüssigkeit“ die teils im Ofen wie auch beim Ofenabstich zu „weißen Rauch“ verbrannte und sich an den umliegenden Wänden niederschlug. Es ist anzunehmen, dass es sich hier um die Oxidation von flüssigem Zink und der damit verbundenen Entstehung von Zinkoxid handelt, das Zink als Element selbst war aber zu dieser Zeit noch nicht bekannt. Als überliefert gilt aber, dass man durch Glühen von Kupfer mit dieser Flüssigkeit (Konterfeh oder auch Konterfei genannt) das Aussehen von Gold nachahmen konnte, das heißt eine Legierung bildete – das Messing.^[1]

Um nun Parallelen in unsere Zeit zu ziehen, so verhält es sich doch ähnlich wie beim Einschmelzen von verzinkten Schrotten im Elektrolichtbogenofen – die Charge schmilzt auf, das Zink verdampft und kondensiert an diversen Ofenelementen bzw. wird über den Abgasstrom ausgetragen und bildet mit anderen Elementen Verbindungen, wie z. B. mit Eisen den Zinkferrit. Auch die Widerspenstigkeit einiger Verbindungen ist über die Jahre geblieben, so weisen Stahlwerksstäube mit entsprechenden Gehalten an Chrom- und Nickeloxid ein schlechtes Schmelz- und Reduktionsverhalten auf, welches einer wirtschaftlichen Aufarbeitung entgegensteht.

Bei Betrachtung der Gegenüberstellungen zeigen diese doch eine Gemeinsamkeit, und zwar, dass der Metallurge von einst und heute immer wieder vor neue Herausforderungen gestellt wird und einen entsprechenden Lösungsweg sucht und anstrebt.



Zwei Öfen A und B. Der obere Vorherd C. Der untere Vorherd D. An dem einen Ofen steht der Arbeiter und entfernt mit einer eisernen Gabel die Schlacken. Die Gabel E. Die hölzerne Kricke, mit welcher der aus den Kisten erschmolzene Stein abgehoben wird F. Beim zweiten Ofen der in das Ofeninnere hineinragende Teil des oberen Vorherdes G. Der außerhalb befindliche Teil H. Der Vorarbeiter, der den Vorherd vorrichtet, aber abseits vom Ofen I. Die Stange K. Der hölzerne Stangfer L. Die Treppe M. Die Kette N.

1. Einleitung

Im Rahmen des durchgeführten Forschungsprojekts soll die wissenschaftliche Basis für die Entwicklung eines Aufarbeitungsverfahrens für zink-, blei- und refraktärmetallhaltige Reststoffe aus der Metallurgie geschaffen werden. Darunter sind jene Materialien zu verstehen, deren Schmelz- bzw. Reduktionsverhalten aufgrund der Vielfalt von enthaltenen Verbindungen und auftretenden Phasen mittels thermodynamischer Berechnungen nicht oder nur unzureichend beschreibbar sind. Als Beispiele gelten Neutrallaugungsrückstände der Zinkindustrie, Flugstäube aus Edelstahlindustrie usw.. Im Zuge des Projektes werden die Faktoren, welche für die deutliche Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht verantwortlich sind, detektiert und deren Einfluss quantifiziert. Ziel ist es, anhand der Untersuchungen hinsichtlich Thermodynamik, Kinetik und chemisch-physikalischen Vorgängen ein entsprechendes makrokinetisches Modell zu generieren, welches trotz der hohen Komplexität dieser Materialien realitätsbezogene Daten hinsichtlich Schmelz- und Reduktionsverhalten liefert und die zugehörigen Einflussparameter aufzeigt. Im ersten Schritt soll zunächst eine breit gefächerte Charakterisierung dieser Reststoffe erfolgen, um entsprechende fundamentale Informationen für die nachfolgenden Detailuntersuchungen zu sammeln. Die dabei zum Einsatz kommenden Untersuchungsmethoden reichen von morphologischen Analysen mittels Rasterelektronenmikroskop, Phasenbestimmungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bis hin zu den Schmelz- und Reduktionsversuchen im Erhitzungsmikroskop, wobei letzteres die Ausgangsbasis für die Detailuntersuchungen darstellt.

Die metallurgische Industrie erzeugt vielfach komplexe Reststoffe, die sich durch eine große Zahl enthaltener Elemente und Verbindungen auszeichnen (z. B. Stahlwerksstäube mit einer Komponentenanzahl von > 30). Während vor einigen Jahren viele dieser Materialien einer Deponierung zugeführt wurden und nur geringes Interesse an einer Rückgewinnung enthaltener Wertstoffen bestand, rücken gerade diese Reststoffe heute in das Zentrum der Forschung und Entwicklung. Gründe hierfür sind die gestiegenen Umweltauflagen und die daraus resultierend hohen Deponiekosten als auch die drastisch gestiegenen Preise am Rohstoffmarkt infolge der Globalisierung sowie Monopolstellung gewisser Rohstofflieferanten. Mit Hilfe der gewonnenen Daten sollen bestehende, meist ökologisch sowie ökonomisch ineffiziente Recyclingverfahren optimiert bzw. neue Aufbereitungskonzepte daraus abgeleitet werden.

2. Reststoffaufkommen

Bei Betrachtung aller möglichen Varianten an Stahlprozessrouten, sei es jene über den Hochofen oder über den Elektrolichtbogenofen, weisen jedoch alle einen gemeinsamen Faktor auf – die Entstehung von Reststoffen. Prozessbedingte Schlacken, Schlämme und Stäube wurden und werden meist einer kostengünstigen und technisch einfachen Deponierung zugeführt, wobei die enthaltenen Wertmetalle verloren gehen. Abhängig vom jeweiligen Produktionsverfahren enthalten diese „Reststoffe“ entsprechenden Gehalte an Schwermetallen wie z.B. Zn, Pb, Cr, Mo usw. sowie organischen Verbindungen, welche hinsichtlich einer Deponierung als kritisch einzustufen sind. Hierbei ist aufgrund einer entsprechenden notwendigen Vorbehandlung bzw. Inertisierung der Sekundärmaterialien sowie des Deponierungsaufwandes selbst mit hohen Kosten zu rechnen. Durch die Endlagerung solcher Stoffe wird nicht nur die Umwelt belastet, sondern es gehen auch die in ihm enthaltenen Wertstoffe verloren. Teilweise liegen die Anteile der Wertmetalle in diesen „Reststoffen“ höher als im wertmetallzugehörigen Ausgangserz, weshalb diese einen potenziell wichtigen Sekundärrohstoff darstellen. Diese beiden Betrachtungspunkte werden dadurch erweitert, da einerseits die gesetzlichen Auflagen hinsichtlich Deponierung kritischer Stoffe immer mehr und mehr verschärft werden und andererseits der globale Rohstoffmarkt in Bezug auf Preis und Verfügbarkeit der einzelnen Rohstoffe starke Fluktuationen aufweist. Die Industrie wird dadurch gezwungen bzw. ist bestrebt, sich mit dem Thema des stofflichen Recyclings intensiver auseinanderzusetzen.

2.1 Weltweites Aufkommen von Stahlwerksstäuben

Von den jährlich rund 11 Mio. t weltweit produziertem Zink werden ca. 30 % aus sekundären Rohstoffen gewonnen. In etwa 60 % der Gesamtmenge findet im Bereich der Oberflächenveredelung, das heißt der Verzinkung von Stahlbändern und -bauteilen oder der gleichen Verwendung. Das Einsatzgebiet solcher verzinkter Produkte reicht vom Automobilbau, Fassadengestaltung bis hin zur Off-shore-Technik. Nach Ende des Lebenszyklus dieser Bauteile erfolgt deren Recycling mit Hilfe diverser Verfahren, hauptsächlich über den Elektrolichtbogenofen, um den entsprechenden Stahlanteil wiederzugewinnen und in den Kreislauf rückzuführen. Aufgrund der im diesem Prozess vorherrschenden hohen Temperaturen werden diverse Begleitelemente des Einsatzes z. B. Zn, Pb, Cd, F, Cl usw. verflüchtigt und bilden in Form von verschiedensten Verbindungen (inkl. Legierungsmittel und Prozesszusatzstoffe) den sogenannten Stahlwerkstaub aus, welcher mit Hilfe unterschiedlichen Filtereinheiten gesammelt wird. Hauptaugenmerk liegt

hierbei der Rückgewinnung des Zinks, aber auch die begleitenden Legierungselemente wie Chrom, Vanadium, Molybdän usw. sind von großem Interesse. Es ist bereits jetzt zu erkennen, dass diese Reststoffe eine hohe Komplexität aufweisen und daher einer intensiven Aufarbeitung bedürfen. Geht man von einem durchschnittlichen Staubanfall von rund 15 kg bis 25 kg pro Tonne erzeugtem Stahl aus, so ergeben sich bei einer Jahresproduktion von etwa 1,3 Mrd. Tonnen Stahl dementsprechend hohe Mengen an diesem Reststoff. Bei Betrachtung der Weltrohstahlproduktion der letzten Jahrzehnte muss von einer weiteren Steigerung der Stahlproduktion ausgegangen werden, welche wiederum mit einer ansteigenden Menge an Stahlwerksstaub verknüpft ist (siehe Abbildung 1).^{[2],[3],[6],[11],[84]}

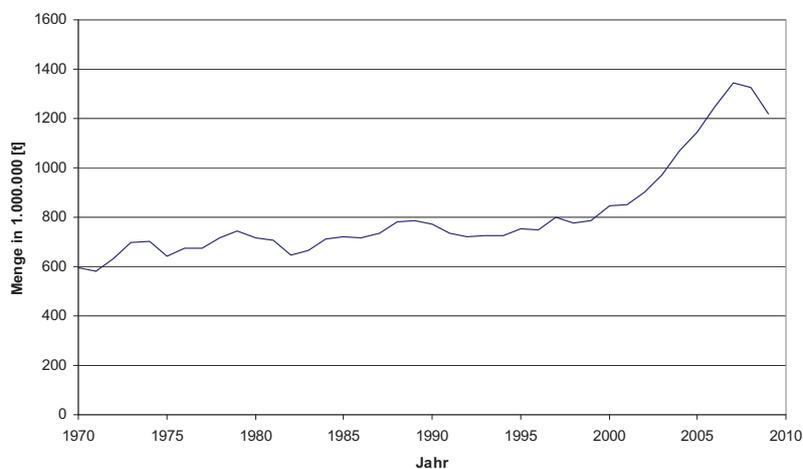


Abbildung 1: Rohstahlproduktion weltweit seit 1970 ^[6]

Grundsätzlich ist bei der Stahlproduktion zwischen zwei Routen zu unterscheiden, einerseits der Weg über den Sauerstoffblaskonverter (z. B. LD-Verfahren) und andererseits über die Route des Elektrolichtbogenofens (EAF) mit ca. 30 %. Die daraus resultierenden Stahlwerkstäube unterscheiden sich in deren Morphologie und chemischen Zusammensetzung, wobei letztere von der jeweilig produzierten Stahlgüte abhängig ist. Während Stäube aus dem Konverterbereich je nach eingesetzter Kühlschrottmenge nur Zink-Gehalte von 0,1 % bis 8 % aufweisen, besitzen Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen Zink-Gehalte von bis zu 40 % oder höher.^{[2],[3],[4],[5]}

Bei letzteren ist eine weitere Unterteilung möglich und zwar in jene aus der Massenstahlproduktion und jenen aus dem Edelstahlbereich. Im Allgemeinen weisen Stäube aus dem Massenstahlsektor hohe Zinkgehalte auf, Edelstahl-Stäube hingegen hohe Gehalte an den jeweiligen Legierungselementen Chrom, Nickel, Molybdän usw., weshalb auch diese

hinsichtlich des Recyclings von großem Interesse sind. Eine entsprechende Gegenüberstellung beider EAF-Staubtypen ist in Tabelle 1 dargestellt.^{[7],[83]}

Inhaltsstoffe	Massenstahl [Gew.-%]	Edelstahl [Gew.-%]
Fe_{gesamt}	20 – 40	25 – 35
CaO	4 – 10	5 – 15
Zn	15 – 40	0,5 – 1,5
Pb	0,5 – 5	0,3 – 1,0
Cr_{gesamt}	0,1 – 0,4	10 – 15
Ni	0,05 – 0,20	3 – 7
Mo	< 0,1	1 – 2
Cd	0,02 – 0,2	k. A.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung von Massen- sowie Edelstählen

Aufgrund des hohen Gehaltes an Zink oder wertvollen Legierungselementen sind zurzeit nur Stäube aus dem EAF-Bereich für eine wirtschaftliche Aufarbeitung von Interesse, weshalb auf diese nachfolgend näher eingegangen wird. Tabelle 2 zeigt die Stahlproduktion sowie den Staubanfall über die EAF-Route für die wichtigsten Wirtschaftsbündnisse sowie weltweit im Vergleich.^{[2],[3],[83]}

	NAFTA	Asien (SEAISI)	Europa (EU 27)	Sonstige	Welt
EAF-Stahlproduktion [Mio. t] (2006)	74,7	124,3	86,1	112,4	397,3
EAF-Staubanfall [Mio. t] (2006)	1,1	2,2	1,3	2,2	6,9

Tabelle 2: EAF-Stahlproduktion und Staubanfall 2006

Allen voran führt Asien mit 124,3 Mio. t EAF-Stahl pro Jahr die Stahlproduktion an, gefolgt von der EU mit 86,1 Mio. t/a sowie der NAFTA mit ca. 74,1 Mio. t/a. Weltweit gesehen werden ca. 397,3 Mio. t Stahl (2006*) über die EAF-Route hergestellt. Hinsichtlich des Recyclings herrscht jedoch eine konträre Lage (siehe Kapitel 2.3).

* letzter vollständig verfügbarer Datensatz der weltweiten Stahlproduktion

2.2 Aufkommen von Stahlwerksstäuben in Österreich

In Österreich werden derzeit zwei integrierte Hüttenwerke der voestalpine Stahl GmbH mit den Standorten Linz und Donawitz sowie drei Elektrostahlwerke mit den Standorten Marienhütte Graz GmbH, Böhler Edelstahl GmbH & Co KG Kapfenberg (voestalpine Gruppe) und der Breitenfeld Edelstahl AG betrieben. Auf Basis des zuvor erwähnten durchschnittlichen Staubanfalles von etwa 15 bis 25 kg je produzierter Tonne Stahl ergibt sich folgende Verteilung für die fünf genannten österreichischen Standorte, wobei in etwa 90 % der Gesamtmenge an den Standorten der voestalpine Gruppe entstehen (siehe Tabelle 3).^{[7],[8],[9],[12]}

Standort	Stahlproduktion [t/a]	Staubmenge [t/a]	Route
voestalpine Stahl GmbH Linz	5.800.000	110.000	BOF
voestalpine Stahl GmbH Donawitz	1.500.000	26.000	BOF
Böhler Edelstahl GmbH & Co KG Kapfenberg	170.000	3.200	EAF
Marienhütte Graz GmbH	365.000	7.000	EAF
Breitenfeld Edelstahl AG	180.000	3.500	EAF

Tabelle 3: Staubmengenanfall der Eisen- und Stahlindustrie in Österreich^{[7],[8]}

Daraus ergibt sich ein ungefährender Staubanfall von etwa 150.000 t pro Jahr alleine in Österreich.

2.3 Problematik Deponierung versus Recycling

Ausgehend von den vorliegenden Daten aus der Stahlindustrie (weltweit) mit den entsprechend anfallenden Mengen an wertmetallhaltigen Stahlwerksstaub und der derzeitigen Rohstoffverfügbarkeit wäre eine zunächst ideale Recyclingsituation zu vermuten. In Wirklichkeit sieht die derzeitige Situation hinsichtlich der Aufarbeitung solcher Reststoffe komplett konträr aus, wobei die Gründe hierfür vielfältig und nicht immer nachvollzogen werden können.

Derzeit werden weltweit ca. 60 % der anfallenden EAF-Stäube und über 90 % der LD-Stäube endgelagert. Im Falle einer Deponierung sind diese Reststoffe einer entsprechenden Vorbehandlung bzw. Inertisierung zu unterziehen, was mit hohen Kosten verbunden ist. Grund hierfür ist deren Gehalt und die damit verbundene mögliche Eluierbarkeit an Schwermetallen, weshalb Stahlwerksstäube weitgehend als umweltgefährdende Stoffe eingestuft sind. Nur noch unter besonderen Umständen ist deshalb die Endlagerung dieser Reststoffe auf Sondermülldeponien (in Form von Untertagedeponien) erlaubt. Österreich

selbst verfügt über keine entsprechenden Untertagedeponien, weshalb diese Reststoffe firmenintern oder bei externen Aufarbeitern (vorwiegend in Deutschland) aufbereitet oder im Ausland (wiederum Deutschland voran) kostspielig deponiert werden müssen.^{[7],[8],[10],[83]}

Da allgemein bei der Endlagerung die enthaltenen Wertmetallanteile verloren gehen und zusätzlich mit einer entsprechenden Umweltbelastung zu rechnen ist, stellt dies eine ökologisch wie auch ökonomisch wenig sinnvolle Lösung dar. Abbildung 2 zeigt eine Gegenüberstellung des recycelten zum deponierten Anteil an EAF-Staub weltweit.

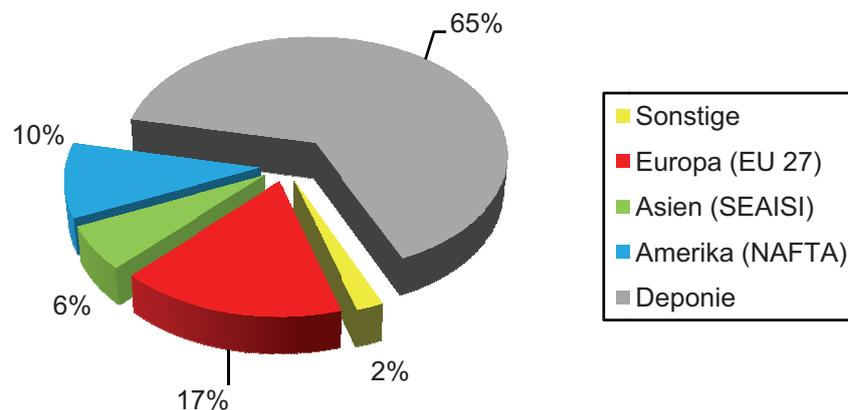


Abbildung 2: Gegenüberstellung des Recycling- sowie Deponieanteils bei EAF-Stäuben^{[3],[83]}

Anhand von Abbildung 2 ist leicht zu erkennen, dass gerade einmal 35 % des anfallenden Stahlwerkstaubes einer Aufbereitung zugeführt werden, der Hauptanteil mit 65 % gelangt noch immer (teils unbehandelt) auf eine Deponie – der Verlust an Wertmetallen ist dadurch enorm. Eine Vorreiterrolle auf dem Gebiet des Recyclings spielt Europa mit einer errechneten Recyclingquote von rund 90 %, gefolgt von der NAFTA mit ca. 63 %. Asien mit etwa 19 % und sonstige Staaten mit ca. 6 % bilden das Schlusslicht in dieser Rangliste (siehe Tabelle 4). Die im Vergleich zu Asien relativ hohen Recyclingraten der EU 27 und NAFTA sind sicherlich auf ein stärkeres Umweltbewusstsein bzw. Umdenken der Industrie sowie den höheren Umweltauflagen zurückzuführen.^{[3],[83]}

	NAFTA	Asien	Europa	Sonstige	Welt
EAF-Staubanfall EAF [Mio. t]	1,1	2,2	1,3	2,2	6,9
recycelte Staubmenge [Mio. t]	0,7	0,4	1,2	0,1	2,4
Recyclingquote [%]	62,7	18,8	90,2	6,3	35,0

Tabelle 4: Recyclingquote an EAF-Staub weltweit 2006

Wird ein Recycling angestrebt, erfolgt dies meist zu 82 % über das Wälzverfahren. Weitere Verfahren wie Drehherd-, Etagen-, Schacht-, und Plasmaofen oder Schmelzzyklon sowie andere Sonder- und Pilotanlagen spielen eine eher untergeordnete Rolle.^{[3],[83]}

Wie schon zuvor erwähnt, spielt nicht nur die Umweltgesetzgebung eine wichtig Rolle bezüglich des Recyclings, sondern auch die metallerzeugende sowie -verarbeitenden Industrie ist gefordert entsprechende Schritte in Richtung Recycling zu setzen. Diese erkennt oft nicht die Sinnhaftigkeit einer Aufarbeitung und geht daher viel zu oft noch den leichteren Weg in Richtung Deponierung. In den letzten beiden Jahrzehnten waren aufgrund der sich verschlechternden globalen Rohstoffpolitik und -verfügbarkeit seitens der Industrie entsprechende Forschungsbemühungen zu erkennen. Diese waren jedoch häufig von rascher Verfahrensentwicklung geprägt, um möglichst schnell scheinbar wirtschaftliche Aufarbeitungsverfahren zu präsentieren, welche aber aufgrund von mangelnder Grundlageninformation einer Optimierung bedürfen.

3. Entstehung von Elektrolichtbogenofen-Stäuben

Der Elektrolichtbogenofen stellt das wichtigste Aggregat zum Recycling von Stahlschrotten dar. Mit Hilfe der durch die Elektroden zugeführten elektrischen Energie (Kurzschluss, Lichtbogen und Schlackenwiderstand) wird der Einsatz eingeschmolzen. Betrachtet man den gesamten Verfahrenszeitraum, so entstehen prozessbedingt Stäube in den folgenden fünf wesentlichen Prozessschritten:^[13]

- Beim Chargieren des Ofens mit Schrott sowie den erforderlichen Zuschlagstoffen.
- Das Einschmelzen des Einsatzes erfolgt über einen Lichtbogen, wodurch Schmelze und Schlacke aber auch Staub entsteht (z.B. Verdampfung von leichtflüchtigen Komponenten wie Zink, Blei usw.).
- In der Raffinationsphase wird durch Einblasen von diversen Prozessgasen- und Stoffen unerwünschte Begleitelemente (z.B. C, P, S etc.) entfernt → „Bubble Bursting“.
- Bei Ausbilden der Schaumslagge.
- Beim Abgießen: Nach Zugabe der Legierungselemente und eingestellter Prozesstemperatur erfolgt der Abstich der Schmelze.

Die dabei entstehenden Abgase werden vom Ofen abgezogen, nachverbrannt, gekühlt und mittels diverser Filtereinheiten vom Staub gereinigt. Je nach eingesetzter Schrottqualität bzw. produzierter Stahlsorte enthalten solche Stäube große Mengen an Zink, Chrom, Nickel oder Molybdän in verschiedensten Verbindungen (meist oxidisch) aber auch weitere Schwermetalle wie Blei und Cadmium, weshalb eine Aufarbeitung dieser nicht nur aus ökonomischen, sondern hinsichtlich einer Deponierung auch aus ökologischen Gründen anzustreben ist.

Diese so genannten Vorstufen-Partikeln entstehen aufgrund der in Abbildung 3 schematisch dargestellten folgenden Mechanismen:^[13]

- Verdampfung flüchtiger Komponenten (wie z. B. Zn, Pb, Cl usw.) im Bereich des Lichtbogens (1) und des Sauerstoffstrahles (1').
- Auswurf von Tropfen im Bereich des Lichtbogens (2) und der Aufblasstelle des Sauerstoffs (2').
- Entstehung von feinen Tröpfchen durch das Platzen von Gasblasen an der Badoberfläche (3) → das sogenannte „Bubble Bursting“.

- Platzen von Tröpfchen beim Kontakt mit der oxidierenden Atmosphäre (4) (im EAF eher unwahrscheinlich).
- Mechanischer Übertrag von festen Partikeln beim Chargieren (5) von Schrott, Zusatzstoffen, Kohle usw.

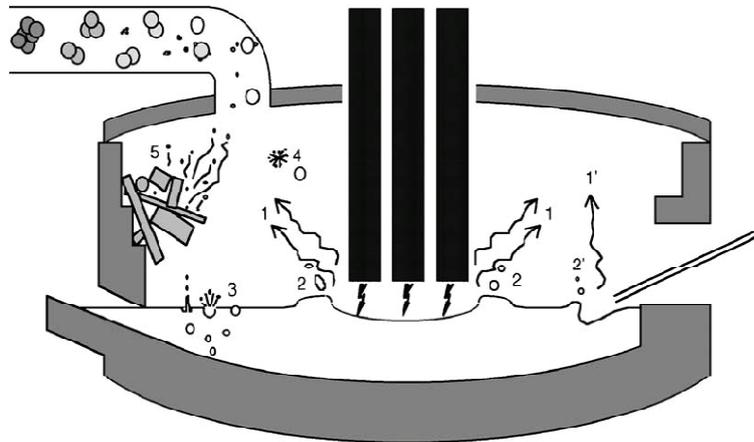
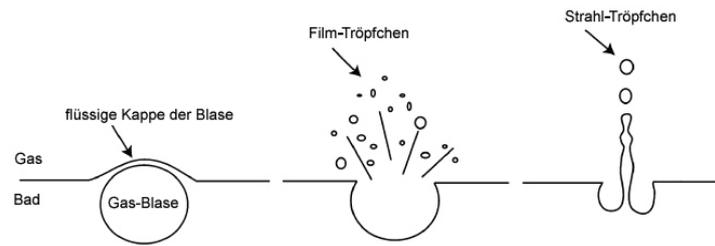


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Staubentstehungsmechanismen im EAF^[13]

Der Hauptanteil der Vorstufen-Partikel entsteht beim Zerplatzen von Gasblasen (CO-Blasen in der Entkohlungsphase bzw. Spülgas-Blasen) an der Badoberfläche (ca. 60 %) und bei der Verdampfung (ca. 27 %), mechanischer Übertrag sowie die restlichen Mechanismen tragen nur einen geringen Teil zur Staubentstehung bei. Erst durch weitere chemisch-physikalische Vorgänge wie Kondensation, Reaktion mit anderen Komponenten, Oxidation oder Agglomeration innerhalb des Ofens bzw. des Abgassystems entstehen die eigentlichen Staubpartikel. Desweiteren ist zu beachten, dass die chemische Zusammensetzung und Menge des Staubes über den Prozesszeitraum variiert und von der jeweiligen Chargierpraxis, Ofengröße, Abgassystem, Schrottqualität und produzierter Stahlgüte abhängig ist.^{[4],[5],[13]}

„Bubble Bursting“

Beim Erreichen der Badoberfläche bilden Schmelze sowie Schlacke eine dünne Flüssigkeitskappe über der Gasblase aus. Bei weiterem Aufsteigen wird dieser Flüssigkeitsfilm immer dünner bis eine kritische Spannung erreicht ist. Dieser zerstäubt in feine Film-Tröpfchen in der Größe von 0,3 – 500 µm. Beim Nachströmen der Flüssigkeit in die Kavität entstehen durch die aufwärtsgerichteten Rayleigh-Strömung sogenannte Strahl-Tröpfchen, welche aber zu groß und zu schwer sind, um in den Abgasstrom zu gelangen. In Abbildung 4 ist der Vorgang des Bubble Burstings schematisch dargestellt.^[13]

Abbildung 4: Schema zum Platzen von Gasblasen^[13]

Die so entstandenen Partikel gelangen in die Ofenatmosphäre und werden mit dem Abgasstrom ausgetragen. Dieser gelangt im Anschluss in die Abgasreinigung, in welcher die Staubpartikel mittels unterschiedlicher Prinzipien vom Abgasstrom abgetrennt werden.

4. Abgasreinigungstechniken

Das Reinigungsprinzip selbst ist von verschiedenen Faktoren wie Abgasgeschwindigkeit, -menge, -temperatur, Beladung oder Entstaubungsgrad usw. abhängig. Allgemein betrachtet unterscheidet man zwischen folgenden Reinigungsprinzipien:^[14]

4.1 Massenkraftentstauber

Schwerkraftentstauber: Teilchen gelangen in einen Strömungstotraum, wodurch eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit eintritt und die Staubpartikel abgeschieden werden (siehe Abbildung 5).^[14]

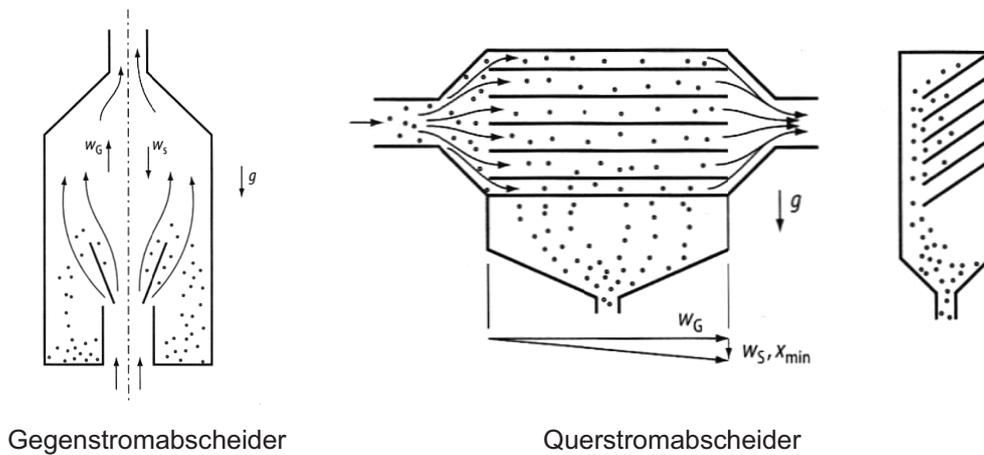
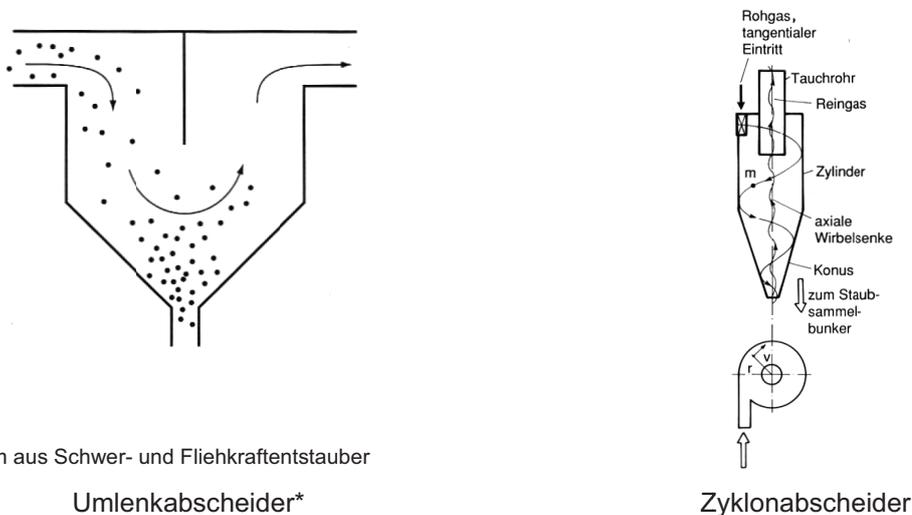


Abbildung 5: Beispiele für Schwerkraftentstauber^[14]

Fliehkraftentstauber: Bei der bei Umlenkung des Abgasstroms erfolgt die Abtrennung der Partikel aufgrund von Flieh- bzw. Trägheitskräften (siehe Abbildung 6).^[14]



* Mischform aus Schwer- und Fliehkraftentstauber

Abbildung 6: Fliehkraftabscheider^[14]

4.2 Nassentstauber

Die beim Umströmen der Waschflüssigkeit auftretenden Trägheitskräfte führen zu einem Anlagern der Partikel der Flüssigkeitsoberfläche. Die Abscheidung erfolgt anschließend mittels Schwer- oder Trägheitskräften. Als Produkt des Entstaubungsvorganges ergibt sich ein Schlamm (siehe Abbildung 7).^[14]

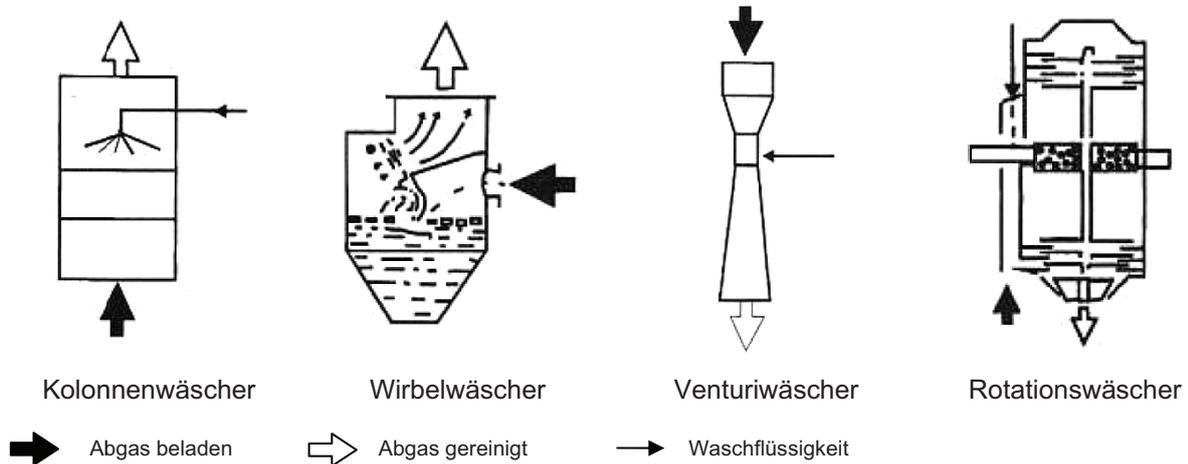
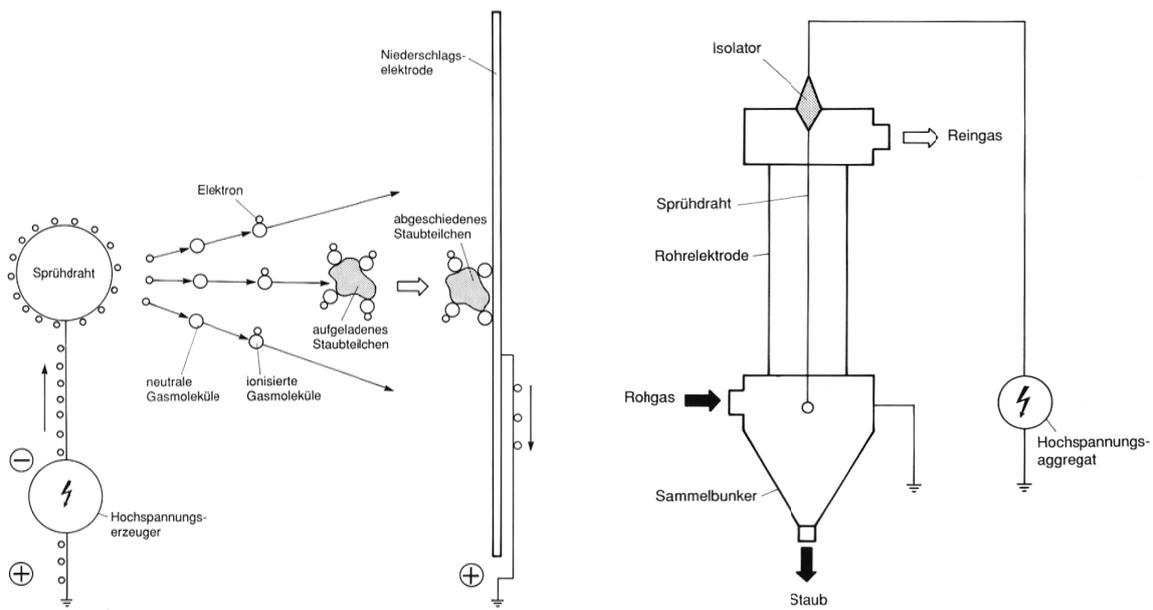


Abbildung 7: Beispiele für Nassentstauber^[14]

4.3 Elektroabscheider

Die Staubteilchen werden elektrisch geladen und durch ein elektrisches Feld zur Niederschlagselektrode transportiert. Die Abreinigung der Elektrode erfolgt durch periodisches mechanisches Abklopfen oder Abspülen mit einer Flüssigkeit (siehe Abbildung 8).^[14]



Prinzip der Elektroabscheidung

Schema eines Elektroabscheiders

Abbildung 8: Darstellung der Elektroabscheidung^[14]

4.4 Filter

Durch Gitterwirkung, Trägheits- und Diffusionskräfte werden die Partikel an der Oberfläche eines porösen Systems festgehalten und abgeschieden. Die Abreinigung erfolgt hier ebenfalls durch periodisches mechanisches Rütteln oder Spülen mit Gas bzw. werden diese einfach ausgetauscht (siehe Abbildung 9).^[14]

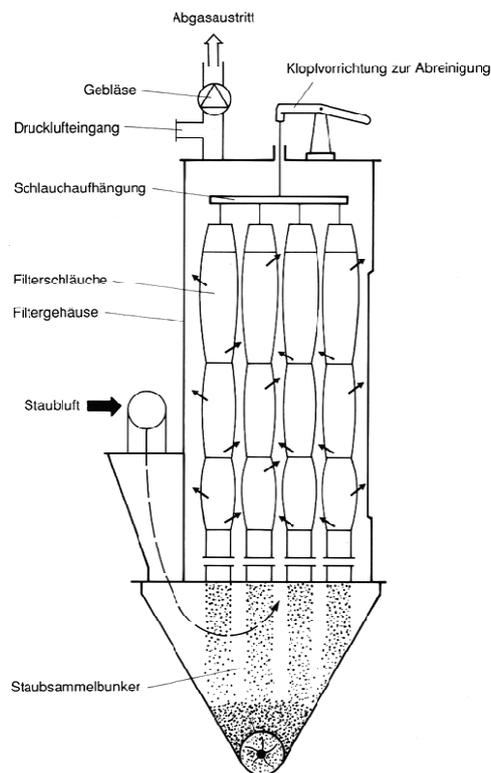


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Schlauchfilteranlage^[14]

Die abgeschiedenen Partikel liegen in Abhängigkeit von der jeweilig verwendeten Reinigungsmethode als Staub selbst oder als Schlamm vor und werden mit den nachfolgenden Recyclingverfahren aufgearbeitet.

5. Verfahren zur Aufarbeitung von EAF-Staub

Die Aufarbeitung des im Stahlwerk anfallenden EAF-Staubs erfolgt mittels unterschiedlichster Technologien, wobei über 99 % mittels Pyrometallurgie durchgeführt werden. Bei den hydrometallurgischen Prozessen ist die Zinkausbeute gering, da bis zu 30 % des Zinks als Zinkferrit vorliegen, welcher als chemisch schwer löslich gilt. Zudem fallen große Mengen an Abwässern und Schlämmen an, die wiederum recycelt werden müssen. Als Best Available Technology (kurz BAT) wird der Wälzprozess angeführt, welcher ca. 82 % der Recyclingkapazitäten darstellt. Die nun folgenden Kapitel sollen einen kurzen Überblick von den möglichen Recyclingtechnologien zur Aufarbeitung von Stäuben liefern.^{[15],[16],[84]}

5.1 Wälzrohrverfahren

Das Wälzrohrverfahren ist im Wesentlichen auf die Rückgewinnung von Zinkoxid aus Stahlwerksstäuben ausgerichtet. Hierzu wird zunächst der EAF-Staub mit der benötigten Menge an Reduktionsmittel (z. B. Koksgrus), Schlackenbildner (CaO und SiO_2) und Wasser (ca. 10 %) vermengt, homogenisiert und pelletiert. Im Anschluss an die Pelletrocknung mittels Prozessabgas erfolgt deren Chargierung in das Wälzrohr. Das Wälzrohr selbst ist ein autothermer Gegenstromreaktor mit einer Neigung von ca. 2 % bis 3 % und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von ca. einer Umdrehung pro Minute. Das Aufgabegut wird zunächst getrocknet, vorgewärmt und kontinuierlich auf Reaktionstemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur reduziert der Koksgrus das in der Schüttung befindliche Zinkoxid zu Zink, welches verdampft und in der darüber liegenden Ofenatmosphäre wieder rückoxidiert wird. In der Abgaslage sammelt sich dieses mit weiteren flüchtigen Komponenten und bildet das sogenannte Wälzoxid mit einem Zinkgehalt von bis 60 % aus. Das Wälzoxid wird an die Zinkindustrie weiter verkauft, während die (eisenoxidreiche) Schlacke im Straßenbau Einsatz findet oder auf eine Deponie gelangt. Das Prozessschema des Wälzverfahrens ist in Abbildung 10 dargestellt.^{[17],[18],[84]}

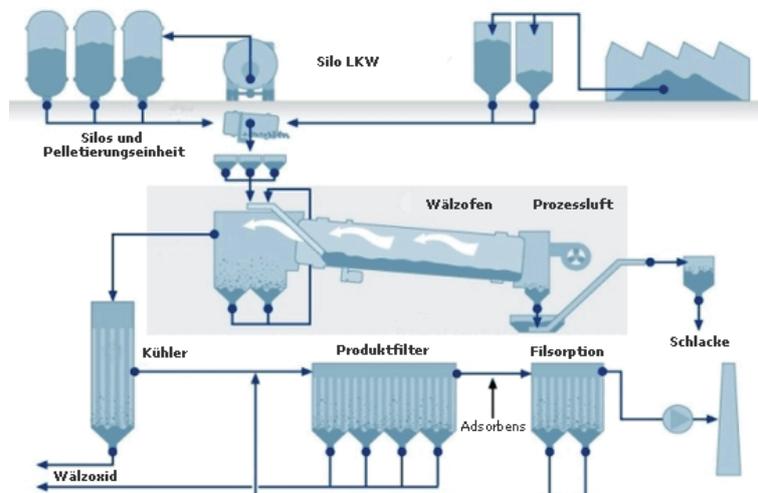


Abbildung 10: Prozessschema des Wälzverfahrens^[18]

5.2 Inmetco-Verfahren

Die Inmetco-Technologie wurde von der International Metals Reclamation Company zur Verwertung von Nickel-Cadmium-Akkumulatoren als auch von zinkhaltigen Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie entwickelt. Zunächst werden der Reststoff und das Reduktionsmittel vermengt, pelletiert und in den Drehherdofen chargiert. In diesem wird die Schüttung kontinuierlich auf die erforderliche Reaktionstemperatur erhitzt, bei welcher der Kohlenstoff mit den Oxiden in der Schüttung reagiert. Das dabei entstandene Zink und Blei verdampfen und werden ähnlich wie beim Wälzprozess in der darüber liegenden Atmosphäre rückoxidiert und mit dem im Gegenstrom geführten Abgasstrom abgezogen. Das Eisenoxid wird hingegen zu festem Eisenschwamm reduziert. Der Vorteil des Drehherdverfahrens gegenüber dem Drehrohr bei Wälzprozess ergibt sich durch die geringere mechanische Belastung der Schüttung und der daraus folgenden geringeren Abrasion und Verstaubung des Einsatzes. Dadurch weist der im Filtersystem abgeschiedene Staub eine sehr hohe Reinheit auf mit einem Ausbringen von über 99 % bei Zink und in etwa 80 % bei Blei. Die Entnahme der Eisenschwamm pellets erfolgt unter inerter Atmosphäre, um eine Reoxidation zu vermeiden, welcher als DRI (Direct Reduced Iron) brikettiert oder direkt eingeschmolzen werden kann. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines Drehherdofens sowie die Anlagenkonstruktion.^{[19],[84]}

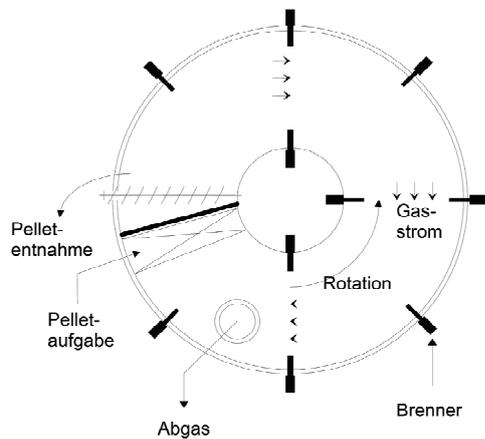


Abbildung 11: Verfahrensschema und Anlagenkonstruktion eines Drehherdofens^[84]

5.3 Primus-Verfahren

Beim Primus-Prozess erfolgt zunächst die Erzeugung von Pellets aus dem eisenoxidhaltigen Reststoff vermengt mit Zement. Nach der Trocknung gelangen diese in einen Mehretagenofen mit einer maximalen Temperatur von 1000 °C, in welchem das Aufgabegut mittels Krählarne durch die verschiedenen Etagen des Ofens transportiert wird. Als Reduktionsmittel dient Kohle, deren Aufgabe separat vom Einsatz in einer niedrigeren Ebene im Ofen erfolgt. Zink- und Bleioxid sowie andere Komponenten werden reduziert, verdampfen und sammeln sich in der Filteranlage. In diesem Staub sind neben Zink und Blei auch noch Halogene wie Fluor und Chlor enthalten, weshalb für den Verkauf ein weiterer Raffinationsschritt in Form von Laugen oder Klinkern erforderlich ist. Die reduzierten Eisenschwamm-Pellets werden aus dem Ofen ausgetragen und in einem Elektrolichtbogenofen eingeschmolzen, die dabei entstehende Schlacke ist für den Straßenbau einsetzbar. ^{[17],[84]}

5.4 Staubrecyclingmethoden nach MEFOS

Die MEFOS ist ein metallurgisches Forschungsinstitut mit Sitz in Schweden, welches folgende Recyclingmethoden entwickelt und getestet hat: ^{[20],[84]}

- Roh-ZnO-Produktion mit niedrigem Halogengehalt im Gleichstromlichtbogenofen.
- Filterstaubreycling mit einem Gehalt > 50 % ZnO durch Einbringen in einen Elektrolichtbogenofen während der Raffinationsphase.
- Aufspaltung von Zinkferrit durch CaO für eine Zinkelektrolyse (EZINEX-Prozess).
- Beseitigung von Zinkferrit durch selektive Reduktion für eine Gewinnung von ZnO und metallischem Eisen.

5.4.1 Gleichstrom-Lichtbogenofen

In einem Gleichstrom-Lichtbogenofen (direct current DC) werden durch eine Hohlelektrode der EAF-Staub und Koksgrus in den Ofenraum eingeblasen. Im Lichtbogen erfolgen die Reduktion sowie das Aufschmelzen der Einsatzstoffe, der dabei entstehende zink- und bleioxidhaltige Staub wird aus dem Ofenraum abgezogen und in einem Filter gesammelt. Nach einem Laugungsprozess mit Wasser weist das Produkt sehr geringe Werte an Halogenen sowie Eisen mit ca. 1 % auf (siehe Abbildung 12). ^{[20],[84]}

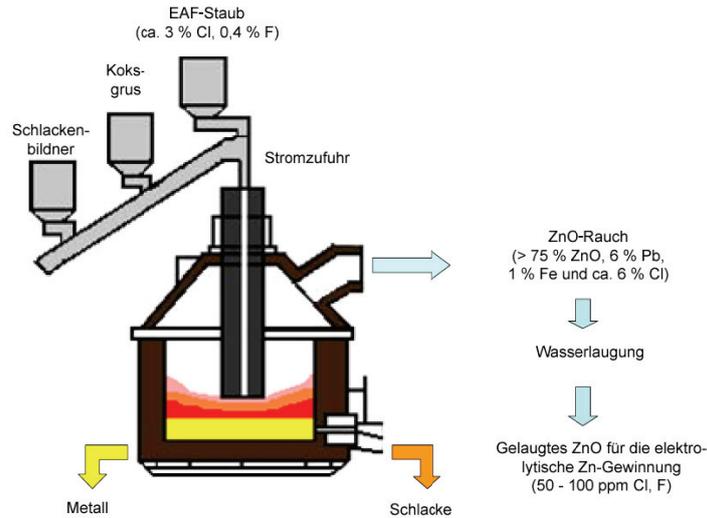


Abbildung 12: Schema der DC-Lichtbogenofenanlage zur EAF-Staub-Aufbereitung^{[20],[84]}

5.4.2 Bypass-Filter-System

Da die Bildung von Zinkferrit im Elektrolichtbogenofen hauptsächlich während der Einschmelzphase stattfindet, sieht dieses Konzept vor, diesen zinkferritreichen Staub während der Raffinationsphase wieder in den Ofen einzubringen und das dabei entstehende ZnO-reiche Abgas über einen eigenen Bypassfilter zu sammeln. Das zinkferritreiche Abgas aus der Einschmelzphase wird über den konventionellen Filterweg abgeschieden und rückgeführt. Der Staub aus dem Bypass-Filter weist einen Zinkgehalt von bis zu 70 % auf und wird an die Zinkindustrie verkauft. Abbildung 13 zeigt den schematischen Aufbau des Elektrolichtbogenofens mit Bypass-Filter.

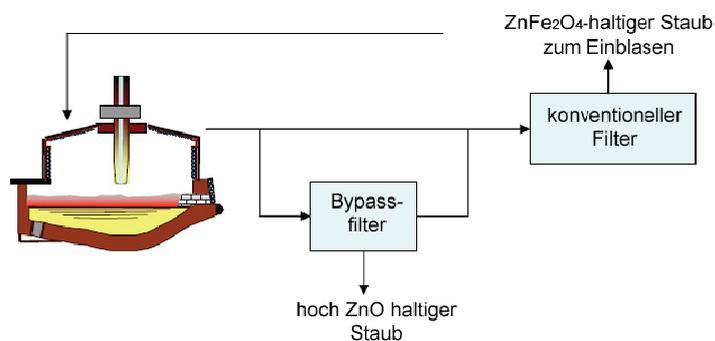


Abbildung 13: Elektrolichtbogenofen mit Bypass-Filter-System^{[20],[84]}

5.4.3 EZINEX-Verfahren

Bei der EZINEX-Technologie wird zunächst der gesammelte EAF-Staub in einem Indutec-Ofen eingeschmolzen und daraus Roheisen sowie inerte Schlacke gewonnen, wobei ein zinkoxidreicher Staub entsteht und in einem Filterhaus gesammelt wird. In der anschließenden Laugung mittels NH_4Cl und Filtration erfolgt die Abtrennung der nichtlöslichen Bestandteile gefolgt von der Zementation von Blei, Kupfer und Cadmium. Die gereinigte Lösung wird der Zinkelektrolyse zugeführt, der verarmte Elektrolyt gelangt nach einer Reinigung zurück in den ersten Laugungsschritt. Als Produkt der Elektrolyse ergeben sich reine Zinkkathoden (siehe Abbildung 14).^{[21],[84]}

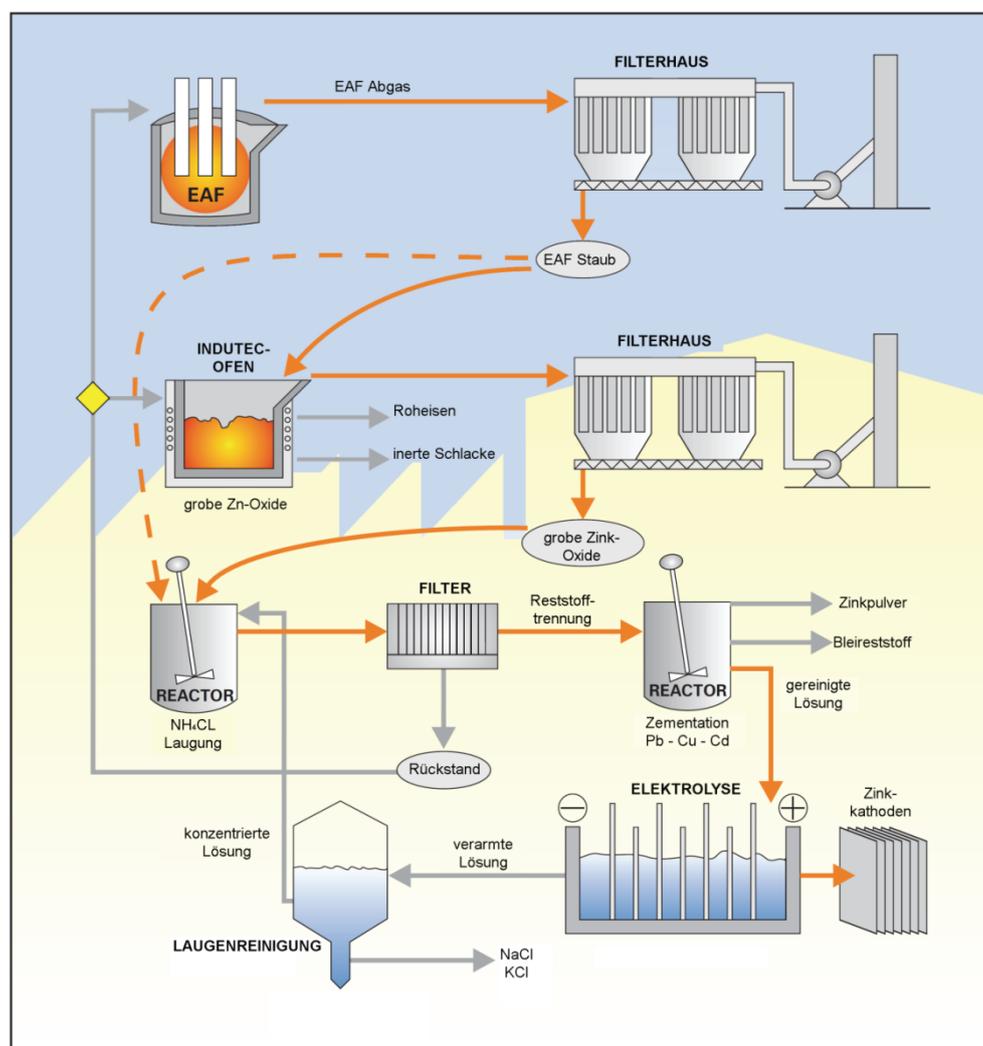


Abbildung 14: Prozessablauf beim EZINEX-Verfahren^{[21],[84]}

Der Zinkferrit stellt dabei das größte Problem dar, da dieser aufgrund seiner hohen chemischen Beständigkeit kaum löslich ist. Dieses Problem ist behebbar, indem der

Zinkferrit entweder mit Hilfe von CaO aufgespalten oder mit Kohlenstoff reduziert wird. Die entsprechenden chemischen Reaktionen sind in den Gleichungen 1 und 2 dargestellt.^{[21],[84]}



Bei der Behandlung mit CaO bei ca. 1000 °C wird der Zinkferrit in Richtung CaO-reicher Phase verschoben, wodurch sich der Ferrit auflöst und sich $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ und freies ZnO bilden (siehe Abbildung 15).^{[21],[84]}

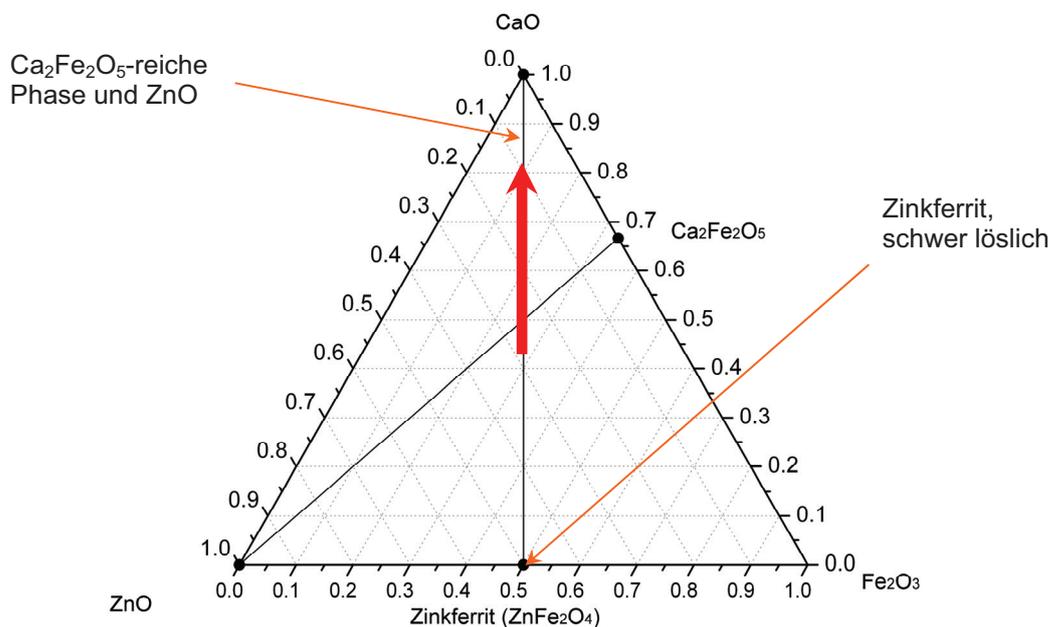


Abbildung 15: Ternäres System CaO-ZnO-Fe₂O₃ bei 1000 °C^{[21],[84]}

Im anschließenden Laugungsschritt mit NH_4Cl erfolgt die Abtrennung des Zinkoxids vom $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Probleme hinsichtlich der Prozessführung ergeben sich jedoch wenn CaO ebenfalls mitgelaugt wird. Dabei ist ein Zinkausbringungsrate von 90 % bis 100 % realisierbar.^{[21],[84]}

Die Zersetzung des Zinkferrits über die selektive Reduktion erfolgt mittels Anthrazit bei Temperaturen zwischen 750 °C und 800 °C. Der dabei entstehende metallische Eisenanteil ist als Schlamm nach der NH_4Cl -Laugung oder davor mit Hilfe von Magnetscheidern entfernbar und dient als Rohstoff für den Elektrolichtbogenofen. Das Zinkausbringen liegt bei etwa 85 %.^{[21],[84]}

5.5 ScanDust-Verfahren

In der ersten Stufe des ScanDust-Prozesses werden zunächst der EAF-Staub mit Koks und Schlackenbildnern vermischt und getrocknet. Eine pneumatische Fördereinrichtung bläst diese Mischung über einen Hochfrequenz-Plasmagenerator in den Ofen ein. Bei ca. 2500 °C erfolgt die Reduktion der anwesenden Metalloxide. Die flüchtigen Komponenten werden über das Abgas ausgetragen, Elemente mit einem höheren Verdampfungspunkt wie Molybdän, Chrom oder Nickel bilden mit dem verbleibenden Eisen eine Ferrolegierung aus, welche abgestochen wird. In der folgenden Abbildung 16 ist das Prozessschema des ScanDust-Verfahrens dargestellt. ^{[23],[24],[84]}

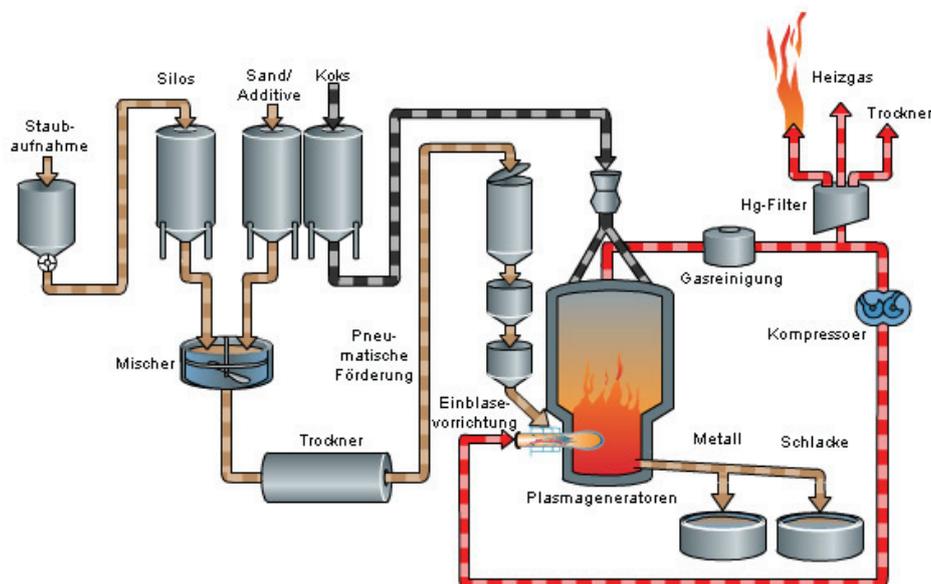
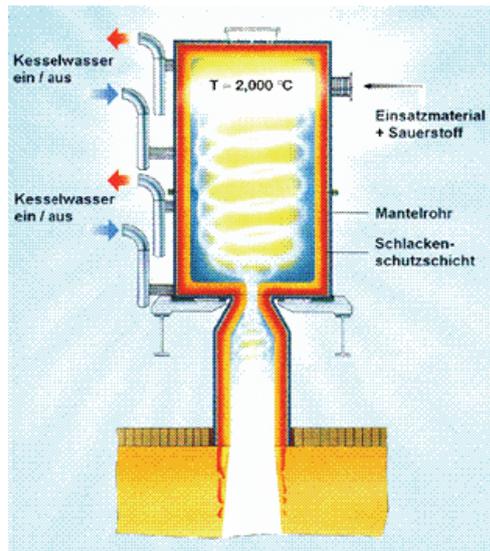


Abbildung 16: Prozessschema des ScanDust-Verfahrens ^{[23],[24],[84]}

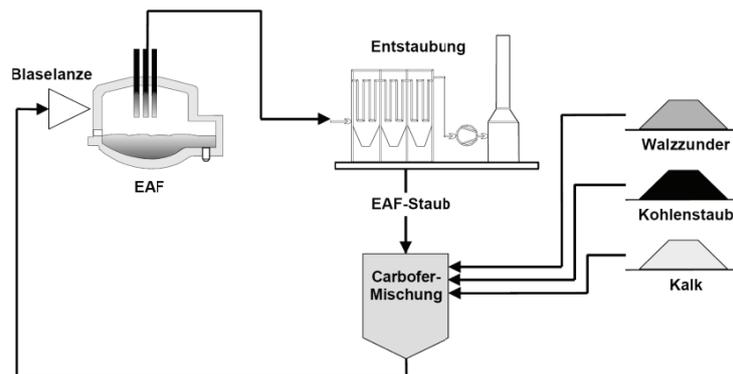
5.6 CONTOP[®]-Verfahren

Das Continuous smelting and top blowing-Verfahren besteht im Wesentlichen aus einem vertikalen Schmelzzyklon und einem darunter befindlichen Absatzherd. Das mit Reduktionsmittel vermengte zinkhaltige Einsatzmaterial wird mit Sauerstoff tangential in den Schmelzzyklon eingeblasen und bei ca. 2000 °C zur Reaktion gebracht. Zink und Blei werden dabei reduziert und verflüchtigt und mit dem entstandenen Kohlenmonoxid mit Luft nachverbrannt. Eine Filtereinheit sammelt das gebildete Zinkoxid. Der Mantel des Schmelzzyklons ist wassergekühlt, weshalb keine feuerfeste Ausmauerung erforderlich ist. In Abbildung 17 ist das Verfahrensschema sowie der Schmelzzyklon ersichtlich. ^{[25],[26],[84]}

Abbildung 17: CONTOP®-Schmelzzyklon^{[25],[26],[84]}

5.7 Carbofer®-Verfahren

Beim Carbofer-Prozess, abgeleitet von „Carbon“ und „Ferri“, wird eine Mischung aus ölhaltigem Walzwerkszunder, EAF-Staub, Kohlenstaub und Kalk direkt in den Elektrolichtbogenofen über eine Blaslanze in das Stahlbad eingeblasen. Bis zu 6 % Carbofer-Mischung sind so pro EAF-Charge möglich. Eine schematische Darstellung des Carbofer-Prozesses ist in Abbildung 18 ersichtlich.^[8]

Abbildung 18: Prozessschema des Carbofer-Verfahrens^[8]

5.8 Sonstige Verfahren zur Aufarbeitung von EAF-Stäuben

Neben den bereits angeführten Prozessen existiert noch eine weitere Reihe von Aufarbeitsverfahren, welche zum Teil nie über den Status einer Versuchs- bzw. Pilotanlage gekommen sind. Dies wären:^[27 – 53]

- Expanded Processive Plasma (EPP)-Prozess (Tetronics)
- Plasma Extended Arc Reactor (Pear) (Tibur Howden)
- Arc Fuming (Eras Metal)
- Enviropas-Verfahren (Mintek)
- ILSERV/CSM-Prozess (Ilserv/Thyssen Krupp)
- BUS Valera-Prozess
- Star-Prozess (Kawasaki Steel)
- DryIron™ (Nippon Steel)
- Eureka-Prozess (hydrometallurgisch)
- PSI-Reaktor (Paul Scherrer Institut Villigen, solarbasierend)

6. Charakterisierung von Reststoffen

Eine umfassende Charakterisierung der Reststoffe bildet die wichtige Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen hinsichtlich der Verwertbarkeit. Diese reicht von der Korngrößenverteilung und Schüttdichtebestimmung, über Schmelzversuche in diversen Öfen und im Erhitzungsmikroskop bis hin zu Strukturuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop, Mikrosonde sowie Röntgenbeugung.^[54 – 65]

6.1 Chemische Analyse

Die chemische Analyse des Reststoffes, in diesem Fall von Stahlwerksstäuben, liefert neben der chemischen Zusammensetzung Information über die Herkunft, mögliche Eluierbarkeit von Schadstoffen sowie Aufschmelzverhalten. So deuten einerseits erhöhte Werte von Cl, F, Na, K und der gleichen auf ein eventuell höheres Eluierverhalten von ökologisch bedenklichen Elementen wie z. B. Zn, Cr, Pb oder Mo hin, andererseits kann bei erhöhten Werten von Cr, Ni und V in metallischer oder oxidischer Form ein höherer Schmelzpunkt der Probe angenommen werden. Die Anwesenheit der letzteren genannten Elemente deutet auf die Herkunft des Staubes aus einer Edstahllinie hin, während hohe Werte von Zn auf ein Massenstahlproduktion hinweisen, wobei aber auch entsprechende Mischtypen möglich sind. Anhand der chemischen Zusammensetzung des Staubes kann ebenfalls auf die Fahrweise des jeweiligen dahinterstehenden Prozesses geschlossen werden.

Die folgenden Staubproben sowie deren chemischen Analysen, welche zugleich die Ausgangsbasis für das Forschungsprojekt darstellen, stammen aus diversen stahlproduzierenden sowie -verarbeitenden Betrieben aus ganz Europa, im Allgemeinen Stahlwerke auf Basis eines Elektrolichtbogenofens. Die Herkunft der Proben selbst hinsichtlich Unternehmer sowie Beschaffung unterliegen der Geheimhaltung bzw. sind nicht bekannt.

Auf Basis der Voranalysen wurde eine Auswahl von Proben festgelegt, um zeitliche aber auch finanzielle Aspekte zu berücksichtigen. Die nun folgende graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzungen eines Teilprobenumfangs vermittelt einerseits einen Überblick über die Komplexität und Elementvielfalt solcher Stoffe sowie andererseits welche Elemente/Verbindungen im Allgemeinen die Hauptkomponenten im Staub sind (siehe Abbildung 19).

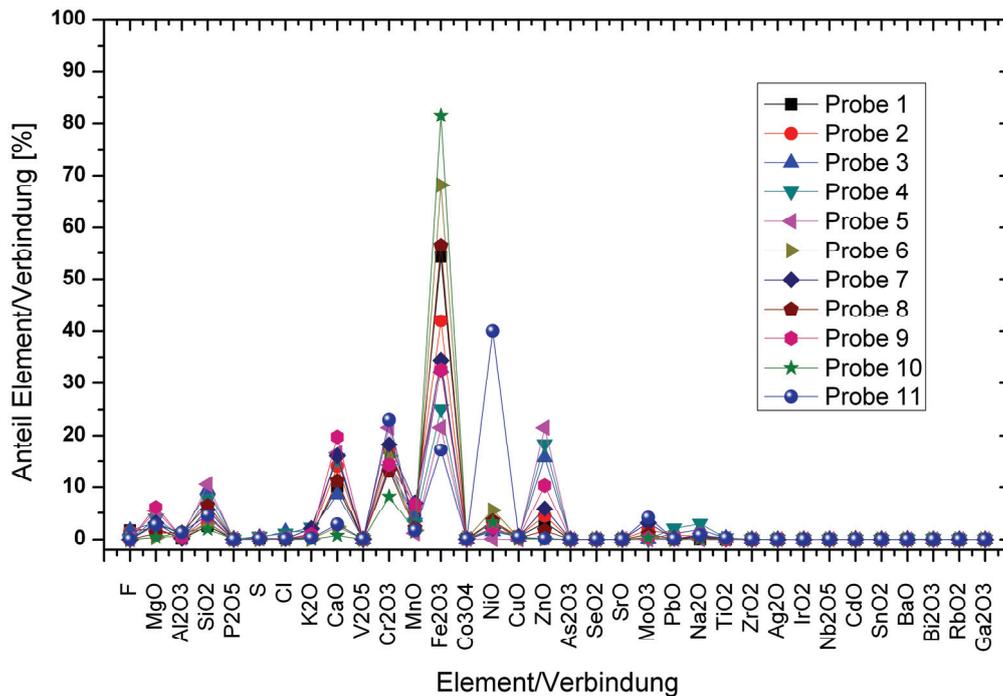


Abbildung 19: Elementvielfalt und -konzentration in den untersuchten Stahlwerksstaubproben

Anhand der obigen Grafik ist zu erkennen, dass vor allem Eisen (metallisch wie auch in verschiedensten oxidischen Stufen und Verbindungen), Chromoxid, Zinkoxid gefolgt von den Schlackenbildnern CaO, SiO₂ und MgO die Hauptbestandteile im Stahlwerksstaub darstellen. Je nach produzierter Stahlqualität können ebenfalls Anteile von Nickel, Molybdän und Vanadium enthalten sein. Fluoride, Chloride, Alkalien sowie Schwermetalle (Pb, Hg, Cd, etc.) kommen nur in Spuren vor und werden vorwiegend über schlecht sortierten oder verunreinigten Schrott (z. B. Batterien und Akkumulatoren) in das System eingetragen. In der folgenden Tabelle 5 sind die chemischen Zusammensetzungen der ausgewählten Proben angeführt.

Probennummer											
Komponente [%]	2	3	5	6	10	11	13	17	19	21	22
Fe_{met}	3,48	0,32	0,91	6,17	2,39	3,55	8,00	0,94	1,03	0,31	3,81
FeO	8,29	1,08	0,87	26,35	69,37	9,27	23,68	0,66	0,26	< 0,1	3,03
Fe₂O₃	27,61	31,11	18,81	36,46	7,59	6,31	24,44	27,72	22,63	27,54	1,12
ZnO	4,41	16,09	19,79	0,39	0,13	0,27	2,45	40,44	59,74	45,26	56,79
PbO	0,72	1,70	0,17	< 0,05	< 0,05	0,46	0,24	2,41	0,89	0,22	0,97
SiO₂	3,75	9,14	8,95	3,24	1,98	3,34	4,05	3,30	2,06	15,66	14,46
CaO	18,02	9,04	19,06	2,61	0,73	3,23	12,60	11,83	4,52	3,30	2,02
MgO	2,84	3,68	8,11	0,42	0,31	2,80	1,75	1,99	3,60	0,72	1,01
MnO	2,95	4,10	0,46	1,57	1,46	1,51	1,97	3,41	1,95	0,72	1,23
Al₂O₃	0,30	0,84	0,24	1,05	1,15	1,83	0,33	0,75	0,72	2,99	2,69
Cr₂O₃	18,02	14,93	20,32	13,80	9,16	19,15	16,54	0,38	0,21	< 0,05	0,45
NiO	3,96	2,01	0,13	6,65	4,90	44,91	2,65	0,02	0,13	0,09	0,86
MoO₃	2,49	0,11	< 0,01	0,36	0,39	2,58	0,10	0,03	0,03	< 0,05	< 0,05
K₂O	0,98	1,65	0,44	< 0,05	< 0,05	0,26	0,40	1,03	0,62	0,50	1,49
Na₂O	0,38	1,13	0,21	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CdO	< 0,05	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05
As₂O₃	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
F	1,29	0,88	0,12	0,23	0,01	0,16	0,39	0,07	0,16	0,11	0,10
Cl	0,11	1,30	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,58	1,00	0,38	< 0,1
C	0,40	0,89	1,24	0,46	0,43	0,38	0,41	1,27	0,46	2,20	9,98

Hinweis: Basisanalyse umgerechnet auf deren Komponenten und normiert, Sonderprobe 10...Walzwerkszunder, Sonderprobe 21 + 22...Kupolofenstaub

Tabelle 5: Chemische Analyse der ausgewählten Proben

Anhand der Tabelle 5 ist zu erkennen, dass die Proben 2, 3, 5, 6 und 13 aus Edelstahlwerken auf Basis von Schrott entstammen (hohe Zink- sowie Chromgehalte). Bei Probe 2, 6 und 13 dürfte es sich um Stahlwerke handeln, welche einen hohen Anteil an Eigenschrott bzw. sortierten Schrott verarbeiten, da die Zinkgehalte im Vergleich eher gering, die Gehalte an Chrom, Nickel bzw. Molybdän etwas höher liegen. Probe 11 stammt aufgrund des außergewöhnlich hohen Nickelgehalts aus einem Sonderstahlwerk. 17 und 19 stellen Proben aus einer typischen Baustahlproduktion dar (hoher Zinkgehalt, kein Chrom).

Weiters ist aber zu beachten, dass in den meisten Hüttenwerken im Allgemeinen alle Prozessstäube auf eine Entstaubungsanlage zusammengeführt werden, das heißt keine Differenzierung zwischen den einzelnen Produktionseinheiten wie Schmelzaggregat, Sekundärmetallurgie, Strangguss, Walzwerk sowie Finalisierung möglich ist.

6.2 Bestimmung der Probenfeuchte

Der Feuchtigkeitsgehalt der Probe gibt Aufschluss, ob in späteren Aufbereitungsprozessen eine Trocknung der Einsatzstoffe erforderlich ist (Betrachtung der Anlagentechnik: Verklumpen des Einsatzgutes, Verlegen des Reaktors etc.; Betrachtung der Prozesstechnik: Dampfbildung, zusätzlicher Energiebedarf, höhere Prozessgasmenge etc.).

Die Ermittlung des Feuchtigkeitsgehalts der einzelnen Proben erfolgt durch Trocknung dieser in einem Trockenschrank bei 105 °C für 24 Stunden und der anschließenden Massenverlustbestimmung. Die Messungen wurden im Anlieferungszustand durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die entsprechenden Ergebnisse ersichtlich.

Probennummer	2	3	5	6	10	11	13	17	19	21	22
Feuchte In [%]	0,012	0,250	0,009	0,033	0,004	0,360	0,007	0,241	0,239	0,133	31,61

Tabelle 6: Ergebnisse der Probenfeuchtebestimmung

Allgemein betrachtet kann gesagt werden, dass die vorliegenden Staubproben praktisch keinen Feuchtigkeitsanteil (→ Trockenentstaubung) aufweisen. Eine Ausnahme stellt Probe 22 dar, hierbei handelt es sich um einen gepressten Gichtschlamm aus der Nassentstaubung.

6.3 Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Laserdiffraktometrie

Stahlwerksstaub bzw. Stäube im Allgemeinen weisen eine hohe Komplexität hinsichtlich chemischer Zusammensetzung sowie Morphologie auf (siehe Kapitel 6.7). Eine überblicksmäßige Korngrößenbestimmung kann mittels Rasterelektronenmikroskop erfolgen, in den meisten Fällen wird diese jedoch mit Hilfe der Laserdiffraktometrie durchgeführt. Hierzu wird die Probe in eine Trägerflüssigkeit, in den meisten Fällen auf Alkohol- teilweise auch auf Wasserbasis, mittels Ultraschall suspendiert und durch die Messküvette geleitet. Das entsprechende Messprinzip ist in der folgenden Abbildung 20 dargestellt.

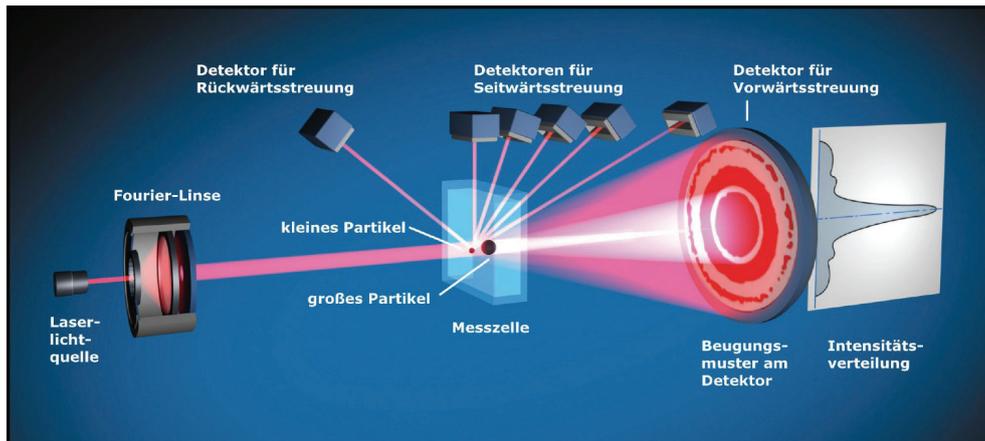


Abbildung 20: Aufbau und Funktionsweise einer Lasergranulometrie (© Retsch GmbH)

Durch das Einwirken des Ultraschalls auf die einzelnen Staubkörner verschiebt sich die Korngrößenverteilung über die Zeit zu geringeren Werten, das heißt man kann von einer Kornzertrümmerung der einzelnen Konglomerate sprechen. Nach entsprechender Ultraschallzeit sind alle auf ihre Basiskorngröße geteilt, weshalb zwischen der realen Korngröße (Bestimmung des Ausgangszustandes durch das Rasterelektronenmikroskop) und einer sogenannten Basiskorngröße zu unterscheiden ist. Bei der Auswahl der Trägerflüssigkeit ist darauf zu achten, dass einerseits keine Probenbestandteile in Lösung gehen und andererseits, dass es zu keiner Quellung einzelner Partikel kommt – in beiden Fällen würde es zu einer Verschiebung der Verteilung führen. Die nun folgenden Grafiken (Abbildung 21 und Abbildung 22) zeigen den zeitlichen Verlauf der Korngrößenverteilung zweier Proben.

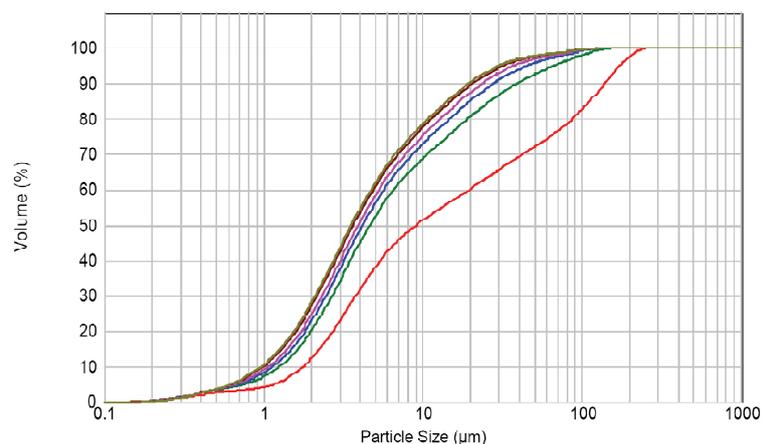


Abbildung 21: Veränderung der Korngrößenverteilung von Probe 17 in Abhängigkeit von der Zeit, Ultraschallzeiten: 0 sec. (rot) / 30 sec. (grün) / 30 sec. (blau) / 30 sec. (magenta) / 60 sec. (braun) / 30 sec. (gelb), Trägerflüssigkeit: Isopropanol

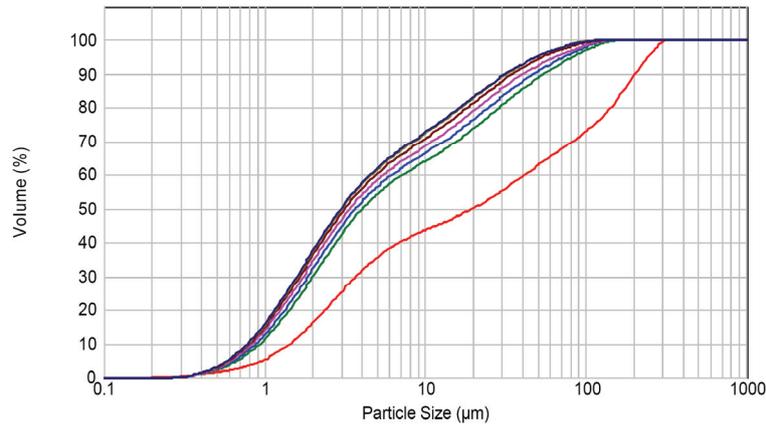


Abbildung 22: Veränderung der Korngrößenverteilung von Probe 21 über die Zeit, Ultraschallzeiten: 0 sec. (rot) / 60 sec. (grün) / 30 sec. (blau) / 60 sec. (magenta) / 60 sec. (braun) / 60 sec. (ocker) / 30 sec. (dunkelblau), Trägerflüssigkeit: Isopropanol

Über den gesamten Probenumfang betrachtet, weisen die untersuchten Proben ein breites Korngrößenspektrum von $< 1 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$ auf, wobei in der Regel etwa 80 % bis 90 % der vorliegenden Partikel kleiner $10 \mu\text{m}$ sind. Die Korngrößenverteilung selbst spielt eine wichtige Rolle bei der Prozessauswahl hinsichtlich Anlagengestaltung, Durchsatz und Reaktionsvermögen.

Weiters ist zu beachten, dass Messungen, basierend auf unterschiedlichen Apparaturen (das heißt unterschiedliche Hersteller oder Typ) leichte Abweichungen hinsichtlich des Verlaufes aufweisen können. Die oben angeführten Korngrößenverteilungen wurden mit einem Malvern Mastersizer 2000 am Institut für Aufbereitung und Veredelung/Montanuniversität Leoben durchgeführt. Diese und alle weiteren Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 99 bis Abbildung 108 ersichtlich.

6.4 Fraktionierte Korngrößenanalyse

Die fraktionierte Korngrößenanalyse gibt Auskunft über die chemische Verteilung der Elemente im Staub in Abhängigkeit von deren Partikelgröße. Hierzu erfolgte die Siebung eines Stahlwerksstaubes mit dem Standard-Siebsatz (DIN ISO 3310/1) mit den Abstufungen 500, 250, 125, 63 und $45 \mu\text{m}$ sowie zusätzlich $25 \mu\text{m}$ mit anschließender Aufmahlung und Probenpräparation für das Rasterelektronenmikroskop. Die chemische Analyse wurde mittels halbquantitativer REM-EDX durchgeführt. Die nachstehende Abbildung 23 zeigt die Konzentrationsverläufe der Hauptelemente in Abhängigkeit von der Korngröße.

Anhand der Gegenüberstellung ist zu erkennen, dass in diesem Beispiel mit kleinerer Partikelgröße der Sauerstoff- sowie Calciumgehalt in etwa gleich abnehmen, das heißt der CaO-Gehalt verringert wird.

Der CaO-Verlauf erklärt sich durch die mögliche Ausbildung von größeren CaO-Agglomeraten, wodurch sich der CaO-Gehalt nach unten abnimmt. Ähnliche Tendenzen sind ebenfalls bei der Charakterisierung der Reinstoffe zu erkennen (siehe Kapitel 7.1).

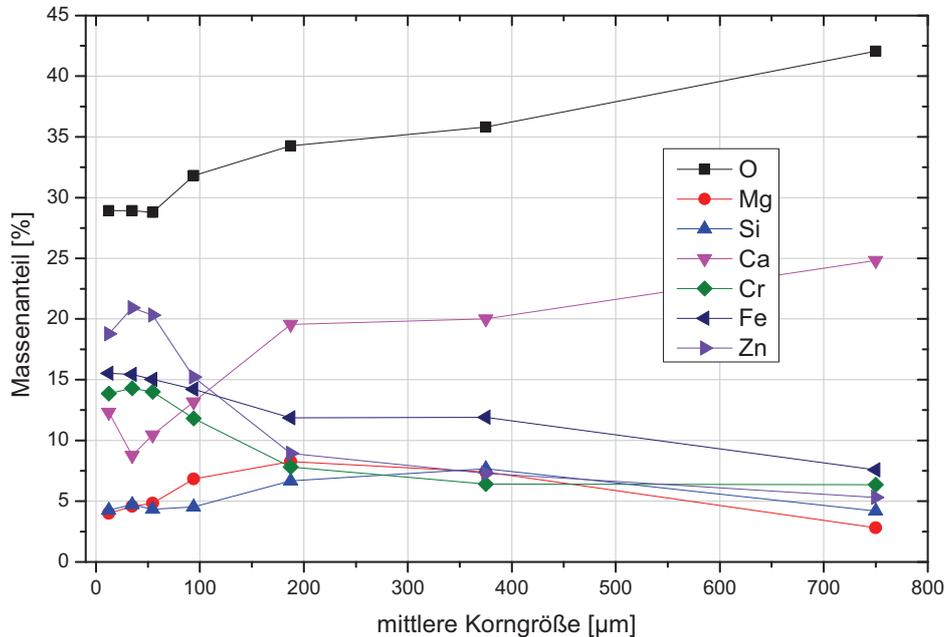


Abbildung 23: Konzentrationsverläufe einiger Elemente im Stahlwerksstaub in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße auf Basis von DIN ISO 3310/1

Gegenteilig hierzu nimmt die Konzentration an Zink, Eisen und Chrom mit abnehmender Partikelgröße zu. Bei Zink erhöht sich die Konzentration in der Grobfraction (500 – 1000 µm) von ca. 5 % bis auf ca. 21 % bei 45 µm und sinkt abschließend wieder leicht. Gleiches gilt für Eisen und Chrom, welche in der Grobfraction mit jeweils ca. 5 % vorliegen und deren Gehalte mit abnehmender Partikelgröße auf ca. 15 % geringfügig ansteigen. Auch bei anderen Elementen sind entsprechende Tendenzen hinsichtlich Partikelgröße und Konzentrationsverlauf gegeben.

Somit wäre es denkbar, mit einer Serie von Zyklonen eine Abtrennung der wertmetallreichen Fraktionen anzustreben und ein entsprechendes Wertmetallkonzentrat herzustellen.

6.5 Schüttdichte

Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte nach DIN EN 23923-1 für Metallpulver mit Hilfe einer eigens angefertigten Messapparatur (siehe Abbildung 24). Die Schüttdichte steht im direkten Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und Korngrößenverteilung

und weist ebenfalls wie diese ein breites Spektrum auf und liegt zwischen $0,51 - 1,91 \text{ g/cm}^3$. In der folgenden Tabelle 7 sind die Ergebnisse angeführt.

Es erfolgt zunächst die Chargierung einer definierten Menge an zu untersuchendem Material in den Aufgabetrichter. Danach wird der Auslauf geöffnet und die Probe rieselt in den darunter liegenden Messzylinder. Überstehendes Material wird abgezogen und der Messzylinder rückgewogen. Über die Probenmenge und das Zylindervolumen lässt sich die Schüttdichte bestimmen. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurden je Probe drei Messungen durchgeführt.



Abbildung 24: Schüttdichtemessgerät nach EN 23923-1

Probennummer	2	3	5	6	10	11	13	17	19	21	22
Dichte in $[\text{g/cm}^3]$	0,68	0,56	0,53	1,91	2,41	1,20	0,75	0,63	0,51	0,56	0,89

Tabelle 7: Schüttdichten der untersuchten Proben

Betrachtet man nun diese Ergebnisse in Kombination mit den Korngrößenverteilungen sowie mit den chemischen Zusammensetzungen so ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Anteil an Grobfraction und höherer Menge an Legierungselementen wie Chrom, Nickel oder Molybdän ebenfalls die Schüttdichte zunimmt. Diese stellt ebenfalls einen wichtigen Parameter hinsichtlich der Auslegung und Dimensionierung von Versuchen und Anlagen dar. Vor allem bei der detaillierten Betrachtung von Prozessströmen sowie Reaktionsprozessen

hat die Dichte des Aufgabematerials einen entscheidenden Einfluss auf den jeweiligen Ablauf.

6.6 Eluierverhalten

Das Eluierverhalten von ökologisch bedenklichen Inhaltstoffen (z. B. Schwermetallen oder höherwertigen organischen Verbindungen) ist für die Einstufung hinsichtlich der Deponieklasse bzw. der Weiterverwertung der anfallenden Reststoffen während der Aufarbeitung im Bereich der Zementindustrie, Straßen- und Wasserbau für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses entscheidend. Dies gilt vor allem für Hüttenwerksreststoffen, die einen erhöhten Wert an Chrom, Molybdän, Zink, Blei, Cadmium, Arsen, Quecksilber etc. in Kombination mit laugungsfördernden Elementen wie Fluor, Chlor, Natrium, Kalium usw. aufweisen. Neben der chemischen Zusammensetzung des abfiltrierten Eluats liefern Eigenschaften wie pH-Wert, Eluattrübung, elektrische Leitfähigkeit, Filtrerrückstand und Filtrationsverhalten etc. zusätzliche Informationen. Dies gilt nicht nur im Falle einer Deponierung, sondern auch bei der Zwischenlagerung dieser bis zur Aufarbeitung bzw. auch für kontaminierte Abwässer oder Schlämme aus dem Aufarbeitungsprozess.^{[10],[63],[67],[68]}

Die Elutionstests erfolgten nach DIN EN 12457-4^[66]. Zunächst wurde eine Probenmenge von jeweils 100 g eingewogen und mit destilliertem Wasser im Massenverhältnis 1:10 vermengt. Ein Überkopfschüttler mit einer definierten Drehzahl durchmischte die Lösung für 24 Stunden. Eine anschließende mehrstufige Filtration, bestehend aus einer Grob- und einer Vakuumfiltration mit einem 0,45 µm-Membranfiltern, ermöglichten die Abtrennung des Rückstands vom Eluat. Die entsprechenden Filtrerrückstände wurden getrocknet und für später folgende Untersuchungen katalogisiert. Während der Eluierversuche konnte bei fast allen zu untersuchenden Reststoffen ein hohes Färbe- und Trübungsvermögen sowie ein schlechtes Filtrationsverhalten aufgrund der geringen Korngrößen festgestellt werden

Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung der betrachteten Proben wurden diese nach den vorgegebenen Parametern (siehe DIN EN 12457-4) eluiert und auf ökologisch bedenklichen Bestandteilen mittels der ICP-Methode analysiert. In der folgenden Tabelle 8 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

Parameter in [mg/l]	Probennummer										
	2	3	5	6	10	11	13	17	19	21	22
Zn	1,79	0,64	1,64	< 0,1	< 0,1	0,29	1,74	1,94	0,88	143	1,55
Pb	3,38	1,14	0,26	< 0,01	-	< 0,01	1,11	333	6,81	0,13	0,05
Cd	-	< 0,01	-	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
As	-	-	< 0,05	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-
Cr(VI)	58,2	82,1	25,6	5,02	0,07	0,85	9,6	0,39	0,54	< 0,03	-
F	2,91	8,24	1,5	-	-	-	3,8	3,7	5,9	5,1	10,8
Cl	61,9	1563	140	6,14	1,85	60,2	140	2635	1040	378	158

Tabelle 8: Eluatwerte der Proben

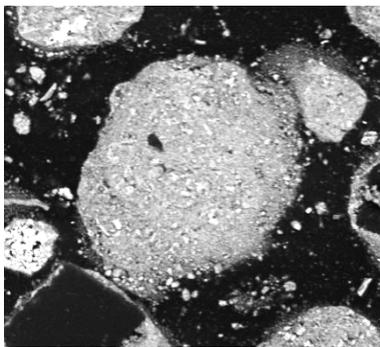
Betrachtet man nun die Ausgangszusammensetzung und die zugehörigen Eluatergebnisse näher, so ist zu erkennen, dass bei entsprechenden Startgehalten an Fluor und Chrom im Ausgangsmaterial mit erhöhten Werten an Cr(VI) und F im Eluat zu rechnen ist (vermutlich in der Form des leicht wasserlöslichen Chromfluorids $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ein ähnliches Verhalten ist bei Blei in Anwesenheit von Chlor zu beobachten, wobei hier signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Proben vorhanden sind. Erklärung für das variierende Lösungsverhalten der Elemente ist in der Ausbildung der unterschiedlichen mineralischen Phasen zu suchen^{[58],[63]}. Hinzu kommt der Einfluss durch die beiden Elemente Kalium und Natrium sowie anderer, die in diese Betrachtung aufgrund des Messumfanges nicht miteinbezogen wurden.

Ergänzend zu den nasschemischen Versuchen können metallographische Analysen mittels Mappingmethode am Rasterelektronenmikroskop oder an der Mikrosonde wichtige Information über ein mögliches Eluierverhalten liefern. Dies gilt vor allem, wenn ein Problemelement mit dem zugehörigen Laugungspartner nebeneinander bzw. bereits als Verbindung in der die Struktur vorliegt.

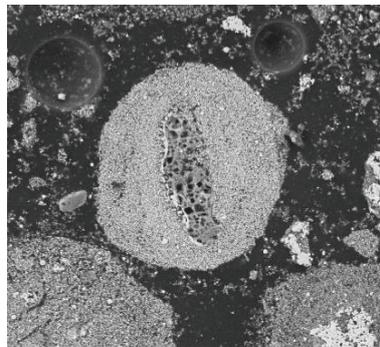
6.7 Rasterelektronenmikroskop

So unterschiedlich wie die bereits beschriebenen Entstehungsvorgänge sind, so verschieden sind auch die möglichen Korntypen, welche im Stahlwerksstaub auftreten. Unterteilt man die einzelnen Staubpartikel in Formgruppen und verzichtet auf die Betrachtung von Sonderfällen, so kann anhand von durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Pulverschleifen im Wesentlichen zwischen folgenden morphologischen Korngruppen bzw. -typen unterschieden werden (siehe Abbildung 25):

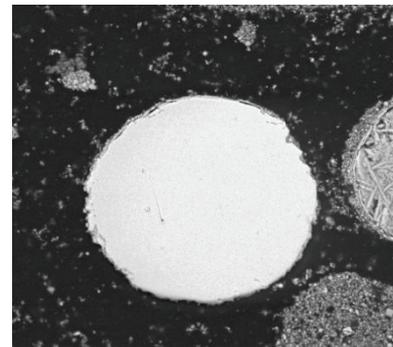
- a) sphärische, konglomerierte Partikel bestehend aus vielen kleinen Staubkörnern
- b) zentral gelagerte, sphärische bzw. irregular geformte Festpartikel umhüllt mit einem Saum aus kleinen Staubpartikeln
- c) einzelne sphärische (auch mehrfach strukturierte) Festpartikel ohne Umhüllung
- d) hohlkugelförmige Feststoffpartikel mit/ohne Umhüllung bzw. Hohlraumverfüllung
- e) lose, kleine Partikel, welche den Hauptanteil im Staub darstellen
- f) irregular geformte Partikel, in Form eines Festpartikels oder eines konglomerierten Staubkornes, deren Geometrie durch verschiedenste chemisch-physikalische Vorgänge z.B. im Abgassystem sowie der Prozessführung begründet sein dürfte bzw. es sich um mechanisch übertragene Partikel handeln kann (Chargierung der Einsatzstoffe).



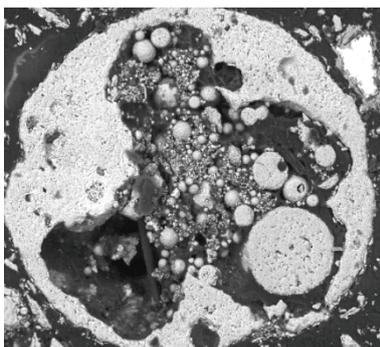
Typ a



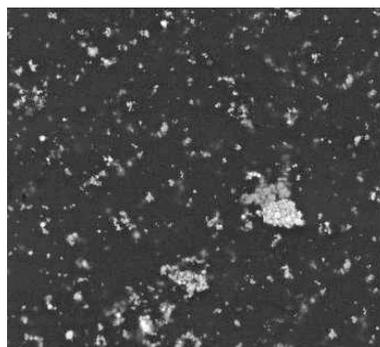
Typ b



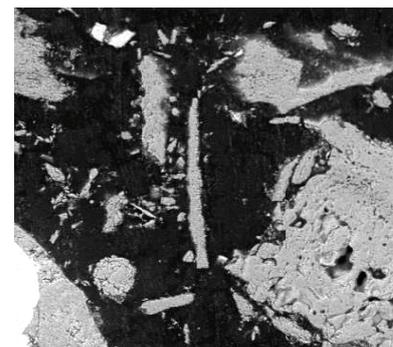
Typ c



Typ d



Typ e



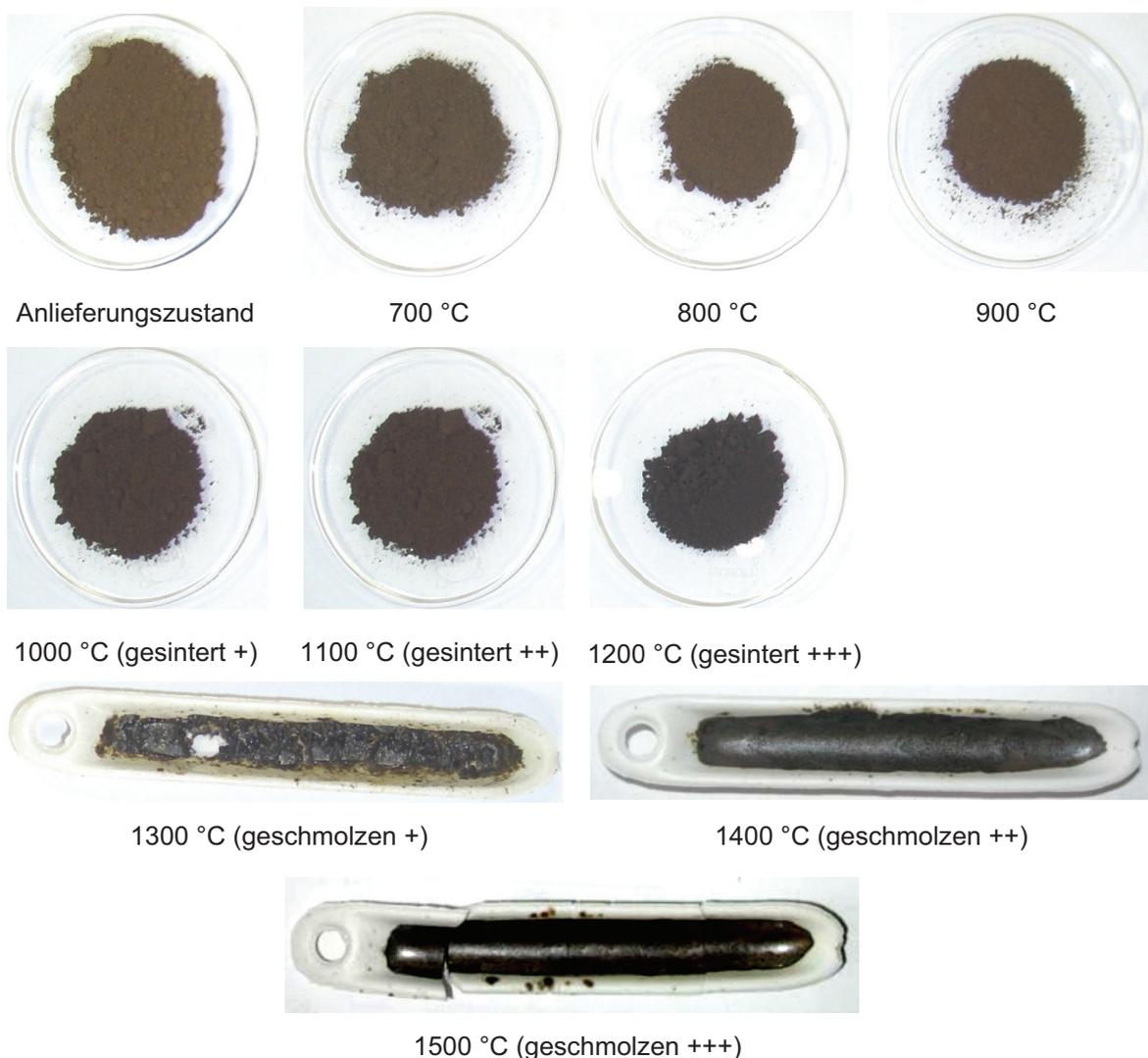
Typ f

Abbildung 25: Partikelformen in Stahlwerksstäuben

Ohne auf die chemische Zusammensetzung bzw. dem Ursprung der einzelnen Partikel näher einzugehen, kann gesagt werden, dass sowohl Phasen aus der Schmelze wie auch der Schlacke die oben angeführten Kornformen im gesamten Größenspektrum aufweisen können.

6.8 Glühversuche im Röhrenofen

Um das Sinter- und Aufschmelzverhalten der Proben studieren zu können, wurden diese einer Glühung in einem Muffelofen (bis 1100 °C) bzw. in einem Röhrenofen (bis 1500 °C) unterzogen. Die Behandlung erfolgte im Temperaturbereich von 700 °C bis 1500 °C in 100 °C-Schritten an Luft mit einer Haltezeit von zwei Stunden bei Spitztemperatur und einer Aufheizrate von ca. 10 K/min (siehe Abbildung 26). Die Bestimmung der Massenänderung der Probe (Zunahme durch Oxidation bzw. Massenverlust durch Reduktion und Verdampfung) erfolgte durch Ein- und Auswaage der chargierten Mullitschiffchen. Die Verläufe (siehe Abbildung 109 im Anhang) geben Aufschluss über das Reaktionsverhalten bei den nachfolgenden Untersuchungen.^[83]



+...leicht, ++...mittel, +++...stark

Abbildung 26: Photographische Dokumentation der Probe 17

Desweiteren sind während des gestaffelten Glühvorganges farbliche Veränderungen infolge von Reaktionen der Probenbestandteile untereinander, durch Oxidation oder ähnliche Prozesse feststellbar bis zum Versintern oder Aufschmelzen der Probe selbst. Die einzelnen Materialien wurden visuell auf eine Wechselwirkung zwischen Charge und Feuerfestmaterial des Schiffchens begutachtet (Basisinformation für weiterführende Untersuchungen), metallographisch präpariert (Trennen, Einbetten, Schleifen und Polieren) und mittels Rasterelektronenmikroskop auf etwaige Veränderungen untersucht.

Dabei liefert das Elektronenbild einen optischen Eindruck über mögliche Strukturvergrößerung, Bildung von Porosität sowie von Sinter- und Schmelzphasen im betrachteten Temperaturbereich. Mittels Mapping- bzw. Spotscanmethode können die entsprechenden Phasen genauer auf deren chemische Zusammensetzung untersucht werden.^[69]

Anhand der in Abbildung 27 angeführten rasterelektronenmikroskopischen Analysen ist der chronologische Verlauf der Glühbehandlung sowie dessen Auswirkungen auf die Probenstruktur ersichtlich. Den Temperaturen zugeordnete Mappings liefern Informationen über die gebildeten Phasen.

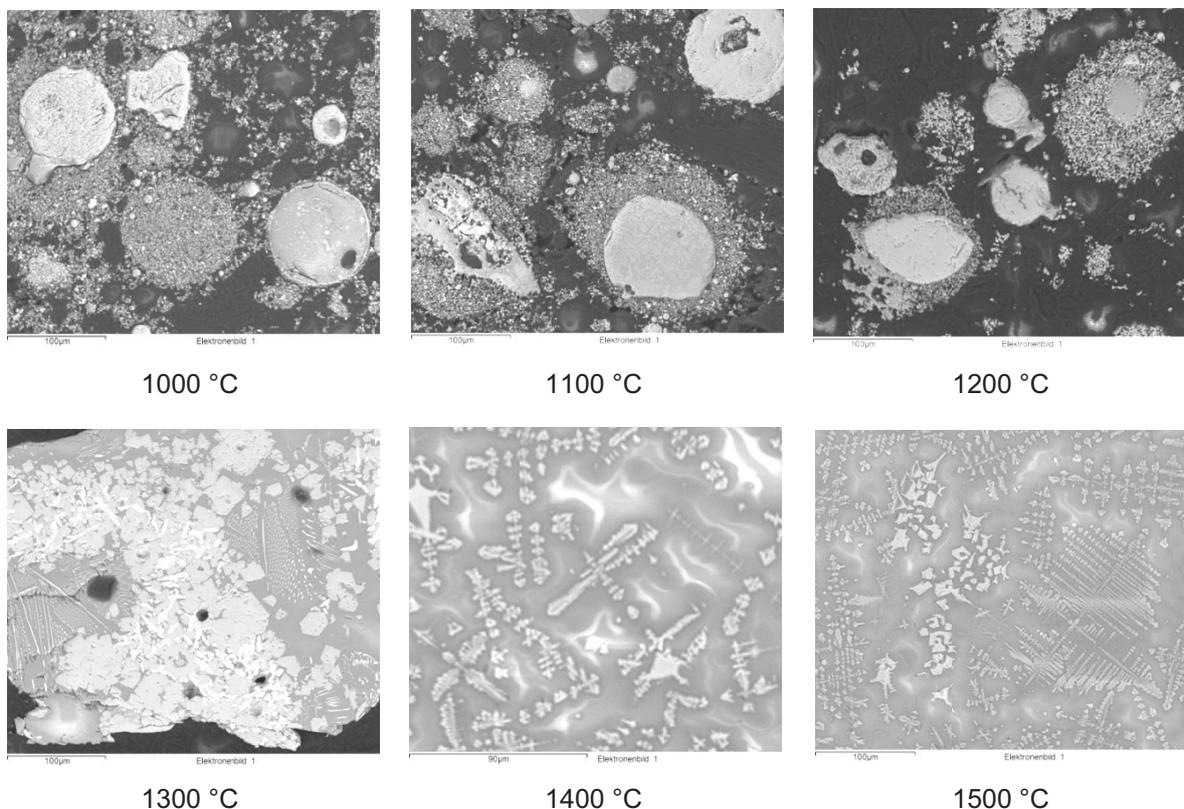


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von Probe 17 nach einer Glühung zwischen 1000 °C – 1500 °C ^[83]

Bei dieser Versuchsreihe sind im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1100 °C keine signifikanten Veränderungen bemerkbar. Erst ab etwa 1100 °C bis 1200 °C tritt eine Strukturvergrößerung in Form einer schwammartigen Versinterung der feinkörnigen zinkhaltigen Phasensäume im Übergang zum Zentralpartikel auf (siehe Abbildung 27 bei 1200 °C). Im Temperaturbereich zwischen 1200 °C bis 1300 °C entstehen die ersten Schmelzphasen, deren Aufbau in Abbildung 27 (1300 °C) ersichtlich ist. Bei der in Bildmitte auftretenden hellen Phasenformation handelt es sich um reine Zinkoxidphasen, bei der hellgrauen um eine Fe-Mn-Cr-Oxidphase, beide eingebettet in einer Calcium-Silikat-Schlacke. Zwischen 1300 °C und 1400 °C verbinden sich die Eisenoxid- und Zinkoxidphase miteinander und bilden bei der Erstarrung grob geformte Zinkferrit-Dendriten aus. Bei weiterer Temperatursteigerung auf 1500 °C werden die Dendriten immer feiner, vereinzelt sind noch unaufgeschmolzene Inseln aus Mischoxid (Chrom, Eisen, Zink etc.) erkennbar. Abbildung 28 zeigt anhand eines EDX-Mappings die Elementverteilung in der Probe 17 bei 1300 °C.

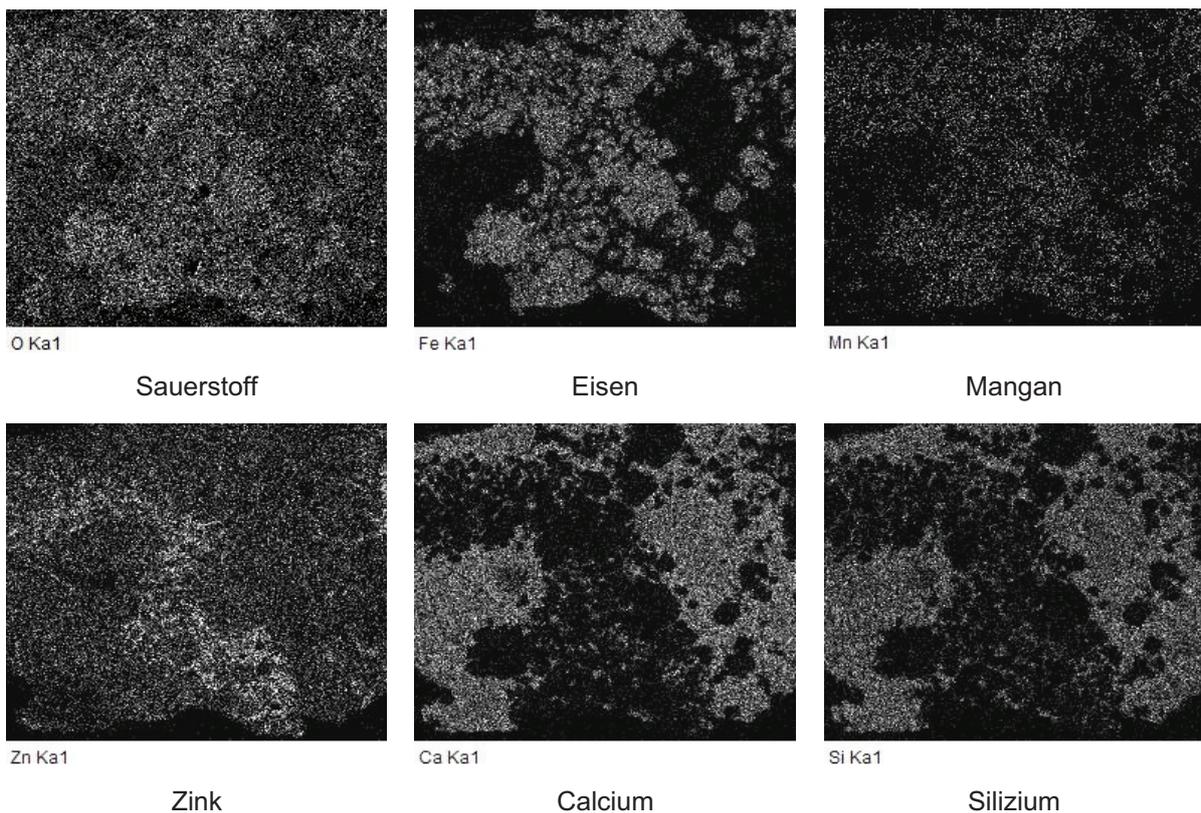


Abbildung 28: Elementverteilungsbilder von Probe 17 bei 1300 °C^[83]

6.9 Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie

Differenzthermoanalysen und Thermogravimetrie (kurz DTA/TG) dienen der Bestimmung von charakteristischen Umwandlungspunkten wie z. B. Schmelzpunkt und Massenänderung eines Stoffes, betrachtet in einem definierten Temperatur-Zeitintervall. Die Messung basiert auf dem Vergleich der Temperaturen zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz. Wichtig dabei ist, dass die Referenzprobe im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenänderungen aufweist ^[70]. Da, wie bereits schon öfters erwähnt, die Charakterisierung der EAF-Stäube im Hochtemperaturbereich erfolgt und diese im teigigen/schmelzflüssigen Zustand chemisch aggressiv wirken, sind für die Versuchsdurchführungen widerstandsfähige DTA/TG-Tiegel aus Platin-Iridium notwendig. Die Messungen wurden an einer STA 409 PC Luxx von Netzsch durchgeführt (1500 °C Maximaltemperatur, 10 K/min Aufheizrate, 30 ml Ar/min). Die beschriebene Messapparatur ist in Abbildung 29 dargestellt.

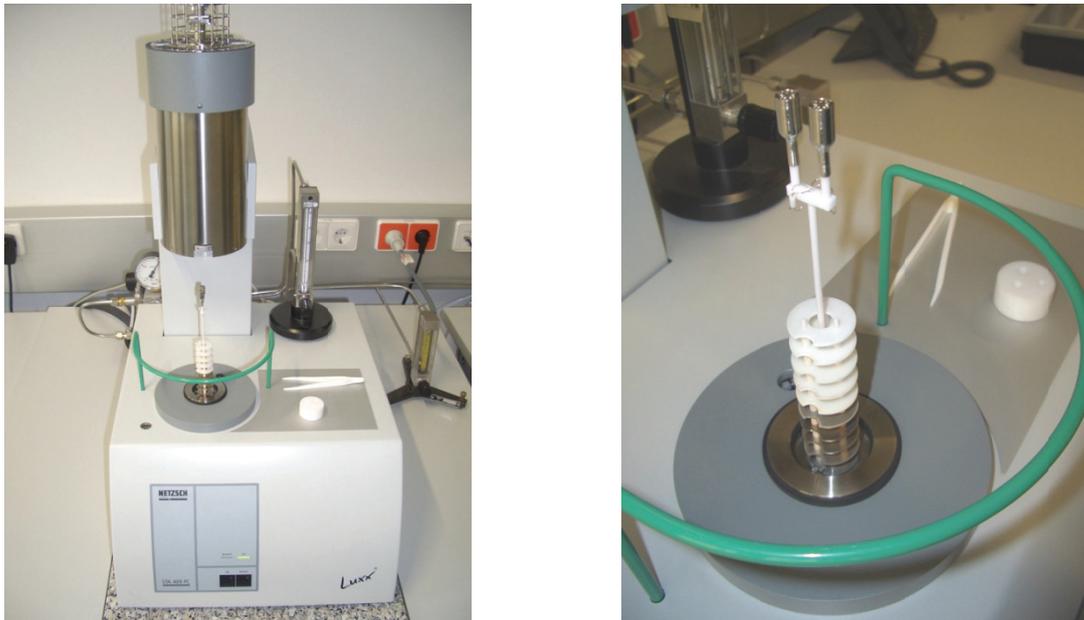


Abbildung 29: DSC/DTA/TG-Messgerät (links), Messkopf mit Pt-Ir-Tiegeln (rechts)

Beispielhaft ist in Abbildung 30 die DTA/TG-Kurve von Probe 5 dargestellt. Die TG-Kurve (grün) weist auf eine stufenförmige Massenabnahme der Probe infolge von Verdampfung hin, der DTA-Graph (blau) zeigt die zugehörigen charakteristischen Umwandlungspunkte. Die rote Linie stellt das entsprechende Aufheizprogramm dar.

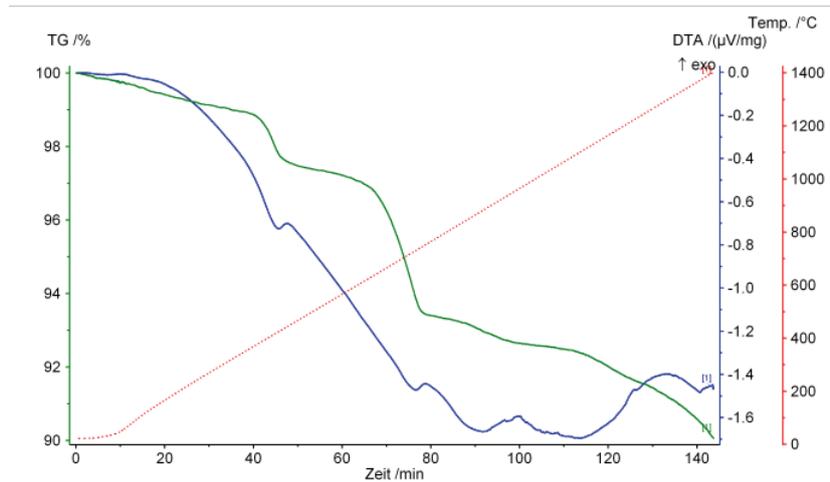


Abbildung 30: DTA/TG-Kurve von Probe 5

Die DTA/TG-Kurven der gesamten Stäube sind dem Anhang (Abbildung 110 bis Abbildung 120) zu entnehmen.

6.10 Erhitzungsmikroskop

Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskops (kurz EMI) kann das Aufschmelz- und Erweichungsverhalten der Proben im Hochtemperaturbereich ermittelt werden. Charakteristische Punkte wie Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel- und Fließtemperatur ermöglichen Rückschlüsse hinsichtlich chemisch-physikalischer Eigenschaften des Reststoffes im Verwertungsprozess. Zunächst wird der zu untersuchende Reststoff zu einem zylinderförmigen Probenkörper ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$) verpresst und im Erhitzungsmikroskop erhitzt. Der Messaufbau, bestehend aus einer lichtstarken Halogenlampe, dem Hochtemperaturofen und einer CCD-Kamera (siehe Abbildung 31), ermöglicht die Betrachtung der Schattenbildes des Presslings während des gesamten Temperaturprogrammes. Mittels Bildanalysesoftware erfolgt die Aufzeichnung spezifischer Probenparameter wie Höhe, Breite, Fläche, Benetzungswinkel und Formfaktor sowie daraus folgend die Bestimmung der bereits genannten charakteristischen Temperaturen ^[71]. Des Weiteren können zum Beispiel der Einfluss von Additiven, Variation der Schlackenbasizität- und -menge, Korngröße usw. auf das Aufschmelzverhalten näher studiert werden. Ergebnisse von derartigen Erhitzungsmikroskopversuchen helfen die Spannweite von Schmelzversuchen in größeren Schmelzaggregaten genauer festzulegen und vermindern somit wesentlich den Versuchsaufwand.

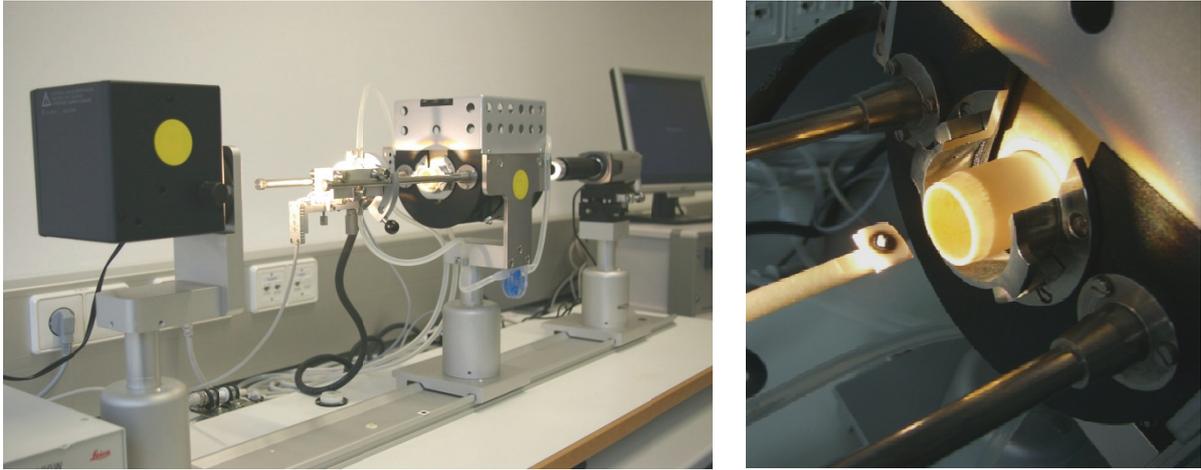


Abbildung 31: Erhitzungsmikroskop (links), Probe auf Probenträger vor Ofenöffnung (rechts)

Die folgende Abbildung 32 zeigt beispielhaft den Erweichungsverlauf (Änderung der Probenfläche über Temperatur) der beiden Proben 5 und 17. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung, welche den Haupteinflussfaktor darstellt, ergeben sich Unterschiede im Erweichungsverlauf hinsichtlich Wert und Temperatur. Betrachtet man nun die Verläufe, so ist zu erkennen, dass Probe 17 (zinkoxidreich) bereits bei 1500 °C vollkommen aufgeschmolzen ist, Probe 5 hingegen (chromoxidreich) erst um ca. 40 % erweicht ist und auf diesem Wert bis zur Spitzentemperatur von 1650 °C verbleibt. Volumszunahmen („Blähungen“) sind ebenfalls möglich und werden durch thermische Dehnung, Gastreiben, räumliche Umordnung der Partikel, Oxidation oder Reduktion von Probenbestandteilen verursacht.

Zwecks Visualisierung sind in Abbildung 33 die entsprechenden Schattenbilder für den Temperaturbereich zwischen 1200 °C bis 1600 °C dargestellt. Die zugehörigen Versuchsparameter sind in Tabelle 9 angeführt.

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gas	Linde synth. Luft (20 % O ₂ , 80 % N ₂)

Tabelle 9: Versuchsparameter zur Analyse der Stahlwerksstäube

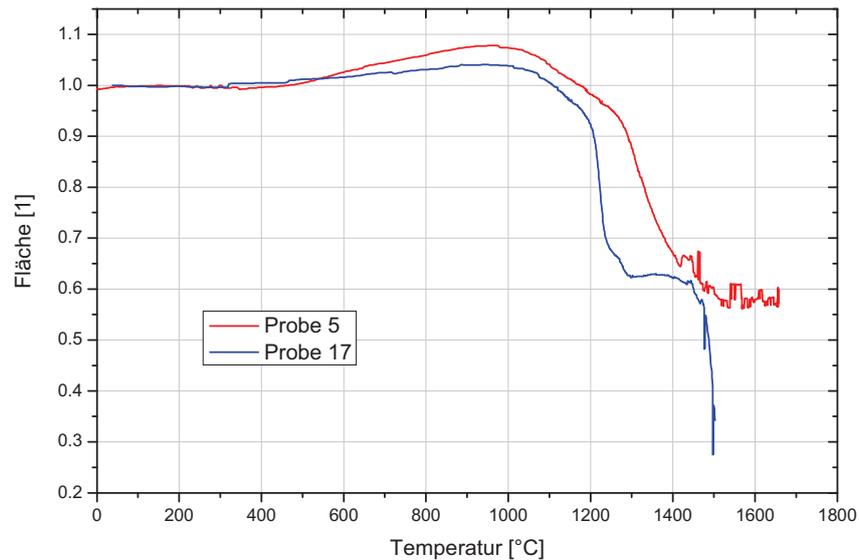


Abbildung 32: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe 5 und Probe 17 an Luft

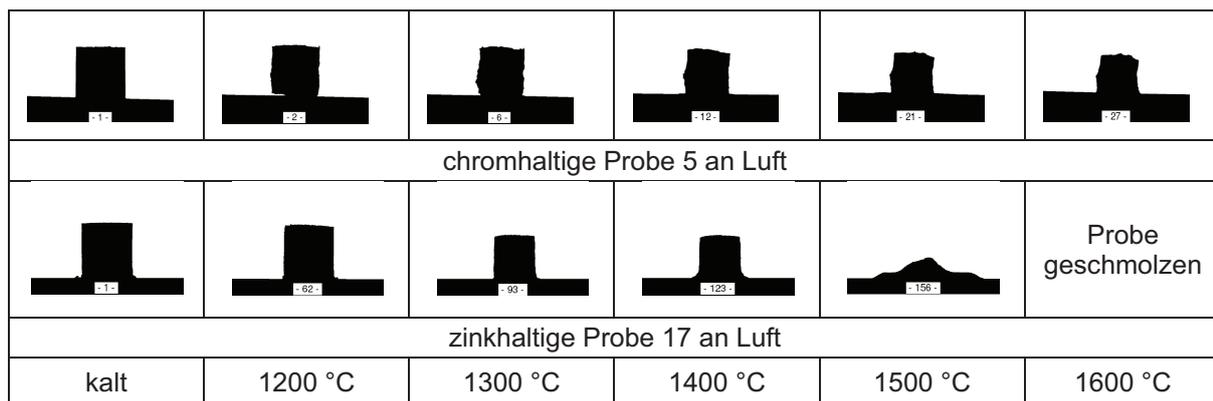


Abbildung 33: Schattenbildarstellung von Probe 5 und Probe 17

6.10.1 Normative Grundlage zur Erhitzungsmikroskopie – DIN 51730:2007-09

In der DIN Norm 51730:2007-09 zur Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens – sind Ablauf und Auswertung der Prüfung festgelegt. Da Aschen keinen eindeutigen Schmelzpunkt aufweisen, sondern das Schmelzen in einem Temperaturbereich erfolgt, dienen verschiedene Punkte zur Definition des Erweichens und Schmelzens. Zuerst erfolgt ein Versintern der Ascheteilchen, wodurch sich das Volumen verringert, sich aber die Form des Probenkörpers nicht ändert. Diese Volumenänderung stellt nur ein Versintern aber noch kein Erweichen des Probenkörpers dar. Die einzelnen Temperaturen sind wie folgt definiert.^{[73],[84]}

- **Erweichungstemperatur (Kennbuchstabe A):** „Temperatur, bei der die erste Anzeichen des Erweichens der Asche vorliegen.“
- **Sphärischtemperatur (Kennbuchstabe B):** „Temperatur, bei welcher der Probekörper eine kugelhähnliche Form hat und der geschmolzene Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.“
- **Halbkugeltemperatur (Kennbuchstabe C):** „Temperatur, bei welcher der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie seine Grundlinie.“
- **Fließtemperatur (Kennbuchstabe D):** „Temperatur, bei welcher der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinander geflossen ist.“
- **Erweichungsbereich:** „Temperaturbereich zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur.“
- **Schmelzbereich:** „Temperaturbereich zwischen Fließtemperatur und Halbkugeltemperatur.“

Die entsprechenden Punkte sind zur Veranschaulichung in Abbildung 34 dargestellt.

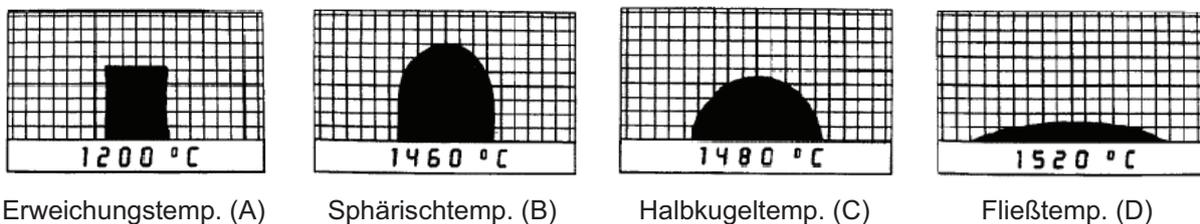


Abbildung 34: Schattenbilder zur Definition der charakteristischen Temperaturen laut DIN 51730:2007-09

Der Sinterpunkt selbst ist im Normblatt nicht definiert, dieser ergibt sich als Schnittpunkt der ersten Tangente an die abfallende Erweichungskurve, das heißt jener Punkt, wo die Probenfläche deutlich abnimmt. Bei Materialien mit abwechselnden Bläh- und Erweichungsvorgängen ergibt sich das Problem, dass der Sinterpunkt nicht immer genau bestimmbar ist.

Bis dato existiert noch keine entsprechende Normung zur erhitzungsmikroskopischen Untersuchung von Stäuben oder anderen pulverförmigen Reststoffen aus dem metallurgischen Bereich, weshalb die oben genannte Norm als Referenz für die weiterführenden Untersuchungen herangezogen wird.

6.10.2 Definition der flüssigen Phase

Da sich der Erweichungs- und Schmelzbereich für die zu untersuchenden Staubproben nicht direkt aus der DIN 51730:2007-09 übernehmen lässt, ist in diesem Fall eine eigene Definition erforderlich. Hierzu wurden zunächst mehrere Schattenbildserien mit deren zugehörigen Flächenmesswerten miteinander verglichen, um eine Grenze zwischen dem festen und flüssigen Zustand festzulegen^[84]. In Abbildung 35 sind die Schattenbilder einer Referenzprobe A und B sowie deren Flächenmesswerte F (siehe Gleichung 3) angeführt.

$$F = \frac{A_{(T)}}{A_{\text{Start}}} \quad [1] \quad (\text{Glg. 3})$$

F.....Flächenmesswert

$A_{(T)}$Probenfläche bei Temperatur

A_{Start}Probenfläche bei Start



Abbildung 35: Vergleich zweier Schattenbildserien zwecks Definition des Fest-Flüssig-Übergangs

Vergleicht man nun die Referenzprobe A bei 1456 °C mit der Referenzprobe B bei 1521 °C, so weisen beide Proben bei ähnlichem Schattenbild in etwa auch die gleichen Flächenwerte auf. Werden nun die Referenzprobe A bei 1593 °C und Referenzprobe B bei 1598 °C verglichen, so ist auch hier festzustellen, dass bei einem Flächenverhältnis von 0,301 schon beide Proben aufgeschmolzen sind. Durch die Gegenüberstellung von weiteren Bilderserien lässt sich somit ein Wert zwischen 0,35 und 0,3 als Grenzwert für den Schmelzpunkt definieren, welcher in den nächsten Kapiteln zur Definition des Fest-Flüssig-Übergangs herangezogen wird^[84].

Zur Bestimmung des Fest-Flüssig-Überganges sind neben dem Erweichungsverlauf auch die zugehörigen Schattenbilder bzw. zusätzlichen Formwerte (z. B. Formfaktor) zu berücksichtigen, da in wenigen Fällen zwar der entsprechende Flächenwert (z. B. durch starke Versinterung) erreicht wird, aber kein nach Norm definiertes Erweichen/Aufschmelzen eintritt.

6.11 Mikrosonde

Die Mikrosonde, ähnlich dem Rasterelektronenmikroskop, erlaubt die qualitative und quantitative Analyse der Reststoffproben auf Basis der wellenlängendispersiven Röntgenstrahlen-Analyse (engl. WDX). Im Vergleich zur energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse (engl. EDX) am Rasterelektronenmikroskop sind mit Hilfe der Mikrosonde die Detektion der Elemente und deren Verteilung mit einer höheren Genauigkeit möglich. Ähnlich wie bei den rasterelektronischen Untersuchungen wird die Elementverteilung in farblichen Abstufungen dargestellt. Das Ergebnis einer solchen Mikrosondenuntersuchung ist in der folgenden Abbildung 37 ersichtlich. Die Messungen erfolgten am Universitätszentrum für Angewandte Geowissenschaften Steiermark (UZAG)/Institut für Mineralogie und Petrologie/Montanuniversität Leoben mit Hilfe der JEOL JXA 8200 Mikrosonde (siehe Abbildung 36).



Abbildung 36: JEOL JXA 8200 Mikrosonde im Zentrum

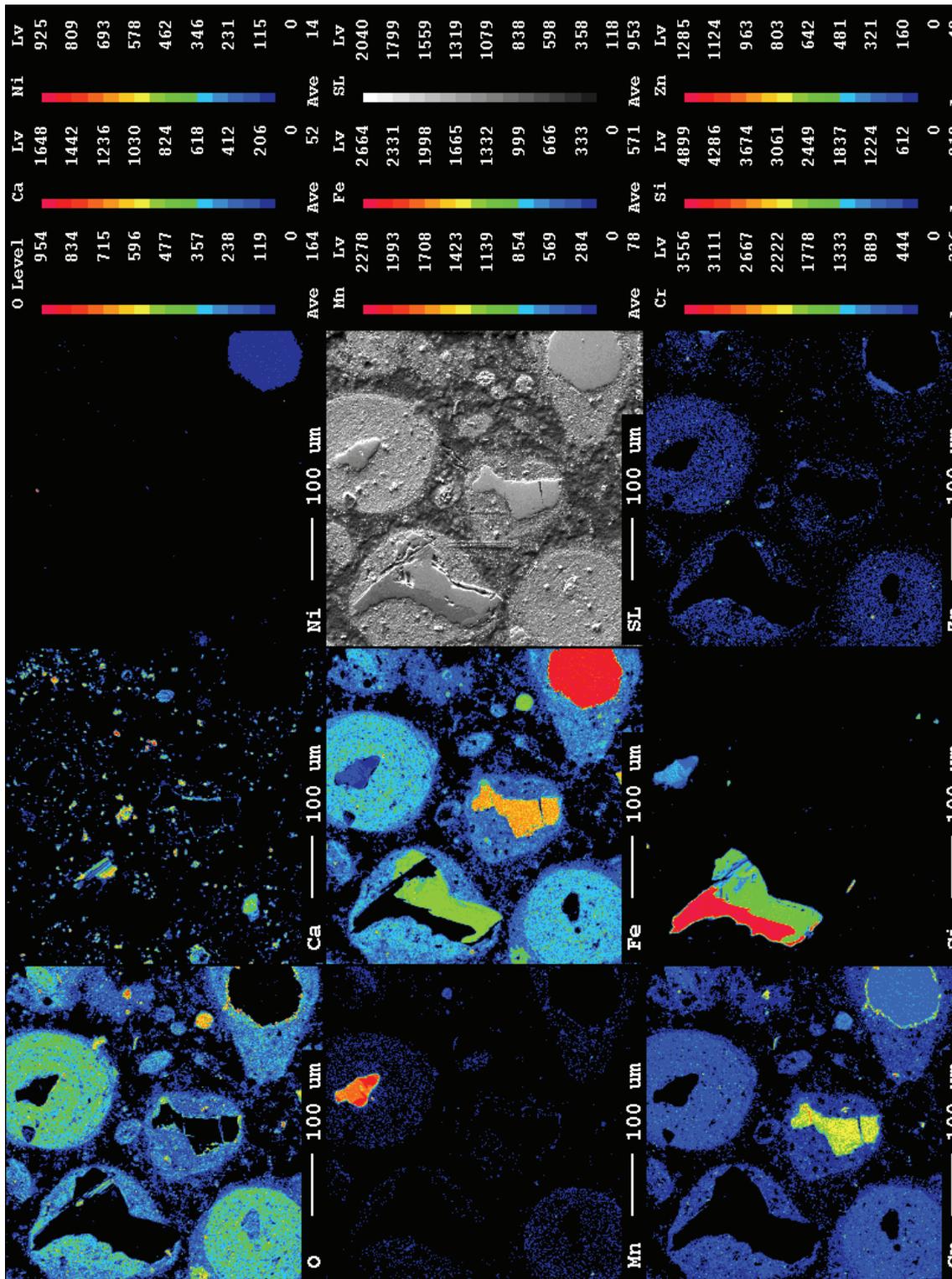


Abbildung 37: Ergebnis der Mikrosondenanalyse an Probe 2

Wie anhand der Abbildung 37 zu sehen ist, weist die Mikrosondenanalyse im Vergleich zum REM-Mapping eine weit aus höhere Detailauflösung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung einzelner Reststoffpartikel sowie deren Morphologie auf. Bei genauerer Betrachtung sind nicht nur vereinzelte Reinstoffpartikel erkennbar, sondern auch feine Mischphasensäume an diversen Kornoberflächen.

6.12 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (kurz XRD) können die Phasen in einem Feststoff sowie deren Zusammensetzung röntgenographisch bestimmt werden. Die aus den Wechselwirkungen Röntgenstrahl-Probe entstehenden Beugungs- und Streuungsmuster dienen zur Identifizierung der einzelnen Probenbestandteile. Die folgende Röntgenbeugungsmessung erfolgte mit einem Diffraktometer Kristalloflex D 500 der Firma Siemens mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda_0 = 0,154 \text{ nm}$) am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Montanuniversität Leoben (siehe Abbildung 38).

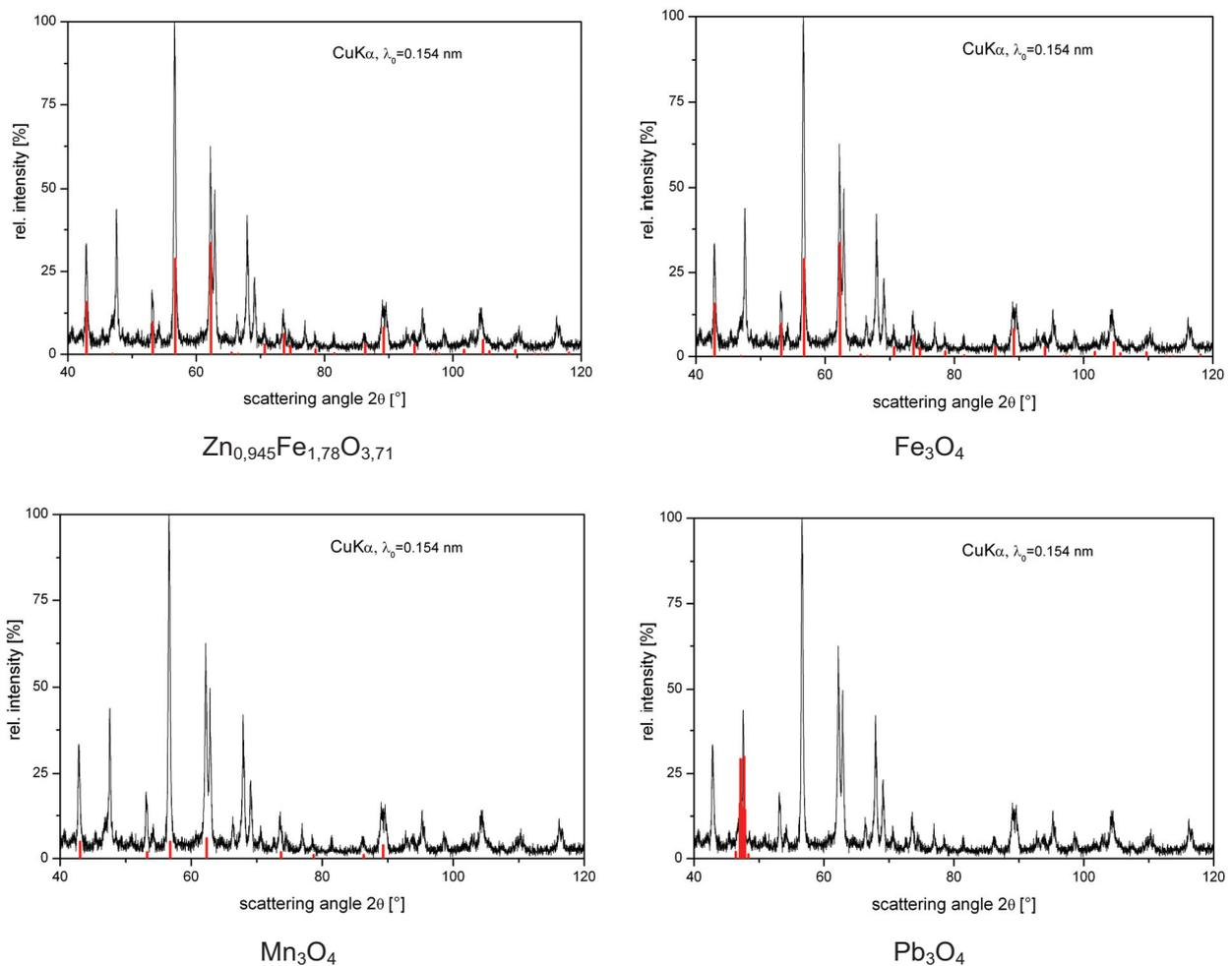


Abbildung 38: Phasenanalyse diverser Verbindungen mittels XRD von Probe 17

Das Ergebnis der Röntgenbeugungsmessung an Probe 17 lässt ebenfalls den hohen komplexen Aufbau der Reststoffe erkennen. Die Auswertung des Spektrums hinsichtlich der einzelnen Elemente und Phasen gestaltet sich schwierig, da wie bereits in den vorhergegangenen Kapiteln beschrieben, die Reststoffe eine Vielzahl von Verbindungen aufweisen. Durch Überlagerung und Verzerrung der Elementen- und Phasenpeaks ist eine

genaue Differenzierung hinsichtlich der einzelnen Bestandteile nur schwer bzw. nicht möglich.

- Überlagerung: dieser Fall tritt dann auf, wenn zwei oder mehrere Verbindungen ähnliche oder gleiche Gitterparameter aufweisen. Dies ist im Vergleich von $\text{Zn}_{0,945}\text{Fe}_{1,78}\text{O}_{3,71}$ und Fe_3O_4 erkennbar, da beide Verbindungen dasselbe XRD-Muster (gleiche Gitterparameter) besitzen und deshalb eine Differenzierung in diesem Fall nicht möglich ist (siehe Kapitel 16).
- Verzerrung: dieser Fall ist am besten bei Reinstoffen (siehe Kapitel 16) zu beobachten. Aufgrund thermischen Einflusses können die Substanzen ein verzerrtes Gitter aufweisen, weshalb das XRD-Spektrum eine leichte Verschiebung zu den zugehörigen Phasenpeaks zeigt.

Eine Untersuchung mittels XRD ist daher nur bei Proben mit geringer Element/Phasenanzahl sowie bei synthetischen Mischungen, wo die genaue chemische Zusammensetzung bekannt ist oder zum Nachweis von Phasen, welche sich deutlich vom Gesamtspektrum abheben, als sinnvoll zu erachten.

7. Synthetisierung

Ausgehend von den bereits vorliegenden Daten und dem angestrebten Ziel ein entsprechendes Erweichungs-/Schmelzmodell zu erstellen, zeigte sich die Problematik der Modellentwicklung auf Basis von realen Stäuben, da diese aufgrund ihrer chemischen Komplexität ungeeignet sind, einzelne Einflussparameter zu studieren. Der naheliegendste Ansatzpunkt war in diesem Zusammenhang die Synthetisierung einzelner Proben aus deren Reinstoffen (Verbindungen und Elemente) herzustellen und diese wiederum mit den gleichen Methoden zu charakterisieren und mit den realen Stäuben zu vergleichen.

Um die Einflussfaktoren auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten besser zu studieren zu können, wurde die Anzahl der Verbindungen in den Proben auf < 10 reduziert (Vergleich real > 30 Verbindungen), wobei die wesentlichen Hauptkomponenten abgedeckt sind und nur Spurenelemente und -verbindungen mit einem Grenzwert von ungefähr < 1 % zwecks Vereinfachung aus der Betrachtung fallen (F und Cl inbegriffen).

Die Auswahl der Chemikalien erfolgte nach den Aspekten Reinheit, Preis und Verfügbarkeit in Abhängigkeit von Voruntersuchen an verschiedenen Reinstoffen derselben Verbindung unterschiedlichster Hersteller. Je nach Bedarf kam eine Aufbereitung in Form von Mahlen oder Klassieren, wobei darauf geachtet wurde, dass die Korngröße der Reinstoffe in etwa jener der realen Stäube entspricht. Die für die nachfolgenden Untersuchungen verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 10 angeführt.

Hersteller	Bezeichnung	Nummer
SA	Iron(III)oxide, powder, < 5 micron, 99+%	31005-0
RdH	Calciumoxide, fine powder, puriss	12047
Fluka	Zincoxide, puriss, p.a.	96479
RdH	Chromium(III)oxide, purum	12233
SA	Manganese(II)oxide, 99 %	377201
SA	Molybdenum(VI)oxide, 10 – 20 micron, 99+%	22181
SA	Nickel(II)oxide, green, -325 mesh, 99 %	399523
RdH	Silicondioxide, acid washed and calcined, puriss, p.a.	31624
Fluka	Minium, Pb ₃ O ₄ , purum p.a. > 98,0 %	00638
-	Aluminium oxide, 99 %	-
SA	Magnesium oxide, -325 mesh, 99+%	342793

Tabelle 10: Reinstoffe zur Herstellung synthetischer Mischungen

7.1 Charakterisierung der Reinststoffe

Für die nachfolgende Synthetisierung der Stahlwerksstäube ist zuvor eine detaillierte Charakterisierung der Reinststoffe erforderlich. Die wichtigsten Parameter sind hierbei die Korngrößenverteilung, Morphologie sowie deren Erweichungsverhalten.

7.1.1 Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte wie bereits eingangs erwähnt mittels Lasergranulometrie (Cilas 715) bei der Fa. ARP Aufbereitung, Recycling und Prüftechnik Ges.m.b.H Donawitz. Die Messwerte decken sich gut mit den nachfolgenden zugehörigen REM-Aufnahmen.

CaO:

Die Dispergierung des CaO erfolgte in Methanol, die Durchgangsverteilung ist in Abbildung 39 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine maximale Korngröße von 100 µm nicht überschritten wird, annähernd die Hälfte der Körner sind kleiner 20 µm.

SiO₂:

Das SiO₂ wurde in Wasser dispergiert. Die entsprechende Durchgangsverteilung in Abbildung 39 zeigt, dass die Obergrenze der Partikelgröße bei etwa 200 µm liegt, wobei in etwa die Hälfte der Partikel einen Durchmesser von kleiner 40 µm aufweist. Hierbei handelt es sich um einen bereits vorklassierten Sand

Fe₂O₃:

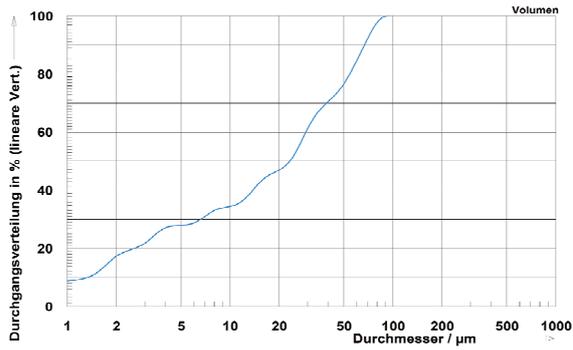
Das sehr feine Eisenoxid wurde in Wasser dispergiert und weist eine maximale Korngröße von 4 µm auf, wobei über 60 % der gesamten Partikel kleiner als 1 µm sind und somit unter die Nachweisgrenze des Lasergranulometers in den Nanometerbereich fallen (siehe Abbildung 39).

ZnO:

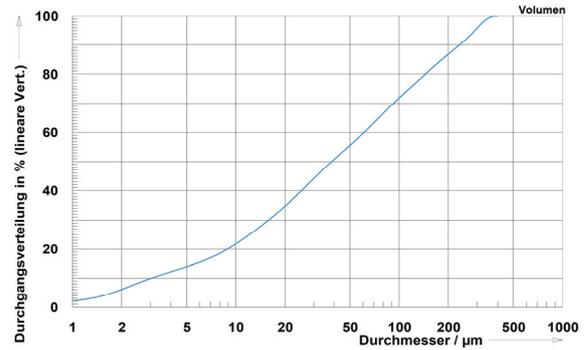
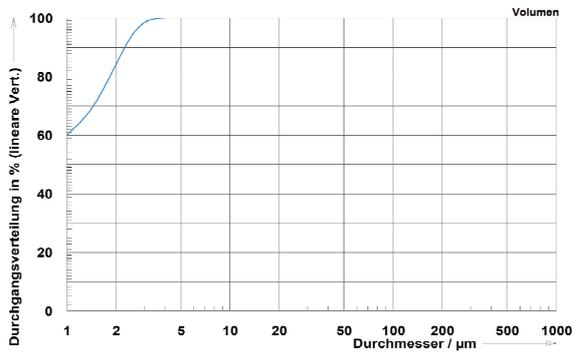
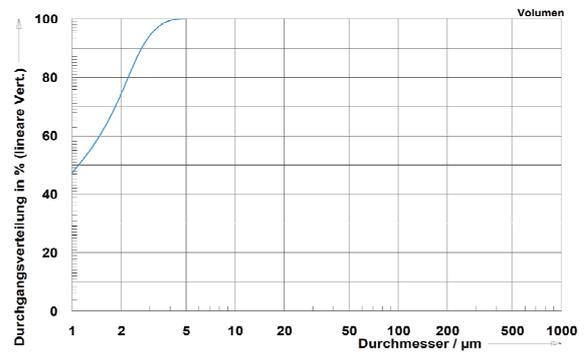
Die Dispergierung des Zinkoxids erfolgte wiederum in Wasser, welches eine ähnliche Durchgangsverteilung aufweist wie das Eisenoxid. Die Obergrenze liegt bei 5 µm, etwa 50 % der gesamten Partikel sind kleiner 1 µm (siehe Abbildung 39).

Cr₂O₃:

Das Chromoxid wurde ebenfalls in Wasser dispergiert, wobei der Großteil der Probe eine Körnung zwischen 5 und 20 µm aufweist, während der Feinanteil < 5 µm bei weniger als 20 % liegt (siehe Abbildung 39).



CaO

SiO₂Fe₂O₃

ZnO

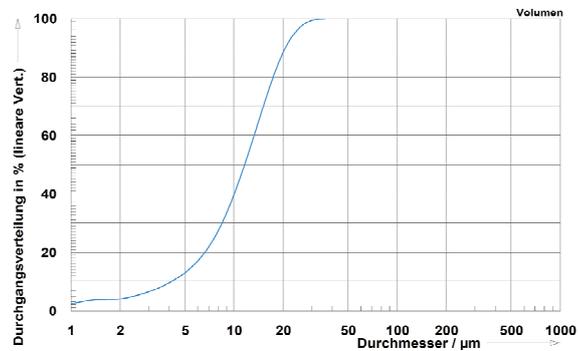
Cr₂O₃

Abbildung 39: Korngrößenverteilung der verschiedenen Reinststoffe

Es ist zu beachten, dass bei der Synthetisierung und der anschließenden Probenherstellung (z. B. für das Erhitzungsmikroskop: Vormischen mit Reibschale und Mörser) mit einer weiteren Aufmahlung sowie Homogenisierung der Reinststoffe zu rechnen ist.

7.1.2 Morphologie der Reinstoffe

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der synthetischen Mischungen werden im Wesentlichen durch deren Reinstoffe bestimmt. Untersuchungen mittels REM ergänzen die oben angeführten Lasergranulometrischen Messungen und geben Aufschluss über deren Kornform und -größe – kurz Morphologie.

In Abbildung 40 sind die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der einzelnen Reinstoffe angeführt. Dabei ist zu erkennen, dass das Fe_2O_3 sowie das ZnO eine deutlich geringere Korngrößenverteilung besitzen als das Cr_2O_3 oder SiO_2 . Das CaO weist in diesem Vergleich als einziger Reinstoff eine eindeutig erkennbare Agglomeration auf, beim SiO_2 liegen vorwiegend plättchen- und stäbchenförmige Strukturen vor.

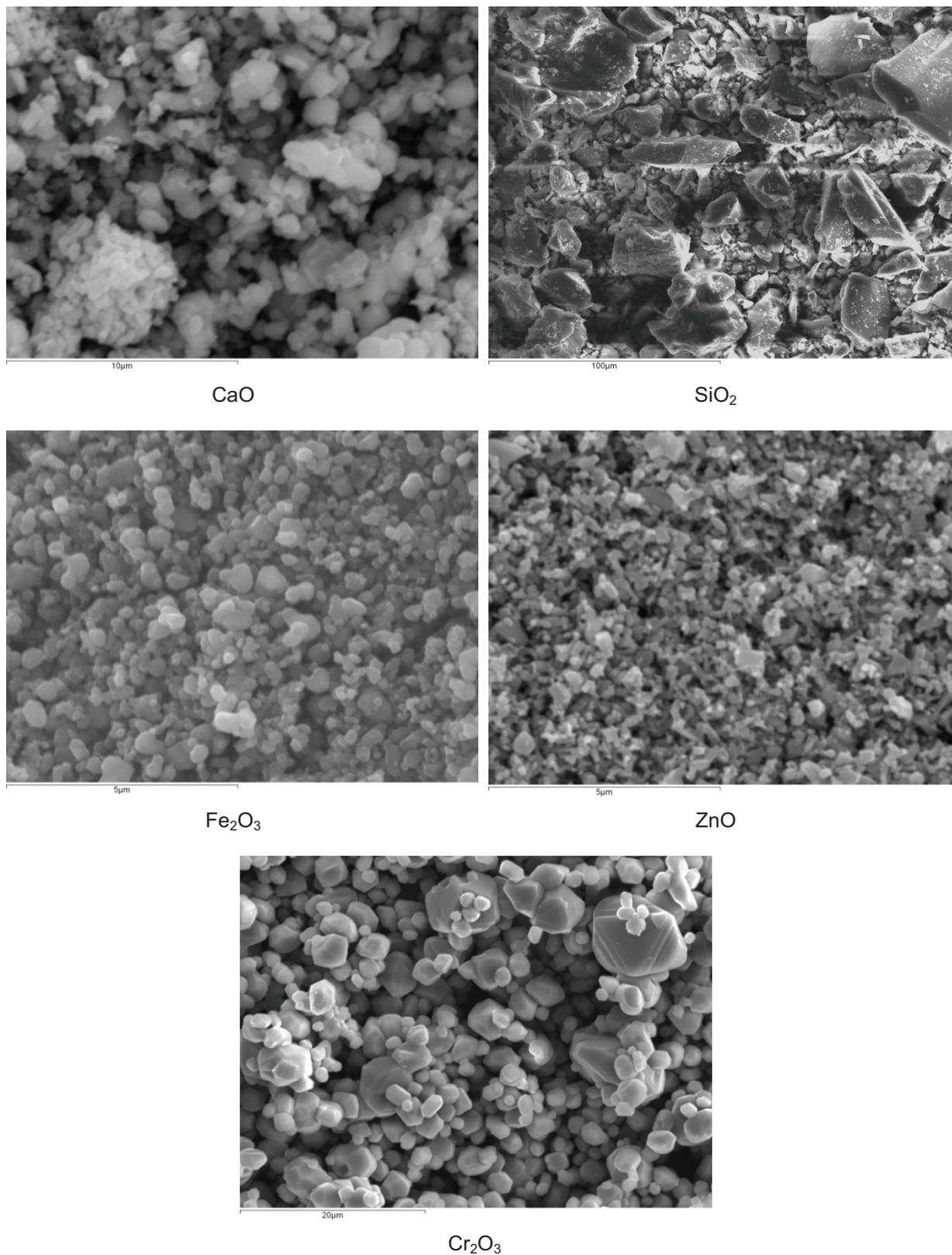


Abbildung 40: REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie der Reinststoffe

7.1.3 Untersuchung des Erweichungs- und Aufschmelzverhalten der Reinstoffe

Als Ausgangsbasis für alle weiteren Untersuchungen dienen jene Reinstoffe, die bereits in Tabelle 10 angeführt wurden. Deren Erweichungs- und Aufschmelzverhalten selbst liefert bereits wichtige Informationen über die allgemeine Erweichungscharakteristik bzw. deren möglichen Einfluss in einem komplex aufgebauten Phasensystem. Betrachtet man nun die in Abbildung 41 dargestellten einzelnen Verläufe der Reinstoffe, so ist zu erkennen, dass ZnO eine sehr ähnliche Kurvengeometrie aufweist wie Fe_2O_3 , weshalb dieses, im Vergleich zu Cr_2O_3 oder SiO_2 , einen geringeren Einfluss auf den Gesamtverlauf (ohne Betrachtung von Phasenentstehung und deren Wechselwirkungen) ausüben wird, was in den nachfolgenden Untersuchungen der quasi-binären bzw. quasi-ternären Systeme Fe_2O_3 -ZnO bzw. Fe_2O_3 -ZnO- Cr_2O_3 bestätigt werden konnte (Versuchsparameter siehe Tabelle 11)

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gas	Linde synth. Luft (20 % O_2 , 80 % N_2)

Tabelle 11: Versuchsparameter zur Analyse der Reinstoffe

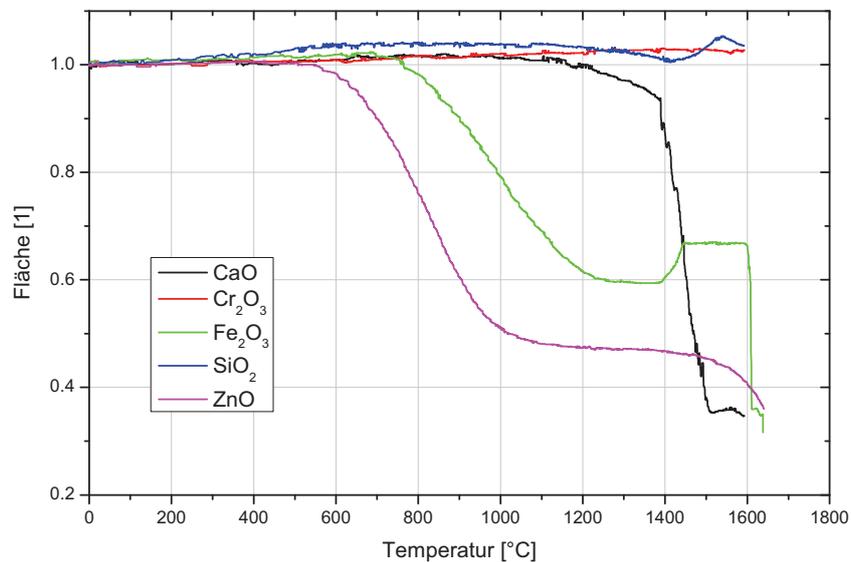


Abbildung 41: Erweichungsverlauf der Reinstoffe an Luft (I)

Zusätzlich erfolgte im Rahmen dieser Untersuchung die Bestimmung des Erweichungsverhaltens von den Verbindungen MgO, MnO, MoO_3 und NiO, da diese sehr oft in geringen Mengen bei den komplexen Stäuben vorliegen (siehe Abbildung 42).

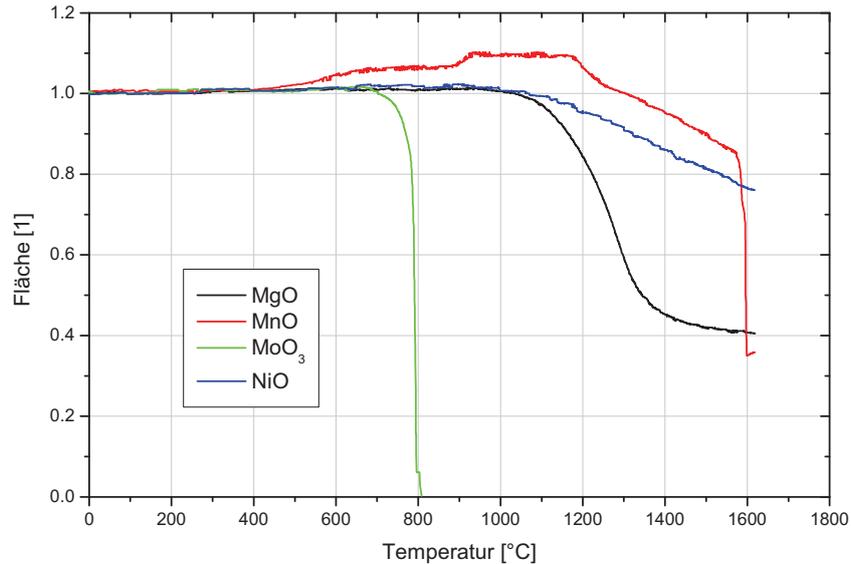


Abbildung 42: Erweichungsverlauf der Reinstoffe an Luft (II)

Bei der Auswertung der Daten müssen neben dem Flächenverlauf der Probe ebenso der Formfaktor sowie die zugehörigen visuellen Aufzeichnungen in Form von Schattenbildern sowie metallographischen Schliffen zur Beurteilung des Erweichungs- und Schmelzverhalten herangezogen werden. Der Grund hierfür ist, dass z. B. eine Probe A sehr stark versintert (sprich der zugehörige Flächengraph nimmt ab) aber nicht aufschmilzt und eine Probe B hingegen komplett aufschmilzt – beide aber den gleichen Flächenanteil aufweisen können. Dieser Fall liegt z. B. bei der Verbindung MnO und MgO vor, das MnO schmilzt komplett auf, das MgO hingegen versintert nur sehr stark, beide weisen aber am Ende einen ähnlichen Flächenwert auf. Deshalb ist in jedem Fall der Formfaktor (beschreibt das Formverhältnis der Probe zu einer idealen Halbkugel) und die zugehörigen Schattenbilder zu berücksichtigen. Weitere „Verfälschungen“ können auftreten, wenn eine Substanz bei den vorgegebenen Versuchsparametern (oxidierende oder reduzierende Atmosphäre, hohe Temperaturen etc.) verflüchtigt und dadurch eine höhere Flächenabnahme der Probe vortäuscht (siehe Beispiel MoO₃ in Abbildung 42) oder die Substanz, welche mit dem Trägermaterial AlSint 99.7 reagiert (siehe am Beispiel von CaO, das laut Literatur einen Schmelzpunkt von 2580 °C aufweist, hier aber mit dem Al₂O₃ ein niedrig schmelzendes Eutektikum eingeht). Im ersten Fall kann der Fehler durch thermogravimetrische Untersuchungen kontrolliert und im zweiten Fall durch Trägermaterialwechsel auf z. B. Pt/Ir oder der gleichen der Einfluss verhindert oder minimiert werden. Bei einer allgemeinen Betrachtung der Flächengraphen ist zu sagen, dass kurvig-weiche Graphenverläufe auf einen Sintervorgang, sprunghafte sowie knickartige auf einen Aufschmelzvorgang, eine Verdampfung oder Dissoziation hindeuten. In Tabelle 12 sind die Schmelz- und Siedepunkte der diversen Verbindungen angeführt.

Verbindung	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Fe_2O_3	1565 °C	k. A.
CaO	2570 °C – 2580 °C	2850 °C
ZnO	1975 °C	k. A.
Cr_2O_3	2435 °C	~ 3000 °C
MnO	1650 °C	k. A.
MoO_3	795 °C ¹⁾	1155 °C
NiO	1984 °C	k. A.
SiO_2	1713 °C	> 2200 °C
Pb_3O_4	500 °C ²⁾	k. A.
Al_2O_3	2050 °C	2980 ± 60 °C
MgO	2852 °C	~ 3600 °C

1) Dissoziation von MoO_3 unter Normaldruck
2) Pb_3O_4 wurde aus gesundheitlichen Gründen nicht mit dem EMI gemessen

Tabelle 12: Schmelz- und Siedetemperaturen der Reinstoffe ^{[74],[75],[76]}

7.1.4 Herstellung der synthetischen Mischungen

Bezugsbasis für die Herstellung der synthetischen Mischungen sind die chemischen Analysen der realen Stäube, wobei die Anzahl der Komponenten in der Mischung auf < 10 (Hauptkomponenten) reduziert und entsprechend normiert wurde. Nach Einwaage der benötigten Komponenten erfolgte ein kombiniertes Mahlen-Mischen dieser in einer Exzentrerschwingmühle für 10 Minuten, um eine hohe Homogenität in der Mischung zu erreichen. Zur Vermeidung von toten Zonen in der Mühle und um den Knetvorgang zu unterstützen, kann eine Hilfsflüssigkeit z.B. Ethanol (Vorteil der Selbsttrocknung) zugegeben werden. Im Anschluss erfolgte wiederum eine Charakterisierung der synthetischen Mischungen nach den bereits beschriebenen Prinzipien.

7.2 Gegenüberstellung der Charakterisierung von realen und synthetischen Stäuben

Vergleicht man nun das Aufschmelzverhalten der synthetischen Stahlwerksstäube (Muffel- und Röhrenofen, REM und Erhitzungsmikroskop) mit dem der realen, so kann gesagt werden, dass diese gute Näherungen an das tatsächliche Aufschmelzverhalten liefern. Abweichungen hinsichtlich charakteristischer Temperaturpunkte seien darin begründet, dass

sich diese in ihrer „Entstehungsgeschichte“ (synthetische Proben: kombiniertes Mahlen-Mischen; reale Proben: Verdampfung, Kondensation, Agglomeration und mechanischer Übertrag), Struktur (synthetisch: freie Verteilung; real: strukturierter Aufbau) und chemischer Zusammensetzung (synthetisch < 10 Komponenten; real: > 30 Komponenten) unterscheiden. Trotz dieser teilweisen Schwankungen sind eindeutige Tendenzen erkennbar bzw. können realitätsnahe Verhältnisse abgebildet werden.

In Abbildung 43 ist der Pulverschleiff einer Probe in realer bzw. synthetischer Ausführung ersichtlich. Beide sind (praktisch) chemisch ident, weisen aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Entstehungsgeschichte stark konträre Strukturen auf.

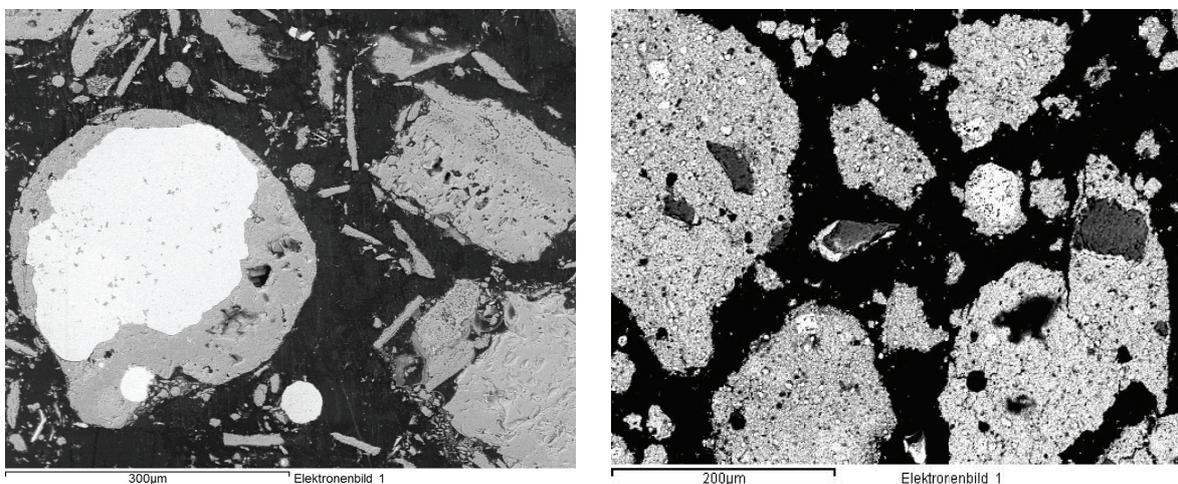
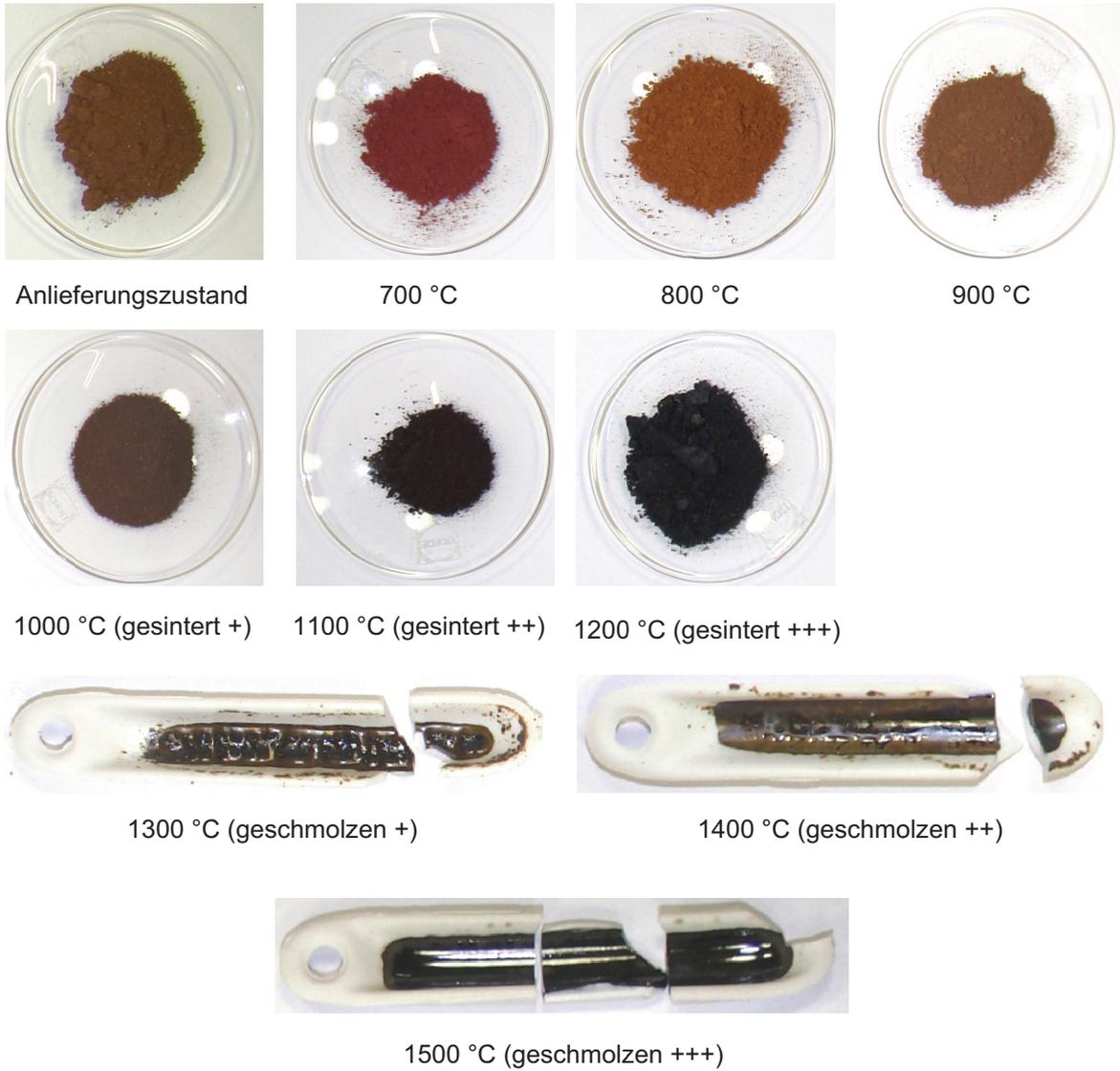


Abbildung 43: Gegenüberstellung reale (links) und synthetische (rechts) Staubprobe

7.2.1 Glühbehandlung der synthetischen Mischungen im Ofen

Bezugnehmend auf die Analysen an den realen Stäuben erfolgte ebenfalls eine Glühbehandlung der synthetischen Mischungen im Röhrenofen nach den bereits beschriebenen Parametern. Abbildung 44 zeigt die fotografische Dokumentation von Probe 17_{synth.} und weist im Vergleich zu Probe 17_{real} eine sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Sequenzen hinsichtlich Versintern und Schmelzen auf. Die geglühten Proben wurden ebenfalls eingebettet, metallographisch präpariert und mittels Rasterelektronenmikroskop auf Strukturänderungen und Phasenbildungen untersucht (siehe Abbildung 45).



+...leicht, ++...mittel, +++...stark

Abbildung 44: Photographische Dokumentation der Probe 17_{synth.}

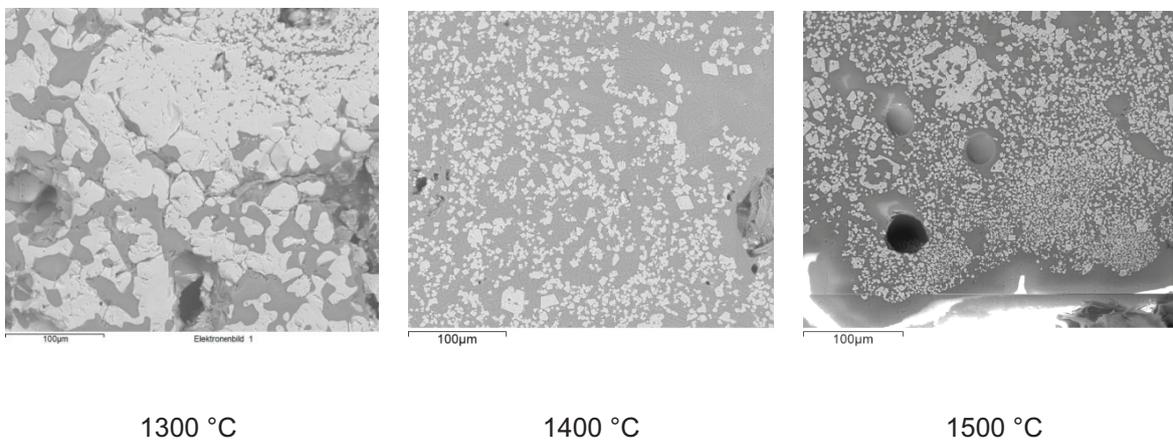


Abbildung 45: REM-Aufnahmen von Probe 17_{synth.} nach einer Glühung zwischen 1300 °C – 1500 °C

7.2.2 Gegenüberstellung der Analysen mittels Hochtemperaturerwärmungsmikroskop

Die wohl aussagekräftigsten Ergebnisse liefert der Vergleich der realen und synthetischen Versionen mittels Hochtemperaturerwärmungsmikroskopie. Die Graphen von Probe 5 und Probe 17 in Abbildung 46 und Abbildung 47 für oxidierende als auch reduzierende Bedingungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Stäuben. Es sind zwar geringe Differenzen hinsichtlich der absoluten Erweichungswerte feststellbar, die zugehörigen charakteristischen Temperaturen liegen aber knapp nebeneinander (siehe Tabelle 14 und Tabelle 15). Des Weiteren ist zu beachten, dass bei ein und derselben Messung (realer Staub) Abweichungen von bis zu 30 °C bezogen auf einen Erweichungswert möglich sind (Versuchsparameter siehe Tabelle 13).

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gase	Linde synth. Luft (20 % O ₂ , 80 % N ₂ , Reaktionsgas) Linde Wasserstoff 5.0 (Reaktionsgas) Linde Argon 5.0 (Spülgas für Wasserstoffversuch)

Tabelle 13: Versuchsparameter der Erwärmungsmikroskopversuche

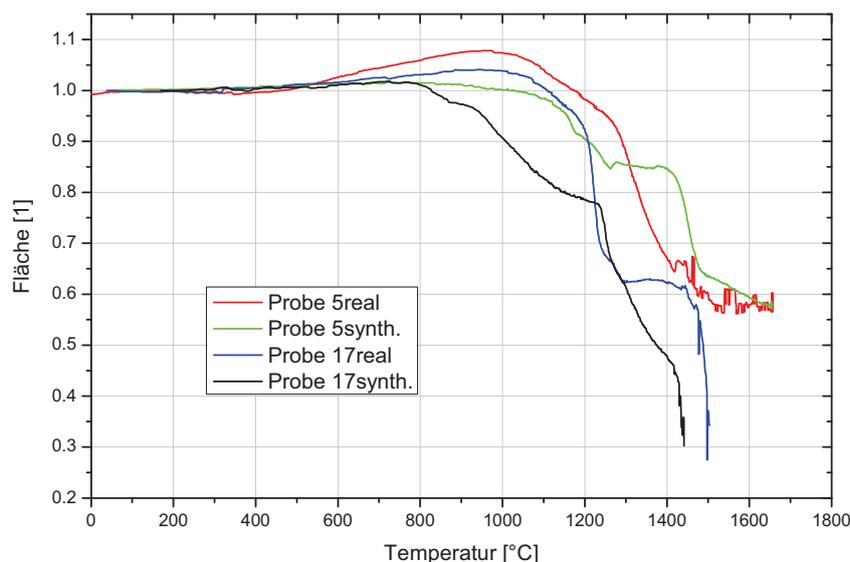


Abbildung 46: Gegenüberstellung von Probe 5_{real} und 17_{real} mit Probe 5_{synth.} und 17_{synth.} an oxidierender Atmosphäre (synthetische Luft)

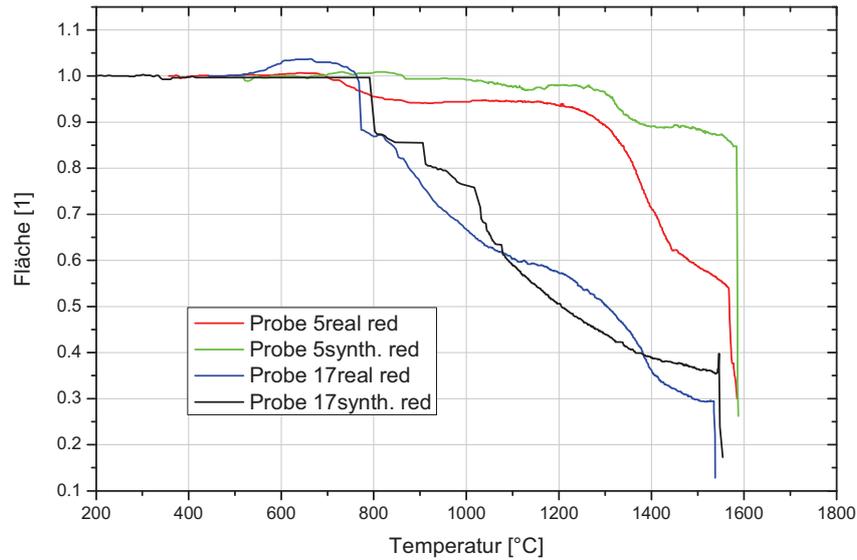


Abbildung 47: Gegenüberstellung von Probe 5_{real} und 17_{real} mit Probe 5_{synth.} und 17_{synth.} an reduzierender Atmosphäre (H₂)

Charakteristik unter oxidierender Atmosphäre (synth. Luft)				
	Probe 5		Probe 17	
	real	synth.	real	synth.
Sinterpunkt	981 °C	1053 °C	1026 °C	821 °C
Erweichungspunkt	1462 °C	1260 °C	1209 °C	1209 °C
Fließpunkt	> 1650 °C	> 1650 °C	1502 °C	1436 °C

Tabelle 14: Vergleich der charakteristischen Proben unter oxidierenden Bedingungen (synth. Luft)^[83]

Charakteristik unter reduzierender Atmosphäre (Wasserstoff)				
	Probe 5		Probe 17	
	real	synth.	real	synth.
Sinterpunkt	1218 °C	1264 °C	747 °C	791 °C
Erweichungspunkt	1468 °C	1480 °C	1336 °C	1433 °C
Fließpunkt	1585 °C	1588 °C	1538 °C	1548 °C

Tabelle 15: Vergleich der charakteristischen Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen (Wasserstoff)^[83]

Auf Basis der vorliegenden Daten und der Gegebenheit, dass synthetische Mischungen eine gute Abbildung der realen Verhältnisse ermöglichen und mit dem Ziel, die Einflussparameter auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten einer Probe zu studieren, eröffnet dies die Möglichkeit, komplexe Phasensysteme hinsichtlich deren Parameter durch gezielte Beeinflussung im Detail zu analysieren.

8. Einflussparameter auf das Erweichungsverhalten

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Einflussparametern auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten, welche im Rahmen dieses Projektes untersucht wurden. Neben den Schmelz- und Siedepunkten der jeweiligen Verbindungen (siehe Tabelle 12) spielen ebenfalls Schlackenmenge und -basizität sowie die Partikelgröße eine entscheidende Rolle.

8.1 Einfluss von Schlackenmenge und -basizität

Da Stahlwerksstäube im Wesentlichen aus Oxiden diverser Verbindungen bestehen, ist im eigentlichen Sinn die Bezeichnung „Schlackenmenge und -basizität“ eines Staubes nicht korrekt. Im schmelzmetallurgischen Bereich definieren diese den Anteil an schlackenbildenden Verbindungen von CaO, SiO₂, MgO und Al₂O₃, sowie deren Verhältnisse (siehe Gleichung 4):

$$B = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \text{ oder } B = \frac{\text{CaO} + k \cdot \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + k \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \quad [1] \quad (\text{Glg. 4})$$

B...Basizität

k....Korrekturfaktor

CaO, SiO₂, MgO und Al₂O₃....Anteile in Gew.-%

Basizität und Menge der Schlacke bestimmen im Wesentlichen die Fahrweise des Prozesses, die Feuerfestkonstruktion, die Stoffströme hinsichtlich Zugabemengen an Additiven, sowie Verwertung von Reststoffen.

Bei den in Tabelle 5 untersuchten realen Stäuben variiert die Schlackenmenge (Bezugsbasis CaO+SiO₂) zwischen 3 % und 28 % (Mittelwert ~ 15 %), wobei diese tendenziell und über den gesamten Probenumfang betrachtet bei ungefähr 20 % liegt. Die zugehörigen Basizitäten befinden sich in etwa im Bereich von 0,2 bis 5 (Mittelwert ~ 2). Dies stellt die Ausgangsbasis für die weiteren Untersuchungen im Bereich der quasi-ternären Systeme Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ dar. Um die Auswirkungen der Schlackenparametrierung hinsichtlich des Erweichungsverhalten näher studieren zu können, wurde bei den folgenden synthetischen Proben der Schlackenanteil zwischen 15 % und 25 % und die Basizität zwischen 1 bis 4 variiert (siehe Abbildung 48).^[84]

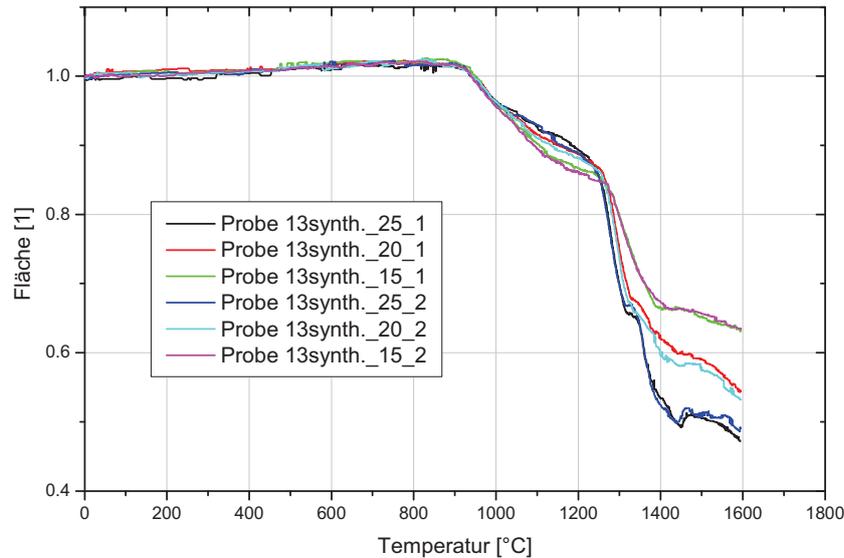


Abbildung 48: Erweichungsverhalten von Probe 13_{synth.} bei variierendem Schlackenanteil und Basizität^[84]

Abbildung 48 zeigt den Einfluss des Schlackenanteils und Basizität auf das Erweichungsverhalten von Probe 13_{synth.}. Anhand der einzelnen Graphen ist zu erkennen, dass die Variation des Schlackenanteils (bestehend aus CaO und SiO₂) einen wesentlich größeren Einfluss auf das Erweichungsverhalten aufweist als die Veränderung der Basizität. Mit zunehmender Schlackenmenge in der synthetischen Mischung ist ein erhöhtes Erweichungsverhalten festzustellen, bei entsprechender Veränderung der Schlackenbasizität sind nur minimale Abweichungen im Erweichungsverlauf detektierbar. Dieser Sachverhalt ist in der folgenden Abbildung 49 deutlich zu erkennen. Obwohl bei der Probe 16_{synth.} die Basizität zwischen 2 und 4 variiert wurde, sind praktisch keine Veränderungen im Erweichungsverlauf sichtbar. Weitere Untersuchungsergebnisse zu diesem Thema siehe Abbildung 121 bis Abbildung 123 im Anhang.

Erklärung hierfür dürften die hohen Schmelzpunkte der einzelnen Schlackengemische sein, welche allgemein betrachtet weit über bzw. an der oberen erreichbaren Temperaturgrenze des Erhitzungsmikroskopes von 1650 °C liegen (siehe Kapitel 11.4).

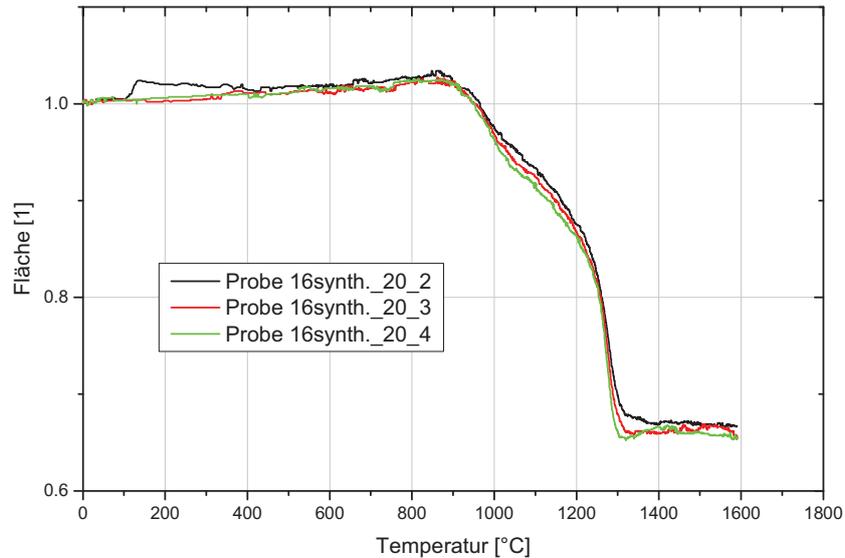


Abbildung 49: Erweichungsverhalten von Probe 16_{synth.} bei variierender Schlackenbasizität^[84]

8.2 Einfluss der Korngröße

Wie eingangs erwähnt, weisen die untersuchten Proben ein breites Korngrößenspektrum von $< 1 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$ auf, wobei ca. 80 % $< 10 \mu\text{m}$ sind. Die Vermutung liegt daher nahe, dass auch die Korngrößenverteilung in der Probe einen Einfluss auf den Erweichungsverlauf und somit auf die Porenbildung und Durchgasbarkeit besitzt. In verschiedensten wissenschaftlichen Abhandlungen wurde dieser Ansatz mit Hilfe von Kugeln in unterschiedlichen Größen und Mischungen in Schüttungen untersucht^{[77],[78],[79]}. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sowohl Kugeldurchmesser sowie deren Dichte einen Einfluss auf das Sinterverhalten aufweisen, was im Allgemeinen als kooperativer Materialtransport zu bezeichnet ist. Um diesen Effekt auf das Erweichungsverhalten zu eruieren, erfolgte im ersten Schritt die Bestimmung des Erweichungsverlaufes an einem Reinstoff, unterteilt in mehrere Korngrößenfraktionen. Beste Ausgangsbasis hierfür bietet das im Probenumfang befindliche SiO_2 (Quarzsand), welches neben einem Monokorn (im Gegenteil zum CaO , bei welchem ein hoher Anteil in Form von Konglomeraten vorliegt) eine hohe Partikelfestigkeit aufweist, wobei die Partikeln während der Probenherstellung nicht zerstört werden sollten und weiters eine einfache Korngrößenfraktionierung mittels Sieben ermöglicht. Die Siebung erfolgte mittels Standard-Siebsatz DIN ISO 3310/1 mit den Abstufungen 500, 250, 125, 63, 45 μm sowie zusätzlich 25 μm .

Die Abbildung 50 zeigt den Erweichungsverlauf der verschiedensten Korngrößenfraktionen des SiO_2 .

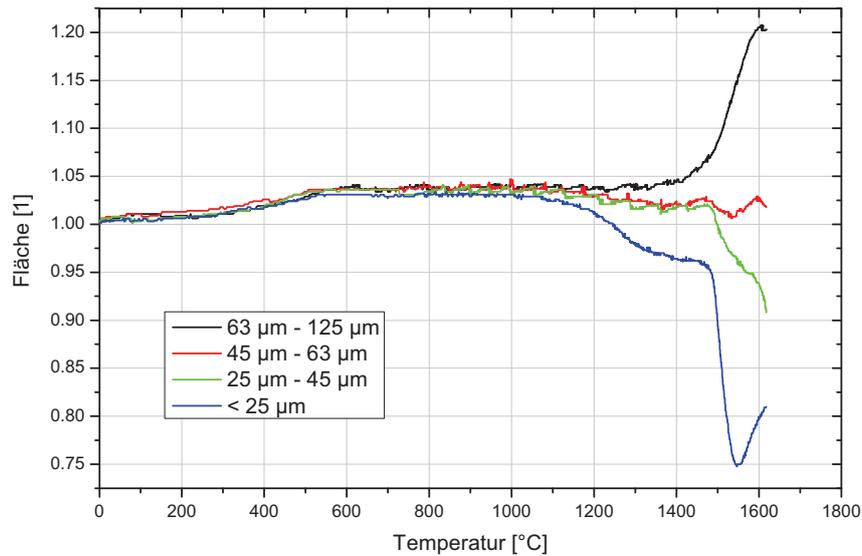


Abbildung 50: Erweichungsverlauf unterschiedlicher SiO₂-Korngrößenfraktionen

Im Vergleich weisen die Verläufe dieselben Wendepunkte bei gleicher Temperatur auf, unterscheiden sich aber signifikant hinsichtlich des Flächenverlaufes (bzw. Volumsverlaufes). Die Wendepunkte sind vermutlich auf die Modifikationsänderungen des SiO₂ von

α-Quarz → β-Quarz bei ~ 570 °C

β-Quarz → Tridymit bei ~ 870 °C

Tridymit → Christobalit bei ~ 1470 °C

zurückzuführen. Bei gleicher Endtemperatur zeigen Proben mit einer Korngröße < 25 µm einen Versinterungsgrad bzw. Flächenabnahme von ca. 20 %, bei gleichzeitig geringer Porosität und hoher Festigkeit, wohin gegenteilig dieselben mit einer Kornfraktion zwischen 63 µm bis 125 µm eine Expansion von 20 % sowie hohe Porosität mit geringer Probenfestigkeit aufweisen. Vergleicht man nun den in Abbildung 41 dargestellten SiO₂-Graphen mit den vorliegenden Daten aus den Korngrößenuntersuchungen, so kann gesagt werden, dass bei einer mittleren Korngröße im Bezug zum Ausgangszustand sich ebenfalls ein Mittelwert hinsichtlich des Erweichungsverlaufes ergibt.

Dieser Effekt ist nicht nur auf Unterschiede hinsichtlich aktiver Oberfläche, thermische Ausdehnung der Körner, Kornbruch etc. zurückzuführen, sondern auch zum großen Teil auf Abweichungen im sogenannten kooperativen Materialtransport, sprich der energetisch günstigen Anordnung der Teilchen im Kornverband, wodurch Unterschiede im Flächen-/Volumsverlauf auftreten (größere Partikel benötigen mehr Zeit und Energie für eine energetisch günstigere bzw. räumliche Umordnung = Versintern als kleinere Partikel). Unter

Bedachtnahme der vorliegenden Daten aus den Versuchen und einschlägiger Literatur kann diesbezüglich von einer kritischen Korngröße gesprochen werden, bei welcher keine oder nur eine geringe Versinterung auftritt und welche daher einen prozesstechnisch relevanten Aspekt bezüglich Aufbereitung, Durchgasbarkeit und Reaktionsverhalten darstellt.

Zwecks besserer Veranschaulichung ist in der folgenden Abbildung 51 nochmals der Erweichungsverlauf von SiO_2 in Abhängigkeit von Temperatur und Korngrößenbereich mit zugehörigem Konturplot dargestellt.

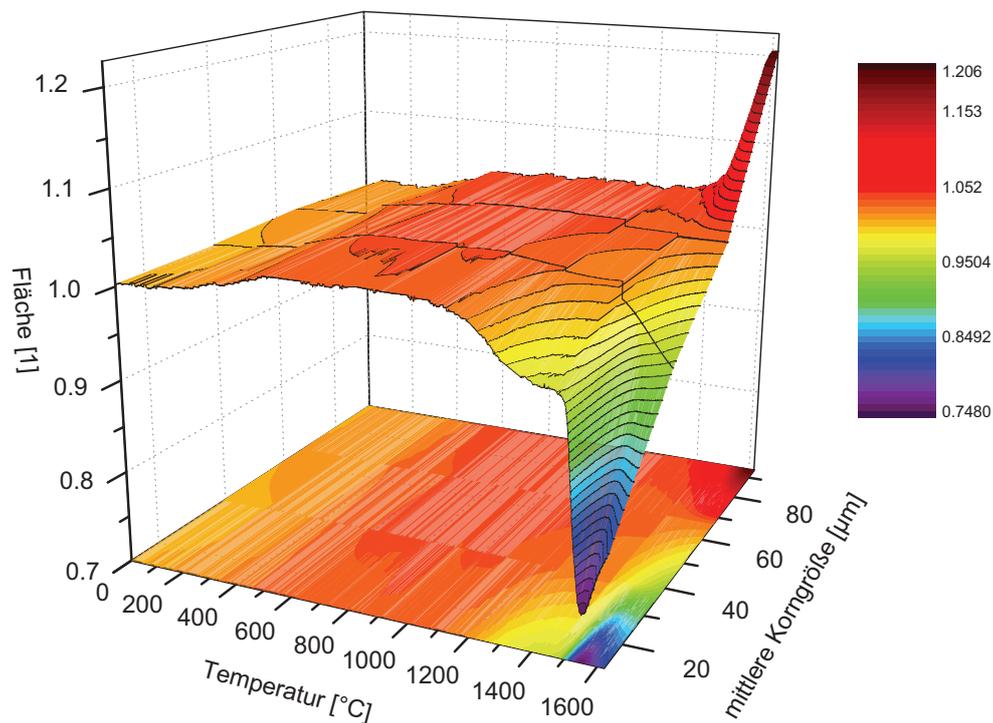


Abbildung 51: Erweichungsverlauf von SiO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur und der mittleren Korngröße

In weiterer Folge wurde der Einfluss unterschiedlicher Korngrößen von SiO_2 auf das Erweichungsverhalten von synthetischen Proben untersucht. Hierbei handelt es sich um Proben aus den Untersuchungen des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ aus Kapitel 9.

Die nun folgende Auswertung in Abbildung 52 zeigt den Einfluss von zwei unterschiedlichen Korngrößenfraktionen auf das Erweichungsverhalten von synthetischen Mischungen aus dem bereits oben genannten System („DrPr“ steht als Abkürzung für „Dreiecksprobe“ aus dem Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$).

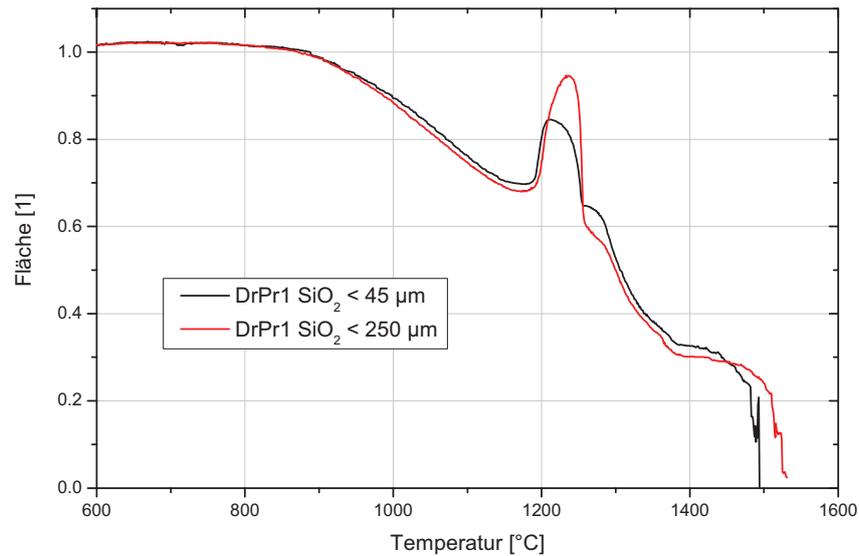


Abbildung 52: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe DrPr1 mit unterschiedlichen SiO₂-Korngrößenfraktionen

Vergleicht man nun den Verlauf der beiden in Abbildung 52 dargestellten Graphen, so sind signifikante Unterschiede hinsichtlich des Erweichungs- und Aufschmelzvorganges beider Proben erkennbar. So zeigt Probe „DrPr1 < 45 µm“ (80 % Fe₂O₃ + 20 % CaO/SiO₂, B = 2) ein wesentlich geringeres Aufblähverhalten bei ca. 1250 °C als jene mit dem Grobkornanteil. Auch hinsichtlich des Aufschmelzvorganges, beginnend bei einem Flächenfaktor ≈ 0,3, sind Unterschiede zu beobachten, wodurch sich eine Differenz bezüglich des Schmelzbeginns von etwa 30 °C bis 40 °C ergibt.

Ähnliches gilt für die in Abbildung 53 gezeigten Versionen von Probe DrPr 35 (24 % Fe₂O₃, 24 % Cr₂O₃, 32 % ZnO + 20 % CaO/SiO₂, B = 2) mit der jeweiligen < 25 µm bzw. < 250 µm SiO₂-Körnung. Auch hier sind wiederum Unterschiede im Erweichungsverlauf hinsichtlich des Blähvorganges im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1200 °C sowie dem anschließenden Erweichungsvorgang bis 1400 °C ersichtlich. Im direkten Vergleich zeigen Probe „DrPr35 < 45 µm“ und „DrPr35 < 250 µm“ eine Gemeinsamkeit und zwar dass die Schulter direkt nach dem Blähvorgang zu höheren Flächenwerten versetzt ist, was aber konträr zu den vorher angeführten Studien über das Erweichungsverhalten von unterschiedlichen SiO₂-Korngrößenfraktionen steht. Die Wechselwirkungen sind in dieser Hinsicht nicht begründbar.

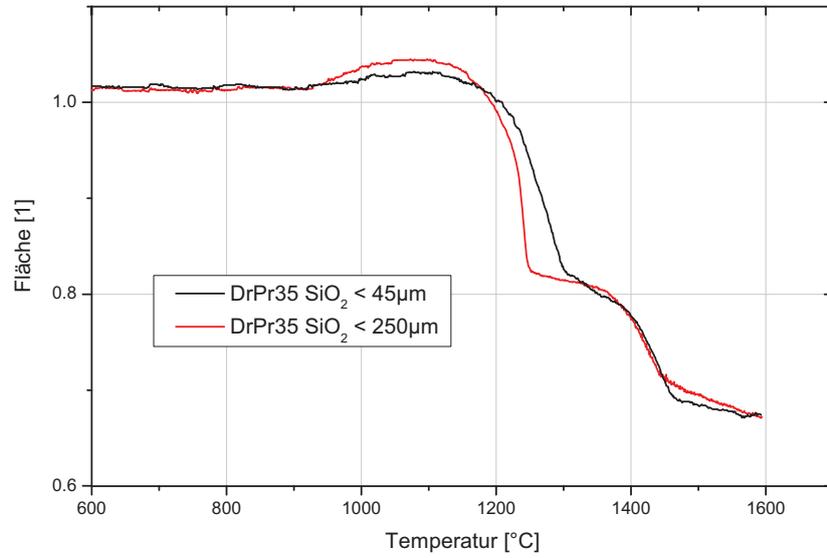


Abbildung 53: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe DrPr35 mit unterschiedlichen SiO₂-Korngrößenfraktionen

9. Voruntersuchungen des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Eisenoxid (Fe_2O_3), Zinkoxid (ZnO) und Chromoxid (Cr_2O_3) stellen neben Quarz (SiO_2) und Kalk (CaO) die Hauptkomponenten der Stahlwerksstäube (Massen- wie auch Edelstahl) dar. Basierend auf dieser Tatsache und den Daten aus den durchgeführten Untersuchungen, erschließt sich nun die Möglichkeit bzw. die Idee, das Erweichungs- und Aufschmelzverhalten von komplexen ternären oder höheren Phasensystemen mittels Hochtemperaturerhitzungsmikroskopie zu untersuchen. Mit dieser Methode können auf einfache Art und Weise komplexe Mehrstoffsysteme analysiert werden, welche mit thermodynamischen Berechnungsprogrammen wie FactSage™ oder der gleichen nur schwer oder gar nicht mehr darstellbar sind.

Hinsichtlich dieser Überlegung ist im Vorhinein festzuhalten, dass die Darstellung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Begebenheit wiedergibt. Im Rahmen der parallel durchgeführten Diplomarbeit^[84] erfolgten die Voruntersuchungen zu dem vorher genannten System, um zu klären:

- wie die Herstellung der synthetischen Mischungen durchzuführen sind, um eine sehr homogene Probe zu erhalten
- ob die Unterschiede zwischen den einzelnen Probenmischungen messtechnisch erfassbar sind
- welche weiteren Einflussparameter beachtet werden müssen und
- ob die Daten der Messverläufe reproduzierbar sind

9.1 Herstellung der synthetischen Mischungen des quasi-ternären Systems

Da im Vergleich zur Synthetisierung der realen Stäube hier die entsprechenden Probenmengen sehr gering sind (~ 5 g), erfolgte in diesem Fall die Probenherstellung nicht durch kombiniertes Mahlen-Mischen (der Verlust an Probenmaterial in der Mühleneinheit wäre zu groß bzw. bei dieser geringen Probenmenge wäre auch der Einfluss von Verunreinigungen wie z. B. des Mühlenmaterials selbst wesentlich größer), sondern in separaten Schritten. Da die verwendeten Chemikalien (siehe Tabelle 10) bereits in der benötigten Körnung vorliegen, bis auf das SiO_2 , wurde bei letzterer eine Aufmahlung gefolgt von einer Siebung auf eine Korngröße $< 250 \mu\text{m}$ bzw. $< 45 \mu\text{m}$ durchgeführt

(Korngrößenverteilung siehe Kapitel 7.1.1). Nach Einwaage der einzelnen Komponenten erfolgte zunächst eine Vormischung per Hand, beim anschließenden Mischen und Homogenisierung in einem kleinen Kunststoffprobenbehälter (mit einer Hartmanganstahlkugel als Homogenisierungskörper) kam eine Exzentermühle zur Anwendung.^[84]

9.2 Voruntersuchungen zum quasi-ternären Phasensystem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Wie bereits angeführt stellt das folgende Phasensystem (siehe Abbildung 54) eine starke Vereinfachung der realen Verhältnisse dar – der angegebene Analysenbereich entspricht in etwa dem der realen Stäube. Einerseits soll es klären, wie sich die Zugabe an Zink- und Chromoxid auf das Erweichungs- und Aufschmelzverlauf einer Eisenoxid-Schlackenbasis auswirkt, andererseits wo sich in Hinblick auf einen Recyclingprozess die entsprechenden Arbeitsfenster für eine schmelzflüssige/feste Fahrweise befinden.

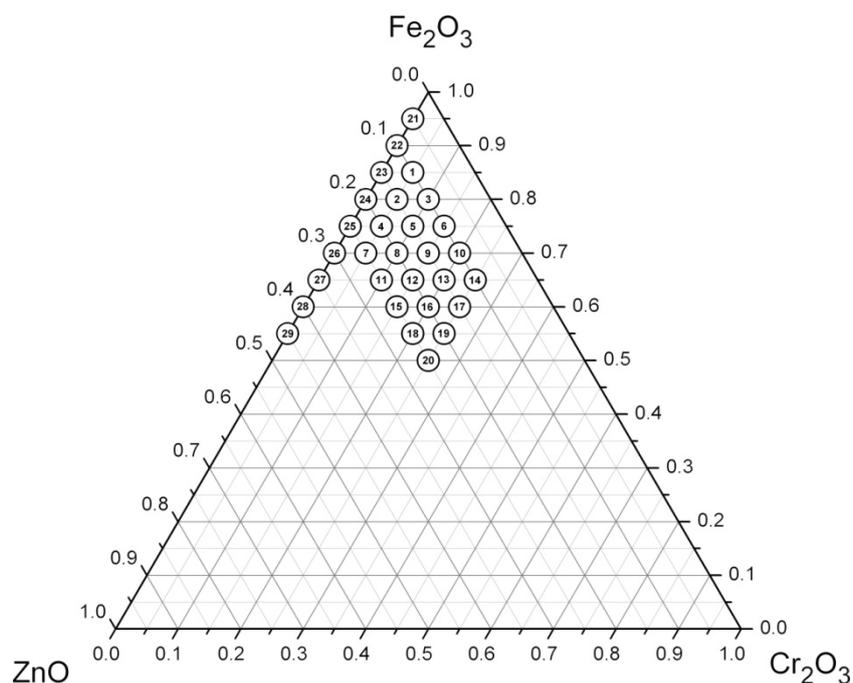


Abbildung 54: Analysenbereich des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ ^[84]

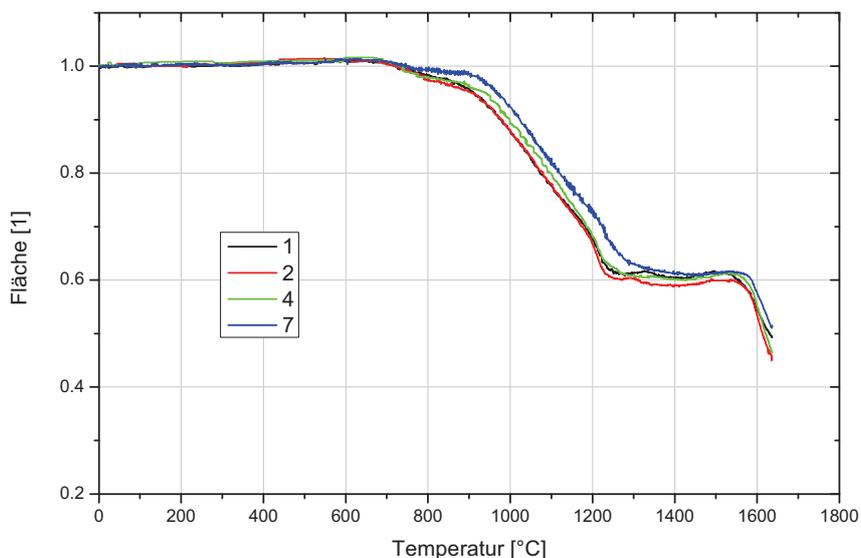
Ausgangsbasis hierzu stellt ein normiertes ternäres Phasensystem von Fe_2O_3 , ZnO und Cr_2O_3 dar, welchem zusätzlich 15 % an Schlacke in Form einer Mischung aus CaO und SiO_2 mit einer Basizität von 1 hinzugefügt wurde. Die Analyse des Erweichungsverhaltens erfolgte wiederum mittels Erhitzungsmikroskops, wobei jede Probe mehrfach gemessen und daraus der Mittelwert bestimmt wurde. Die entsprechenden Versuchsparemeter sind in Tabelle 16 angeführt.

Aufheizraten und Endtemperaturen ergeben sich durch Voruntersuchungen hinsichtlich des Sinterpunktes (zu schnelles Aufheizen über den Sinterpunkt verursacht ein „Verschmieren“ der Kurve, das heißt, dass in Wirklichkeit die Probe dem Ofen nachfolgt), technischen Spezifikationen der Ofenanlage sowie zeittechnischen Gründen.

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gas	Linde synth. Luft (20 % O_2 , 80 % N_2)

Tabelle 16: Versuchsparameter der Voruntersuchungen

Die nachfolgende Abbildung 55 zeigt den Einfluss der stufenweisen Zugabe von jeweils 5 % Zinkoxid bezogen auf das oben angeführte System. Ohne vorab einen Vergleich mit dem des Chromoxids anzustellen, kann gesagt werden, dass der Einfluss variierender Zinkoxid-Konzentration nur sehr geringe Auswirkungen auf den Erweichungsverlauf der Proben zeigen.

Abbildung 55: Erweichungsverlauf der Proben 1, 2, 4 und 7 bei zunehmenden Zinkoxidgehalt^[84]

Vergleicht man nun den Einfluss der Chromoxidzugabe (startend von der quasi-binären Seite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ in 5 % Schritten) mit der des Zinkoxids, so ist deutlich zu erkennen, dass ersteres einen wesentlich stärkeren Einfluss auf das Erweichungsverhalten ausübt, da bei geringsten Zugabemengen bereits eindeutig Verschiebungen zu höheren Flächenwerten vorliegen. Probe 22 (im binären System liegend) ist bei 1600 °C bereits zur Gänze aufgeschmolzen, wohingegen Probe 1 (mit 5 % Chromoxid) nur zu 50 % flächenanteilmäßig erweicht und bei

weiteren Zugaben an Chromoxid die Flächenänderungen bereits unter 40 % liegt (siehe Abbildung 56).

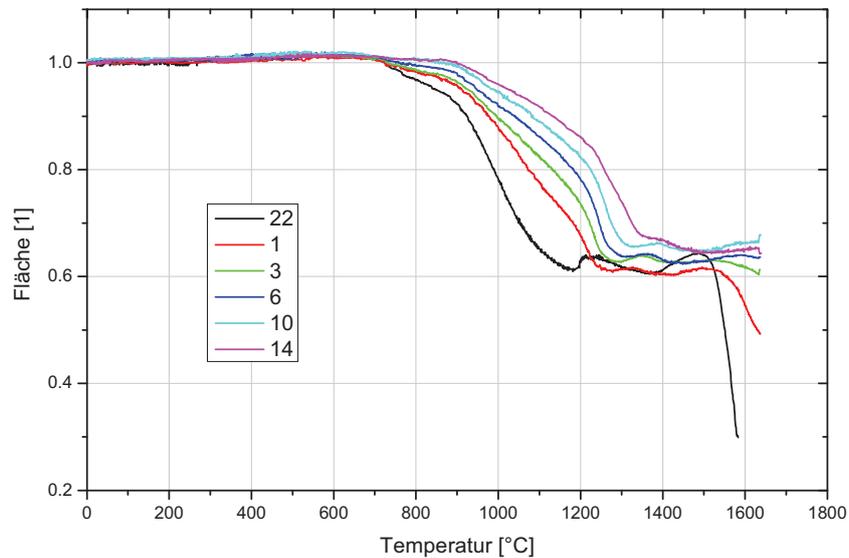


Abbildung 56: Erweichungsverlauf der Proben 22, 1, 3, 6, 10 und 14 bei zunehmendem Chromoxidgehalt^[84]

9.3 Voruntersuchungen zum quasi-binären Phasensystem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Bei Betrachtung des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ zeigt sich wiederum, dass das Zinkoxid nur eine untergeordnete Rolle hinsichtlich des Schmelz- und Erweichungsverhalten spielt. Obwohl die Zinkoxidkonzentration zwischen 5 % und 45 % im betrachteten System variiert, sind nur geringe Verschiebungen zwischen den einzelnen Verläufen zu registrieren, was auf die ähnlichen Erweichungsverläufe der Reinstoffe Fe_2O_3 und ZnO (siehe Kapitel 7.1) zurückzuführen sein dürfte. Hinsichtlich des Schmelzpunktes sind Differenzierungen möglich, welche ebenfalls auf ein niedrigschmelzendes Eutektikum bei etwa 45 % ZnO und 55 % Fe_2O_3 hindeuten.

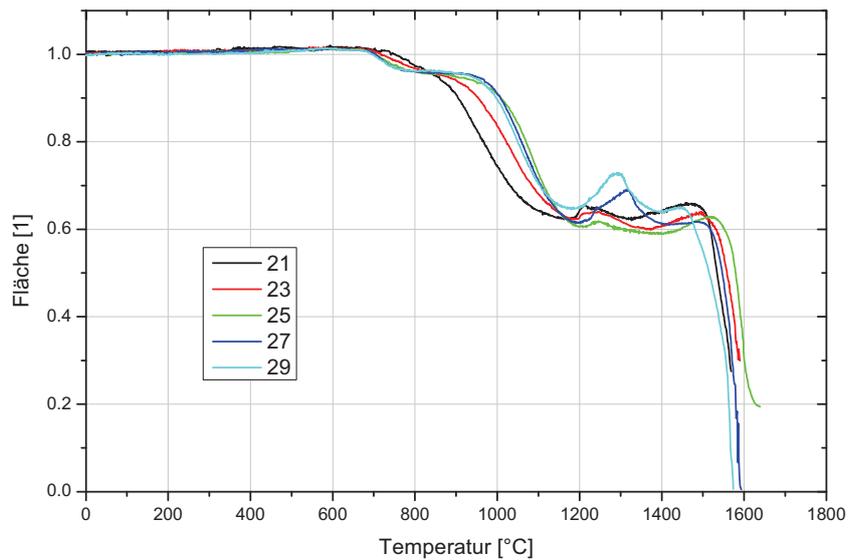


Abbildung 57: Erweichungsverläufe der Proben 21 bis 29 im quasi-binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ^[84]

10. Optimierung und Erweiterung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Abgeleitet von den Voruntersuchungen des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, den Schlackenmengen- und Schlackenbasizitäts-Untersuchungen sowie dem Vergleich des Erweichungs- und Aufschmelzverhalten realer und synthetischer Stäube erfolgte eine Erweiterung des zu untersuchenden Bereichs im bestehenden System, um zu klären, ob und wo niedrigschmelzende Areale vorhanden sind bzw. wie sich höhere Konzentrationen an Chromoxid und Zinkoxid auf den Erweichungsverlauf auswirken. Desweiteren wurde der Schlackenanteil auf 20 % absolut (sprich 80 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ und 20 % CaO-SiO_2 -Schlacke) und die Basizität auf 2 erhöht. Dies entspricht in etwa einem guten Mittelwert aus der untersuchten Probenreihe. Abbildung 58 zeigt die erweiterte Version des genannten Phasensystems, die chemische Zusammensetzung der jeweiligen Proben ist dem Anhang unter Tabelle 23 zu entnehmen.

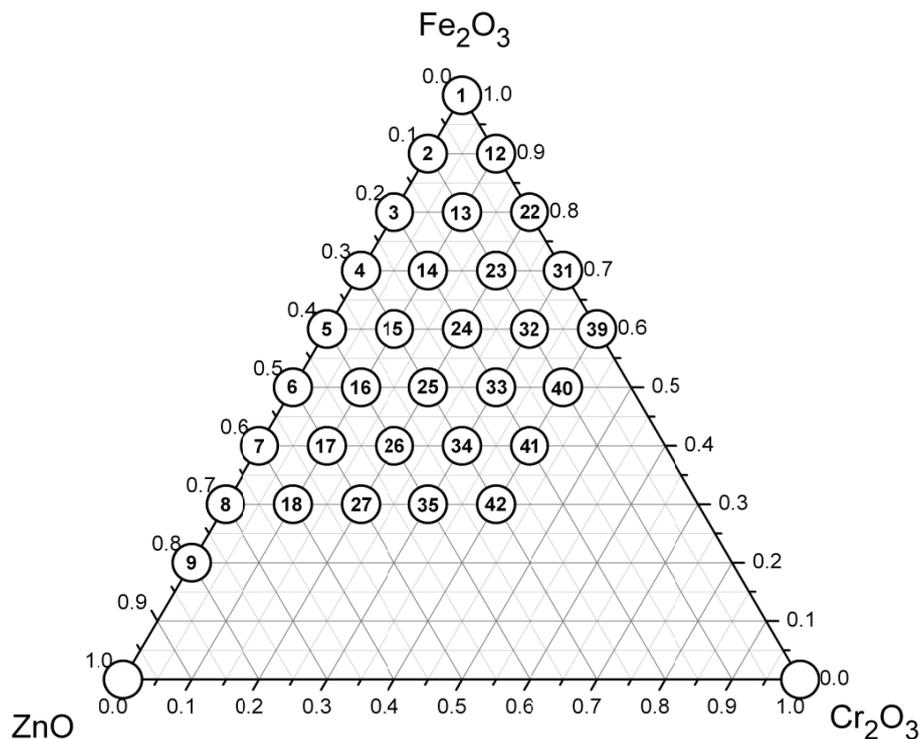


Abbildung 58: Erweitertes Phasensystem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Der neue erweiterte Bereich ist zwar grobmaschiger als jener aus den Voruntersuchungen, aber dennoch für eine großflächige Bestimmung des Erweichungsverlaufes ausreichend genau. Im Falle von Tendenzen in Richtung niedrigschmelzenden Phasengebieten oder sonstigen Anomalien sind Zwischenmessungen angedacht. Eine vollständige Analyse des Phasensystems ist aufgrund zeitlicher sowie finanzieller Aspekte nicht möglich.

Der Analysenbereich innerhalb des Phasensystems deckt das Areal der chemischen Zusammensetzung diverser Stahlwerksstäube ab.

Analyse und Auswertung des obengenannten Phasensystems erfolgte wiederum mittels Hochtemperaturerwärmungsmikroskopie (Versuchsparameter siehe Tabelle 17) sowie zugehöriger Software, die Probenherstellung wurde wie in Kapitel 6.10 beschrieben durchgeführt.

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gas	Linde synth. Luft (20 % O ₂ , 80 % N ₂)

Tabelle 17: Versuchsparameter zur Charakterisierung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ unter oxidierenden Bedingungen

Allgemein kann gesagt werden, dass die Verläufe ähnlich denen aus den Voruntersuchungen sind, deutliche Abweichungen hinsichtlich Erweichungs-, Sinter- und Schmelzpunkt sowie Blähungen sind auf die veränderte Schlackenmenge und -basizität rückzuführen. In Abbildung 59 sind die Erweichungsverläufe der kongruenten Probe 3 und Probe DrPr13 im Phasensystem aus den Voruntersuchungen bzw. des erweiterten Systems angegeben. Der Vergleich zeigt, dass die Verläufe hinsichtlich der charakteristischen Knickpunkte sehr ähnlich, jedoch aufgrund der verschiedenen Schlackenmengen und Basizitäten leicht von einander verschoben sind. Als wesentlicher Unterschied ist zu bemerken, dass Probe DrPr13 mit dem höheren Schlackenanteil im oberen Temperaturbereich stärker erweicht.

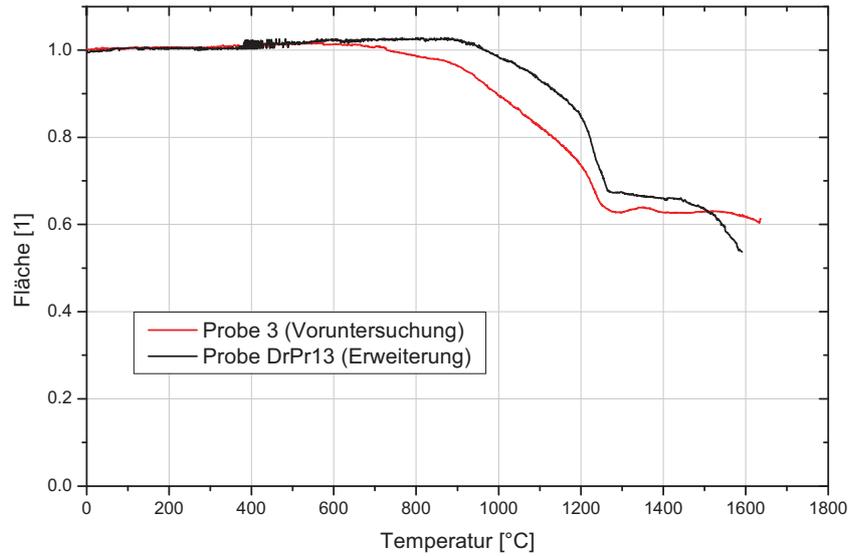


Abbildung 59: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe 3 (Voruntersuchung) und Probe DrPr13 (Erweiterung)

Ähnliches gilt für die nachfolgende Betrachtung von Probe 28 (Voruntersuchung) und Probe DrPr5 (Erweiterung). Hier sind wiederum die oben genannten Charakteristika hinsichtlich Verlaufsverschiebung und Knickpunkte zu erkennen, deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch in Bezug auf das Schmelzverhalten im oberen Temperaturbereich. Aufgrund der veränderten Schlackenparameter schmilzt Probe DrPr5 bereits bei ca. 1360 °C, Probe 28 erst bei 1450 °C.

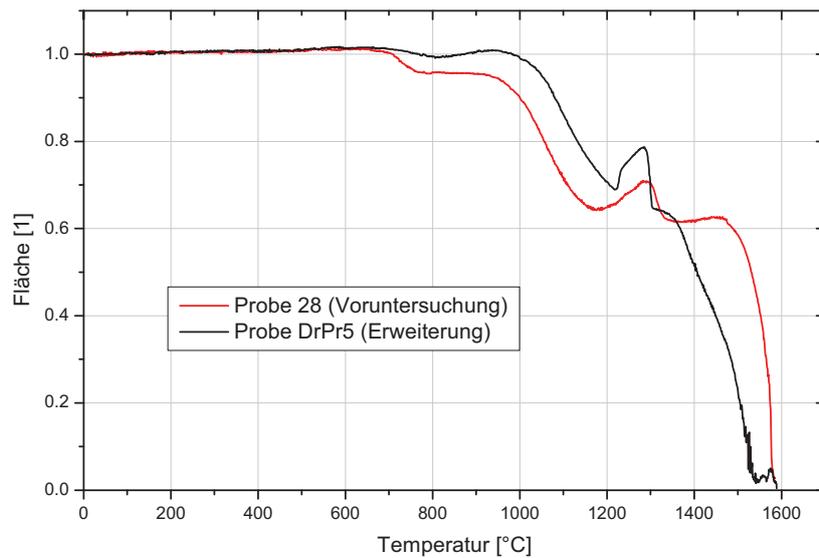


Abbildung 60: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe 28 (Voruntersuchung) und Probe DrPr5 (Erweiterung)

11. Betrachtung des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ unter oxidierenden Bedingungen

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Analyse und Auswertung des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ sowie den zugehörigen Einzelsystemen.

11.1 Betrachtung des quasi-binären Systems Fe₂O₃-ZnO

Entsprechend den Voruntersuchungen zeigt sich, dass das Zinkoxid nur einen geringen Einfluss auf den Erweichungsverlauf der einzelnen Probenmischungen nimmt. Obwohl in der Abbildung 61 dargestellten Grafik der ZnO-Gehalt der Proben von 0 % bis 80 % variiert, sind nur geringe Veränderungen in den Verläufen erkennbar. Die größte Verschiebung tritt zwischen Probe DrPr1 (nur Fe₂O₃ + Schlacke) und Probe DrPr2 (10 % ZnO + Fe₂O₃ + Schlacke) auf, welche als signifikanteste Veränderung in diesem System zu bemerken ist. Bei allen anderen weiterfolgenden Materialien in diesem System, sprich mit zunehmendem ZnO-Gehalt, sind nur geringe Schwankungen im Verlauf ersichtlich. Lediglich in Bezug auf den Schmelzpunkt der einzelnen Proben sind Differenzierungen möglich, welche auf ein Eutektikum bei 1453 °C und 50 % ZnO im Bezugssystem hindeuten.

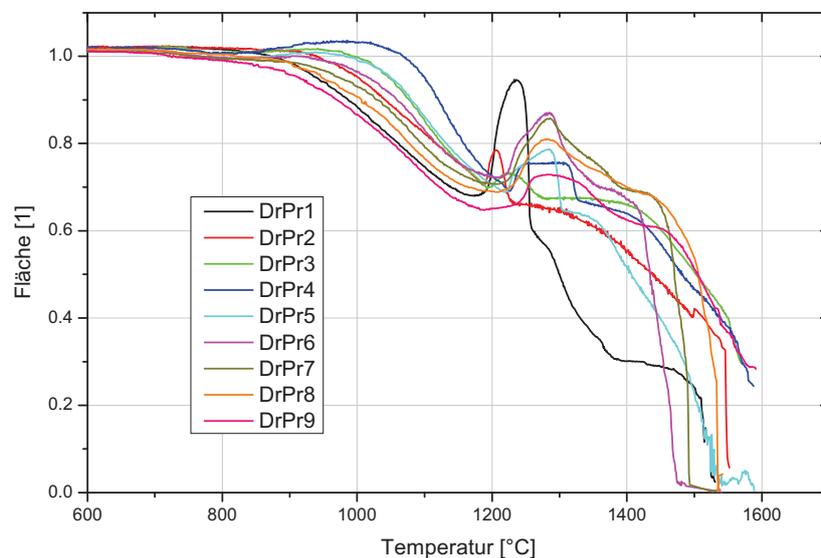


Abbildung 61: Erweichungsverläufe der Proben DrPr1 bis DrPr9 im quasi-binären System Fe₂O₃-ZnO

Zur genaueren Bestimmung des eutektischen Punktes wurden zwei zusätzliche Messungen mit einer Variation von $\pm 5\%$ ZnO um diesen durchgeführt, wodurch der vorher angenommene Wert als eutektischen Punkt bestätigt werden konnte (siehe Abbildung 62).

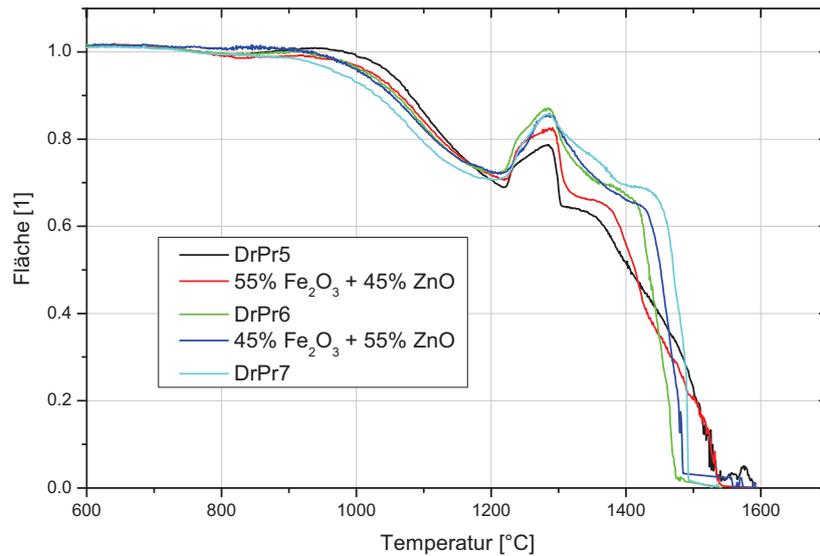


Abbildung 62: Untersuchungen zur Bestimmung des eutektischen Punktes im quasi-binären System Fe₂O₃-ZnO

Um den Erweichungsverlauf in Abhängigkeit zur Konzentration besser darstellen zu können, ist in Abbildung 63 die Messreihe als dreidimensionale Oberfläche dargestellt. Wie bereits die in der Untersuchung des Korngrößeneinflusses angegebenen Bereiche sind auch hier wiederum Flächenänderungen des Probenkörpers in Form von Bergen und Tälern zu erkennen, welche auf die verschiedensten Umwandlungen innerhalb des Presslings hindeuten. Ebenfalls gut zu sehen sind die niedrigschmelzenden Gebiete im Bereich der Fe₂O₃-Ecke und des Eutektikums bei etwa 50 % ZnO, dargestellt als dunkelblaue bis violette Areale an der Erweichungsoberfläche sowie im Konturplot (siehe Abbildung 64).

Die Erstellung dieser Grafik erfolgte mittels der Auswertesoftware Origin 8.1G[®] SR1 nach der Kriggingmethode, fehlende Datenpunkte wurden mittels zugehöriger Interpolationsverfahren generiert.

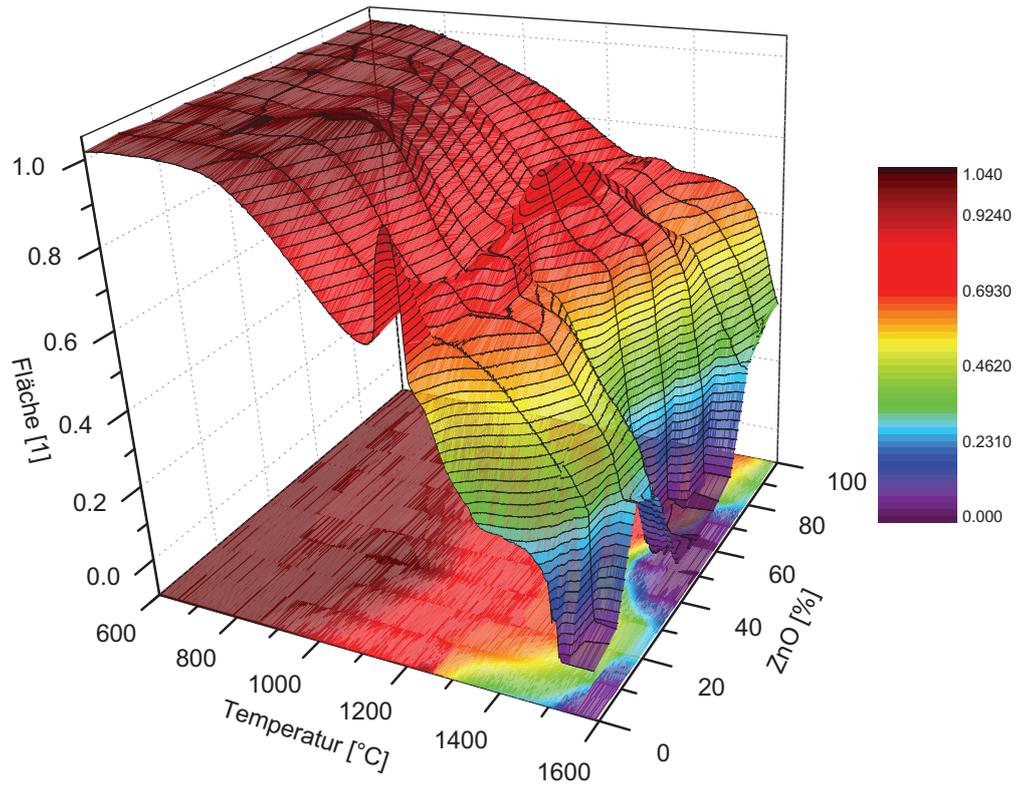


Abbildung 63: Erweichungsoberfläche mit zugehörigem Konturplot des quasi-binären Systems Fe₂O₃-ZnO

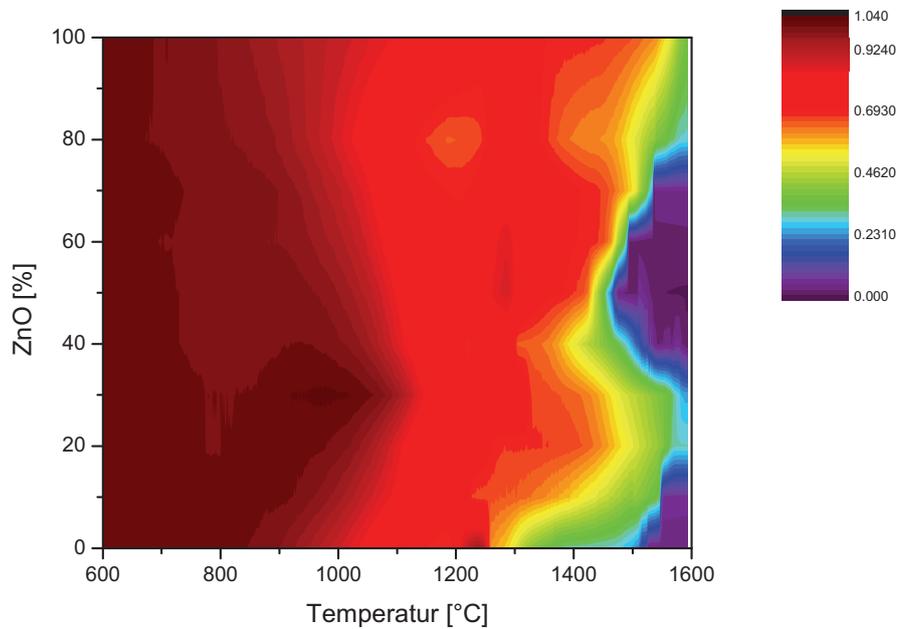


Abbildung 64: Konturplot des quasi-binären Systems Fe₂O₃-ZnO

11.2 Betrachtung des quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃

Als wesentlichste Erweiterung der Vorversuche ist neben der Messbereichserweiterung die Analyse des quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃ anzusehen. Ziel dieser Studie war es zu bestimmen, wie stark sich die Zugabe von Chromoxid auf die Eisenoxid-Schlacken-Basis auswirkt. Wie in Abbildung 65 ersichtlich, wird durch die Zugabe von lediglich 10 % Chromoxid das Erweichungsverhalten deutlich verschlechtert, weshalb die betrachtete Probe DrPr12 nur mehr zu etwa 50 % erweicht, wohingegen Probe DrPr1 im betrachteten Temperaturbereich vollkommen aufgeschmolzen ist. Bei weiterer Zugabe an Chromoxid verringert sich allmählich das Erweichungsverhalten, sodass am Ende des binären Systems in der Ecke von Cr₂O₃ es sogar zu einem Blähen kommt, gefolgt vom Sintervorgang, wodurch absolut betrachtet praktisch keine Formänderung des Presslings eintritt.

Abbildung 66 und Abbildung 67 zeigt den Erweichungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur und des Chromoxidgehaltes, dargestellt als dreidimensionale Netzoberfläche samt zugehörigem Konturplot. Wie bereits in den vorangegangenen Beispielen erfolgte die Erstellung der Grafik hier ebenfalls mittels Origin 8.1G und der Kriggingmethode. Der Bereich zwischen 0 % und 40 % Cr₂O₃ sowie die Ecke Cr₂O₃ als Stützfunktion wurden messtechnisch erfasst, die Interpolation der dazwischen befindlichen Datenreihen erfolgte mittels obengenannter Methode.

Anhand der Grafik ist gut zu erkennen, dass ein Erweichen bzw. Erschmelzen nur bei sehr geringen Gehalten (< 5 %) an Cr₂O₃ im binären System Fe₂O₃-Cr₂O₃ möglich ist.

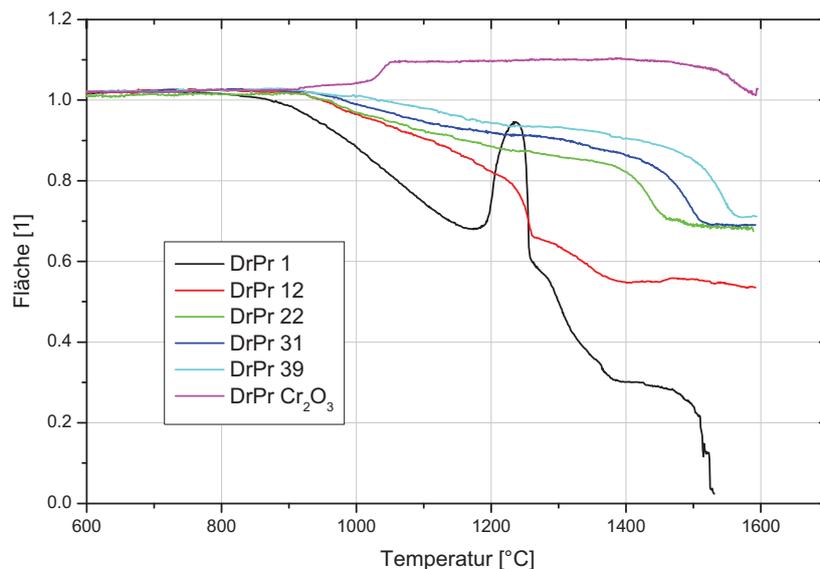


Abbildung 65: Erweichungsverlauf der Proben im quasi-binären System Fe₂O₃-Cr₂O₃

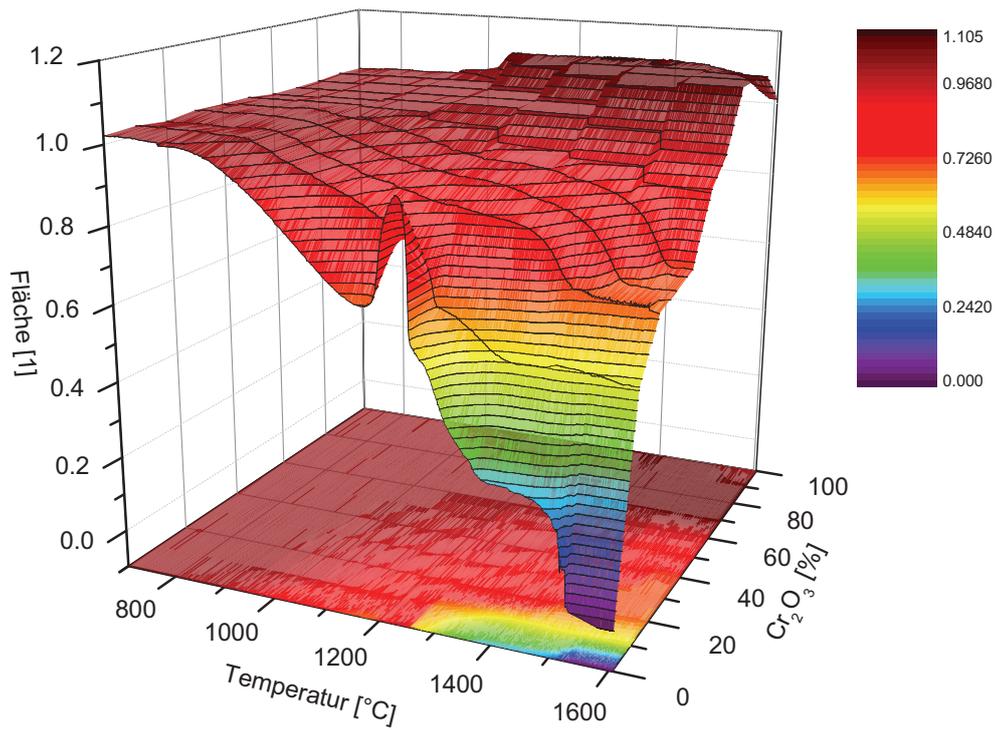


Abbildung 66: Erweichungsoberfläche mit zugehörigem Konturplot des quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃

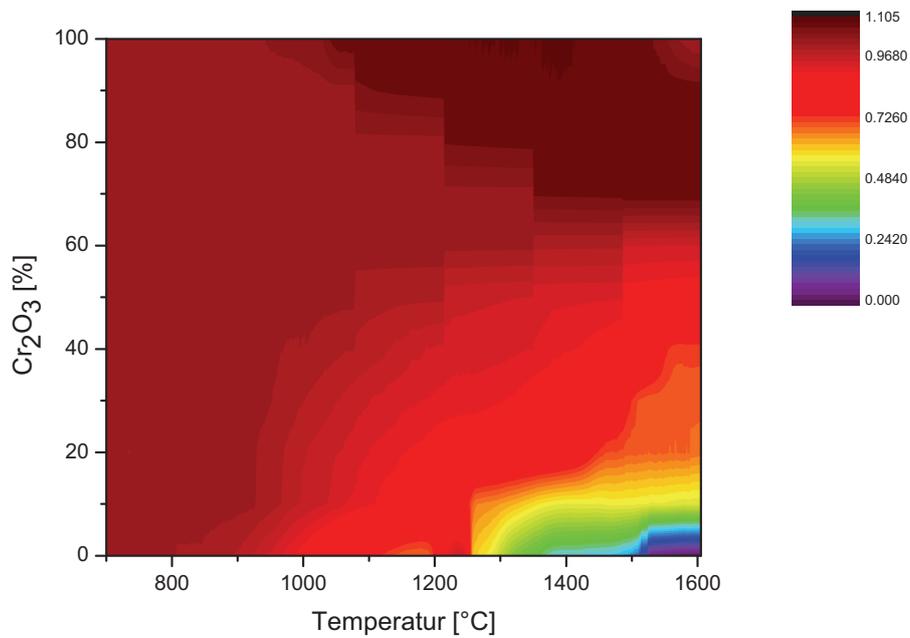


Abbildung 67: Konturplot des quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃

11.3 Betrachtung des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃

Die nachfolgenden Phasendreiecke in Abbildung 68 bis Abbildung 71 zeigen den gesamten Erweichungsverlauf im betrachteten quasi-ternären System Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ innerhalb des Temperaturbereichs von 600 °C und bis 1600 °C.

Im unteren Teilbereich zwischen 600 °C bis 850 °C sind nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Flächenänderung des Probenkörpers zu detektieren. Mit steigender Temperatur zeichnet sich zunächst ein höheres Erweichungspotenzial im Bereich der ternären Ecke des ZnO ab, dessen Gebiet sich schrittweise in Systemzentrum ausdehnt. Zwischen 900 °C und 1000 °C entsteht ein weiteres Erweichungsgebiet in der Ecke Fe₂O₃, wohingegen der Bereich um die Cr₂O₃-Ecke unverändert bleibt.

Im Temperaturbereich zwischen 1150 °C und 1300 °C bildet sich eine geschlossene Erweichungsfront entlang des binären Systems Fe₂O₃-ZnO aus (Vergleich mit der Einzelbetrachtung in Abbildung 63). Bei etwa 1350°C kommt es zur ersten Aufschmelzung in der Fe₂O₃-Ecke, gefolgt im Bereich bei ca. 50 % ZnO (eutektischer Punkt) im binären System Fe₂O₃-ZnO. Bei weiterer Temperatursteigerung vergrößern sich diese schmelzflüssigen Areale, sodass bei der obersten Versuchstemperatur von 1600 °C beinahe der gesamte Bereich des binären Systems Fe₂O₃-ZnO aufgeschmolzen ist. In Richtung Cr₂O₃ kommt es hingegen kaum zur einer Ausdehnung des schmelzflüssigen Bereichs, das heißt ein Schmelzen ist nur bei Gehalten < 10 % Cr₂O₃ bezogen auf Gesamtsystem möglich. Mit zunehmendem Cr₂O₃-Anteil nehmen die Erweichungseffekte ab, sodass in der Cr₂O₃-Ecke keine signifikanten Änderungen am Probenkörper detektiert werden konnten (siehe Abbildung 68 bis Abbildung 71).

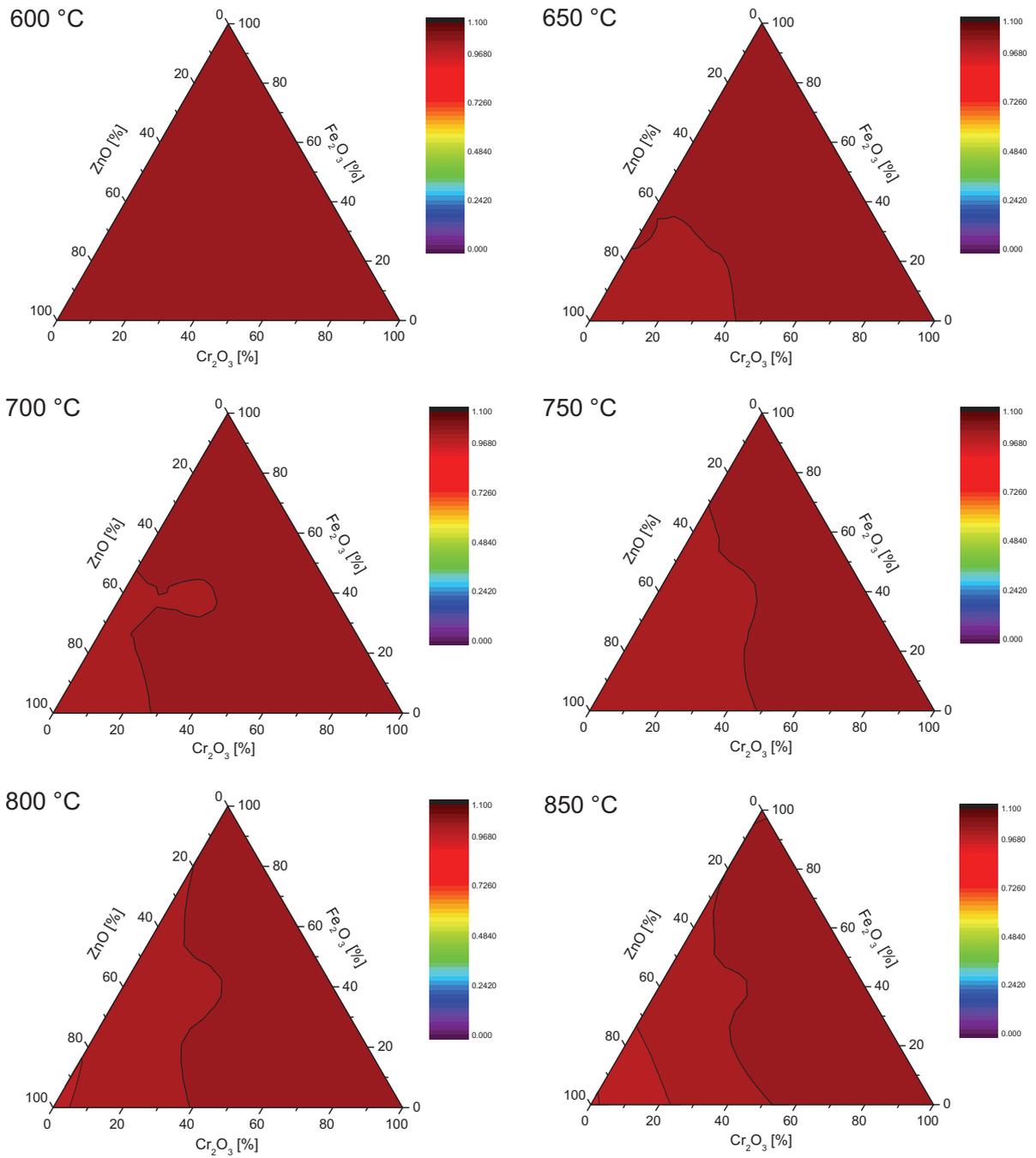


Abbildung 68: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ zwischen 600 °C und 850 °C

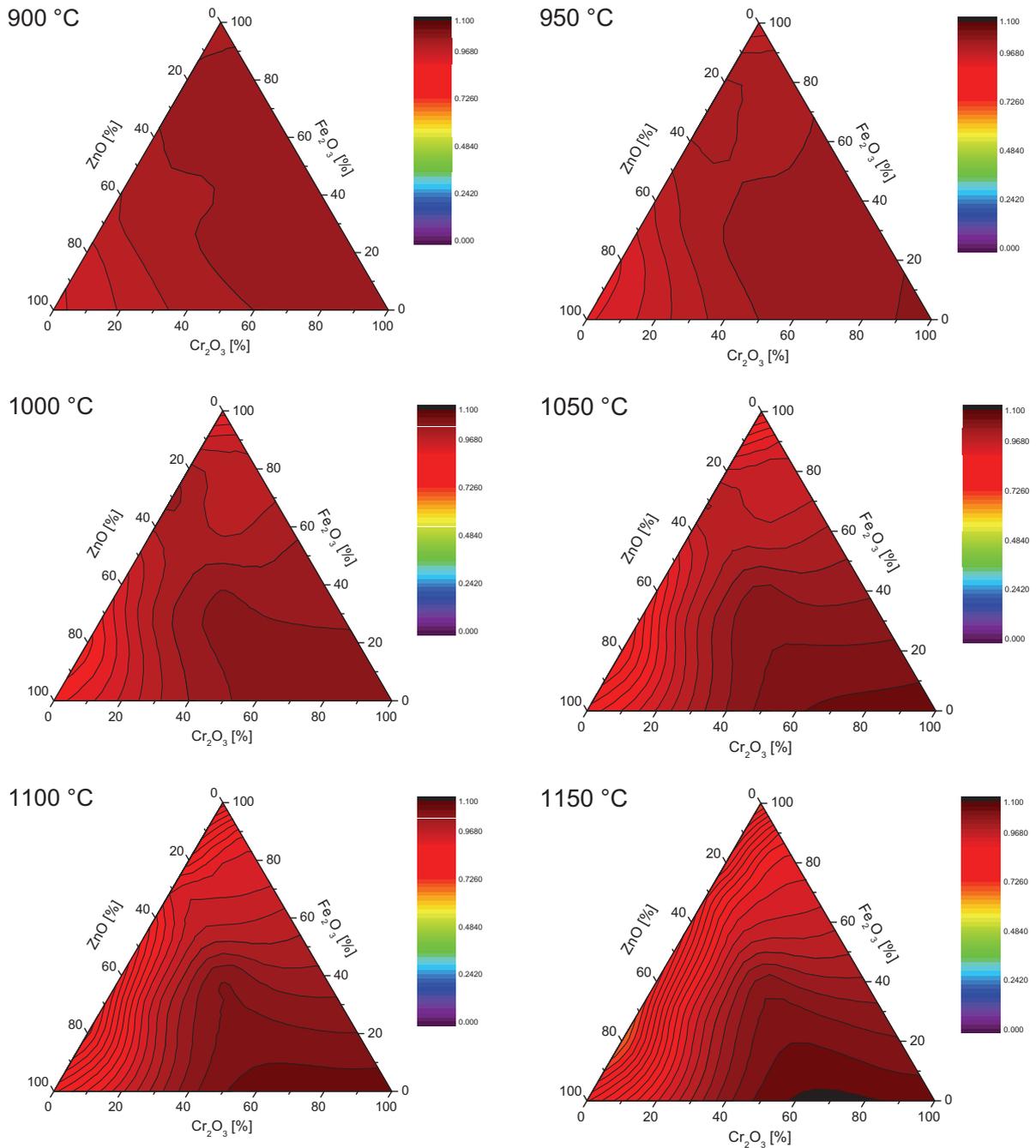


Abbildung 69: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ zwischen 900 °C bis 1150 °C

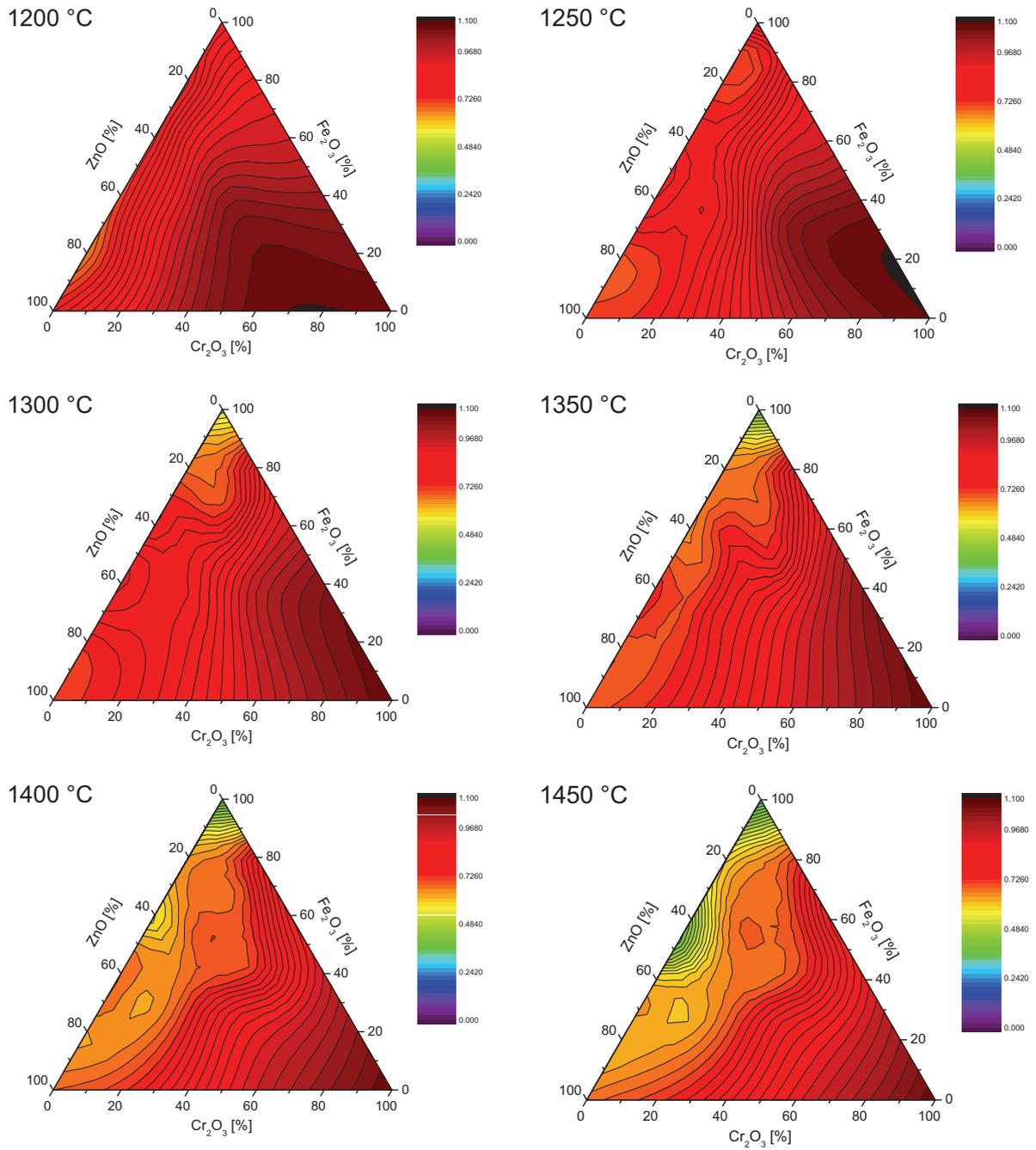


Abbildung 70: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zwischen 1200 °C und 1450 °C

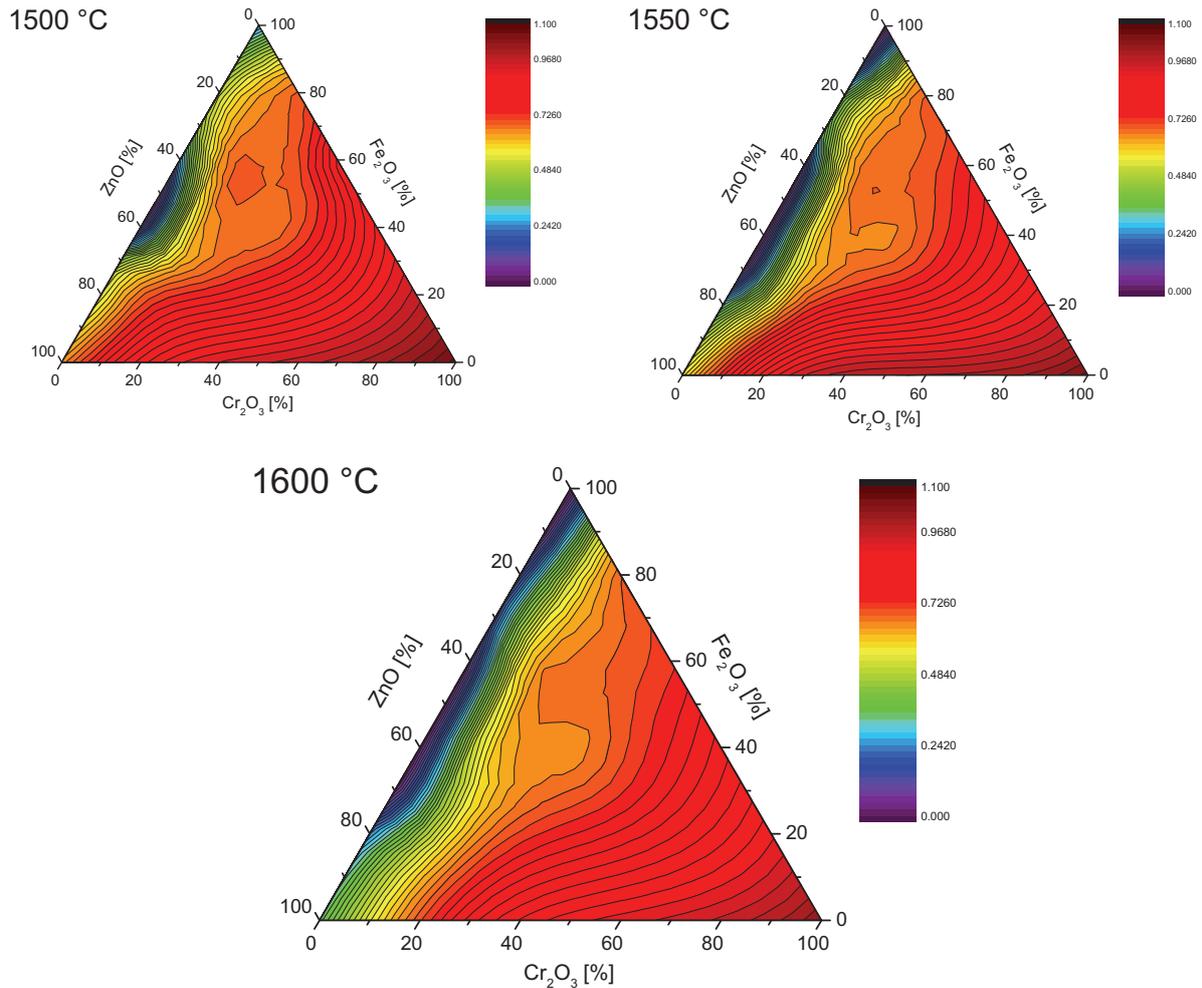


Abbildung 71: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ zwischen 1500 °C und 1600 °C

11.4 Vergleichsmessungen mit dem Erhitzungsmikroskop – Einfluss des Trägermaterials

Die bisher durchgeführten erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen erfolgten auf Basis eines hochreinen AlSint-99.7-Plättchens. Allerdings ist bei den vorliegenden Versuchstemperaturen von bis zu 1650 °C mit entsprechenden Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und der Probe zu rechnen. Um festzustellen ob und in welcher Größenordnung diese Wechselwirkungen liegen, erfolgten stichprobenartig durchgeführte Referenzmessungen auf einem Pt/Rh-(90/10)-Plättchen. Damit vorab der Einfluss der Probe auf das Trägerplättchen (und umgekehrt) abgeschätzt werden kann, ist es notwendig, bekannte binäre oder ternäre Phasensysteme mit Al₂O₃ als Bezugspunkt heranzuziehen. Dieser Fall tritt z. B. bei der Analyse von reinem CaO ein, in welchem das CaO (aus der

Probe) mit dem Al₂O₃ (des Plättchens) einen niedrigschmelzenden Bereich bei einem Verhältnis von 50 Gew.-% CaO und etwa 1360 °C bis 1420 °C (siehe Abbildung 72) ausbildet.

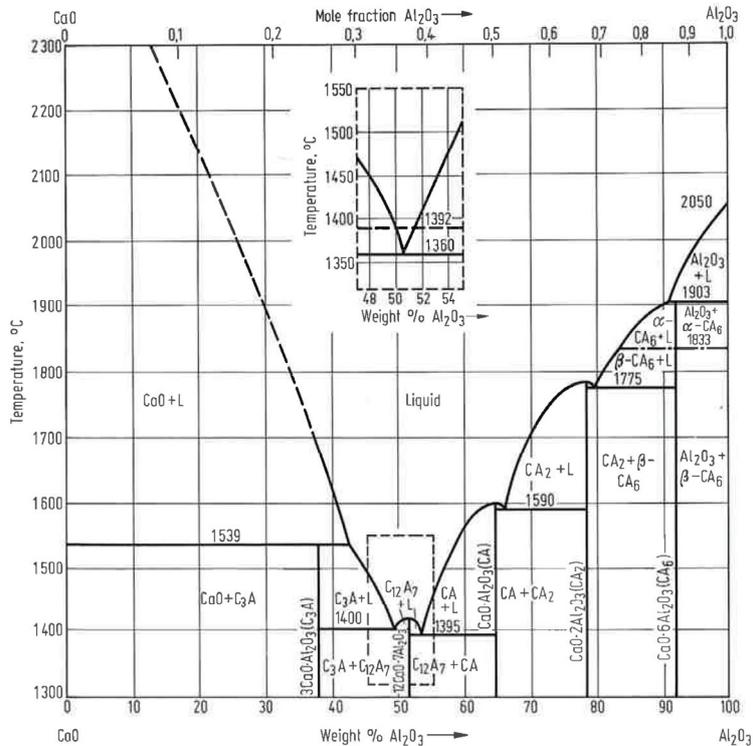
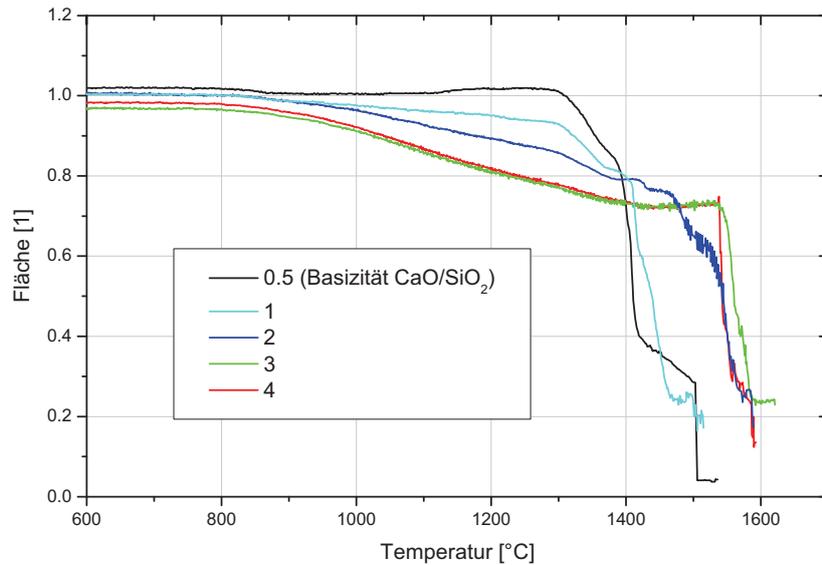
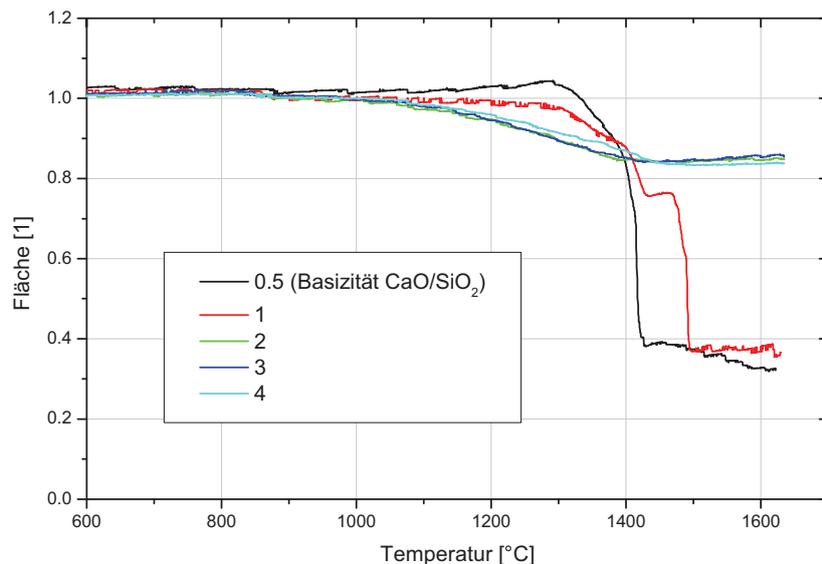


Abbildung 72: Binäres Schlackensystem von CaO und Al₂O₃

Die nachfolgende Gegenüberstellung in Abbildung 73 zeigt den Vergleich zwischen den erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen von reinen kalksilikatischen Schlacken bei variierender Basizität auf unterschiedlichem Trägermaterial. Anhand dieser ist zu erkennen, dass vor allem bei hochkalkhaltigen Schlacken im oberen Temperaturbereich von > 1400 °C, im Speziellen am oberen Temperaturende zwischen 1500 °C und 1600 °C der unten angeführten Versuche, mit entsprechenden Abweichungen aufgrund der Wechselwirkung zwischen Probe und Trägermaterial zu rechnen ist. Die eigentlichen Schmelzpunkte der Proben liegen für die Basizität von 0,5 (66,6 Gew.-% SiO₂) bei ca. 1520 °C und für B = 1 (50 Gew.-% SiO₂) bei 1530 °C, dies entspricht auch den gemessenen Werten im Erhitzungsmikroskop. Für Proben mit höherer Basizität müssten die Schmelzpunkte laut Zweistoffsystem CaO-SiO₂ im Bereich über 2.000 °C liegen (für B = 2 ~ 2120 °C, B = 3 ~ 2200 °C und B = 4 ~ 2300 °C, siehe Abbildung 74). Wie bereits beschrieben, ist hier der Einfluss des Al₂O₃-Trägermaterials auf das Aufschmelzverhalten ausschlaggebend.^[84]



(reine CaO/SiO₂-Schlacke mit variierender Basizität zwischen 0,5 und 4,0 auf Al₂O₃-Träger^[84])



(reine CaO/SiO₂-Schlacke mit variierender Basizität zwischen 0,5 und 4,0 auf Pt/Rh-Träger)

Abbildung 73: Einfluss des Trägermaterials auf das Erweichungsverhalten von reinen CaO/SiO₂-Schlacken bei variierender Basizität

Werden die zugehörigen Bilderserien ebenfalls in den Vergleich miteinbezogen, so ist zu erkennen, dass bei den Schlacken mit Basizität 0,5 und 1 (jene im schmelzbaren Bereich) differierende Erweichungsverläufe im Fließbereich ergeben. Diese Abweichung kann auf das unterschiedliche Benetzungsverhalten beider Oberflächen zurückgeführt werden. Hinsichtlich des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens der beiden Oberflächen sind folgende Phänomene zu beobachten. Die geschmolzene Probe bildet auf dem Al₂O₃-Träger einen stabilen flachen Tropfen aus, hingegen kommt es beim Pt/Rh-Träger aufgrund der

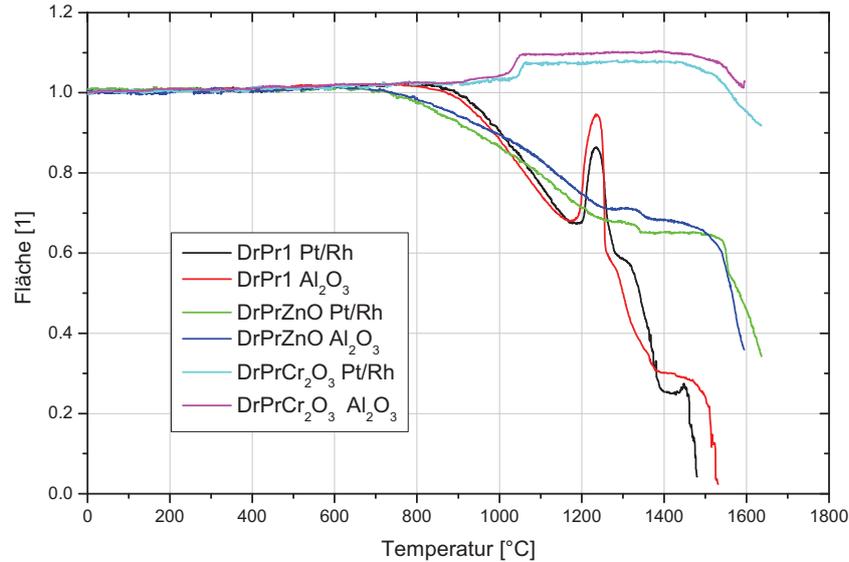


Abbildung 75: Vergleich zwischen den Erweichungsverläufen der Eckpunkte des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ auf Basis von Al₂O₃- und Pt/Rh-Plättchen an Luft

In Abbildung 75 sind die Erweichungsverläufe der Eckpunkte des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass während des gesamten Verlaufes praktische keine Abweichungen auftreten, erst an der Temperaturobergrenze bzw. beim Fließbereich sind geringe Unterschiede hinsichtlich des Endwertes bemerkbar.

Ähnliches gilt für die in Abbildung 76 dargestellten Messverläufe der charakteristischen Eckpunkte des analysierten Phasenbereiches. Hinsichtlich des eutektischen Punktes (DrPr6) treten keine Unterschiede auf, auch im hochchromhaltigen Bereich (DrPr39 und DrPr42) sind die Abweichungen als gering anzusehen.

Abweichungen entlang des Erweichungsverlaufes hinsichtlich Blähverhalten usw. sind in diesem Fall als gering einzustufen, da es sich bei diesen Referenzanalysen um Einzelmessungen handelt. Die Messverläufe des Phasensystems selbst ergeben sich hingegen aus einem gemittelten Wert von 2 – 3 Messungen (je nach Wiederholgenauigkeit), weshalb schon hier mit gewissen Differenzen zu rechnen ist. Weiters ist zu bemerken, dass bezüglich ein und derselben Probe geringfügige Abweichungen, vor allem bei Blähvorgängen auftreten, weshalb auch die Wiederholungen und Mittelwertsbestimmungen erforderlich sind. Messungen auf Basis von Edelmetall-Plättchen (z. B. in diesem Fall Pt/Rh) sind immer mit wesentlich höheren Anschaffungskosten als bei den Standardplättchen aus AISint 99.7 verbunden, weshalb diese in der Praxis nicht immer Anwendung finden. Für eine reduzierende Fahrweise sind solche, bei welchen ein flüssiger Metallanteil entsteht, unbrauchbar, da die Schmelze sofort mit dem Edelmetall-Plättchen wechselwirkt und so das Ergebnis wiederum beeinflusst wird.

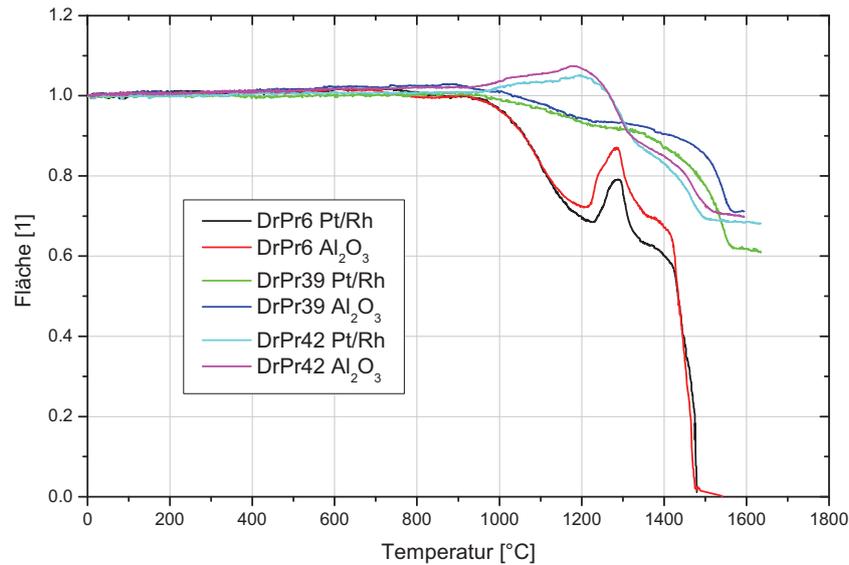


Abbildung 76: Vergleich der Erweichungsverläufe von charakteristischen Begrenzungspunkten innerhalb des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ auf Basis von Al₂O₃- und Pt/Rh-Plättchen an Luft

Der Einfluss des Al₂O₃ wurde ebenfalls mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht, wobei mittels REM-EDX ein gewisser Anteil an Aluminium im Grenzflächenbereich Probe-Trägermaterial durch dessen Diffusion nachgewiesen werden konnte. Das entsprechende Mapping ist mit zweifach verstärktem Kontrast in Abbildung 77 dargestellt.

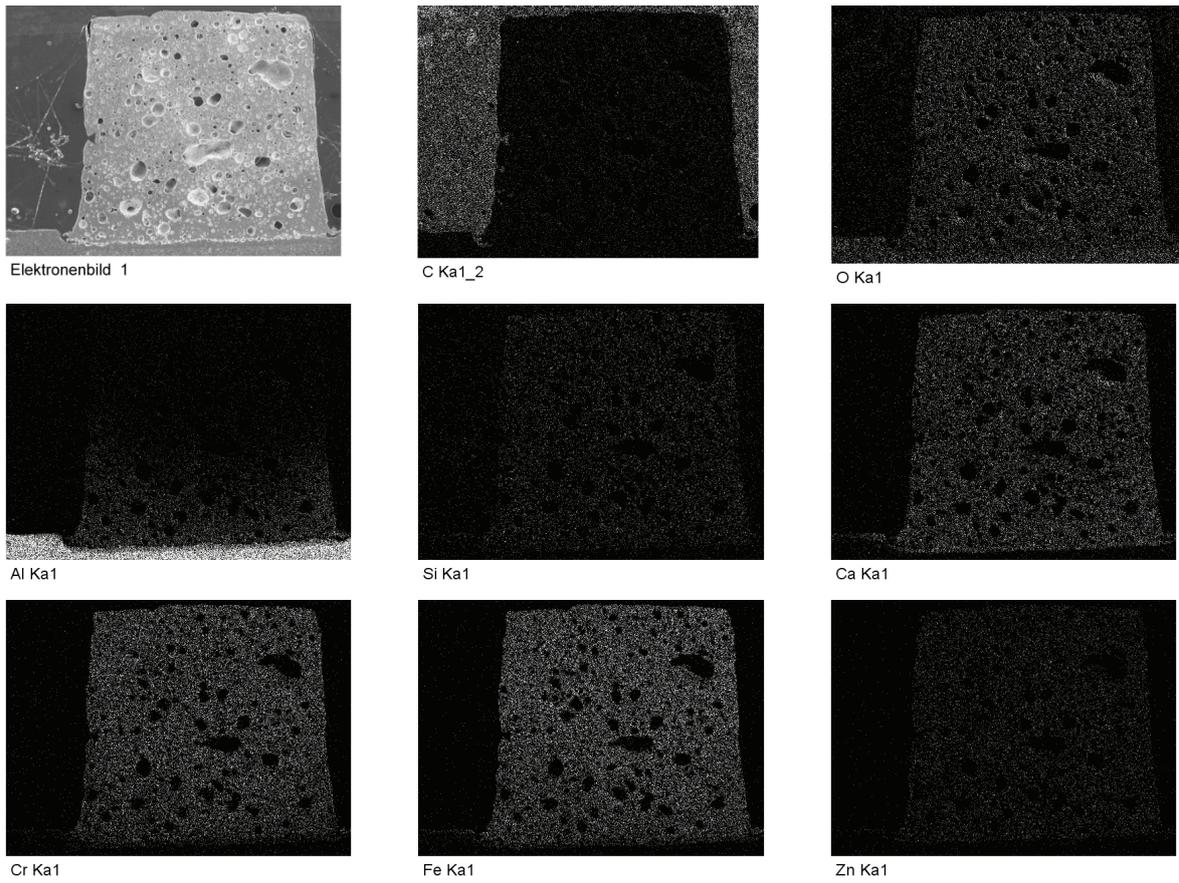


Abbildung 77: EDX-Mapping der geschliffenen Staubprobe DrPr24

12. Voruntersuchungen zur Analyse des quasi-ternären Systems Fe₂O₃- ZnO-Cr₂O₃ unter reduzierenden Bedingungen

Hinsichtlich der Aufarbeitung der Stahlwerksstäube (im Allgemeinen der Reststoffe) und der Rückgewinnung der enthaltenen Wertstoffe bzw. -metalle erfolgt diese zu > 90 % über den pyrometallurgischen und nur zu einem geringen Teil über den hydrometallurgischen Weg.

Bei den pyrometallurgischen Aufbereitungsverfahren stellt eine reduzierende Prozessstufe den wichtigsten Schritt zur Rückgewinnung des Wertinhaltes in metallischer Form (wie z.B. einer Ferrolegierung) bzw. in oxidischer Form (wie z.B. Zinkoxid nach vorhergehenden Reduktion) dar. Gerade deshalb sind die Erweichungs- und Schmelzvorgänge unter reduzierenden Bedingungen von großem Interesse, da je nach Prozess eine schmelzflüssige, teigige oder feste Fahrweise in Bezug auf die Einsatzstoffe angestrebt wird. Auf Basis der vorgeleisteten Arbeiten auf diesem Gebiet hinsichtlich unterschiedlicher Reduktionsvarianten war zunächst die erste Überlegung, eine Reduktionsmethode zu wählen, welche eine Standardvariante in der Reduktionsmetallurgie darstellt. In diesem Fall ist dies der Weg über ein festes Reduktionsmittel und zwar Kohlenstoff in Form von Holzkohle, Koksgrus, Petrolkoks oder ähnlichem.

Hinsichtlich der durchzuführenden Reduktionsversuche bestand der Grundgedanke darin, den Kohlenstoffträger mit entsprechender Stöchiometrie in die Probe einzumischen (wie in der Praxis) und diese erhitzenmikroskopisch mit einer Kohlendioxidbegasung zu analysieren. Der Kohlenstoff der Probe sowie das Kohlendioxid der Begasung würden bei den Versuchstemperaturen miteinander nach dem Boudouard-Gleichgewicht reagieren und das dabei entstehende Kohlenmonoxid die oxidischen Bestandteile der Probe reduzieren. Dies entspricht z. B. dem Reduktionsvorgang im Hochofen aus der Eisen- und Stahlmetallurgie.

Für diese Versuche standen zwei verschiedene Kohlenstoffträger, welche sich beide in diversen Vorarbeiten bewährt haben (zum einen eine handelsübliche Holzkohle und zum anderen um einen industriellen Holzkohlengrieß), zur Verfügung. Um eine bestmögliche Ausgangsbasis für die Reduktionsversuche sicherzustellen, mussten zunächst beide Kohlenstoffträger auf deren chemische Zusammensetzung sowie Reaktionsfähigkeit hin untersucht werden. Dies erfolgte anhand des sogenannten Coke Reactivity Index (kurz CRI) in Anlehnung an die ASTM 5341.

12.1 Chemische Zusammensetzung der beiden Kohlenstoffträger

In Tabelle 18 ist die chemische Zusammensetzung sowie der Brennwert beider Kohlenstoffträger angeführt. Anhand der Daten wäre zu vermuten, dass der Holzkohलगrieß aufgrund des etwas höheren Kohlenstoffgehaltes und C-fix ein ebenso höheres Reduktionspotenzial besitzt. Da das Reduktionsverhalten ebenso von weiteren Faktoren wie der Oberflächenaktivität, dem Ausgasungsverhalten etc. abhängt, ist eine zusätzliche Charakterisierung über den CRI-Wert erforderlich.^[84]

Parameter	Holzkohle fein	Holzkohलगrieß fein
C	74,90 %	79,80 %
H	3,35 %	2,84 %
N	0,27 %	0,18 %
S	< 0,05 %	< 0,05 %
flüchtige Bestandteile	29,44 %	24,20 %
Asche	1,93 %	1,53 %
C-fix	68,63 %	74,27 %
H₂O	3,21 %	4,10 %
Brennwert H_o	28,50 MJ/kg	29,30 MJ/kg
Brennwert H_u	27,77 MJ/kg	28,68 MJ/kg

Tabelle 18: Chemische Analyse der beiden Kohlenstoffträger

12.2 Durchführung der CRI-Versuche

Hierzu erfolgte zunächst die Einwaage einer definierten Menge an Probe in jeweils zwei Feuerfestschiffchen (Mullit), wobei ein Schiffchen als Referenzprobe dient. Das Probenschiffchen wird zunächst unter N₂-Atmosphäre auf 1100 °C in 30 min erhitzt und für weitere 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Danach erfolgt der Wechsel des Spülgases auf CO₂ für eine weitere Glühzeit von 120 min. Im Anschluss wird die Probe wiederum unter N₂-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Referenzprobe durchfährt zwecks Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen das gleiche Heizprogramm nur unter N₂-Atmosphäre. Nach dem Abkühlen der Proben erfolgt die Rückwägung aus den beiden Versuchen und die Bestimmung des CRI-Wertes nach Gleichung 5. Die Ergebnisse des Versuches sind in Tabelle 19 ersichtlich.

$$\text{CRI} = \frac{A - B}{A} \quad [1] \quad (\text{Glg. 5})$$

CRI...Coke Reactivity Index

A.....Einwaage

B.....Auswaage

	Schiffchen [g]	Schiffchen + Einwaage [g]	Einwaage [g]	Schiffchen + Einwaage nach dem Glühen [g]	Auswaage [g]
Holz Kohlengrieß	62,510	64,520	2,010	63,371	0,861
Holz kohle	57,917	59,688	1,771	58,276	0,359

	Holz Kohlengrieß	Holz kohle
CRI-Wert:	57,164	79,729

Tabelle 19: Ergebnisse der CRI-Wert Bestimmung von Holzkohle sowie Holz Kohlengrieß ^[80]

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Holzkohle mit einem CRI von 79,729 deutlich über dem Holz Kohlengrieß mit 57,164 liegt, weshalb erstere für die weitestführenden Untersuchungen herangezogen wurde.

13. Betrachtung des quasi-ternären Systems Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃ unter reduzierenden Bedingungen

Das folgende Kapitel beinhaltet die Charakterisierung des bereits genannten Phasensystems unter verschiedensten reduzierenden Bedingungen und stellt damit die logische Erweiterung der bereits durchgeführten Untersuchungen unter oxidierender Atmosphäre dar. Die Reduktion erfolgt anhand unterschiedlichster Reaktanden.

13.1 Reduktionsversuche mittels festem Kohlenstoffträger

Hierzu wurden einer Teilmenge der Proben aus den oxidierenden Untersuchungen pulverförmige Holzkohle im 1,5-fachen überstöchiometrischen Verhältnis beigemischt und abermals homogenisiert. Um eine entsprechende Vergleichsbasis gewährleisten zu können, erfolgte die Charakterisierung der Proben unter den reduzierenden Bedingungen wiederum mit dem Erhitzungsmikroskop, wobei das entsprechende Versuchsprogramm in der folgenden Tabelle 20 zu entnehmen ist.

Heizprogramm	RT → 600 °C, 60 K/min; 600 °C → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gas	Linde CO ₂ 5.0

Tabelle 20: Versuchsparameter der Reduktionsversuche mit Kohlendioxid

Zur Referenzierung wurde zunächst die Analyse des reinen Holzkohlenstaubs (mit einer vorhergehenden Siebung auf < 45 µm) unter Kohlendioxid-Atmosphäre durchgeführt. Anhand der nachfolgenden Grafik in Abbildung 78 ist zu erkennen, dass die Holzkohle bereits ab ca. 200 °C zu erweichen bzw. zu zersetzen beginnt. Die Hauptumsetzung des Kohlestaubs mit dem Kohlendioxid startet bei etwa 860 °C und ist bereits bei ca. 940 °C abgeschlossen. Der verbleibende Flächenanteil stellt den Ascheanteil der Holzkohle dar, welcher im Temperaturintervall zwischen 1350 °C und 1400 °C aufschmilzt. Bei den späterfolgenden Proben wäre aufgrund der dichten Struktur des Presslings eigentlich ein verzögerter Umsatz des Kohlenstoffs zu vermuten, wodurch der entsprechende „Erweichungsverlauf“ theoretisch abflachen würde und so auch bei höheren Temperaturen Kohlenstoff für die Reduktion zur Verfügung steht.

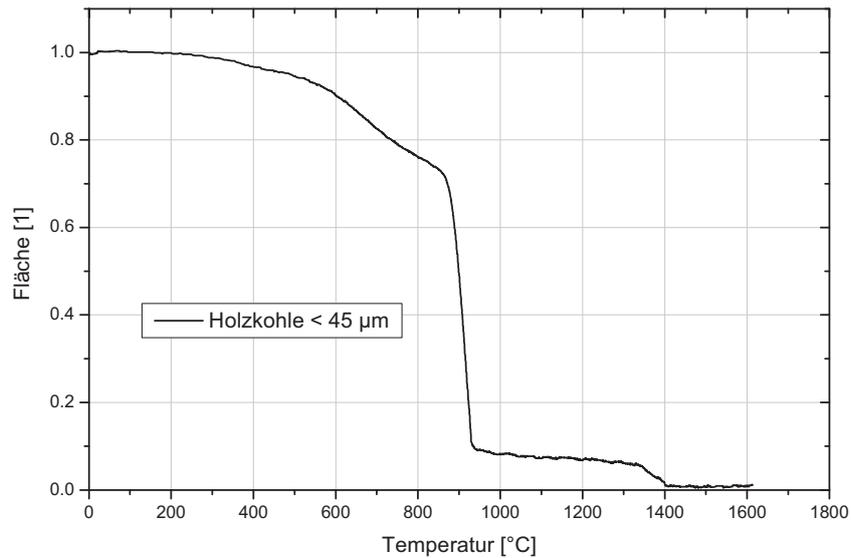


Abbildung 78: Erweichungs- und Zersetzungsverhalten der verwendeten Holzkohle unter Kohlendioxidatmosphäre

Im ersten Versuch erfolgte der Reduktionsschritt an Probe DrPr13 des genannten Systems, welche mit einem Gehalt von jeweils 10 % ZnO und Cr₂O₃ eine sehr gute Ausgangsbasis für das gesamte System darstellt. Vergleicht man nun den Verlauf der reinen Holzkohle mit der von Probe DrPr13_{red} unter reduzierenden Bedingungen (Kohlendioxid), sowie der Probe DrPr13_{ox} unter Oxidation, so ist der Umsatz der Holzkohle als entsprechende prozentuelle Differenz im Kurvenverlauf im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1000 °C der reduzierten bzw. der oxidierenden Probe zu erkennen (siehe Abbildung 79).

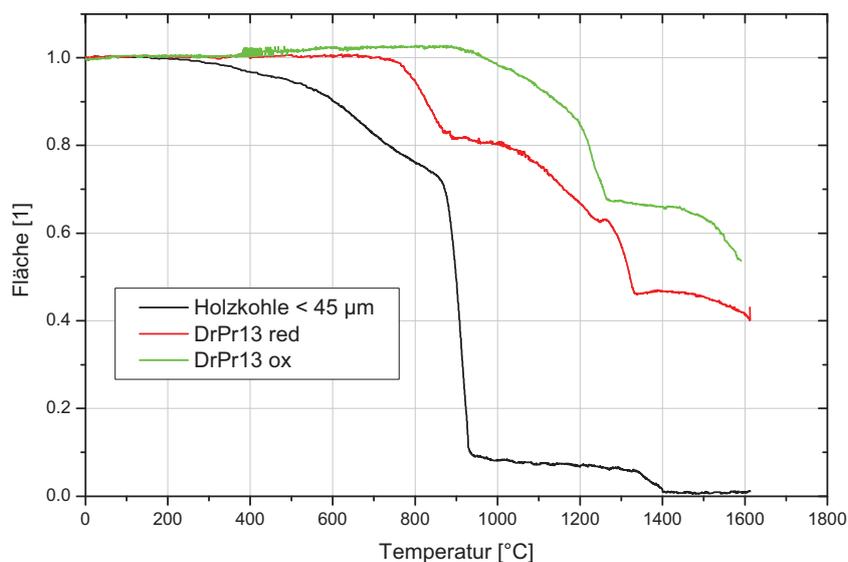


Abbildung 79: Vergleich des Erweichungsverlaufes der Proben Holzkohle, DrPr13_{red} und DrPr13_{ox}

Während des Versuches selbst war die Reduktion des Zinkoxids durch eine entsprechende Dampfbildung sowie Kondensation von Zinkdampf auf der gekühlten Sichtscheibe des Erhitzungsmikroskops zu beobachten. Anschließende Analysen mittels REM-EDX zeigten, dass sich bei dem Kondensat um reines, in metallischer Form vorliegendes Zink handelt.

Ein Gasanalysegerät zeichnete zusätzlich über den gesamten Versuchsverlauf die Abgaszusammensetzung des mit Kohlendioxid gespülten Ofenraums auf. Mit dessen Hilfe soll festgestellt werden, bei welchen Temperaturen bzw. nach welcher Zeit der in der Probe eingemischte Kohlenstoff mit dem Spülgas reagiert und so eine Reduktion ermöglicht. Das Ergebnis der Abgasanalyse ist in Abbildung 80 dargestellt und zeigt die Konzentrationsverläufe der messbaren Komponenten O₂, CH₄, CO₂ und CO, aufgetragen über die Temperatur bzw. Zeit. Anhand dieser ist zu erkennen, dass im Temperaturbereich zwischen 780 °C und 1000 °C (Maximum bei 930 °C) eine CO-Bildung zu beobachten ist, sprich in diesem Intervall der Kohlenstoff der Probe mit dem Spülgas umgesetzt wird. Bei entsprechender Skalierung des Diagramms ist der Kohlenstoff-Umsatz ebenfalls anhand der Abnahme des CO₂-Gehalts zu sehen. Dies entspricht auch den zuvor genannten Beobachtungen hinsichtlich der Kondensatbildung an der Sichtscheibe. Ein geringer Teil des Kohlenstoffs reagierte mit dem ebenfalls vorhandenen Sauerstoff (aufgrund der apparatebedingten Undichtheit), was als leichte Abnahme im O₂-Verlauf zu erkennen ist. Bei höheren Temperaturen ist keine weitere Veränderung in der Abgaszusammensetzung zu beobachten, dies ist der Grund dafür, weshalb auch keine reduzierenden Effekte am Eisen- und Chromoxid auftreten. Minimale Abweichungen hinsichtlich der Gegenüberstellung Temperaturverlauf-Erweichungsverlauf-Abgaszusammensetzung ergeben sich durch das anlagenbedingte Totvolumen zwischen der Probe und der Abgasentnahmestelle am Erhitzungsmikroskop, sprich das Abgas der reagierenden Probe gelangt zeitverzögert zur Gasentnahmestelle.

Um die zeitliche Verschiebung zu kompensieren, erfolgte am Anfang des Versuches die Ermittlung der Durchlaufzeit eines Prüfgases durch den Ofen sowie die Berechnung des Zeitversatzes für die Diagramme.

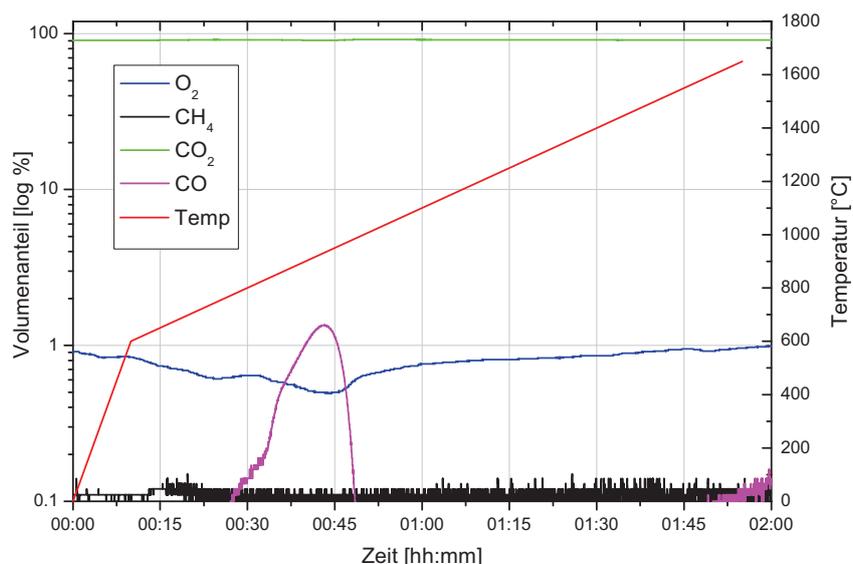


Abbildung 80: Auswertung der Abgasanalyse zum Reduktionsversuch der Probe DrPr13

Nach dem Abkühlen der Probe wurde diese metallographisch präpariert und mittels Rasterelektronenmikroskop auf deren Morphologie und chemische Zusammensetzung hin untersucht. Diese zeigten, dass zwar das Zinkoxid großteils aber nicht vollständig reduziert wurde, hinsichtlich des Eisen- und Chromoxids jedoch keine signifikanten Veränderungen detektierbar waren. Daraus folgend ist auch kein Metallregulus auffindbar. Untersuchungen an weiteren Proben führten zum gleichen Ergebnis.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse aus den angeführten Versuchen ist festzustellen, dass unter den gegebenen Prozessparametern sowie der Anlagenkonstruktion eine Simulation von schachtofenähnlichen Reduktionsbedingungen mittels Erhitzungsmikroskops nicht möglich ist. Hierzu wäre eine High-pressure-Modifikation des Erhitzungsmikroskopes notwendig, um die entsprechenden Gas-Feststoff-Gleichgewichte einzustellen.

Aufgrund des nicht zufriedenstellenden Reduktionsgrades der Proben und der schlechten Reproduzierbarkeit der Daten schien es erforderlich, ein anderes Reduktionsmittel für die weiterführenden Versuche einzusetzen.

13.2 Reduktionsversuche mittels synthetischem Gasmisch aus CO und CO₂

Auf Basis von diversen Vorarbeiten auf dem Gebiet der Reduktion am Institut für Nichteisenmetallurgie und infolge des bereits beschriebenen schlechten Reduktionsverhaltens der Holzkohle erfolgte der Einsatz eines gasförmiges Reduktionsmittels in Form von einer synthetischen Mischung aus CO und CO₂ im Verhältnis

82/18 (entspricht in etwa der Zusammensetzung eines Synthesegases). Die Prozessparameter Aufheizgeschwindigkeit und Begasungsrate von ~ 65 ml/min wurden dabei nicht verändert.

Der entsprechende Erweichungsverlauf, dargestellt in Abbildung 81, zeigt den Vergleich der der Proben DrPr13 unter oxidierender sowie CO/CO₂-Atmosphäre. Auffällig ist dabei zunächst die Flächenzunahme (= Volumszunahme) zwischen 550 °C und 715 °C um ca. 12 %, wobei diese auf eine Ausgasungsreaktion zurückzuführen ist. Die zugehörigen Aufzeichnungen der Abgasanalyse weisen keine Abweichung in der Abgaszusammensetzung im oben genannten Temperaturbereich auf. Nach der Blähung setzt die Reduktion des Zinkoxids ein, erkennbar an der Abnahme im Flächenverlauf sowie an der Kondensation von metallischen Zinks an der gekühlten Sichtscheibe. Das verbleibende Eisen- und Chromoxid (+Schlackenanteil) versintern, erweichen weiter und schmelzen bei 1530 °C komplett auf (siehe Abbildung 81). Die anschließende rasterelektronische Untersuchung der Probe zeigte, dass das Eisenoxid zwar zu einem großen Teil aber nicht vollständig reduziert wurde, erkennbar an mehreren kleinen Metallreguli eingebettet in der verbleibenden Oxidschmelze. Beim verbleibenden Anteil des Eisenoxids dürfte es sich um eine Mischung aus FeO und Fe₃O₄ handeln. Hinsichtlich des Chromoxidanteils in der synthetischen Mischungen waren keine signifikanten Änderungen zu erkennen.

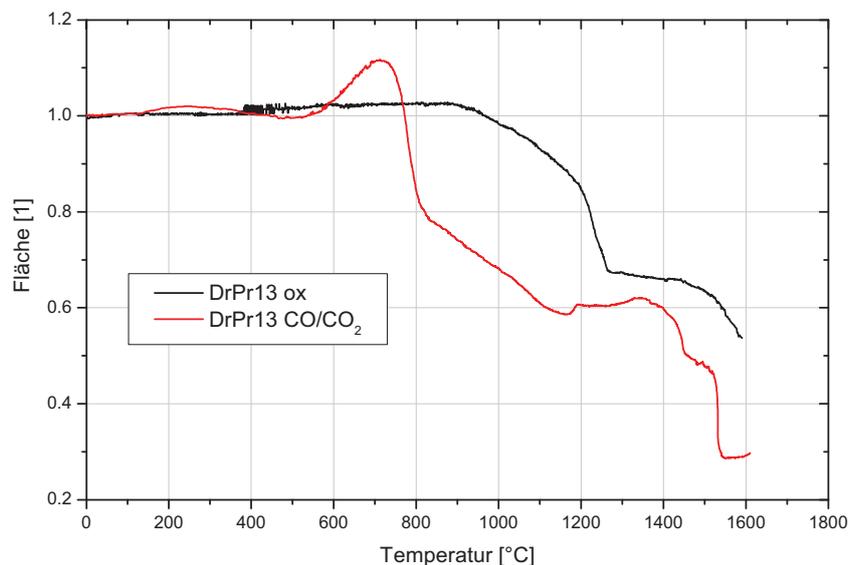


Abbildung 81: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe DrPr13 unter oxidierenden sowie reduzierenden Bedingungen mittels CO/CO₂-Gemisch

Die infolge des unbefriedigenden Reduktionsgrad durchgeführten thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage™ deuteten darauf hin, dass hinsichtlich der gewählten Prozessparameter der Anteil von Kohlenmonoxid in der Gasmischung für eine vollständige Reduktion des Eisenoxids zu gering sein dürfte. Auf Basis der durchgeführten Berechnungen sollte eine vollständige Reduktion ab einem Kohlenmonoxidgehalt von > 90 % möglich sein. Aus diesem Grund erfolgt im nun nachfolgend beschriebenen Versuchsabschnitt die Reduktion mittels reinen Kohlenmonoxids.

13.3 Reduktionsversuche mit reinem CO

Ausgehend von den thermodynamischen Berechnungen wäre anzunehmen, dass unter reiner CO-Atmosphäre eine vollständige Reduktion, zumindest von Zink- und Eisenoxid, möglich ist. Die anschließenden Untersuchungen mittels Erhitzungsmikroskop zeigten ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten der Probe mit der Kohlenmonoxid-Atmosphäre (Linde CO 5.0) während des Aufheizens. Ab etwa 400 °C expandiert die Probe stetig bis auf einen maximalen Wert von in etwa 700 % bei 950 °C und beginnt anschließend auf etwa die 2,5-fache Größe als des Ausgangswertes zu versintern (siehe Abbildung 82). Der Probenpressling weist nach dem Versuch nur eine sehr geringe Festigkeit auf und die Bruchfläche lässt erkennen, dass im Zentrum praktisch kein Umsatz erfolgte (erkennbar am rotgefärbten Fe₂O₃-Kern) und von innen nach außen die Porosität stark zu nimmt. Die Randschale der Probe weist eine sehr dünne Metallschicht auf, was auf ein örtlich stark begrenztes Reduktionsgebiet hindeutet. Zwecks Kontrolle erfolgte der gleiche Versuch bei weiteren Proben aus dem vorliegenden Schlackendreieck, welche aber den gleichen Reaktionsverlauf zeigten. Es dürfte sich daher, wie bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, um einen enormen Ausgasungseffekt handeln. In Abbildung 83 ist der chronologische Ablauf des beschriebenen enormen Blähvorganges dargestellt.

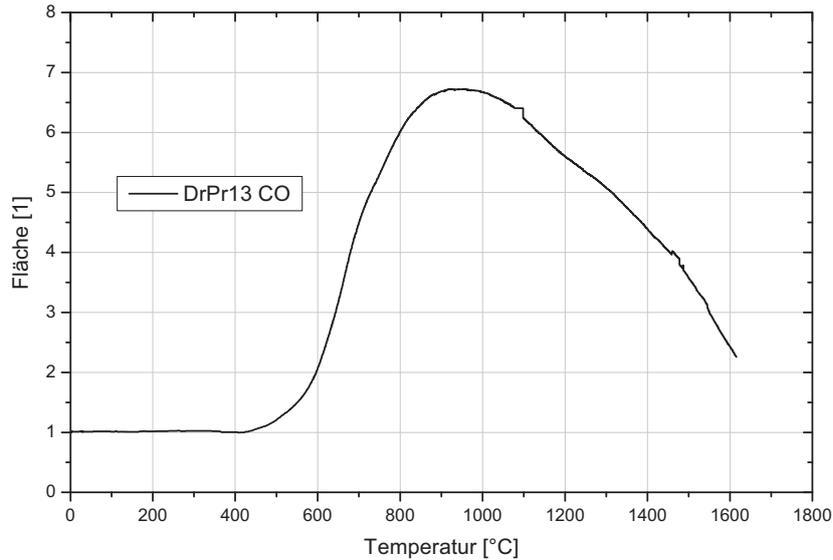


Abbildung 82: Starker Bläheffekt von Probe DrPr13 unter CO-Atmosphäre

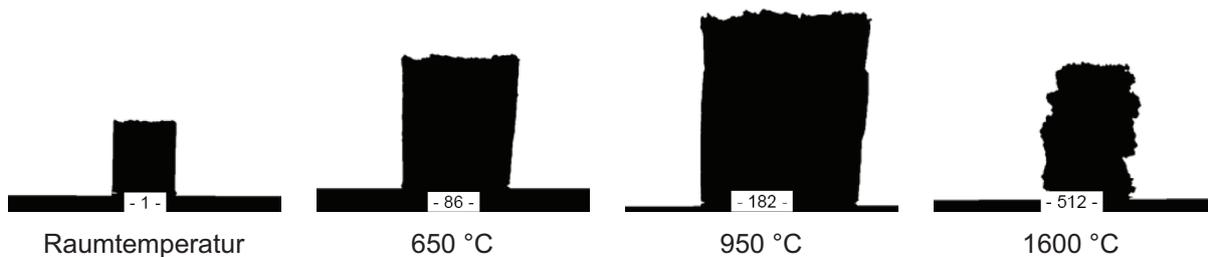


Abbildung 83: Chronologischer Ablauf des Blähvorganges von DrPr13 unter CO-Atmosphäre

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Versuchsreihen Wasserstoff als Reduktionsmittel gewählt.

13.4 Reduktionsversuche mit Hilfe von H₂

Nach den zahlreichen Reduktionsversuchen auf Basis von festem Kohlenstoff, Kohlendioxid- sowie mit Kohlenmonoxidbegasung und deren Gemische mit nur mittlerem oder geringem Reduktionsgrad basierten die weiterfolgenden Untersuchungen auf der Wasserstoffreduktion. Aufgrund von Gleiteffekten der Probe auf dem Trägermaterial im unteren Temperaturbereich mussten die Versuchsparameter ein wenig abgeändert werden, um die Genauigkeit der Messung gewährleisten zu können (siehe Tabelle 21).

Heizprogramm	RT → 1650 °C, 10 K/min
Begasung	~ 65 ml/min ≈ 1 x Ofenvolumen/min, 1 bar
Gase	Linde Wasserstoff 5.0 (Reaktionsgas) Linde Argon 5.0 (Spülgas)

Tabelle 21: Versuchsparameter der Reduktionsversuche mit Wasserstoff

13.4.1 Betrachtung des quasi-binären Systems Fe₂O₃-ZnO

Ausgehend von den Untersuchungen im quasi-binären System Fe₂O₃-ZnO unter oxidierenden Bedingungen, bei welchen deutliche Unterschiede hinsichtlich des Erweichungsverlaufes zu beobachten waren, muss geklärt werden, ob auch unter den reduzierenden Bedingungen mittels Wasserstoff signifikante Unterschiede im Aufschmelzverhalten zu beobachten sind. Auf Basis von thermodynamischen Berechnungen und entsprechenden Voruntersuchungen liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund des großen Reduktionspotenzials des Wasserstoffs mit einem entsprechenden hohen Reduktionsgrad beim Zink- wie auch Eisenoxid zu rechnen ist. Vom Reduktionsverlauf her erfolgt zunächst die Reduktion des Zinkoxids gefolgt von der des Eisenoxids, weshalb mit entsprechenden Unterschieden im Erweichungsverlauf abhängig vom jeweiligen Mischungsverhältnis der beiden Oxide sowie deren Wechselwirkungen zu rechnen ist (das heißt bei Proben mit hohem Zinkoxidanteil würde das Material früher „erweichen“, da nur mehr das Eisenoxid mit dem Schlackenanteil verbleibt → je höher der Gehalt an ZnO desto früher der „Erweichungspunkt“ *)

* Hierbei handelt es sich nicht um das Erweichen bzw. die mit diesem im Zusammenhang stehenden Vorgänge im ursprünglichen Sinne, da sich bei reduzierenden Bedingungen eine entsprechende Probenkomponente verflüchtigt (in diesem Fall das ZnO) und dadurch das Probenvolumen bzw. die zugehörige Probenfläche verringert, welches aber dem eigentlichen Erweichen laut Norm-Definition ja nicht entspricht.

Betrachtet man aber die in der Abbildung 84 dargestellten Verläufe der Proben DrPr1 bis DrPr7 so ist zu erkennen, dass hinsichtlich des Erweichungsverlaufes nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu beobachten sind, sich also zu den theoretischen Überlegungen ein konträres Bild zeigt.

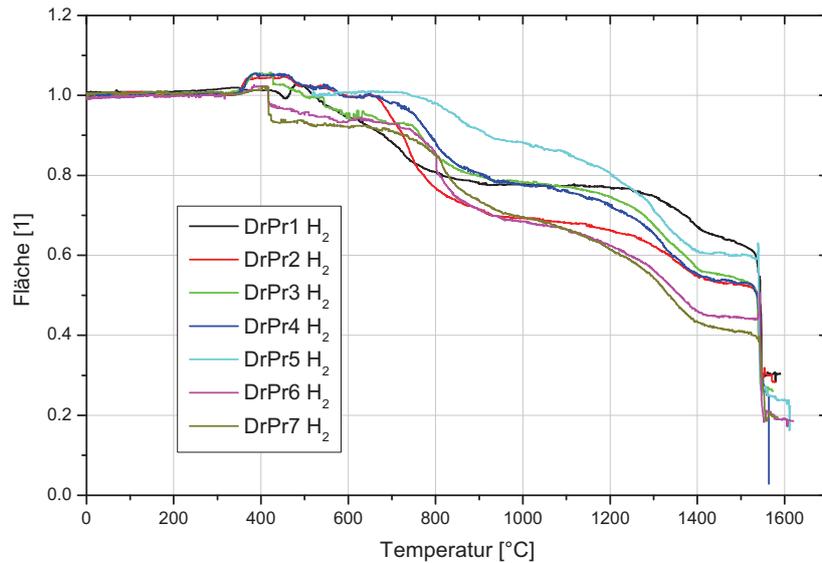


Abbildung 84: Erweichungsverlauf der Proben DrPr1 bis DrPr7 im quasi-binären System Fe₂O₃-ZnO unter reduzierender H₂-Atmosphäre

Obwohl der Zinkoxidgehalt zwischen 0 % und 60 % variiert, sind nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Verläufen zu erkennen. Eigentlich wäre bei einem höheren Zinkoxidgehalt ein niedriger Endwert zu erwarten, die Proben zeigen jedoch ähnliche Verläufe und deren Anordnung ist unabhängig von der Zusammensetzung. Begrenzt sind die Messverläufe durch den Schmelzpunkt des Eisens bei ca. 1536 °C.

Um nun die Zusammenhänge und den Wechselwirkungsbereich zwischen den einzelnen Oxiden zu verdeutlichen, erfolgt in der nachfolgenden Abbildung 85 deren Gegenüberstellung unter reduzierenden Bedingungen.

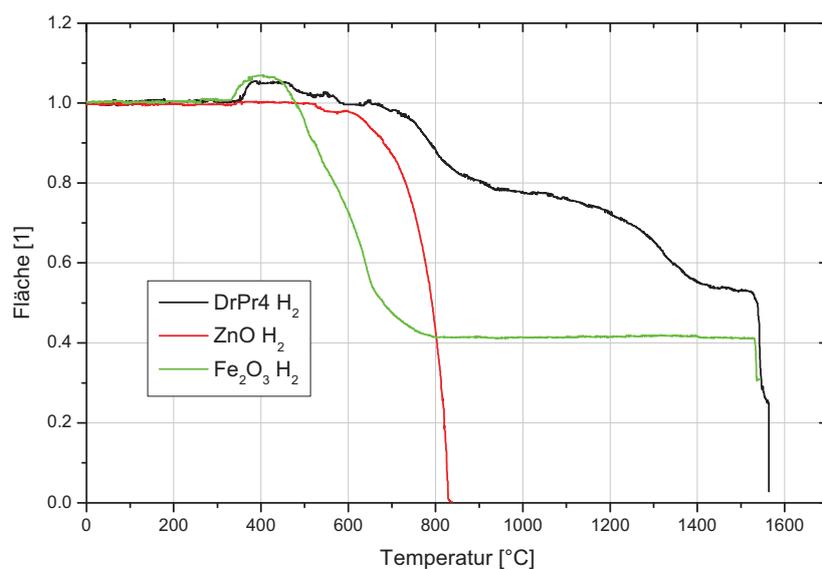


Abbildung 85: Erweichungsverlauf der Basisoxide im Vergleich mit einer Referenzprobe unter H₂-Atmosphäre

Als Ausgangsbasis für den Vergleich dient Probe DrPr4_{H2} welche einen durchschnittlichen Verlauf aufweist. Die Gegenüberstellung zeigt, dass der Bläheeffekt bei etwa 400 °C auf die Wechselwirkung von Eisenoxid mit Wasserstoff (Reduktion) zurückzuführen ist, welches ab diesem Zeitpunkt kontinuierlich weiter erweicht bis auf einen Wert von ca. 40 % und dort verweilt, bis es schließlich bei einer Temperatur von 1536 °C aufschmilzt. Das Zinkoxid weist anfangs (bei etwa 550 °C) leichte Schwankungen im Flächenverlauf auf, welche ebenfalls im Verlauf von Probe DrPr4 zu erkennen sind. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt die stetige Reduzierung des Zinkoxids zu Zink, welches sich dabei verflüchtigt und im Bereich des gekühlten Ofenverschlusses kondensiert. Bei etwa 820 °C ist die gesamte Menge an Zinkoxid reduziert und verdampft. Die Differenz der beiden Verläufe auf die Gesamtkurve von DrPr4 ergibt sich aus der Wechselwirkung mit dem Schlackenanteil in der Probe, wobei zusätzlich durchgeführte Messungen diese Annahme bestätigten.

Die ähnlichen Kurvenverläufe der Proben ergeben sich durch die Stützfunktion des verbleibenden Eisen(oxid)s sowie des Schlackenanteils, das heißt, das reduzierte Zinkoxid verdampft und hinterlässt Poren, welche aber aufgrund der umgebenden Struktur nicht verschlossen werden. Infolge dessen weist die Probe dadurch eine überdurchschnittlich hohe Mikroporosität auf, weshalb das tatsächliche Probenvolumen bzw. die Schattenfläche wesentlich kleiner wäre. Aufgrund dieser Tatsache sind kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu beobachten. Probentechnisch betrachtet liegt am Ende der Versuchsdurchführung immer ein metallisches Eisenkügelchen eingebettet in einer Calcium-Silikatschlacke vor.

Die oben genannte Mikroporosität ist nicht mit jener Porosität zu vergleichen, welche bei den oxidierenden Untersuchungen durch die räumlich Umstrukturierung der Partikel in den Proben zu beobachten ist, da bei der letztgenannten Versuchsbedingungen keine Verflüchtigung der Probenkomponenten eintritt. Auch von der morphologischen Seite her weisen die beiden Probentypen eine differierende Porenstruktur auf. Während unter oxidischen Untersuchungsbedingungen verschiedene große Poren unregelmäßig verteilt auftreten, zeigen die Proben unter reduzierenden Bedingungen nur eine geringe Größe aber eine gleichmäßige Verteilung.

Aus den gegebenen Tatsachen (Verflüchtigung einer Probenkomponente – Porenbildung – Stützfunktion – „verfälschtes“ Erweichungsverhalten) ist die Sinnhaftigkeit einer erhitzenmikroskopischen Untersuchung unter reduzierenden Bedingungen zu hinterfragen. Um dies beantworten zu können, müssen mehrere Gesichtspunkte betrachtet werden. Normenbezogen (DIN 51730) ist eine Untersuchung unter reduzierenden Bedingungen in abgewandelter Form mit einem definierten Gasgemische aus CO und CO₂ vorgesehen, wobei die Bezugsbasis die Bewertung von Brennstoffen bzw. Aschen darstellt. Zur Untersuchung von metallurgischen Stäuben, Schlacken und dergleichen existiert bis dato

keine entsprechende Normung. Von der wissenschaftlichen Seite her betrachtet stellt sich die Frage, wie sinnvoll solche Normungen sind, denn die gewählte Untersuchungsmethode wird immer den gewünschten Untersuchungsparametern angepasst, sprich der Versuch ist nur an eine bestimmte Norm angelehnt.

Darüber hinaus ist zu klären, welchen Effekt eigentlich detektieren werden soll und was technisch möglich ist. Logischerweise ist vorab nicht immer bekannt, welche Effekte auftreten bzw. welche erwünscht oder unerwünscht sind. Aus den unterschiedlichen Versuchen und Variationen bei den Materialien ist häufig eine Abänderung der Parameter notwendig, sodass es zu einer Optimierung der Untersuchungsmethode kommt.

13.4.2 Betrachtung des quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem vorhergehenden binären System Fe₂O₃-ZnO sind in dieser Versuchsreihe deutliche Unterschiede im Erweichungsverhalten bei variierendem Chromoxidgehalt zu beobachten. Mit zunehmendem Chromoxidgehalt wird der Erweichungsverlauf sowie der zugehörige Erweichungsendwert tendenziell zu höheren Werten verschoben, sodass Probe DrPr1 noch vollständig aufschmilzt und deren Fe₂O₃-Inhalt zu 100 % reduziert wird, wohingegen Probe DrPr39 mit einem Chromoxidgehalt von 40 % nicht vollkommen erweicht und deren Anteile an Fe₂O₃ und Cr₂O₃ nicht vollständig reduziert werden (siehe Abbildung 86). Hinsichtlich des Erweichungsverlaufes selbst weisen die Analysen aus der reduzierenden Fahrweise im Vergleich zu jenen der oxidischen Versuche eine verringerte Reproduzierbarkeit der Daten auf.

Die Bestimmung des Reduktionsgrades der einzelnen Proben gestaltet sich aufgrund deren geringen Probengröße sehr schwierig. Eine nasschemische Analyse ist aufgrund der minimalen Probenmenge nicht durchführbar, die einzige mögliche Methode in dieser Hinsicht stellt die Auswertung mittels REM-EDX dar.

Im Wesentlichen ist wie bei den vorhergehenden Untersuchungen eine Unterteilung der unter reduzierenden Bedingungen geglühten Probe in zwei Teile möglich. Der erste Bereich stellt den vollständig reduzierten metallischen Anteil der Probe in Form eines Mikroregulus (= Metallkugelchen) dar, der zweite Teil ist jener, der nicht oder nur unvollständig reduziert wurde und somit die „Schlackenphase“ ausbildet. Daraus ergibt sich auch die Problematik hinsichtlich der Analyse mittels REM, denn der Mengenanteil der jeweiligen Phase ist aufgrund der räumlichen Anordnung am Trägermaterial und der damit verbundenen Verfälschung durch die Probenpräparation nur schwer abschätzbar. Zumindest ist die chemische Zusammensetzung der Phasen bestimmbar und erlaubt somit eine allgemeine Beurteilung des Reduktionsverlaufes.

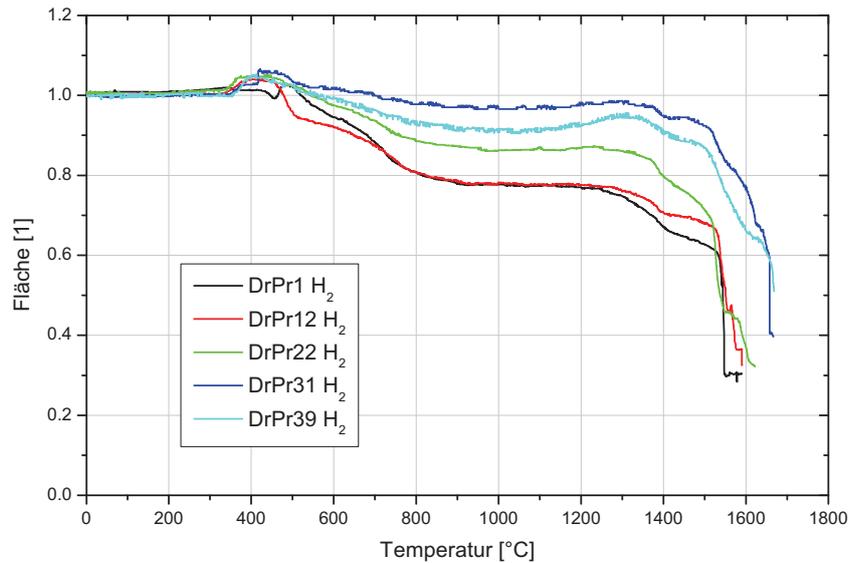


Abbildung 86: Erweichungsverlauf der Proben DrPr1 bis DrPr39 im quasi-binären System Fe₂O₃-Cr₂O₃ unter reduzierender H₂-Atmosphäre

13.4.3 Betrachtung des Reduktionsverhalten innerhalb des quasi-ternären Phasensystems Fe₂O₃-Cr₂O₃-ZnO

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Untersuchungen der jeweiligen binären Systeme sowie aus vereinzelt stichprobenartigen Messungen innerhalb des beschriebenen ternären Systems ist zusammenfassend festzustellen, dass der Erweichungsverlauf der Proben im Wesentlichen vom Erweichungs- und Reduktionsverhalten von Eisen- und Chromoxid sowie des Schlackenanteils bestimmt wird.

Bei Proben innerhalb des Systems mit einem entsprechenden Gehalt an Zinkoxid erfolgt zunächst dessen Reduktion zu Zink, welches bei den vorgegebenen Prozessparametern verdampft, wodurch sich die chemische Zusammensetzung der Probe in Richtung der quasi-binären Systems Fe₂O₃-Cr₂O₃ bewegt (zur Verdeutlichung siehe Abbildung 87). Dieses bestimmt wesentlich den Schmelzpunkt der jeweilig betrachteten Mischung, der Erweichungsverlauf selbst wird aber wiederum durch die Stützfunktion der Restkomponenten beeinflusst.

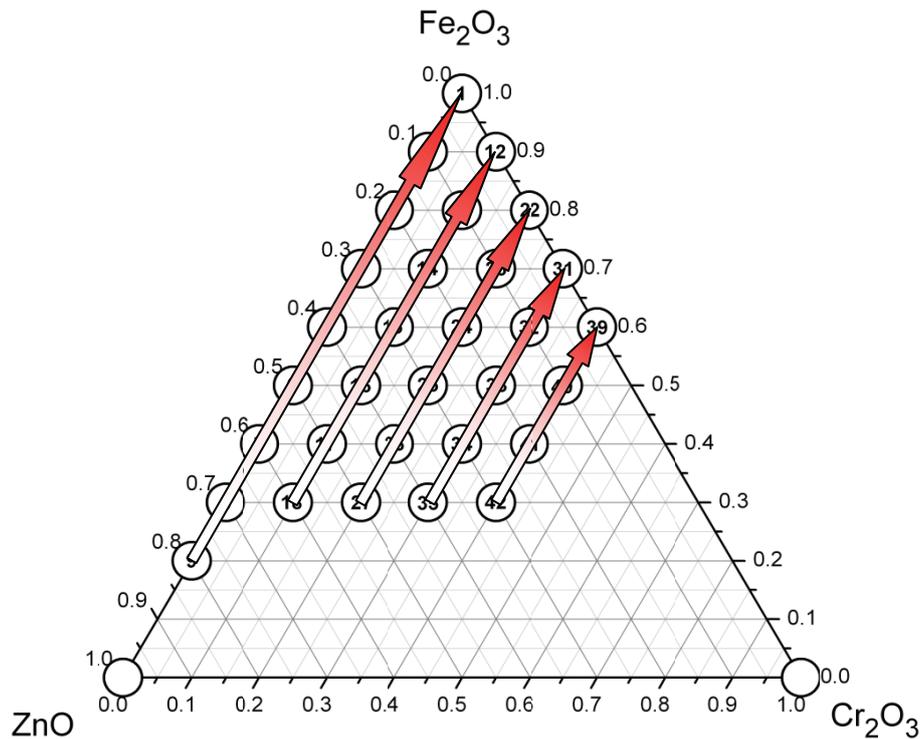


Abbildung 87: Verschiebung der chemischen Zusammensetzung innerhalb des Systems aufgrund der Zinkverdampfung

Zu beachten ist dabei aber, dass durch die Verdampfung des Zinks nicht nur der prozentuelle Anteil an Eisen- und Chromoxid zunimmt, sondern auch jener der begleitenden Schlacke, weshalb in diesem System auch der Einfluss der Schlackenmenge auf das weiterführende Erweichungsverhalten und dessen Wechselwirkungen zu berücksichtigen ist.

Eine entsprechende 3D- bzw. Konturplot-Darstellung des Erweichungsverlaufes, wie bereits bei den oxidierenden Bedingungen präsentiert, der beiden binären Systeme als auch des gesamten ternären Systems ist als nicht sinnvoll zu betrachten, da:

- im quasi-binären System Fe₂O₃-ZnO aufgrund der Stützfunktion keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Erweichungsverlaufes bei variierendem Zinkgehalt zu beobachten sind und der Schmelzpunkt der Probe durch den Schmelzpunkt des Eisens bzw. der Schlacke bestimmt wird.
- im quasi-binären System Fe₂O₃-Cr₂O₃ sind zwar eindeutige Tendenzen hinsichtlich der Veränderung des Erweichungsverlaufes in Abhängigkeit des Chromgehaltes gegeben, jedoch weisen diese ebenfalls Schwankungen und dadurch eine geringere Reproduzierbarkeit auf, als jene bei oxidierender Fahrweise. Diese ergibt sich aus dem unterschiedlichen Reduktionsverhalten der vorliegenden Komponenten, da das Eisen bei zunehmender Temperatur Schritt für Schritt reduziert wird, was mit einer Volumsverringering der Eisen(oxid)partikel verbunden ist. Das Chrom(oxid) weist

eine hohe Stabilität auf, wodurch dieses mit dem Schlackenanteil die stützende Funktion innerhalb der Probe darstellt.

- auf das gesamte quasi-ternäre System bezogen wird das Erweichungs- und Schmelzverhalten im Wesentlichen durch das Eisen- und Chrom(oxid) sowie den Schlackenanteil festgelegt.

13.5 Vergleich der unterschiedlichen Reduktionsmethoden

In der folgenden Tabelle 22 ist eine Gegenüberstellung der einzelnen Reduktionsbedingungen ersichtlich. Die zu Beginn durchgeführten Vorversuche auf Basis von beigemischem Kohlenstoff mit Luftbegasung zeigten nur ein geringes Reduktionsvermögen. Verbesserte Ergebnisse konnten mit der Kombination Kohlenstoff + CO₂-Begasung sowie mit der CO/CO₂-Mischung erzielt werden. Bei reiner CO-Bespülung kommt es aufgrund von wahrscheinlich Ausgasungsreaktionen zu gegenteiligen Effekten wie enormer Blähung, Zerfall der Probe sowie zu nur sehr geringen Reduktionserscheinungen. Die abschließend durchgeführten Versuche mittels Wasserstoff zeigten die besten Ergebnisse hinsichtlich Reduktions- wie auch Erweichungsverhalten.

Reduktionsmittel	Erweichen/ Schmelzen	Reduktion		
		Fe ₂ O ₃	ZnO	Cr ₂ O ₃
C + Luft	o	-	o	-
C +CO ₂	+	o	+	-
CO/CO ₂ -Mischung (82/12)	++	+	++	o
Rein-CO	-	-	-	-
H ₂	+++	+++	+++	+(+)

- nicht mögl., o genügend, + befriedigend., ++ gut, +++ sehr gut

Tabelle 22: Gegenüberstellung der verschiedenen Reduktionsbedingungen

14. Analyse der Erweichungs- und Sintersequenz an einer synthetischen Mischung

Abgeleitet von den Morphologie-Untersuchungen an den realen Stäuben ermöglicht die Untersuchung der Erweichungssequenz einen Einblick wie z. B. die einzelnen Partikel miteinander versintern oder die ersten Phasen sowie Poren innerhalb der Probe infolge des Erhitzungsvorganges entstehen. Im Vergleich zu den realen Stäuben weisen die synthetischen Mischungen eine verbesserte Ausgangsbasis für die Versuchsreihe auf, da im Wesentlichen nur fünf Komponenten (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , SiO_2 und CaO) in diese Betrachtung miteinbezogen sind und diese eine höhere Homogenität hinsichtlich Korngrößenverteilung und punktueller chemischer Zusammensetzung aufweisen.

Für die Analyse des Erweichungsvorganges wurde Probe DrPr15 aus dem bereits beschriebenen quasi-ternären System gewählt, da diese einen entsprechend hohen Zink- als auch Chromoxidgehalt und außerdem ein entsprechend zufriedenstellendes Erweichungsvermögen besitzt. Die Präparation sowie Analyse der Probe erfolgte nach den gleichen Parametern wie in den vorher angeführten Kapiteln, nur dass in diesem Fall die Endtemperatur für jeden Versuch schrittweise erhöht wurde. Im Anschluss an die metallographische Präparation kam es zur Auswertung mittels Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich Struktur- und Phasenänderung.

Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse aus den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Erweichungsverlaufs von Probe DrPr15 mit zunehmender Temperatur. Die bei einer ca. 70-fachen Vergrößerung durchgeführte Überblicksaufnahme gibt Aufschluss von der Entstehung von Poren infolge der energetisch günstigen Anordnung der Teilchen innerhalb des Probenraumes. Die Detailaufnahme bei einer ca. 20.000-fachen Vergrößerung liefert Informationen über die Entstehung von Sinterbrücken sowie der einzelnen (Schmelz)-Phasen.

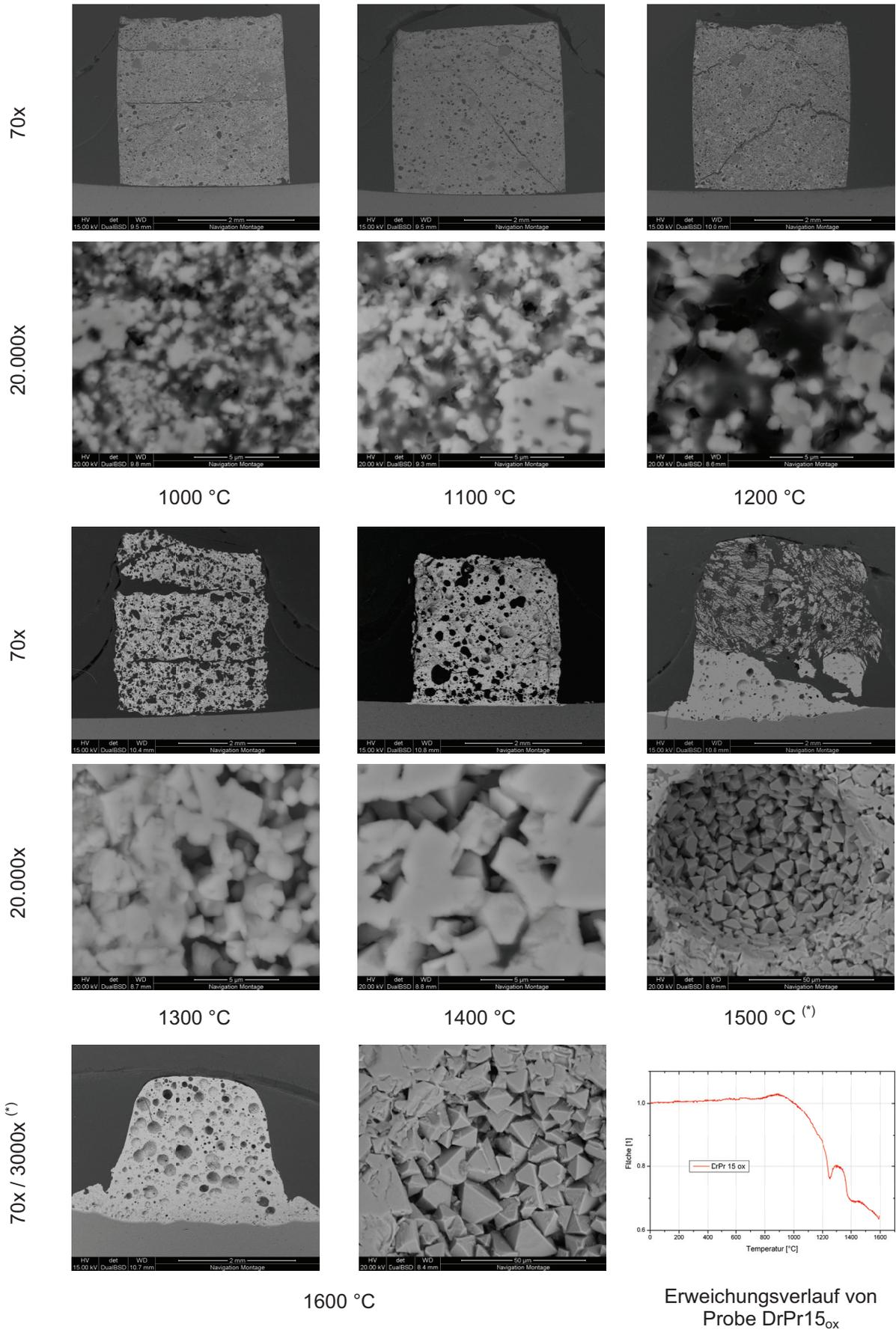


Abbildung 88: Chronologische Erweichungssequenz von Probe DrPr15 zwischen 1000 °C und 1600 °C mit zugehörigen Erweichungsdiagramm unter oxidierenden Bedingungen

Im Temperaturintervall zwischen RT und 900 °C sind nur geringe Veränderungen hinsichtlich Struktur und Porosität innerhalb der Probe zu beobachten. Ab ca. 1000 °C treten die ersten Phasenänderungen auf, welche mit steigender Temperatur flächen- und anzahlmäßig infolge der energetisch günstigen Anordnung der Partikel zunehmen. Bei ca. 1200 °C sind in den Poren die ersten bi-pyramidalen Formationen in der Größe von ~ 2 µm erkennbar, welche ebenfalls mit zunehmender Temperatur auf eine Größe von > 20 µm bei 1600 °C wachsen. Zwischen 1200 °C und 1400 °C bläht sich die Probe auf, was mit einer entsprechenden Erhöhung der Probenporosität verbunden ist. Die oben angeführten bi-pyramidalen Formationen sind auch in den geglühten realen Stäuben aufzufinden und stellen daher einen direkten Bezug zur Realität her. Im oberen Temperaturbereich zwischen 1500 °C und bis zur Endtemperatur von 1600 °C treten die Probe und das keramische Probenplättchen aus AlSint 99.7 % verstärkt in Wechselwirkungen, welches von messtechnischer Seite her kaum vermeidbar ist.

Neben den Probenträgern aus AlSint 99.7 % erfolgten auch Messungen auf Basis von Cr₂O₃-beschichteten Plättchen als auch auf metallischen Pt- und Pt/Rh Folien. Für Untersuchungen unter oxidierender Atmosphäre stellen Folien/Bleche aus Pt/Rh (90/10) aufgrund deren geringen Wechselwirkung eine gute Lösung dar, welche jedoch mit hohen Anschaffungskosten verbunden sind. Unter reduzierenden Bedingungen sind diese jedoch ungeeignet, da die entstehende metallische Phase mit dem Pt/Rh-Plättchen reagiert und somit wiederum den Erweichungsverlauf beeinflusst. Daraus ergibt sich hinsichtlich Messgenauigkeit und Vergleichbarkeit der Daten bei unterschiedlichsten Bedingungen die Problematik, dass unter oxidierender Atmosphäre ein anderes Trägermaterial zu bevorzugen wäre als bei reduzierenden Bedingungen, wodurch ein Vergleich der Daten erschwert wird.

Je nach Trägermaterial ergeben sich auch unterschiedliche Benetzungsbedingungen zwischen Probe und Plättchen, weshalb bei gleichem chemisch-physikalischen Zustand der Probe abweichende Erweichungsverläufe im Aufschmelzbereich möglich sind (z. B.: die gleiche Probe bildet im geschmolzenen Zustand je nach Trägermaterial einen Tropfen, eine Kugel oder einen dünnen Film an der Trägeroberfläche aus – in allen drei Fällen ist die Probe geschmolzen, die entsprechenden Schattenflächen sind aber unterschiedlich). Dies ist auch ein Grund dafür, weshalb die Erweichungsverläufe der untersuchten Proben immer mit den Schattenbilddarstellungen verglichen werden sollten.

Um bei den zuvor betrachteten Sintervorgängen zu kontrollieren, ob eine Verdampfung einer Komponente einhergeht, welche das entsprechende Ergebnis hinsichtlich Erweichungsverlauf und Porenbildung verfälschen würde, erfolgten stichprobenartig TG/DTA-Versuche innerhalb des betrachteten Systems. Dabei ist festzustellen, dass unter den oxidierenden Bedingungen (an Luft) praktisch keine Verflüchtigungen auftreten und daher mit keinen Verfälschungen zu rechnen ist. In Abbildung 89 ist der zugehörige

thermogravimetrische Verlauf von Probe DrPr15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass auch im oberen Temperaturbereich von bis zu 1500 °C (Temperaturbegrenzung der TG/DTA) nur ein gewichtsmäßig geringer Verlust von weniger als einem Prozent detektierbar ist.

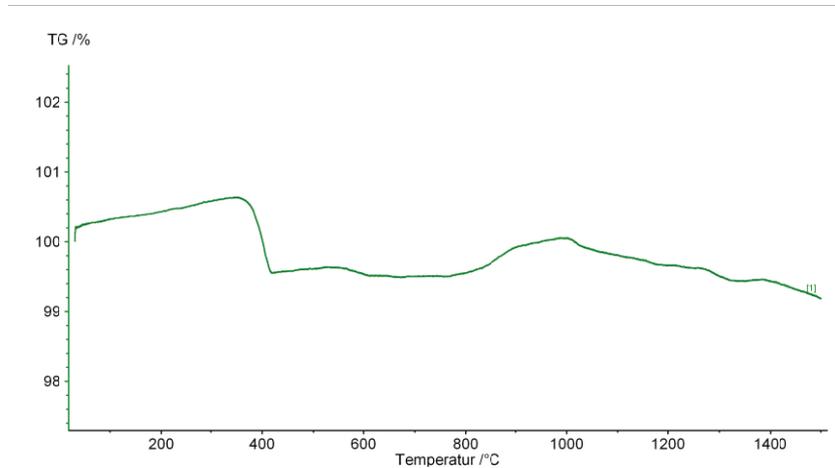


Abbildung 89: Gravimetrischer Verlauf im von Probe DrPr15 im Temperaturbereich zwischen RT und 1.500 °C unter oxidierenden Bedingungen

Um den Vorgang des Sinterns zwischen Partikeln in einem mehrphasigen System zu erklären erfolgte in einem weiteren Schritt die Untersuchung von mehreren Sinterbrücken. Anhand von REM-EDX- und WDX-Untersuchungen (siehe Abbildung 90) kann davon ausgegangen werden, dass die Sinterbrücke durch die Ausbildung einer niedrigschmelzenden Zusammensetzung zwischen den einzelnen Partikeln entsteht. Für genauere Aussagen wären noch detailliertere Analysen mit einer In-situ-Untersuchungsmethode wie z. B. dem Hochtemperatur-REM erforderlich.

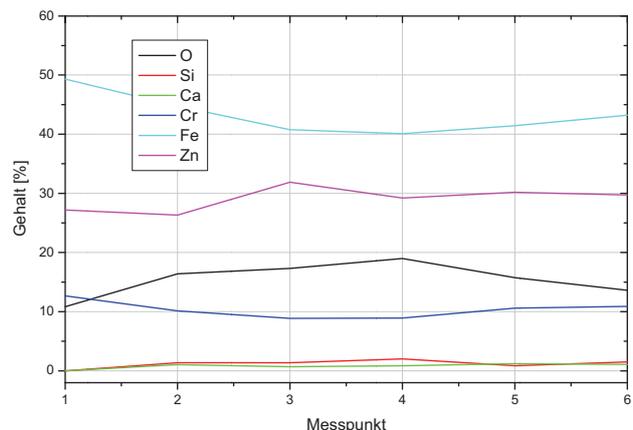
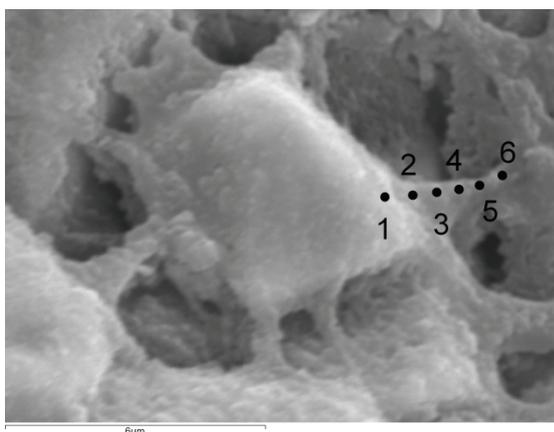


Abbildung 90: REM-Untersuchung einer Sinterbrücke mit zugehöriger Elementverteilung (halbquantitativ)

15. Mechanismen des Erweichens

Anhand der zahlreichen erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen in Kombination mit deren rasterelektronenmikroskopischen Auswertung kann auf die folgenden unterschiedlichen Erweichungsmechanismen geschlossen werden:

- a) Bildung einer niedrigschmelzenden Phase in einem binären oder höherwertigen System: Die Partikel der unterschiedlichen Komponenten reagieren miteinander und bilden eine niedrigschmelzende Verbindung aus, wodurch der Probenkörper erweicht.
- b) Energetisch günstige Anordnung der Teilchen im Raum:
Die im Ausgangszustand räumlich ungünstig liegenden Partikel ordnen sich infolge des Glühvorganges (= Energiezufuhr) energetisch bzw. räumlich günstig an, weshalb das Probenvolumen vermindert wird und die Probe erweicht.
- c) Erweichung infolge der Verflüchtigung einer Komponente:
Bei reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen besteht die Möglichkeit, dass sich eine Komponente verflüchtigt, wodurch Poren in der Probe entstehen, die zur Destabilisierung des Körpers (= Erweichen) führen.
- d) Partikelgleitung infolge der Bildung einer teigigen/schmelzflüssigen Phase:
Infolge der Ausbildung einer schmelzflüssigen/teigigen Phase gleitet eine thermisch stabilere (hochschmelzende) Phase entlang dieser Zonen, wodurch wiederum ein Erweichen des Probenkörpers eintritt.

Die oben angeführten Mechanismen sind als ideal zu betrachten, prinzipiell ist immer mit einer Überlagerung der einzelnen Abläufe zu rechnen. In Abbildung 91 sind diese als schematische Darstellungen wiedergegeben.

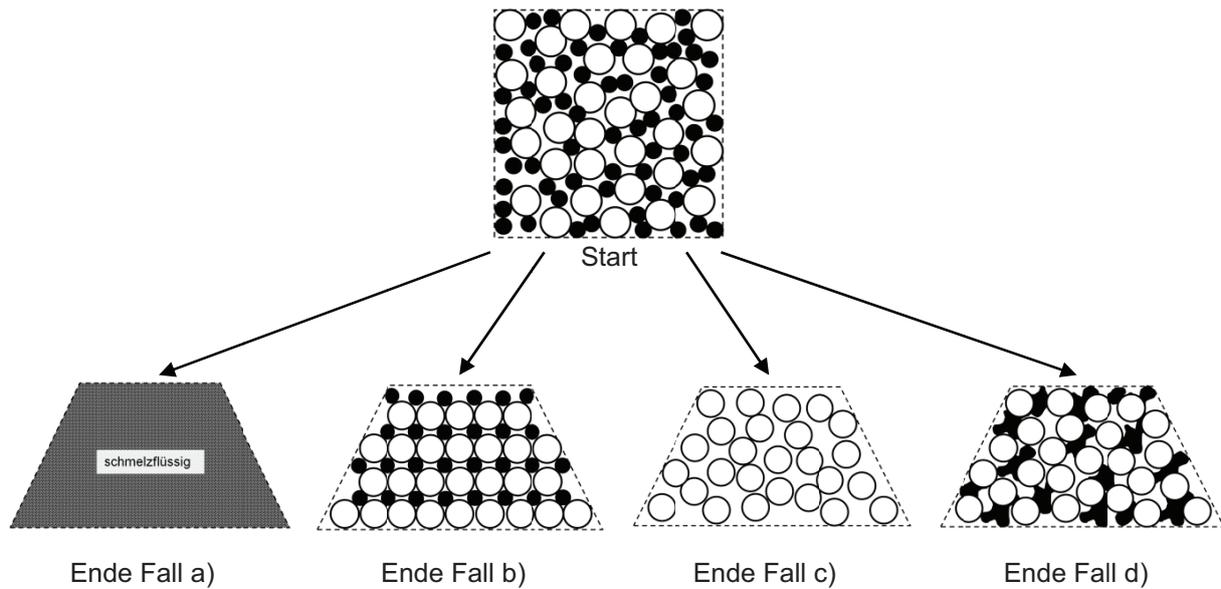


Abbildung 91: Mechanismen des Erweichens

Die unter Abbildung 91 angeführte Darstellung von Fall b) ist nur als schematisch zu verstehen. Infolge der energetisch als auch räumlich günstigen Umordnung der Partikel würde dies, rein ideal betrachtet, zu einer Verringerung des Porenvolumens der Probe führen, welches als Erweichen zu verstehen ist. In der Realität führt aber meist die Umordnung der Partikel zunächst – aufgrund der Stützfunktion – zur Ausbildung von größeren Poren innerhalb der Probe (siehe Kapitel 14), welche sich als Sammelstelle der einzelnen Mikroporen darstellen und sich erst bei höheren Temperaturen verschließen und so zur Erweichung führen bzw. diese so unterstützen. Im Fall c) handelt es sich, wie bereits unter dem Kapitel 13.4.1, diskutiert, nicht um das Erweichen im ursprünglichen Sinne, da sich eine Probenkomponente verflüchtigt und dadurch das Bezugsvolumen verringert.

16. Analyse der Eigenschaften des Zinkferrits

Der Zinkferrit, ein Spinell bestehend aus Eisen- und Zinkoxid mit der Formel ZnFe_2O_4 , entsteht im Wesentlichen während der Einschmelzphase von Schrott im EAF im Bereich des Lichtbogens. Diese Verbindung stellt einen Großteil des im Stahlwerksstaub befindlichen und gebundenen Zinkoxids dar und weist, im Vergleich zu den beiden Ausgangskomponenten, eine hohe chemisch-physikalische Beständigkeit in den hydro- als auch pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozessen auf. Daraus folgend ergibt sich ein höherer Bedarf an Lösungs- bzw. Reduktionsmittel für das jeweilige Verfahren.

16.1 Synthetisierung von Zinkferrit über den pyrometallurgischen Weg

In Hinsicht auf die Charakterisierung von Zinkferrit und dessen Schmelz- und Reduktionsverhalten stellte die Synthetisierung den ersten Schritt dar. Ausgehend von den bereits durchgeführten Untersuchungen sowie fachspezifischen Literaturangaben^{[81],[82]} erfolgte die Synthetisierung des Zinkferrits durch Mischung und Homogenisierung der beiden Basisoxide Fe_2O_3 und ZnO im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 gefolgt von einer Glühung.

Im ersten Versuch wurde die Glühung einer losen Schüttung bei 1000 °C für 24 h unter oxidierender Atmosphäre (Luft) durchgeführt. Die nachfolgenden Analysen zeigten aber, dass nur ein geringer Teil der Oxide zu Zinkferrit umgesetzt wurde, was teilweise im Widerspruch zu den fachspezifischen Literaturangaben steht.

Im darauf folgenden Versuch wurde die Mischung per Hand zu einem Zylinder verpresst ($d = 50\text{ mm}$, $h = 50\text{ mm}$) und an Luft für 48 h bei 1300 °C geglüht. Die anschließenden Analysen der Probe mittels REM-EDX, XRD und nasschemischer Analyse bestätigten, dass es sich hier um einen hochreinen Zinkferrit handelt, das heißt die beiden Basisoxide vollständig miteinander reagierten.

Der Probenkörper wurde gebrochen, gemahlen und auf eine Korngröße $< 45\text{ }\mu\text{m}$ für die weiterführenden Untersuchungen abgesiebt.

Im Vergleich zu den anderen Elementen bzw. Verbindungen der Synthetisierung ist reiner Zinkferrit über den Handel kaum zu beziehen und wenn nur jene Version, die über den nasschemischen Verfahrensweg zur z. B. Pigmentherstellung oder der gleichen gewonnen wird. Beim letzteren stellt sich die Frage, in wie weit dessen Eigenschaften mit der über den pyrometallurgischen Weg gewonnenen Version übereinstimmen.

Beim ersten, nicht geglückten Versuch war schon vorab zu erkennen, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist, da im Vergleich zur zweiten Variante, die Mischung noch die

typische eisenoxidrote Färbung sowie keine Versinterung zeigte. Das Produkt bei der zweiten Vorgehensweise hingegen ist metallisch dunkelbraun bis -grau gefärbt und weist eine hohe Festigkeit auf.

16.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des synthetischen Zinkferrits

Die nachfolgende Abbildung 92 zeigt das Ergebnis der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung des Zinkferrits an einer Bruchoberfläche. An dieser sind keine freie Eisen- oder Zinkoxidpartikel zu erkennen, wobei die entstandenen Zellen deutlich größer sind als die einzelnen Ausgangsoxide. Weiters ist ersichtlich, dass die Zellen im freien Oberflächenbereich als auch an der Bruchfläche eine sehr glatte Oberflächenstruktur aufweisen, das heißt keine Poren vorhanden sind, woraus sich auch vermutlich die hohe chemisch-physikalische Beständigkeit des Zinkferrits in der hydro- und pyrometallurgischen Aufarbeitung ergibt.

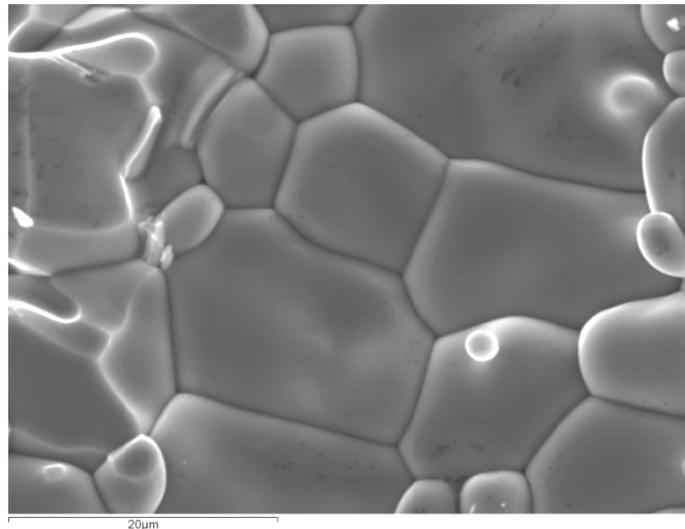


Abbildung 92: Zinkferritzellen an der Proben- bzw. Bruchoberfläche

Das untersuchte Oberflächenareal stammt von einem größeren Zinkferritbruchstück; die glatte Oberflächenstruktur ist bei einzelnen Partikeln wie auch bei fein gemahlenem Zinkferritpulver vorzufinden. Es kann allerdings nicht vollständig gewährleistet werden, dass der synthetisch hergestellte Zinkferrit die gleichen Eigenschaften besitzt wie jener der im Stahlwerk im Lichtbogen entsteht.

16.3 Untersuchung des Zinkferrits mittels XRD

Da für die weiterführenden Untersuchungen eine hohe Reinheit des Zinkferrits erforderlich ist, erfolgte zunächst eine Reinheitsbestimmung der geglühten Probe mittels XRD. Die Röntgenbeugungsmessung wurde wiederum am bereits genannten Diffraktometer Kristalloflex D 500 der Firma Siemens mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda_0 = 0,154 \text{ nm}$) durchgeführt (siehe Abbildung 93).

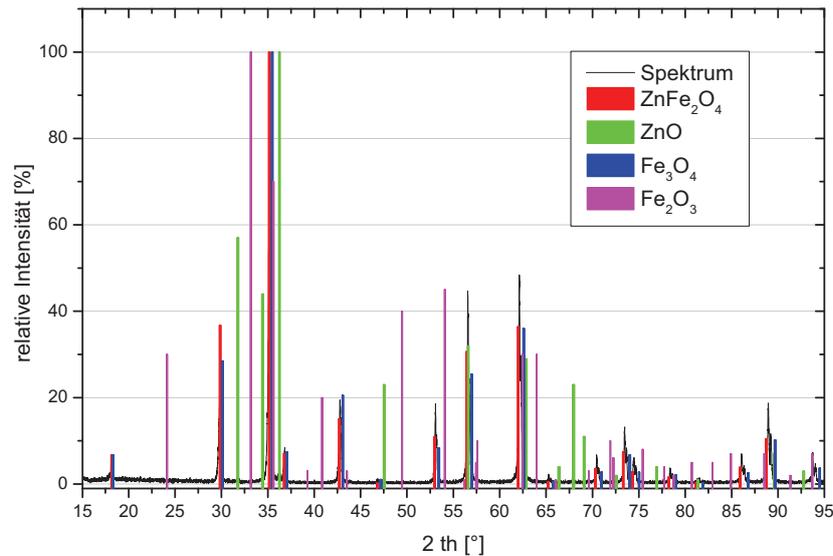


Abbildung 93: XRD-Spektrum der synthetisch hergestellten Zinkferritprobe

In Bezug auf die Auswertung des oben dargestellten XRD-Spektrums ergeben sich folgende Punkte:

- das aufgenommene Spektrum zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem des Zinkferrits, aber
- der Zinkferrit weist in diesem Fall in etwa das gleiche Beugungsmuster auf wie das des Fe_3O_4 (als Verunreinigung/Zwischenstufe möglich), wobei sich die Peaks der einzelnen Verbindungen überlagern.
- von der analysentechnischen Seite konnte nachgewiesen werden, dass nur Eisen- und Zinkoxid in der Probe vorhanden sind → da keine entsprechenden ZnO - sowie Fe_2O_3 -Peaks vorliegen, wurden beide komplett umgesetzt.

Anhand dieser XRD-Analyse und einer zusätzlich durchgeführten nasschemischen Untersuchung konnte bestätigt werden, dass es sich in diesem Fall um reinen Zinkferrit handelt.

16.4 Erhitzungsmikroskopische Untersuchung des Zinkferrits unter oxidierenden Bedingungen

Um das Erweichungsverhalten des Zinkferrits und dessen Basisoxide (und daraus folgernd den synthetischen Mischungen) zu vergleichen, erfolgte dessen erhitzungsmikroskopische Untersuchung bei den bereits bekannten Parametern an Luft. Anhand der in Abbildung 94 dargestellten Erweichungsverläufe ist erkennbar, dass der Zinkferrit ein deutlich geringeres Erweichungsvermögen aufweist als das Zink- und Eisenoxid selbst. Bei der Endtemperatur sind das Zinkoxid bereits stark versintert/erweicht bzw. das Eisenoxid geschmolzen, der Zinkferrit um nur < 30 % erweicht.

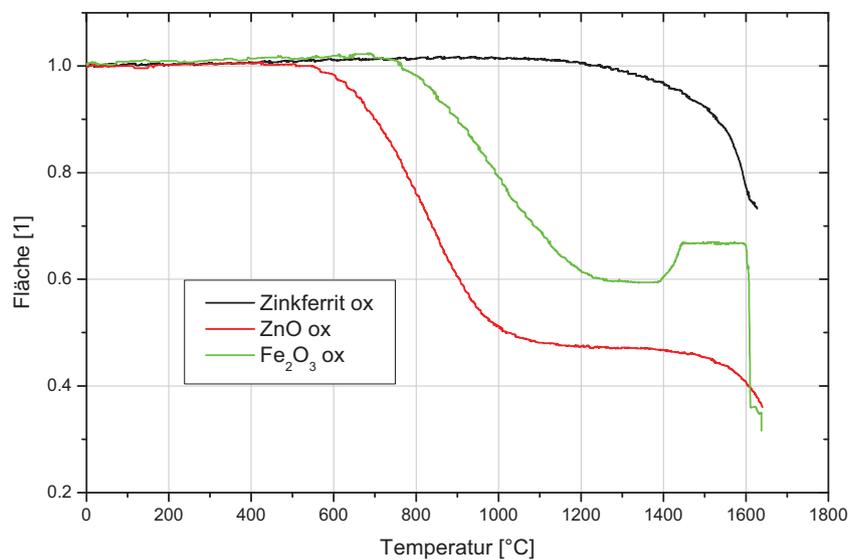


Abbildung 94: Erweichungsverlauf des Zinkferrits im Vergleich zu dessen Basisoxiden unter oxidierenden Bedingungen (Luft)

16.5 Erhitzungsmikroskopische Untersuchung des Zinkferrits unter reduzierenden Bedingungen

Um ebenfalls bei reduzierenden Bedingungen einen Bezug zu den anderen Verbindungen und Mischungen herstellen zu können, erfolgte die Untersuchung des Zinkferrits wiederum mittels Erhitzungsmikroskop unter H_2 -Atmosphäre.

Vergleicht man die in Abbildung 95 angeführten Erweichungsverläufe, so ist ein deutlich verzögertes Erweichungsverhalten des Zinkferrits gegenüber dem Zink- und Eisenoxid festzustellen, wobei ab ca. 600 °C bis in den oberen Temperaturbereich Reduktionsreaktionen hinsichtlich des Zinkoxids in Form von kondensiertem metallischem Zinks an der gekühlten Sichtscheibe erkennbar sind. Begrenzt wird dieses System durch den Schmelzpunkt des Eisens bei ca. 1538 °C. Im verbleibenden Metallreguli selbst konnte mittels REM-EDX kein gelöstes bzw. verbliebenes Zink nachgewiesen werden.

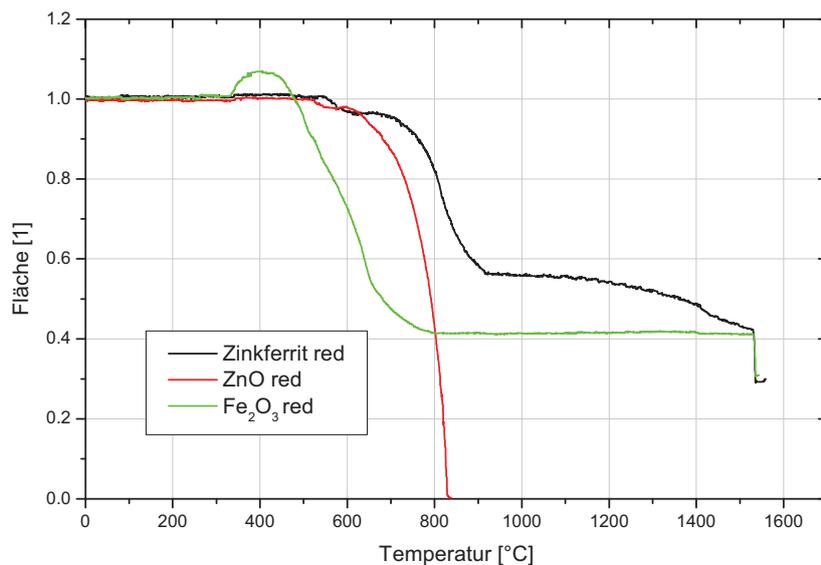


Abbildung 95: Erweichungsverlauf des Zinkferrits im Vergleich zu dessen Basisoxiden unter reduzierender H_2 -Atmosphäre

17. Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage™

Parallel zu den durchgeführten Schmelz- und Reduktionsversuchen erfolgten immer wieder thermodynamische Berechnungen mittels FactSage™, um die ermittelten Ergebnisse mit den thermodynamischen Daten zu vergleichen bzw. um vorab den Prozessablauf der Analysen zu gestalten.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen der binären Phasensysteme Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , Fe_2O_3 -ZnO sowie Cr_2O_3 -ZnO mit dem zugehörigen CaO- und SiO_2 -Anteil sind in den Abbildung 96 bis Abbildung 98 wiedergegeben. Vor allem für die Berechnung von chromoxid-haltigen Materialien stehen nur wenige thermodynamische Daten zur Verfügung, weshalb die Aussagekräftigkeit der generierten Systeme zu hinterfragen ist. Dieses Problem spiegelt sich in Form von unmöglichen Phasenflächen sowie -ausprägungen wider, weshalb ein Vergleich der aus den Versuchen ermittelten Daten mit denen der thermodynamischen Berechnung nicht als sinnvoll zu betrachten ist. Die Berechnung eines gesamten ternären Systems war aufgrund der hohen Phasenkomplexität und Elementanzahl nicht möglich.

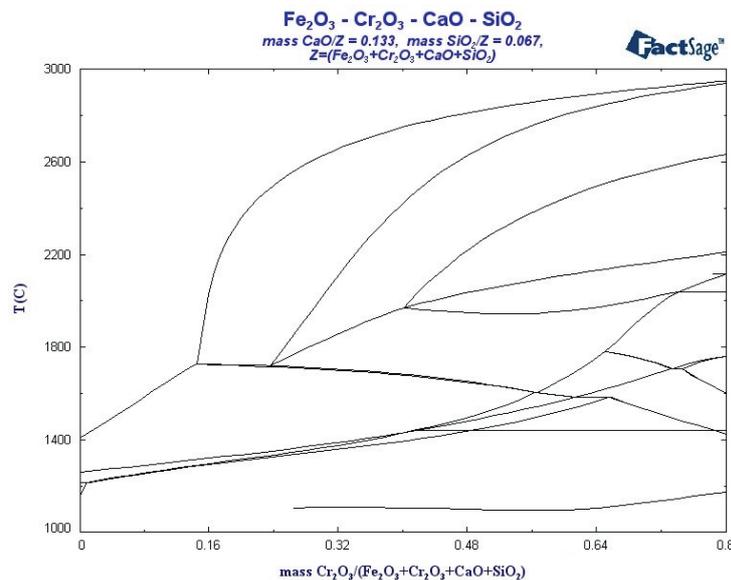


Abbildung 96: Thermodynamische Berechnung des Systems Fe_2O_3 - Cr_2O_3

Beim mittels FactSage™ generierten Phasensystem Fe_2O_3 -ZnO sind tendenziell die meisten Übereinstimmungen zu finden. So weist dieses im Vergleich zu den experimentellen Daten ebenfalls eine niedrighschmelzende Phase auf, wobei dessen Schmelzpunkt um einige wenige Prozent zu niedrigeren ZnO-Gehalten verschoben ist als unter realen Bedingungen

(experimentell bestimmt: 1453 °C bei ca. 50 Gew.-% ZnO, thermodynamisch berechnet: 1480 °C bei ca. 38 Gew.-% ZnO)

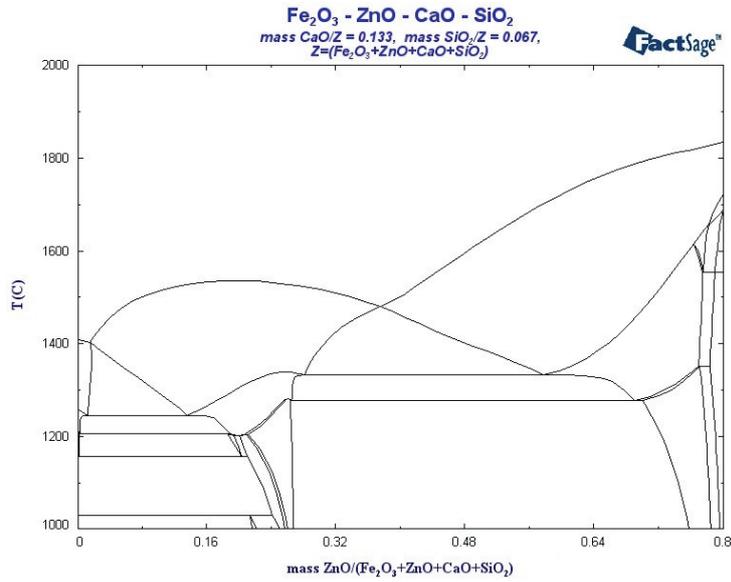


Abbildung 97: Thermodynamische Berechnung des Systems Fe₂O₃-ZnO

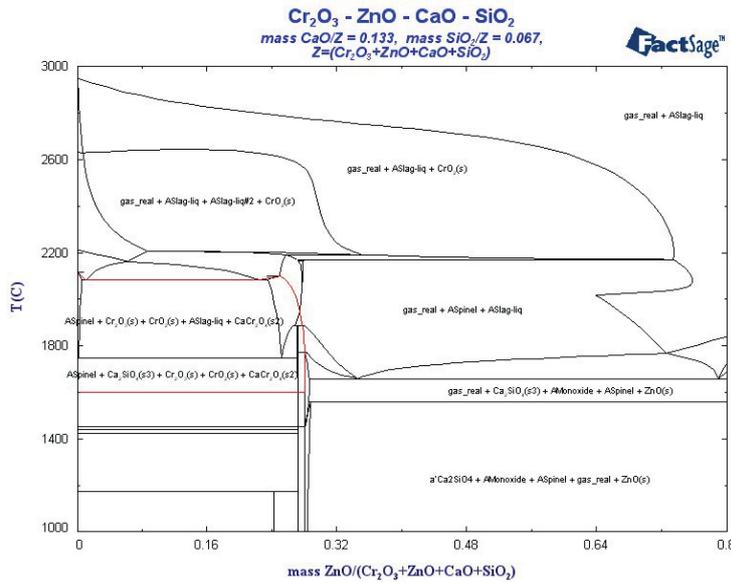


Abbildung 98: Thermodynamische Berechnung des Systems Cr₂O₃-ZnO

18. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der kritischen Rohstoffsituation in Europa, ausgelöst durch die Verknappung an benötigten Ressourcen, der Monopolstellung einiger Rohstofflieferanten am globalen Markt sowie mangelnder Rohstoffpolitik der EU wird die metall erzeugende und -verarbeitende Industrie gezwungen, sich mit der Wiedergewinnung von Wertmetallen aus diversen Reststoffen wie Stäuben, Schlämmen und Schlacken – den sogenannten Sekundärrohstoffen – zu beschäftigen. Hinzu kommen noch die hohen Umweltauflagen hinsichtlich Aufbereitung bzw. Deponierung dieser meist schwermetallhaltigen Reststoffe, welche die Situation noch zusätzlich verschärfen. Entsprechende Recyclingkonzepte, wenn überhaupt vorhanden, weisen in den meisten Fällen aufgrund deren Schnellentwicklung und mangelnder Grundlageninformation weder eine ökologische noch ökonomische Optimierung auf. In diesem Zusammenhang ist das Recycling von Stäuben aus der Eisen- und Stahlindustrie, insbesondere den EAF-Stäuben von besonderem Interesse, da diese neben Eisen auch nicht zu vernachlässigende Anteile an Zink, Chrom, Nickel oder Molybdän aufweisen.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes am Institut für Nichteisenmetallurgie/ Montanuniversität Leoben erfolgte die Ermittlung von Grundlagen hinsichtlich dem Schmelz- und Reduktionsverhalten solcher komplexer Sekundärrohstoffe, welche für die Optimierung bestehender oder die Entwicklung neuer Technologien Voraussetzung ist. Ausgangsbasis hierfür ist neben einer umfassenden Literaturrecherche hinsichtlich Aufbereitungsverfahren und Reststoffanfall eine umfangreiche Charakterisierung mittels verschiedenster Untersuchungsmethoden, wobei das Spektrum von der Korngrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie, über Struktur- und Phasenanalysen per Rasterelektronenmikroskopie bis hin zu Schmelz- und Reduktionsversuchen im Hochtemperaturerhitzungsmikroskop reicht. Bereits die chemische Analyse sowie die entsprechenden Morphologieuntersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zeigen die Komplexität dieser Reststoffe. So weisen diese neben einer hohen Anzahl an Elementen in verschiedensten Verbindungen eine sehr breit variierende Partikelstruktur auf. Versuche in diversen Ofenaggregaten und in der DTA/TG ergänzen die Charakterisierung und liefern erste Informationen über das Sinter- und Schmelzverhalten sowie über entsprechende Strukturänderungen der Probe bei Wärmeeinfluss. Als die wohl am bedeutendste Analysenmethode ist die Erhitzungsmikroskopie zur Bestimmung des Erweichungs- und Schmelzverhaltens des Materials unter verschiedensten Bedingungen in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie zur Struktur- und Phasenanalyse anzusehen. Diese ermöglicht erst die Analyse hochkomplexer Stoffsysteme zur Generierung entsprechender Phasensysteme. Darüber hinaus stellt die Synthetisierung von realen Stahlwerkstäuben auf

Basis von Reinststoffen einen wichtigen Schritt dar, welcher eine detaillierte Studie der Einflussparameter hinsichtlich des Erweichungs- und Schmelzverhaltens bei oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen ermöglicht.

Beginnend bei der chemischen Analyse ist bereits zu erkennen, dass die analysierten Reststoffe – in diesem Fall Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen – eine große Element- und Phasenvielfalt aufweisen. Neben den Hauptbestandteilen wie Eisen, Zink, Chrom, Nickel usw. in den verschiedensten Verbindungen (meist oxidisch) sind aber auch ökologisch bedenkliche Spurenelemente wie Blei, Cadmium oder Arsen vorhanden, jeweils abhängig von der produzierten Stahlqualität und den Einsatzstoffen. Auch die Korngrößenverteilung sowie die Struktur- und Phasenanalysen mittels Rasterelektronenmikroskop und Röntgendiffraktometrie spiegeln diese Komplexität wider. Hinsichtlich der Morphologie reicht die Partikelgröße vom Millimeter- bis in den Nanometerbereich, wobei etwa 80 % bis 90 % der vorliegenden Partikel kleiner als 10 μm sind. Dementsprechend existiert eine große Anzahl an Partikelformen, vom Konglomerat kleiner Zinkoxidpartikel bis hin zum mehrfach strukturierten Korn bestehend aus Bestandteilen der Schmelze sowie der Schlacke. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und Phasenvielfalt der betrachteten Stoffe ergibt sich in Kombination mit laugungsfördernden Elementen wie F, Cl, Na oder K ein entsprechendes Eluierverhalten an Schwermetallen, weshalb diese Reststoffe nicht nur aus ökonomischen Gründen aufgearbeitet werden sollten oder müssen.

Untersuchungen von geglühten Staubproben mittels Rasterelektronenmikroskop vermitteln einen Einblick hinsichtlich der Sinter-, Erweichungs- Schmelzvorgänge innerhalb der Probe. Mit steigender Temperatur lässt sich somit die Ausbildung der ersten Sinterbrücken als auch Schmelzphasen beobachten. Diese liefern wichtige Informationen in Richtung Prozessgestaltung und -optimierung. Als wesentlichster Schritt in dieser Arbeit ist die Synthetisierung von realen Stahlwerksstäuben mit Hilfe von Reinststoffen zu sehen. Diese ermöglichen die Bestimmung der einzelnen Einflussparameter wie chemische Zusammensetzung, Schlackenmenge und -basizität oder Korngröße auf das Erweichungs- und Schmelzverhalten.

Das hierzu benötigte Hochtemperaturerhitzungsmikroskop stellt eine leistungsstarke Untersuchungsmethode zur Charakterisierung dieser synthetischen Mischungen dar. Eine kleine zylindrisch verpresste Staubprobe wird unter festgelegten Parametern erhitzt und die entsprechenden charakteristischen Werte wie Flächen- oder Formfaktoränderung, Benetzungswinkel usw. in Echtzeit aufgezeichnet. Erst dadurch ist eine entsprechende quantitative Gegenüberstellung zwischen realen sowie synthetischen Stahlwerksstäuben möglich. In den Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die synthetischen Versionen sehr gute Näherungen an reale Verhältnisse liefern.

Diese Tatsache stellt auch die Ausgangsbasis für die weiteren Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet dar. Abgeleitet von der Aufgabenstellung, ein entsprechendes Modell zur Aufarbeitung von Reststoffen (Optimierung von bestehenden Recyclingverfahren oder Neuentwicklung) zu generieren, erfolgte im nächsten Schritt die Charakterisierung des für Stahlwerksstäuben dominierenden Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ mit einem entsprechenden Schlackenanteil bestehend aus CaO und SiO_2 unter oxidierenden Bedingungen. Auf Basis von zahlreichen Messungen mittels Erhitzungsmikroskop und den Vorarbeiten zur Bestimmung der Einflussparameter war es möglich, Erweichungsdiagramme für die jeweiligen quasi-binären Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bzw. für das gesamte quasi-ternäre Phasensystem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zu generieren. Anhand dieser kann der Einfluss der einzelnen Elemente bzw. Verbindungen auf das Erweichungs- sowie Aufschmelzverhalten im jeweiligen System verdeutlicht werden, wobei festzustellen ist, dass Zinkoxid einen wesentlich geringeren Einfluss auf den Erweichungsverlauf ausübt als das Chromoxid. Bei letzterem reichen bereits geringe Gehalte in der synthetischen Mischung oder im realen Stahlwerksstaub aus, um ein Erweichen oder Aufschmelzen der Probe vollständig oder teilweise zu unterbinden.

Des Weiteren erfolgten ebenfalls Studien unter reduzierenden Bedingungen. So wurden Holzkohle, diverse CO/CO_2 -Gemische sowie Wasserstoff für die Reduktionsversuche herangezogen. Hierbei spielt das Zinkoxid wiederum untergeordnete Rolle in dem bereits genannten Phasensystem; nach dessen Reduktion und Verdampfung sind das Chrom- und Eisenoxid sowie der Schlackenanteil bestimmend. Zusätzlich erfolgten Untersuchungen hinsichtlich des Sinter- und Erweichungsvorganges innerhalb der Probe sowie von synthetisch hergestelltem Zinkferrit. Als problematisch ist die thermodynamische Berechnung zu sehen, da aufgrund fehlender thermodynamischer Hintergrunddaten sich in den meisten Fällen unbrauchbare Phasensysteme ergeben.

Aufgrund des enorm komplexen Aufbaus solcher Reststoffe und den thermodynamisch schwer zu generierenden Daten stellt das Erhitzungsmikroskop in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie eine leistungsstarke Analysenmethode zur Charakterisierung komplizierter Phasensysteme dar, welche den Bereich der Schlackenanalytik und -modellierung in den nächsten Jahren bestimmen wird.

Bei Betrachtung des momentanen Wissenstandes auf diesem Sektor, den vorliegenden Daten aus der Arbeit und den steigenden Anforderungen seitens der Industrie ist die Fortsetzung der Forschungsaktivitäten im Bereich der Schlackenmetallurgie unumgänglich.

19. Literaturverzeichnis

- [1] Agricola G.: De Re Metallica Libri XII – Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen, Matrix Verlag GmbH, Wiesbaden, (2006).
- [2] Rütten, J.: Application of the Waelz Technology on Resource-Resource-Recycling of Steel Mill Dust. SEASI Quarterly, Vol. 35, No. 4, (2006), 13 – 19.
- [3] Rütten, J.: Application of Pyrometallurgical Processes on Resource Recycling of Steel Mill Dust, Seminarunterlagen, GDMB – 55th Zinc Experts Committee Meeting, Balen, (2007).
- [4] Schmitt, R. J., C. Lembit Kusik, R. O’Neil, P.M. Cowx and C.T. Schade: Minimizing electric arc furnace dust generation. Proceedings, 55th Electric Furnace Conference, Chicago, (1997), 567 – 581.
- [5] Huber, J. C., F. Patisson, P. Rocabois, J.-P. Birat and D. Ablitzer: Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. Proceedings, REWAS '99 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, (1999), 1483 – 1492.
- [6] World steel production: Homepage: <<http://www.worldsteel.org/pictures/newsfiles/2009%20graphs%20and%20figures.pdf>> (Abruf: 08.06.2010)
- [7] Gara S. und S. Schrimpf: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie, Monographien Band 92, Wien, (1998), Homepage: <<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M092.pdf>> (Abruf: 08.06.2010).
- [8] Winter B., et al: Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich, Umweltbundesamt GmbH, Wien, (2005), Homepage: <<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0003.pdf>> (Abruf: 16.09.2010).
- [9] Bundesministerium für Land- Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006 (2006).
- [10] Buschta D. und S. Ebner: Eluierversuche für schwermetallhaltige Hüttenreststoffe sowie Gegenüberstellung der Deponieklassen in Österreich/Deutschland/Schweiz, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, (2008).
- [11] Weltweite Stahlerzeugung (1997), Homepage: <http://www.stahl-online.de/wirtschaft_und_politik/stahl_in_zahlen/Dokument/2009/Weltweite_Stahlerzeugung.pdf> (Abruf: 11.06.2010).
- [12] Bundesministerium für Land- Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Deponieverordnung 2007 (2007).
- [13] Guézennec A-G., et al: Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. Powder Technology 157, (2005), 2 – 11.
- [14] Hammer A. und F. Z. Sükür: Prozessintegrierter Umweltschutz, Vorlesungsunterlagen, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Montanuniversität Leoben, (2009).

-
- [15] European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industry, (2001). Homepage: http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-e/bvt_nichteisenmetallindustrie_vv.pdf (Abruf: 25.06.2008).
- [16] Report on Best Available Techniques (BAT) in the Electric Steelmaking Industry (1997), Homepage: <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2488.pdf> (Abruf: 09.06.2010).
- [17] Ist der Wälzprozess für EAF-Staub noch zeitgemäß? Stand der Technik und Herausforderungen (2009), Homepage: <http://www.valo-res.com/pdf/Leoben2009-DE.pdf> (Abruf: 09.06.2010).
- [18] Wälzverfahren im Drehrohrofen, Homepage: http://www.befesa-steel.com/corp/web/de/servicios/tecnologia/horno_rotatorio/index.html (Abruf: 09.06.2010).
- [19] Rentz O. et al: Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems, Homepage: <http://www.umweltdaten.de/medien/battdfiu.pdf> (Abruf: 04.09.2010)
- [20] Ye G., E. Burstrom: Recovery of zinc from EAF dust – pilot experiences at MEFOS. REWAS 2008, TMS, (2008), 577 – 582.
- [21] EZINEX-Verfahren, Homepage: <http://www.engitec.com/PDF/EZINEX.pdf> (Abruf: 04.09.2010)
- [22] Lockwood J. M.: Eureka process for recycling of electric arc furnace dust (EAFD). REWAS 2008, TMS, (2008), 577 – 582.
- [23] Bilitewski B. und andere: Abfallwirtschaft: Handbuch für Praxis und Lehre. Springer-Verlag, (2000), 558 ff.
- [24] BEFESA, ScanDust AB, Homepage: <http://www.scandust.se/scandust.htm> (Abruf: 05.07.2010)
- [25] Sauert F.: CONTOP® - von A bis Z (Antimon bis Zink). BHM 146, (2001), 194 – 202.
- [26] CONTOP® - von A bis Z, Homepage: <http://sauert.net/contop/index.php> (Abruf: 05.07.2010)
- [27] Lemperle M., C. Bartels-v.Varnbüler, H. J. Rachner: Recovery of iron from residues using the OxiCup technology. MPT International 1/2006, (2006) 18 – 26.
- [28] Jalkanen H. und andere: Recycling of steelmaking dusts – The Radust concept. Journal of Mining and Metallurgy, 41 B, (2005), 1 – 16.
- [29] Tetronics Limited: Plasma Systems, Homepage: <http://www.tetronics.com> (Abruf: 15.12.2007).
- [30] Gaskell, D. R., et al: The recovery of alloy elements from E.A.F./A.O.D., The Reinhardt Schuhmann International Symposium, Colorado, (1986).
- [31] Alcock, C. B., et al: PEAR: The Tibur Howden Extended Arc Reactor, Toronto, (1987).
- [32] Alcock, C. B., et al: Operation of a 1-MW plasma reactor/Zn-Pb condenser pilot plant for recovery of metals from arc furnace dust, Pyrometallurgy `87 Symposium, London, (1987).

-
- [33] Scanarc Plasma Technologies AB: Homepage: <<http://www.scanarc.se/pages/company.asp>>. (Abruf: 15.12.2007).
- [34] Verscheure K., et al: Modelling of a Submerged Plasma Process for Zn-Containing Residues Treatment, Proceeding of EMC, Nürnberg, (2005).
- [35] Jones R. T. and T. R. Curr: Pyrometallurgy at Mintek: Homepage: <http://www.pyrometallurgy.co.za/Pyro2006/Papers/127_Mintek.pdf>, (Abruf: 14.12.2007).
- [36] Schoukens A.: The Enviroplas™ Process for the recovery of zinc, chromium, and nickel from steel-plant dusts. Homepage: <http://www.mintek.co.za/Pyromet/EnviroS/EnviroS.htm>, (Abruf: 11.12.2007).
- [37] Grund G.: Verarbeitung metallhaltiger Stäube im Elektroofen bei Chargierung durch eine Hohlelektrode, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen, (1995).
- [38] Denton G. M., et al: EAF Steel Dust Processing, Homepage: <http://www.mintek.co.za/Pyromet/Files/2005Denton.pdf>, (Abruf: 11.12.2007).
- [39] Schoukens A.: Pilot-plant production of Prime Western grade zinc from lead blast-furnace slags using the Enviroplas process, Homepage: <<http://www.mintek.co.za/Pyromet/LBFS/LBFS.htm>>. (Abruf 11.12.2007).
- [40] Neuschütz D.: Metallurgical applications of high power arc heating systems, High Temp. Material Processes 4, (2000), 309 – 321.
- [41] Herlitz H.G.: The Plasmadust process for recovery of metals from waste oxides, Resources and Conservation 9, (1982), 191 – 198.
- [42] Dieter Neuschütz: Plasma processing of dusts and residues, Pure & Appl. Chem., Vol. 68, (1996), 1159 – 1165.
- [43] Peters K., C. Pelz, H. Wilhemi, F. Riedel, E. Steinmetz und H.J. Einbrodt: Behandlungsverfahren zur Aufbereitung und Inertisierung von Hüttenwerksreststoffen, insbesondere Filterstäube der Edeltahlerzeugung in Elektrostahlwerken, Wissenschaft und Umwelt 4, (1992), 319 – 325.
- [44] Chapman C.: Plasma treatment for recovery of steel plant dusts, Steel Times, Volume 216, Issue 5, (1988), 258 – 264.
- [45] Anon A.: Recycling stainless steelmaking dust using a DC arc furnace, Steel Times, Volume 221, Issue 11, (1993), 481 – 482.
- [46] Matsui T., N. Ishiwata, T. Uchiyama, Y. Hara, M. Suito and T. Matsumoto: Smelting Reduction Process with a coke packed bed for dust recycling, SEASI Quarterly,(2000), 22 – 30.
- [47] Hasegawa S., H. Kokubu and Y. Hara: Development of a Smelting Reduction Process for Recycling Steelmaking Dust, Kawasaki Steel Technical Report No 38, (1998), 32 – 37.
- [48] Yamada S., Y. Hara and H. Itaya: Simultaneous recovery of zinc and iron from electric arc furnace dust with a coke-packed bed smelting reduction process, Iron and Steel Engineer, (1998), 64 – 67.

-
- [49] Grant R. T., J. Pargeter und J. Mac Dougall: Das Inmetco-Direktreduktionsverfahren für Hüttenwerksstäube und Eisenerz; Stahl und Eisen 103, Nr. 9, (1983), 411 – 413.
- [50] K. L. Money, R.H. Hanewald, R.R. Bleakney: Inmetco Technology for Steel Mill Waste Recycling, Electric Furnace Conference Proceedings, Iron and Steel Society, (2000).
- [51] Ichikawa H. and H. Morihige: Rotary hearth furnace process for steel mill waste recycling and direct reduced iron making; La Revue de Métallurgie-CIT, (2003), 349 – 354.
- [52] Möller S.: Entwicklung eines Reaktors zur solarthermischen Herstellung von Zink aus Zinkoxid zur Energiespeicherung mit Hilfe konzentrierter Sonnenstrahlung, Dissertation, ETH Zürich (2001).
- [53] Keunecke M.: Die solarthermische Dissoziation von Zinkoxid: Experimentelle Untersuchungen und Modellierung der Rückreaktion, Dissertation, Universität Augsburg (2004).
- [54] Neinavaie H., H. Pirkl und C. Trimbacher: Herkunft und Charakteristik von Stäuben, Umweltbundesamt Wien (2000).
- [55] Bernardes A. M.: Charakterisierung von Galvanikschlamm und pyrometallurgische Verarbeitung zur Verbesserung ihrer Umweltverträglichkeit, Dissertation, Fachbereich 06, Universität Berlin (1997).
- [56] Ma G.: Cr(VI)-containing Electric furnace dust and filter cake: Characteristics, formation, leachability and stabilisation, dissertation, Faculty of Engineering, Built Environment and Information Technology, University of Pretoria (2005).
- [57] Mantovani M. C., C. Takano and P. M. Büchler: EAF and secondary dust characterisation, Ironmaking and Steelmaking, Vol 31, No 4, (2004), 325 – 332.
- [58] Sofilic, T., A. Rastovcan-Mioc, S. Cerjan-Stefanovic, V. Novosel-Radovic and M. Jenko: Characterization of steel mill electric-arc furnace dust, Journal of Hazardous Material B104, (2004), 59 – 70.
- [59] Machado, J.G.M.S., et al.: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Material B136, (2006), 953 – 960.
- [60] Machado, J.G.M.S., et al.: Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases. Materials Research, Vol. 9, No. 1, (2006), 41 – 45.
- [61] Nolasco-Sobrinho, P.J., D.C.R. Espinosa und J.A.S. Tenorio: Characterisation of dusts und sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. Iron and Steelmaking, Vol. 30, No. 1, (2003), 11 – 17.
- [62] Mantovani, M. C., C. Takano und P. M. Büchler: EAF and secondary dust characterisation. Iron and Steelmaking, Vol. 31, No. 4, (2004), 325 – 332.
- [63] Laforest, G. und J. Duchesne: Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. Journal of Hazardous Materials B135, (2006), 156 – 164.
- [64] Peters K.: Verhalten der Wert- und Reststoffe bei der Hochtemperatur-Behandlung von Filterstäuben aus Elektrolichtbogenöfen, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen, (1993).
-

-
- [65] Institut für Geotechnik: Charakterisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen und deren Immobilisierung mit Tonmineralien, Band 205 4/93, ETH Zürich, (1993).
- [66] Europäisches Komitee für Normung (CEN): Ö-Norm EN 12457-4 Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung –Übereinstimmungsuntersuchungen für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen, Teil 4, (2002).
- [67] AiF: Untersuchungen zum Umweltverhalten von Eisenhüttenschlacken unter dem Gesichtspunkt neuer europäischer Regelung, AiF 14469, (2005).
- [68] Lopez D. A. R.: Eluierung von Bleischlacken, Dissertation, Fachbereich 06, Universität Berlin, (1997).
- [69] Reimer L. und G. Pfefferkorn: Raster-Elektronenmikroskopie, Springer Verlag Berlin (1977).
- [70] Hemminger W. F. und H. K. Cammenga: Methoden der thermischen Analyse, Springer-Verlag (1989).
- [71] Hesse A.: Bildanalyse-System für Erhitzungsmikroskope & optische Dilatometer, Handbuch (2002).
- [72] ASTM D5341-99 (2010): Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).
- [73] DIN 51730:2007-09: Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens
- [74] IFA: GESTIS-Stoffdatenbank – Gefahrenstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Homepage: <<http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank>>, (Abruf: 25.03.2008).
- [75] Merck KGaA: Merck Chemie Datenbank, Homepage: <<http://www.merck-chemicals.com>>, (Abruf: 25.03.2008).
- [76] VCH: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A 1 – A 28, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, (1989).
- [77] Grupp R.: Aufklärung des kooperativen Materialtransports während des Sinterns mittels Computer-Tomographie, Disseratation, Fakultät für Maschinenwesen, TU Dresden, (2008).
- [78] Tomas J.: Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik, Vorlesungsunterlagen, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Magdeburg, (2009).
- [79] Borho K., et al: Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik, Chem.-Ing.-Tech. 63, Nr. 8, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, (1991), 792 – 808.
- [80] Schlackenatlas. Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, (1981).
- [81] Jang J. S., S. J. Hong and J. S. Lee: Synthesis of zincferrit and its photocatalytic application under visible light, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 54, No1, (2009), 204 – 208.
- [82] Huaming Y. et al: Synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanocrystallites by mechanochemical reaction, Journal of Physics an Chemistry of Solids 65, (2004), 1329 – 1332.

- [83] Griessacher T.: Charakterisierung und Untersuchung des Schmelzverhaltens von komplexen Sekundärrohstoffen aus der Stahlmetallurgie, Diplomarbeit, (2008).
- [84] Kaindl M.: Charakterisierung von Stäuben im ternären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, Diplomarbeit, Institut für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, (2010).

20. Abkürzungsverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskop
DTA/TG	Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie
EAF	Electric arc furnace
CONTOP	Continuous smelting and Topblowing
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
RdH	Riedel de Haën
SA	Sigma Aldrich
CRI	Coke Reactivity Index
EMI	Erhitzungsmikroskop
XRD	Röntgendiffraktometrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Norm
BAT	Best Available Technology

21. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Rohstahlproduktion weltweit seit 1970 ^[6]	3
Abbildung 2: Gegenüberstellung des Recycling- sowie Deponieanteils bei EAF-Stäuben ^{[3],[83]}	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Staubentstehungsmechanismen im EAF ^[13]	9
Abbildung 4: Schema zum Platzen von Gasblasen ^[13]	10
Abbildung 5: Beispiele für Schwerkraftentstauber ^[14]	11
Abbildung 6: Fliehkraftabscheider ^[14]	11
Abbildung 7: Beispiele für Nassentstauber ^[14]	12
Abbildung 8: Darstellung der Elektroabscheidung ^[14]	12
Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Schlauchfilteranlage ^[14]	13
Abbildung 10: Prozessschema des Wälzverfahrens ^[18]	15
Abbildung 11: Verfahrensschema und Anlagenkonstruktion eines Drehherdofens ^[84]	16
Abbildung 12: Schema der DC-Lichtbogenofenanlage zur EAF-Staub-Aufbereitung ^{[20],[84]}	18
Abbildung 13: Elektrolichtbogenofen mit Bypass-Filter-System ^{[20],[84]}	18
Abbildung 14: Prozessablauf beim EZINEX-Verfahren ^{[21],[84]}	19
Abbildung 15: Ternäres System CaO-ZnO-Fe ₂ O ₃ bei 1000 °C ^{[21],[84]}	20
Abbildung 16: Prozessschema des ScanDust-Verfahrens ^{[23],[24],[84]}	21
Abbildung 17: CONTOP [®] -Schmelzzyklon ^{[25],[26],[84]}	22
Abbildung 18: Prozessschema des Carbofer-Verfahrens ^[8]	22
Abbildung 19: Elementvielfalt und -konzentration in den untersuchten Stahlwerksstaubproben	25
Abbildung 20: Aufbau und Funktionsweise einer Lasergranulometrie (© Retsch GmbH)	28
Abbildung 21: Veränderung der Korngrößenverteilung von Probe 17 in Abhängigkeit von der Zeit, Ultraschallzeiten: 0 sec. (rot) / 30 sec. (grün) / 30 sec. (blau) / 30 sec. (magenta) / 60 sec. (braun) / 30 sec. (gelb), Trägerflüssigkeit: Isopropanol	28
Abbildung 22: Veränderung der Korngrößenverteilung von Probe 21 über die Zeit, Ultraschallzeiten: 0 sec. (rot) / 60 sec. (grün) / 30 sec. (blau) / 60 sec. (magenta) / 60 sec. (braun) / 60 sec. (ocker) / 30 sec. (dunkelblau), Trägerflüssigkeit: Isopropanol	29
Abbildung 23: Konzentrationsverläufe einiger Elemente im Stahlwerksstaub in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße auf Basis von DIN ISO 3310/1	30
Abbildung 24: Schüttdichtemessgerät nach EN 23923-1	31
Abbildung 25: Partikelformen in Stahlwerksstäuben	34
Abbildung 26: Photographische Dokumentation der Probe 17	35
Abbildung 27: REM-Aufnahmen von Probe 17 nach einer Glühung zwischen 1000 °C – 1500 °C ^[83]	36
Abbildung 28: Elementverteilungsbilder von Probe 17 bei 1300 °C ^[83]	37
Abbildung 29: DSC/DTA/TG-Messgerät (links), Messkopf mit Pt-Ir-Tiegeln (rechts)	38
Abbildung 30: DTA/TG Kurve von Probe 5	39
Abbildung 31: Erhitzungsmikroskop (links), Probe auf Probenträger vor Ofenöffnung (rechts)	40
Abbildung 32: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe 5 und Probe 17 an Luft	41
Abbildung 33: Schattenbildarstellung von Probe 5 und Probe 17	41

Abbildung 34: Schattenbilder zur Definition der charakteristischen Temperaturen laut DIN 51730:2007-09	42
Abbildung 35: Vergleich zweier Schattenbildserien zwecks Definition des Fest-Flüssig-Überganges	43
Abbildung 36: JEOL JXA 8200 Mikrosonde im Zentrum	44
Abbildung 37: Ergebnis der Mikrosondenanalyse an Probe 2	45
Abbildung 38: Phasenanalyse diverser Verbindungen mittels XRD von Probe 17	46
Abbildung 39: Korngrößenverteilung der verschiedenen Reinststoffe	50
Abbildung 40: REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie der Reinststoffe	52
Abbildung 41: Erweichungsverlauf der Reinststoffe an Luft (I)	53
Abbildung 42: Erweichungsverlauf der Reinststoffe an Luft (II)	54
Abbildung 43: Gegenüberstellung reale (links) und synthetische (rechts) Staubprobe	56
Abbildung 44: Photographische Dokumentation der Probe 17 _{synth.}	57
Abbildung 45: REM-Aufnahmen von Probe 17 _{synth.} nach einer Glühung zwischen 1300 °C – 1500 °C	57
Abbildung 46: Gegenüberstellung von Probe 5 _{real} und 17 _{real} mit Probe 5 _{synth.} und 17 _{synth.} an oxidierender Atmosphäre (synthetische Luft)	58
Abbildung 47: Gegenüberstellung von Probe 5 _{real} und 17 _{real} mit Probe 5 _{synth.} und 17 _{synth.} an reduzierender Atmosphäre (H ₂)	59
Abbildung 48: Erweichungsverhalten von Probe 13 _{synth.} bei variierendem Schlackenanteil und Basizität ^[84]	61
Abbildung 49: Erweichungsverhalten von Probe 16 _{synth.} bei variierender Schlackenbasizität ^[84]	62
Abbildung 50: Erweichungsverlauf unterschiedlicher SiO ₂ -Korngrößenfraktionen	63
Abbildung 51: Erweichungsverlauf von SiO ₂ in Abhängigkeit von der Temperatur und der mittleren Korngröße	64
Abbildung 52: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe DrPr1 mit unterschiedlichen SiO ₂ - Korngrößenfraktionen	65
Abbildung 53: Vergleich des Erweichungsverhalten von Probe DrPr35 mit unterschiedlichen SiO ₂ - Korngrößenfraktionen	66
Abbildung 54: Analysenbereich des quasi-ternären Systems Fe ₂ O ₃ -ZnO-Cr ₂ O ₃ ^[84]	68
Abbildung 55: Erweichungsverlauf der Proben 1, 2, 4 und 7 bei zunehmenden Zinkoxidgehalt ^[84]	69
Abbildung 56: Erweichungsverlauf der Proben 22, 1, 3, 6, 10 und 14 bei zunehmendem Chromoxidgehalt ^[84]	70
Abbildung 57: Erweichungsverläufe der Proben 21 bis 29 im quasi-binären System Fe ₂ O ₃ -ZnO ^[84]	71
Abbildung 58: Erweitertes Phasensystem Fe ₂ O ₃ -ZnO-Cr ₂ O ₃	72
Abbildung 59: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe 3 (Voruntersuchung) und Probe DrPr13 (Erweiterung)	74
Abbildung 60: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe 28 (Voruntersuchung) und Probe DrPr5 (Erweiterung)	74
Abbildung 61: Erweichungsverläufe der Proben DrPr1 bis DrPr9 im quasi-binären System Fe ₂ O ₃ -ZnO	75
Abbildung 62: Untersuchungen zur Bestimmung des eutektischen Punktes im quasi-binären System Fe ₂ O ₃ -ZnO	76
Abbildung 63: Erweichungsoberfläche mit zugehörigem Konturplot des quasi-binären Systems Fe ₂ O ₃ -ZnO	77
Abbildung 64: Konturplot des quasi-binären Systems Fe ₂ O ₃ -ZnO	77

Abbildung 65: Erweichungsverlauf der Proben im quasi-binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	78
Abbildung 66: Erweichungsoberfläche mit zugehörigem Konturplot des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	79
Abbildung 67: Konturplot des quasi-binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	79
Abbildung 68: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zwischen 600 °C und 850 °C	81
Abbildung 69: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zwischen 900 °C bis 1150 °C.....	82
Abbildung 70: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zwischen 1200 °C und 1450 °C	83
Abbildung 71: Erweichungsverlauf des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ zwischen 1500 °C und 1600 °C	84
Abbildung 72: Binäres Schlackensystem von CaO und Al_2O_3	85
Abbildung 73: Einfluss des Trägermaterials auf das Erweichungsverhalten von reinen CaO/SiO_2 -Schlacken bei variierender Basizität	86
Abbildung 74: Binäres Schlackensystem von CaO und SiO_2 ^[80]	87
Abbildung 75: Vergleich zwischen den Erweichungsverläufen der Eckpunkte des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ auf Basis von Al_2O_3 - und Pt/Rh-Plättchen an Luft	88
Abbildung 76: Vergleich der Erweichungsverläufe von charakteristischen Begrenzungspunkten innerhalb des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ auf Basis von Al_2O_3 - und Pt/Rh-Plättchen an Luft	89
Abbildung 77: EDX-Mapping der geschliffenen Staubprobe DrPr24	90
Abbildung 78: Erweichung- und Zersetzungsverhalten der verwendeten Holzkohle unter Kohlendioxidatmosphäre	95
Abbildung 79: Vergleich des Erweichungsverlaufes der Proben Holzkohle, DrPr13 _{red} und DrPr13 _{ox}	95
Abbildung 80: Auswertung der Abgasanalyse zum Reduktionsversuch der Probe DrPr13	97
Abbildung 81: Vergleich des Erweichungsverlaufes von Probe DrPr13 unter oxidierenden sowie reduzierenden Bedingungen mittels CO/CO_2 -Gemisch	98
Abbildung 82: Starker Bläheeffekt von Probe DrPr13 unter CO -Atmosphäre	100
Abbildung 83: Chronologischer Ablauf des Blähvorganges von DrPr13 unter CO -Atmosphäre	100
Abbildung 84: Erweichungsverlauf der Proben DrPr1 bis DrPr7 im quasi-binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ unter reduzierender H_2 -Atmosphäre	102
Abbildung 85: Erweichungsverlauf der Basisoxide im Vergleich mit einer Referenzprobe unter H_2 -Atmosphäre	102
Abbildung 86: Erweichungsverlauf der Proben DrPr1 bis DrPr39 im quasi-binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ unter reduzierender H_2 -Atmosphäre	105
Abbildung 87: Verschiebung der chemischen Zusammensetzung innerhalb des Systems aufgrund der Zinkverdampfung	106
Abbildung 88: Chronologische Erweichungssequenz von Probe DrPr15 zwischen 1000 °C und 1600 °C mit zugehörigen Erweichungsdiagramm unter oxidierenden Bedingungen...	109
Abbildung 89: Gravimetrischer Verlauf im von Probe DrPr15 im Temperaturbereich zwischen RT und 1.500 °C unter oxidierenden Bedingungen	111
Abbildung 90: REM-Untersuchung einer Sinterbrücke mit zugehöriger Elementverteilung (halbquantitativ).....	111
Abbildung 91: Mechanismen des Erweichens.....	113
Abbildung 92: Zinkferritzellen an der Proben- bzw. Bruchoberfläche	115
Abbildung 93: XRD-Spektrum der synthetisch hergestellten Zinkferritprobe	116

Abbildung 94: Erweichungsverlauf des Zinkferrits im Vergleich zu dessen Basisoxiden unter oxidierenden Bedingungen (Luft)	117
Abbildung 95: Erweichungsverlauf des Zinkferrits im Vergleich zu dessen Basisoxiden unter reduzierender H ₂ -Atmosphäre.....	118
Abbildung 96: Thermodynamische Berechnung des Systems Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	119
Abbildung 97: Thermodynamische Berechnung des Systems Fe ₂ O ₃ -ZnO.....	120
Abbildung 98: Thermodynamische Berechnung des Systems Cr ₂ O ₃ -ZnO	120
Abbildung 99: Korngrößenverteilung von Probe 2, CILAS 715, Methanol.....	137
Abbildung 100: Korngrößenverteilung von Probe 3, CILAS 715, Methanol.....	137
Abbildung 101: Korngrößenverteilung von Probe 5, CILAS 715, Methanol.....	138
Abbildung 102: Korngrößenverteilung von Probe 6, CILAS 715, Methanol.....	138
Abbildung 103: Korngrößenverteilung von Probe 10, CILAS 715, Methanol.....	139
Abbildung 104: Korngrößenverteilung von Probe 11, CILAS 715, Methanol.....	139
Abbildung 105: Korngrößenverteilung von Probe 13, CILAS 715, Methanol.....	140
Abbildung 106: Korngrößenverteilung von Probe 17, CILAS 715, Methanol.....	140
Abbildung 107: Korngrößenverteilung von Probe 19, CILAS 715, Methanol.....	141
Abbildung 108: Korngrößenverteilung von Probe 21, CILAS 715, Methanol.....	141
Abbildung 109: Massenänderung der Staubproben bei einer Glühung an Luft.....	142
Abbildung 110: DTA/TG-Kurve von Probe 2	142
Abbildung 111: DTA/TG-Kurve von Probe 3	143
Abbildung 112: DTA/TG-Kurve von Probe 5	143
Abbildung 113: DTA/TG-Kurve von Probe 6	144
Abbildung 114: DTA/TG-Kurve von Probe 10	144
Abbildung 115: DTA/TG-Kurve von Probe 11	145
Abbildung 116: DTA/TG-Kurve von Probe 13	145
Abbildung 117: DTA/TG-Kurve von Probe 17	146
Abbildung 118: DTA/TG-Kurve von Probe 19	146
Abbildung 119: DTA/TG-Kurve von Probe 21	147
Abbildung 120: DTA/TG-Kurve von Probe 22	147
Abbildung 121: Erweichungsverhalten von Probe _{3synth.} bei variierender Schlackenmenge	149
Abbildung 122: Erweichungsverhalten von Probe _{5synth.} bei variierender Schlackenmenge und -basizität.....	149
Abbildung 123: Erweichungsverhalten von Probe _{10synth.} bei variierender Schlackenmenge und -basizität.....	150
Abbildung 124: Erweichungsverlauf von DrPr12 bis DrPr18 unter oxidierenden Bedingungen	150
Abbildung 125: Erweichungsverlauf von DrPr22 bis DrPr27 unter oxidierenden Bedingungen	151
Abbildung 126: Erweichungsverlauf von DrPr31 bis DrPr35 unter oxidierenden Bedingungen	151
Abbildung 127: Erweichungsverlauf von DrPr39 bis DrPr42 unter oxidierenden Bedingungen	152
Abbildung 128: Erweichungsverlauf von DrPr2 bis DrPr40 unter oxidierenden Bedingungen	152
Abbildung 129: Erweichungsverlauf von DrPr3 bis DrPr41 unter oxidierenden Bedingungen	153
Abbildung 130: Erweichungsverlauf von DrPr4 bis DrPr42 unter oxidierenden Bedingungen	153
Abbildung 131: Erweichungsverlauf von DrPr5 bis DrPr35 unter oxidierenden Bedingungen	154

Abbildung 132: Erweichungsverlauf von DrPr6 bis DrPr27 unter oxidierenden Bedingungen 154
Abbildung 133: Erweichungsverlauf von DrPr7 und DrPr18 unter oxidierenden Bedingungen 155

22. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung von Massen- sowie Edelstählen ...	4
Tabelle 2: EAF-Stahlproduktion und Staubanfall 2006	4
Tabelle 3: Staubmengenanfall der Eisen- und Stahlindustrie in Österreich ^{[7],[8]}	5
Tabelle 4: Recyclingquote an EAF-Staub weltweit 2006	6
Tabelle 5: Chemische Analyse der ausgewählten Proben.....	26
Tabelle 6: Ergebnisse der Probenfeuchtebestimmung	27
Tabelle 7: Schüttdichten der untersuchten Proben	31
Tabelle 8: Eluatwerte der Proben	33
Tabelle 9: Versuchsparameter zur Analyse der Stahlwerksstäube	40
Tabelle 10: Reinstoffe zur Herstellung synthetischer Mischungen	48
Tabelle 11: Versuchsparameter zur Analyse der Reinstoffe	53
Tabelle 12: Schmelz- und Siedetemperaturen der Reinstoffe ^{[74],[75],[76]}	55
Tabelle 13: Versuchsparameter der Erhitzungsmikroskopversuche.....	58
Tabelle 14: Vergleich der charakteristischen Proben unter oxidierenden Bedingungen (synth. Luft) ^[83]	59
Tabelle 15: Vergleich der charakteristischen Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen (Wasserstoff) ^[83]	59
Tabelle 16: Versuchsparameter der Voruntersuchungen	69
Tabelle 17: Versuchsparameter zur Charakterisierung des quasi-ternären Systems Fe ₂ O ₃ -ZnO-Cr ₂ O ₃ unter oxidierenden Bedingungen.....	73
Tabelle 18: Chemische Analyse der beiden Kohlenstoffträger	92
Tabelle 19: Ergebnisse der CRI-Wert Bestimmung von Holzkohle sowie Holzkohlengrieß ^[80]	93
Tabelle 20: Versuchsparameter der Reduktionsversuche mit Kohlendioxid.....	94
Tabelle 21: Versuchsparameter der Reduktionsversuche mit Wasserstoff	101
Tabelle 22: Gegenüberstellung der verschiedenen Reduktionsbedingungen	107
Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung und Reduktionsmittelbedarf der Proben im quasi-ternären Phasensystem Fe ₂ O ₃ -ZnO-Cr ₂ O ₃	148

23. Anhang

23.1 Korngrößenverteilungen der Staubproben

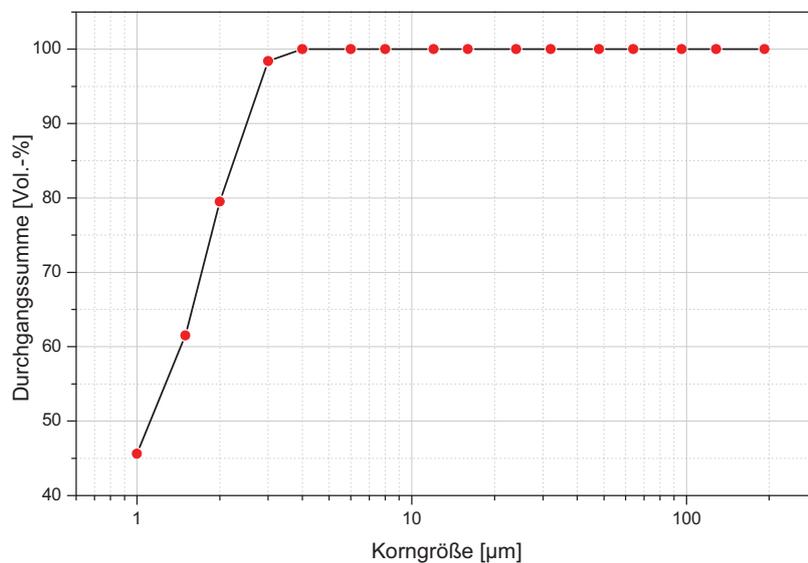


Abbildung 99: Korngrößenverteilung von Probe 2, CILAS 715, Methanol

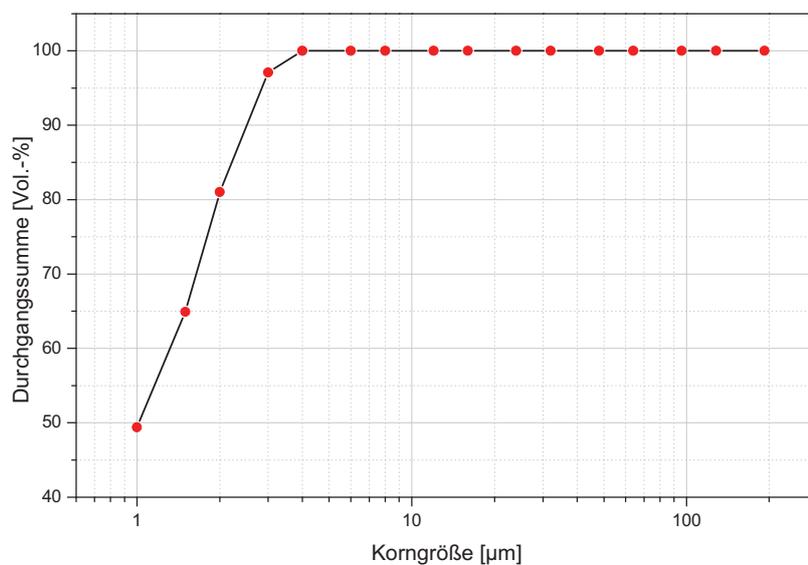


Abbildung 100: Korngrößenverteilung von Probe 3, CILAS 715, Methanol

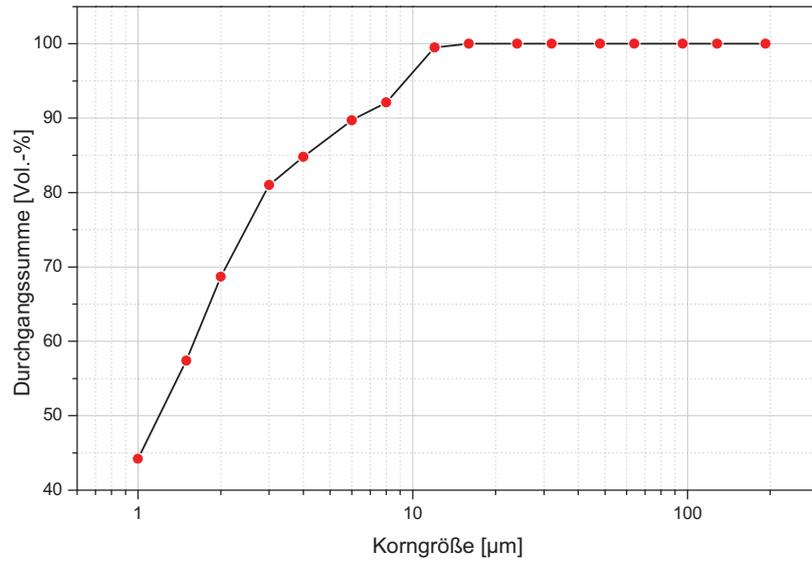


Abbildung 101: Korngrößenverteilung von Probe 5, CILAS 715, Methanol

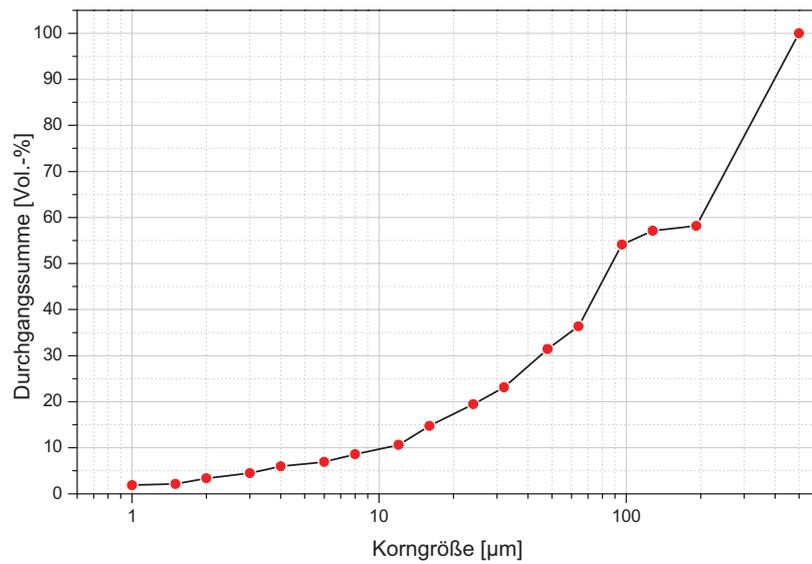


Abbildung 102: Korngrößenverteilung von Probe 6, CILAS 715, Methanol

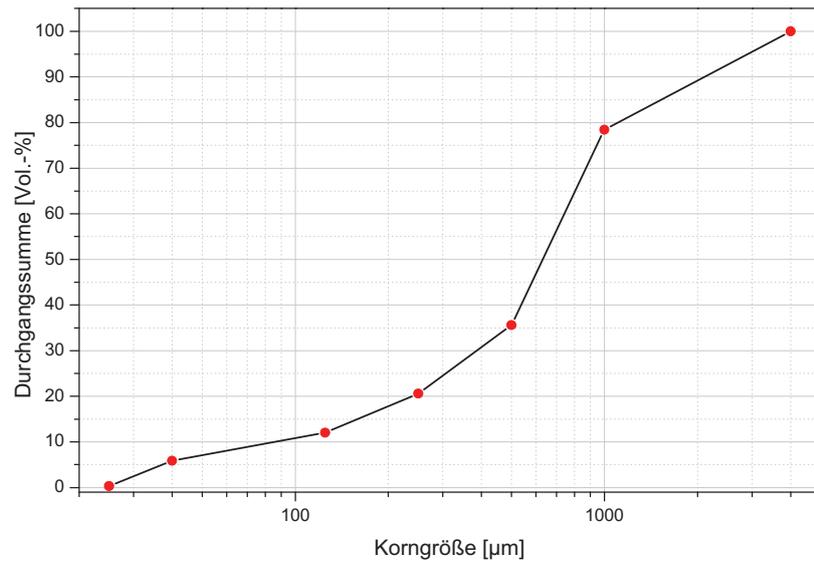


Abbildung 103: Korngrößenverteilung von Probe 10, CILAS 715, Methanol

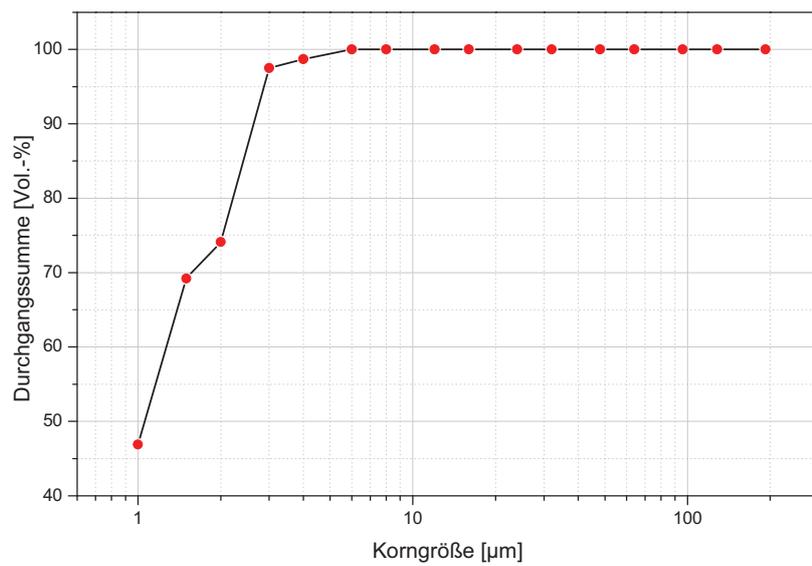


Abbildung 104: Korngrößenverteilung von Probe 11, CILAS 715, Methanol

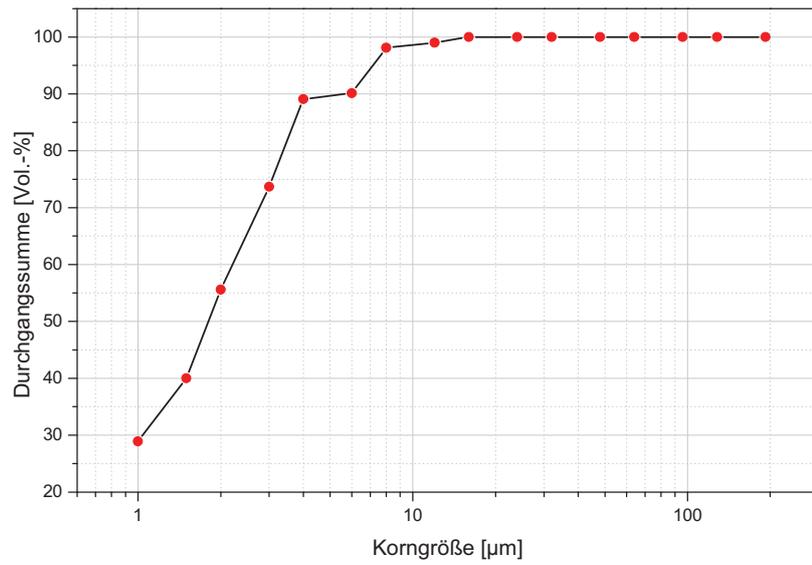


Abbildung 105: Korngrößenverteilung von Probe 13, CILAS 715, Methanol

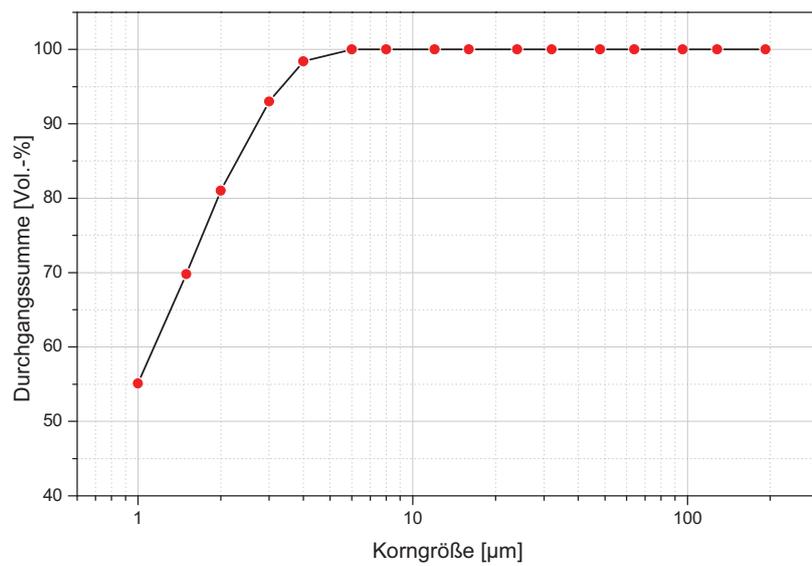


Abbildung 106: Korngrößenverteilung von Probe 17, CILAS 715, Methanol

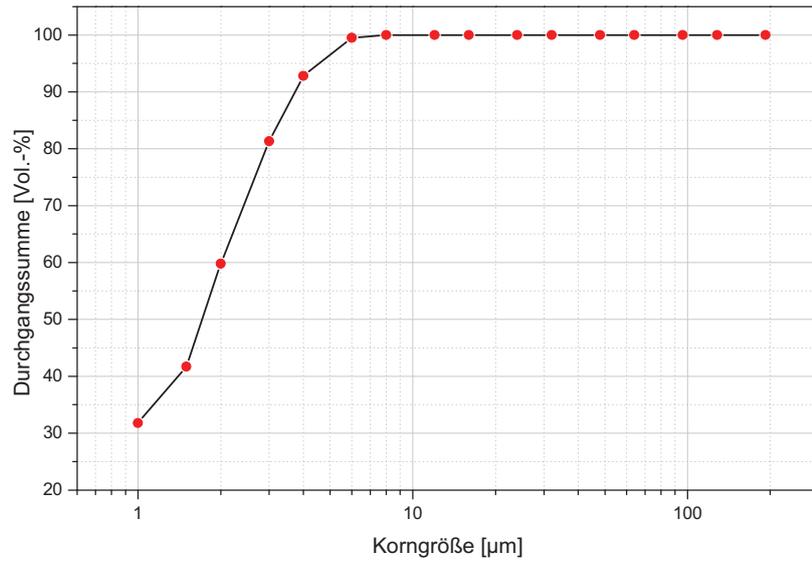


Abbildung 107: Korngrößenverteilung von Probe 19, CILAS 715, Methanol

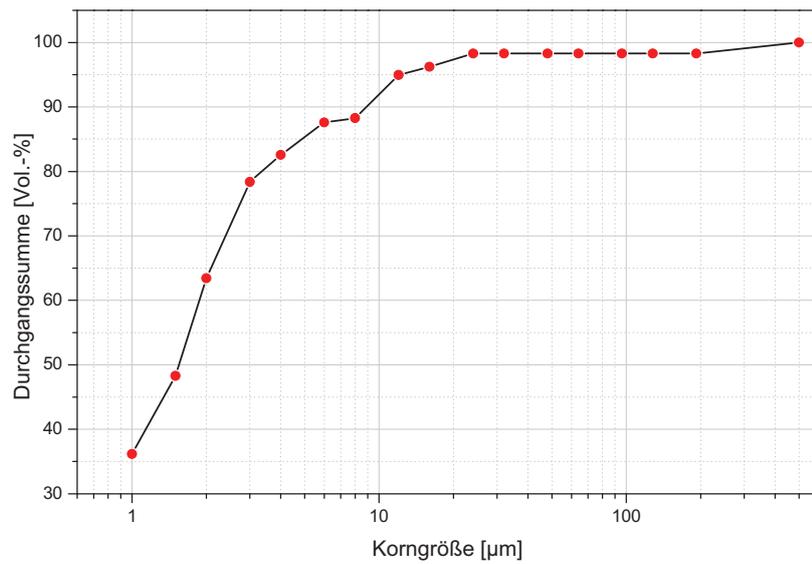


Abbildung 108: Korngrößenverteilung von Probe 21, CILAS 715, Methanol

23.2 Massenänderung der Staubproben nach einer Glühung

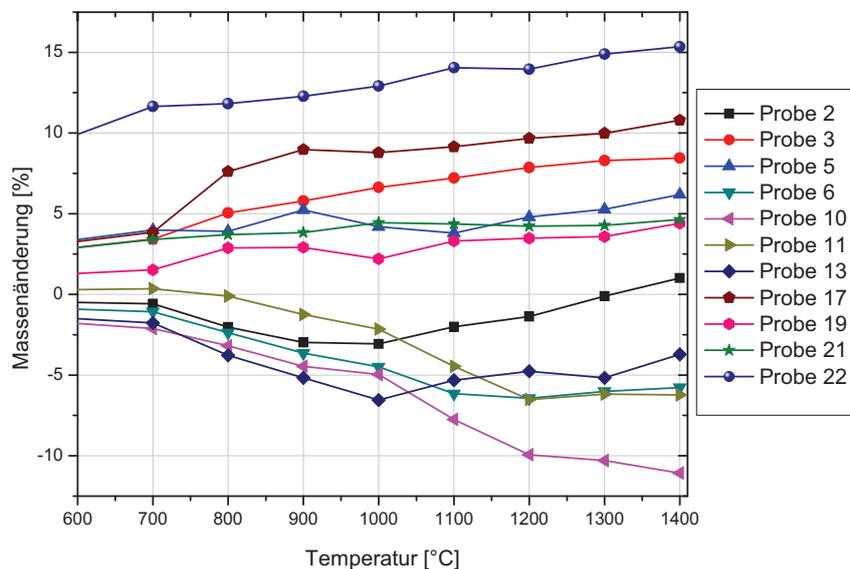


Abbildung 109: Massenänderung der Staubproben bei einer Glühung an Luft

23.3 DTA/TG-Kurven der Staubproben

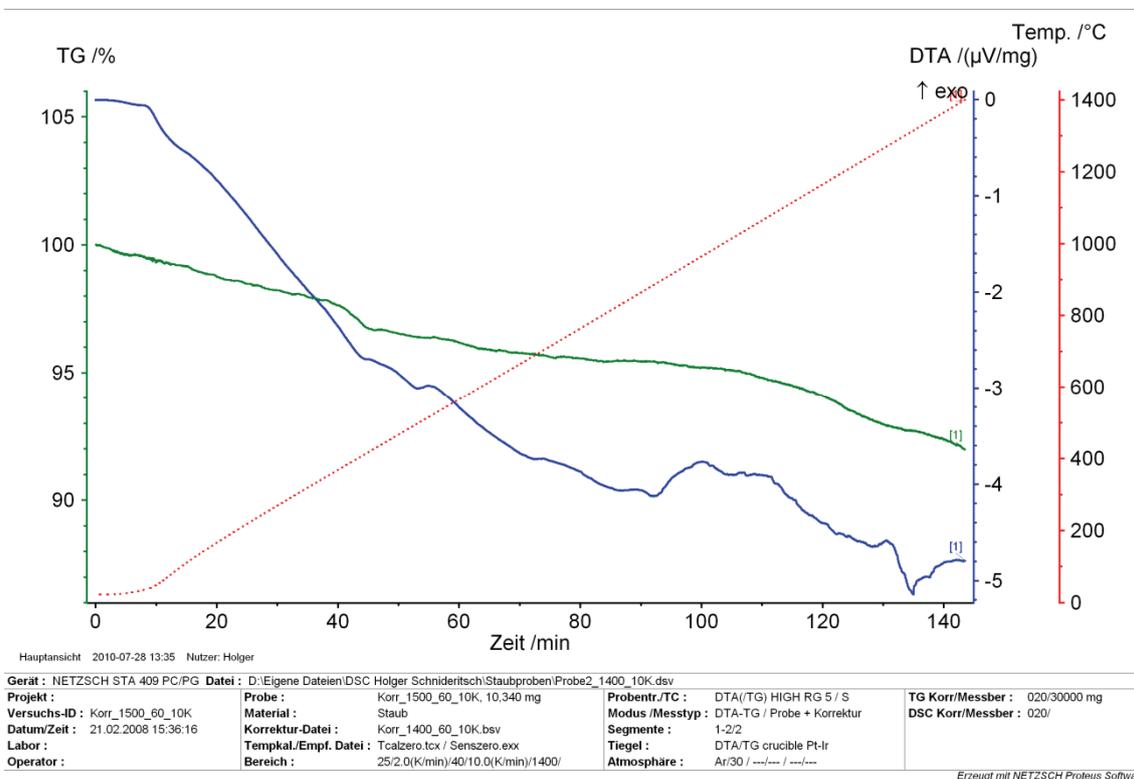


Abbildung 110: DTA/TG-Kurve von Probe 2

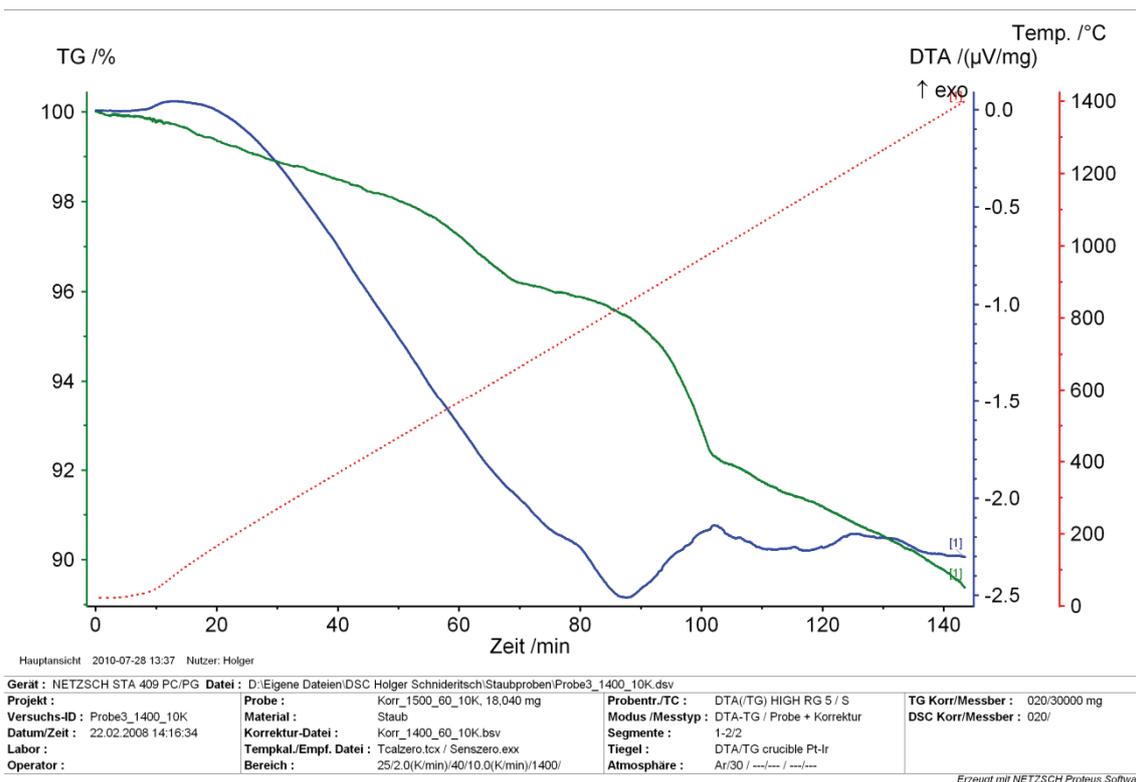


Abbildung 111: DTA/TG-Kurve von Probe 3

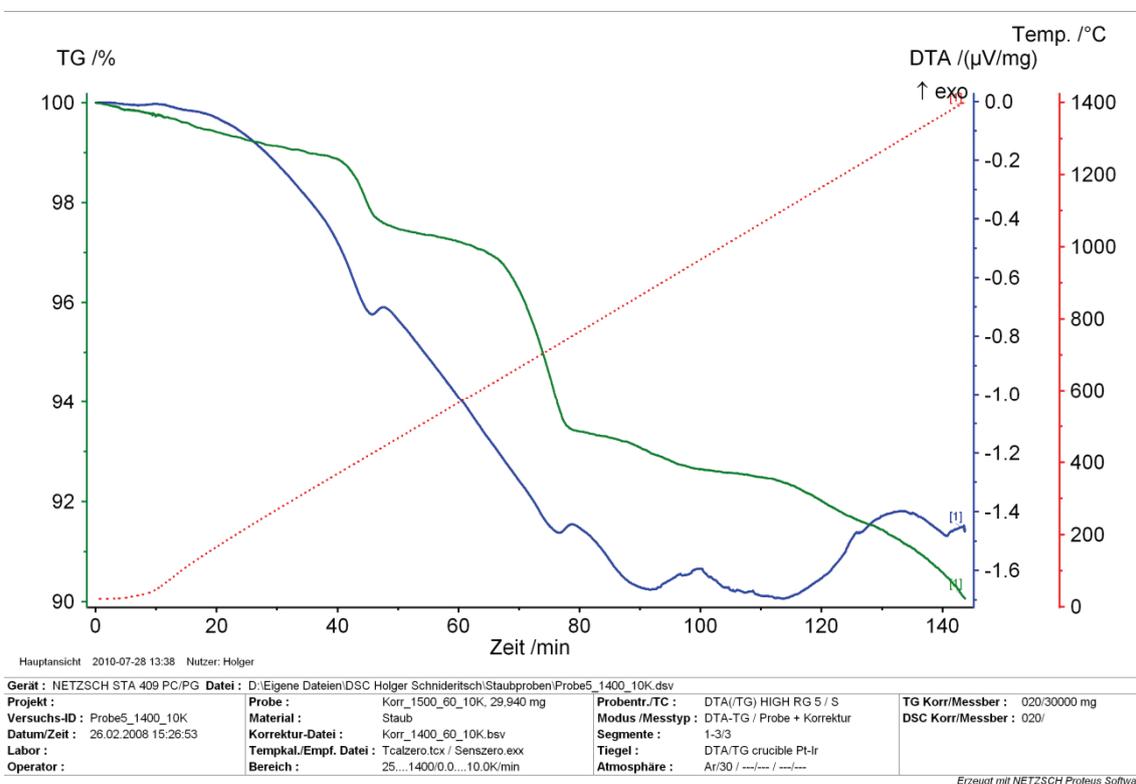


Abbildung 112: DTA/TG-Kurve von Probe 5

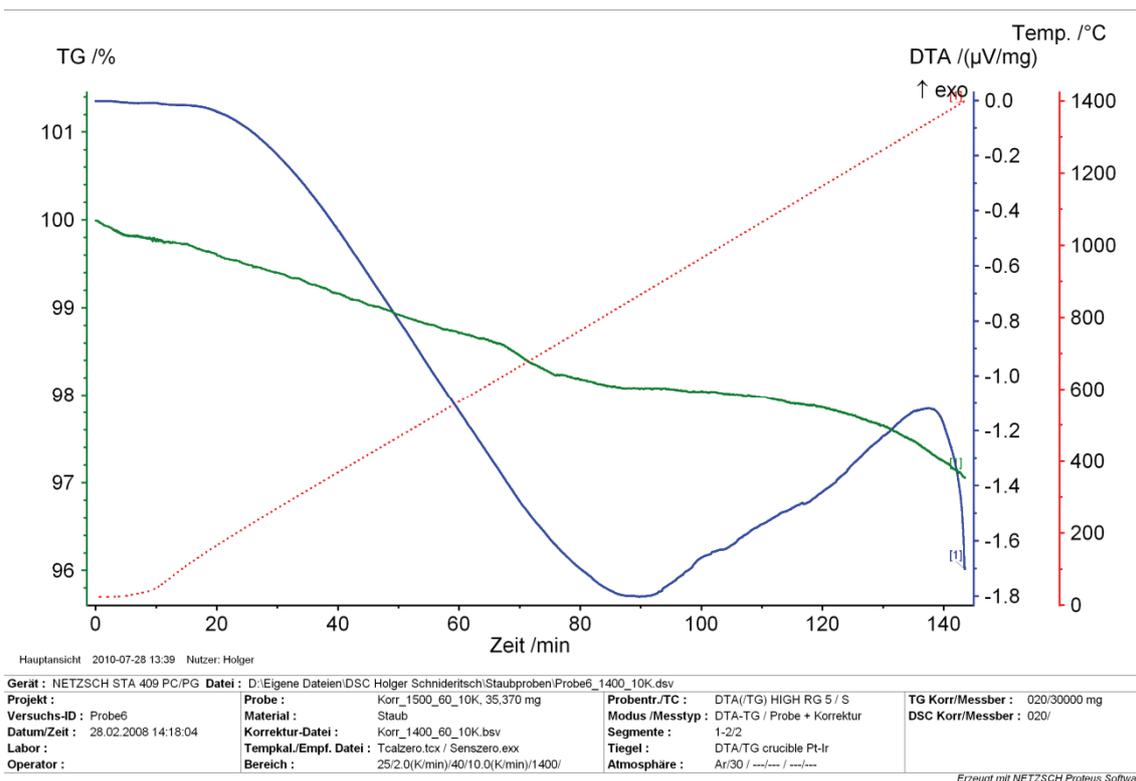


Abbildung 113: DTA/TG-Kurve von Probe 6

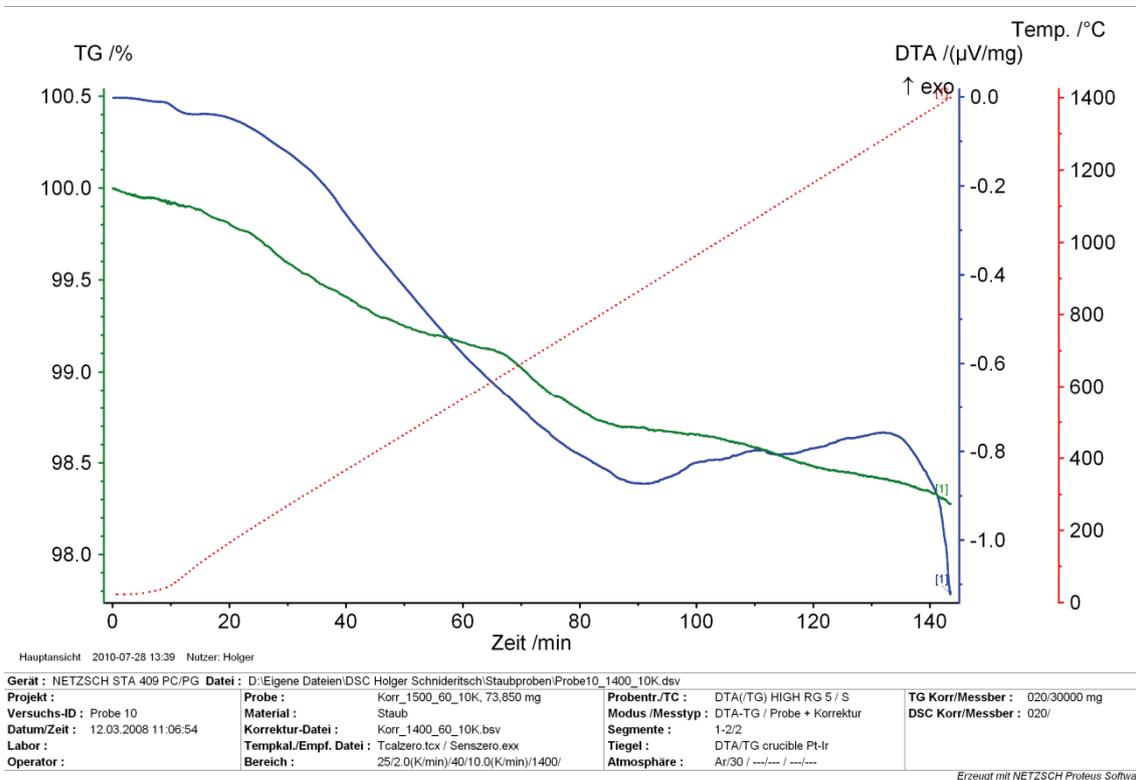


Abbildung 114: DTA/TG-Kurve von Probe 10

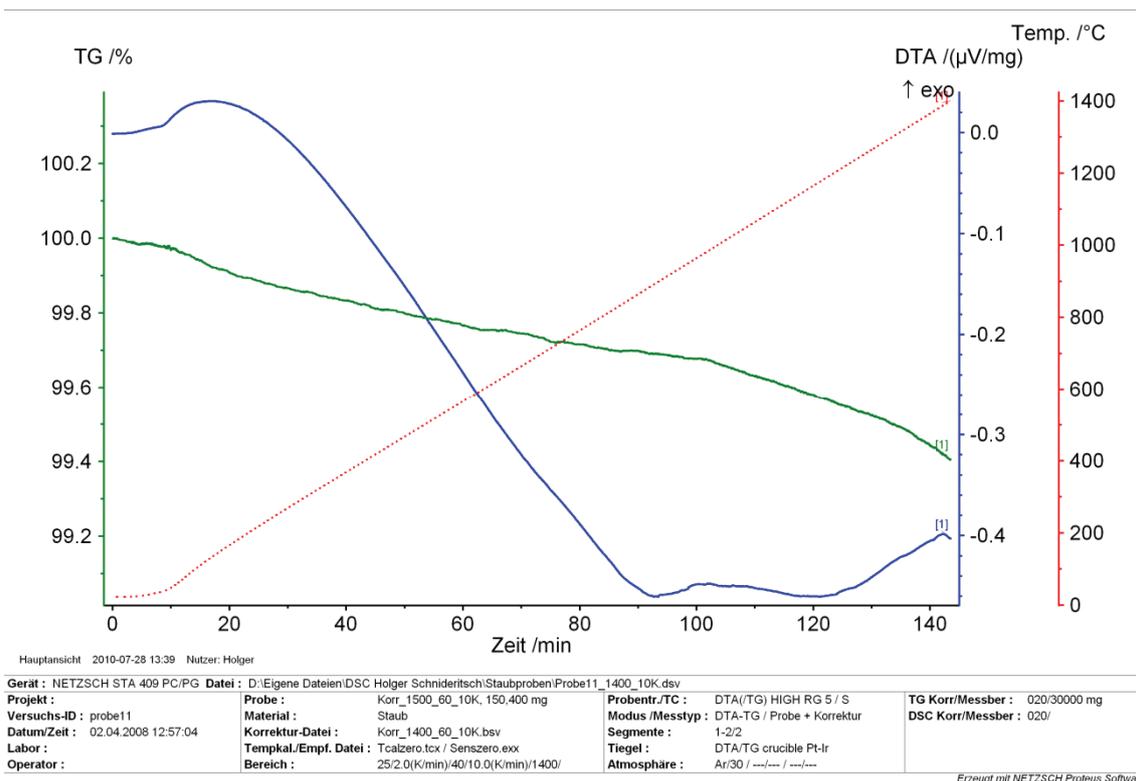


Abbildung 115: DTA/TG-Kurve von Probe 11

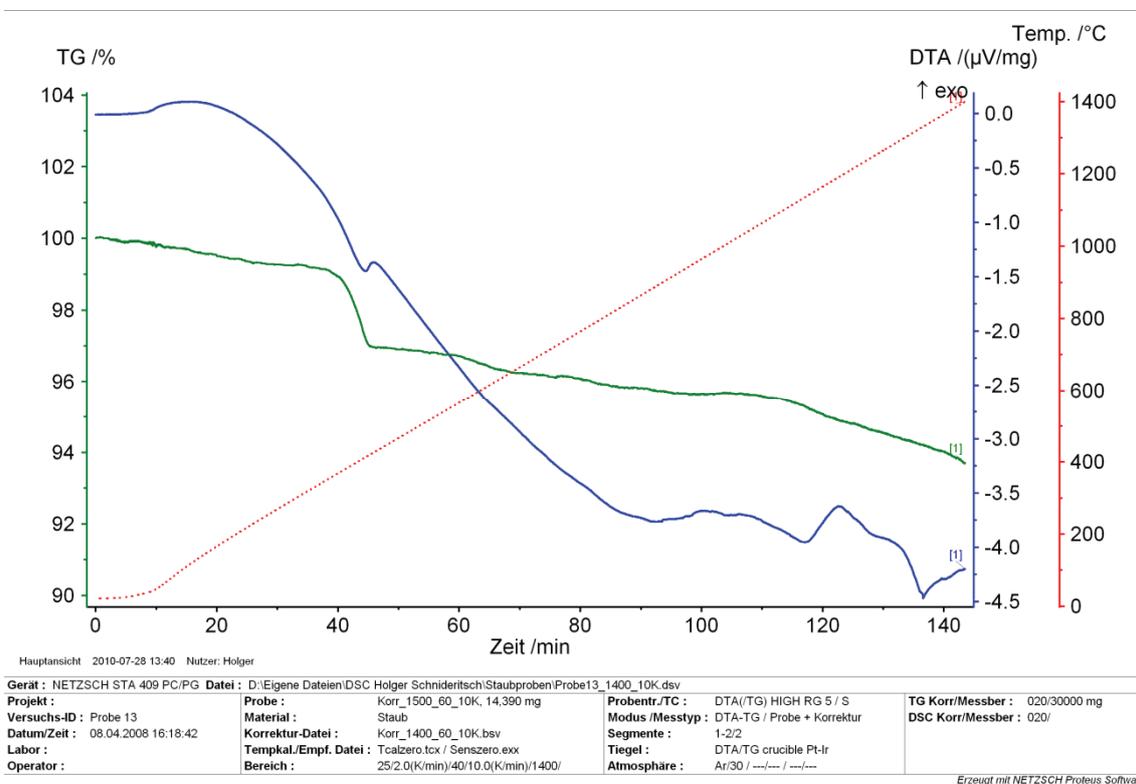


Abbildung 116: DTA/TG-Kurve von Probe 13

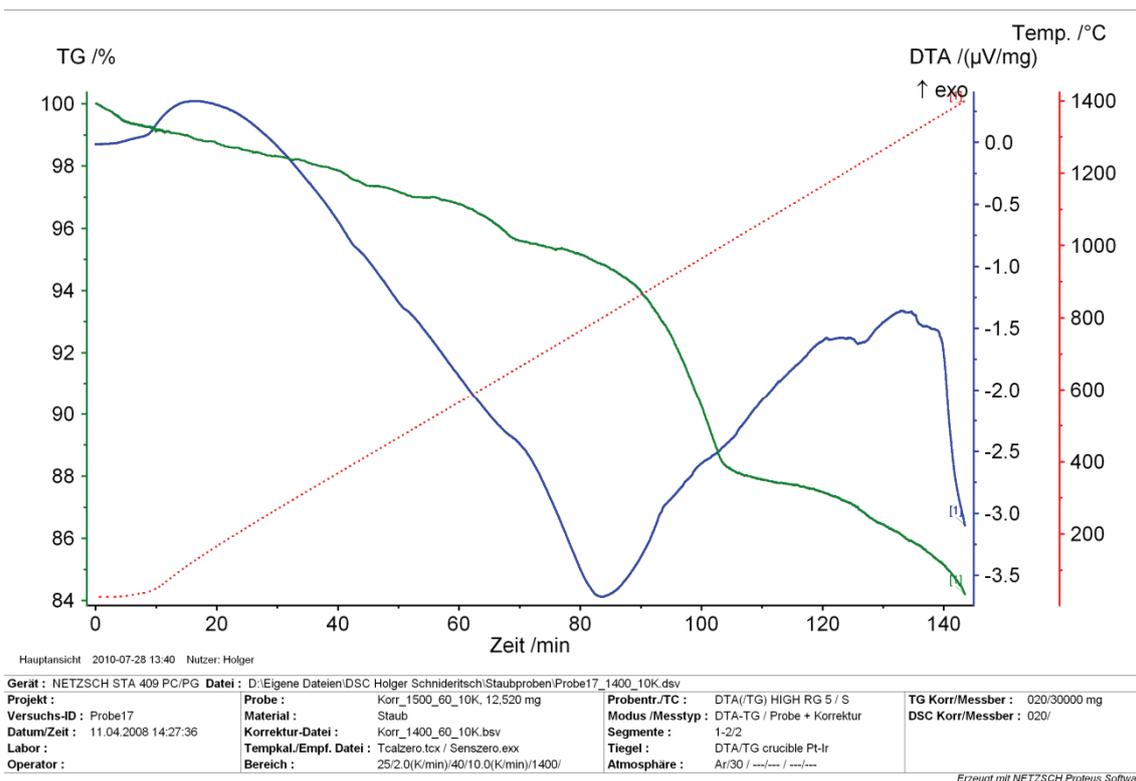


Abbildung 117: DTA/TG-Kurve von Probe 17

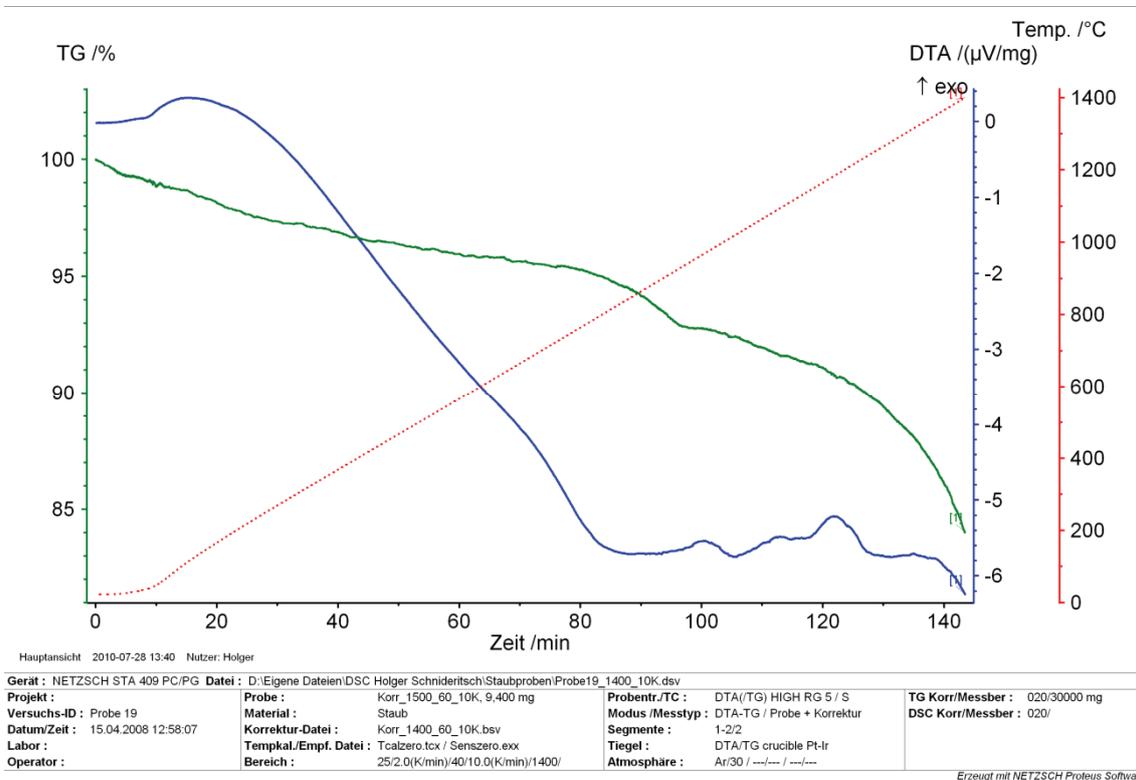


Abbildung 118: DTA/TG-Kurve von Probe 19

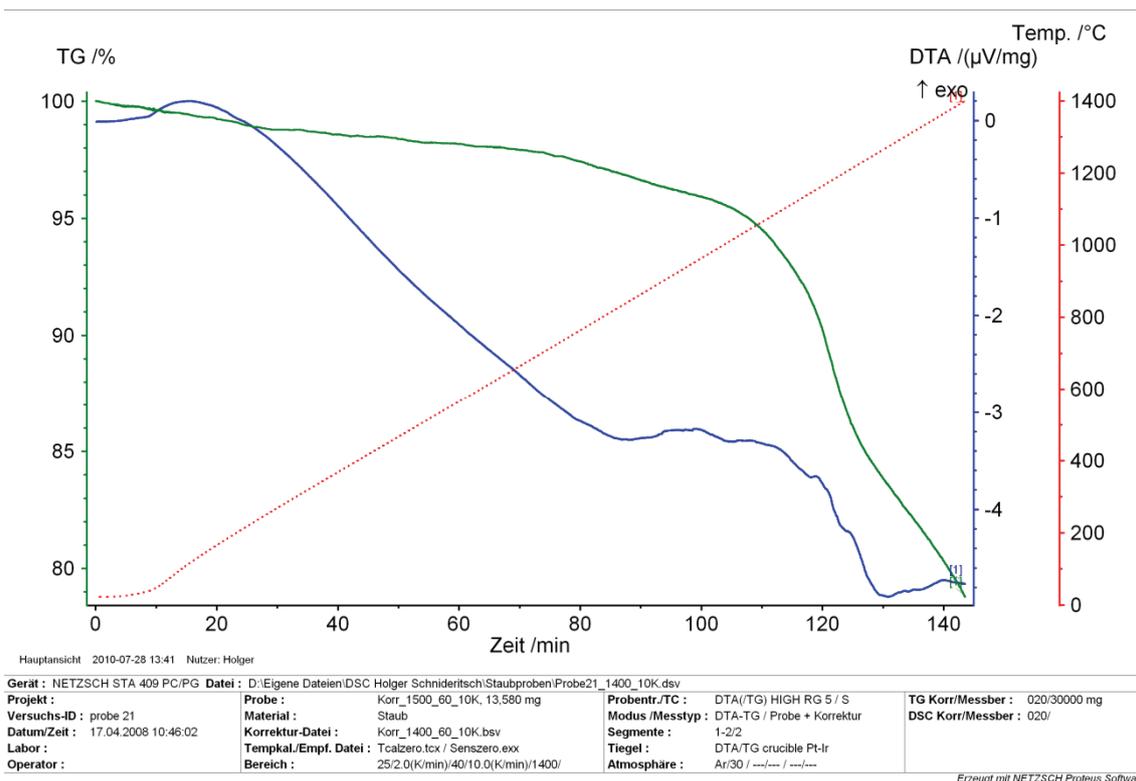


Abbildung 119: DTA/TG-Kurve von Probe 21

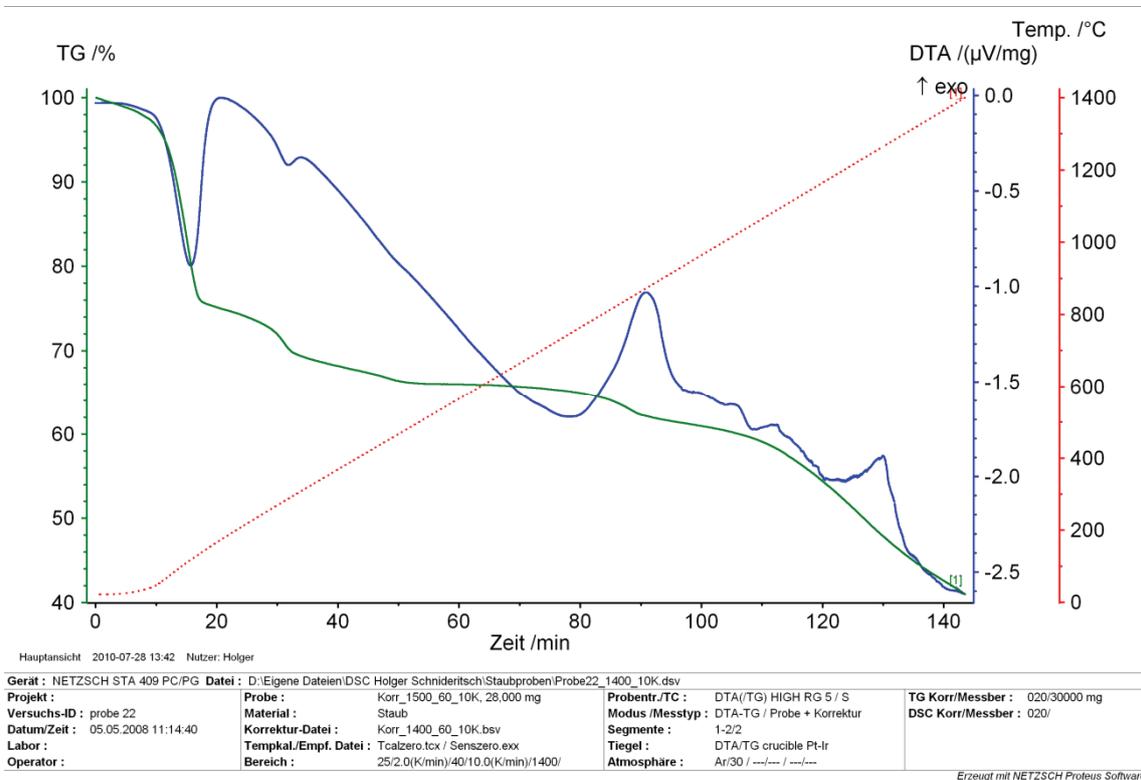


Abbildung 120: DTA/TG-Kurve von Probe 22

Bedarf Reduktionsmittelbedarf der Proben im quasi-ternären Phasensystem Fe₂O₃-ZnO-Cr₂O₃

10 g		20 %		Schlackemenge 20 %, B=		80 %		1.5					
reduziert auf 80 % von 10 g													
Fe ₂ O ₃ [g]	ZnO [g]	Cr ₂ O ₃ [g]	CaO [g]	SiO ₂ [g]	Fe ₂ O ₃ [g]	ZnO [g]	Cr ₂ O ₃ [g]	CaO [g]	SiO ₂ [g]				
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1.10381	1.07456	1.10381	1.07456
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1.1462	1.04531	1.1462	1.04531
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1.0838	1.01606	1.0838	1.01606
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0.98681	0.95756	0.98681	0.95756
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0.92831	0.89906	0.92831	0.89906
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0.9278	0.86981	0.9278	0.86981
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0.8966	0.84056	0.8966	0.84056
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0.8654	0.81131	0.8654	0.81131
1	0.9016	0	0	0	0	0.9016	0	0	0	1.1774	1.10381	1.1774	1.10381
2	0.81144	0	0	0	0	0.81144	0	0	0	1.1462	1.07456	1.1462	1.07456
3	0.72128	0	0	0	0	0.72128	0	0	0	1.115	1.04531	1.115	1.04531
4	0.63112	0	0	0	0	0.63112	0	0	0	1.0838	1.01606	1.0838	1.01606
5	0.54096	0	0	0	0	0.54096	0	0	0	1.0526	0.98681	1.0526	0.98681
6	0.4508	0	0	0	0	0.4508	0	0	0	1.0214	0.95756	1.0214	0.95756
7	0.36064	0	0	0	0	0.36064	0	0	0	0.9902	0.92831	0.9902	0.92831
8	0.27048	0	0	0	0	0.27048	0	0	0	0.959	0.89906	0.959	0.89906
9	0.18032	0	0	0	0	0.18032	0	0	0	0.9278	0.86981	0.9278	0.86981
10	0.09016	0	0	0	0	0.09016	0	0	0	0.8966	0.84056	0.8966	0.84056
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8654	0.81131	0.8654	0.81131
12	0.81144	0	0	0	0	0.81144	0	0	0	1.18196	1.1080875	1.18196	1.1080875
13	0.72128	0	0	0	0	0.72128	0	0	0	1.15076	1.07884	1.15076	1.07884
14	0.63112	0	0	0	0	0.63112	0	0	0	1.11956	1.0495875	1.11956	1.0495875
15	0.54096	0	0	0	0	0.54096	0	0	0	1.08836	1.0203375	1.08836	1.0203375
16	0.4508	0	0	0	0	0.4508	0	0	0	1.05716	0.9910875	1.05716	0.9910875
17	0.36064	0	0	0	0	0.36064	0	0	0	1.02596	0.96184	1.02596	0.96184
18	0.27048	0	0	0	0	0.27048	0	0	0	0.99476	0.9325875	0.99476	0.9325875
19	0.18032	0	0	0	0	0.18032	0	0	0	0.96356	0.90334	0.96356	0.90334
20	0.09016	0	0	0	0	0.09016	0	0	0	0.93236	0.87409	0.93236	0.87409
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90116	0.84484	0.90116	0.84484
22	0.72128	0	0	0	0	0.72128	0	0	0	1.18652	1.1123625	1.18652	1.1123625
23	0.63112	0	0	0	0	0.63112	0	0	0	1.15532	1.08311	1.15532	1.08311
24	0.54096	0	0	0	0	0.54096	0	0	0	1.12412	1.0538625	1.12412	1.0538625
25	0.4508	0	0	0	0	0.4508	0	0	0	1.09292	1.0246125	1.09292	1.0246125
26	0.36064	0	0	0	0	0.36064	0	0	0	1.06172	0.9953625	1.06172	0.9953625
27	0.27048	0	0	0	0	0.27048	0	0	0	1.03052	0.9661125	1.03052	0.9661125
28	0.18032	0	0	0	0	0.18032	0	0	0	0.99932	0.9368625	0.99932	0.9368625
29	0.09016	0	0	0	0	0.09016	0	0	0	0.96812	0.90761	0.96812	0.90761
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.93692	0.8783625	0.93692	0.8783625
31	0.63112	0	0	0	0	0.63112	0	0	0	1.19108	1.1166375	1.19108	1.1166375
32	0.54096	0	0	0	0	0.54096	0	0	0	1.15988	1.0873875	1.15988	1.0873875
33	0.4508	0	0	0	0	0.4508	0	0	0	1.12868	1.0581375	1.12868	1.0581375
34	0.36064	0	0	0	0	0.36064	0	0	0	1.09748	1.0288875	1.09748	1.0288875
35	0.27048	0	0	0	0	0.27048	0	0	0	1.06628	0.9996375	1.06628	0.9996375
36	0.18032	0	0	0	0	0.18032	0	0	0	1.03508	0.97039	1.03508	0.97039
37	0.09016	0	0	0	0	0.09016	0	0	0	1.00388	0.94114	1.00388	0.94114
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.97268	0.91189	0.97268	0.91189
39	0.54096	0	0	0	0	0.54096	0	0	0	1.19564	1.1209125	1.19564	1.1209125
40	0.4508	0	0	0	0	0.4508	0	0	0	1.16444	1.0916625	1.16444	1.0916625
41	0.36064	0	0	0	0	0.36064	0	0	0	1.13324	1.0624125	1.13324	1.0624125
42	0.27048	0	0	0	0	0.27048	0	0	0	1.10204	1.0331625	1.10204	1.0331625
43	0.18032	0	0	0	0	0.18032	0	0	0	1.07084	1.0039125	1.07084	1.0039125
44	0.09016	0	0	0	0	0.09016	0	0	0	1.03964	0.9746625	1.03964	0.9746625
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00844	0.9454125	1.00844	0.9454125

23.5 Einfluss von Schlackenmenge und -basizität auf das Erweichungsverhalten

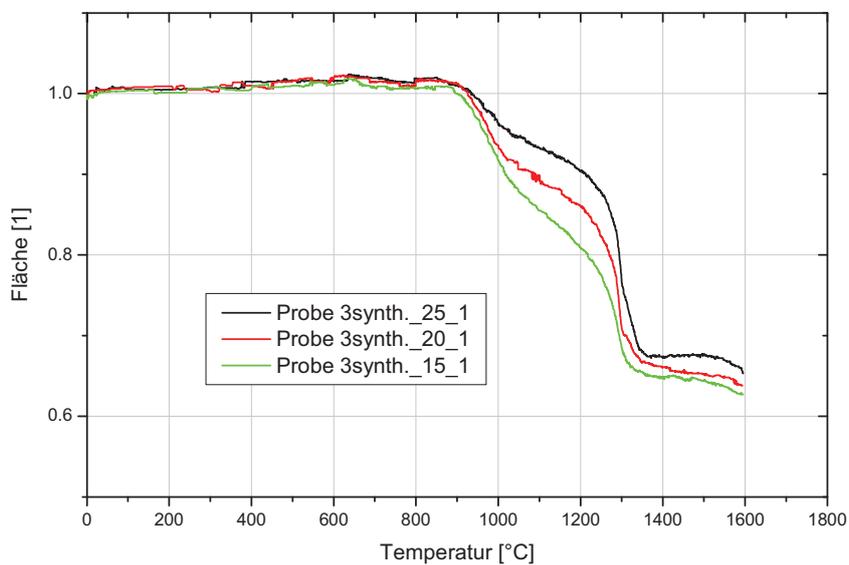


Abbildung 121: Erweichungsverhalten von Probe3_{synth.} bei variierender Schlackenmenge

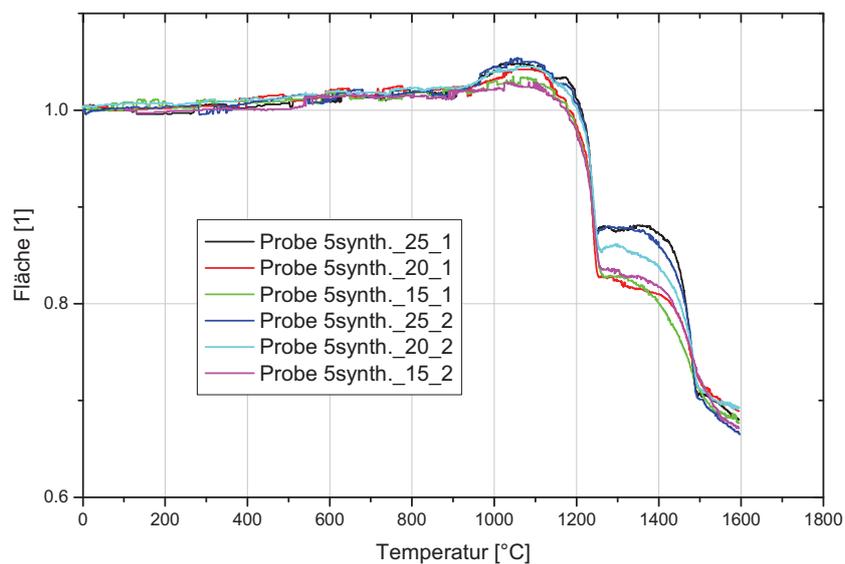


Abbildung 122: Erweichungsverhalten von Probe5_{synth.} bei variierender Schlackenmenge und -basizität

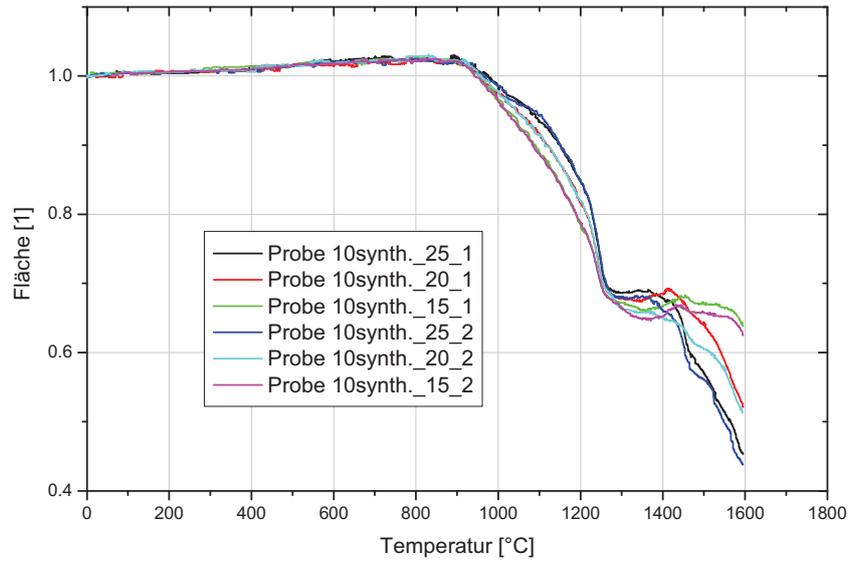


Abbildung 123: Erweichungsverhalten von Probe 10_{synth.} bei variierender Schlackenmenge und -basizität

23.6 Betrachtung des quasi-ternären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

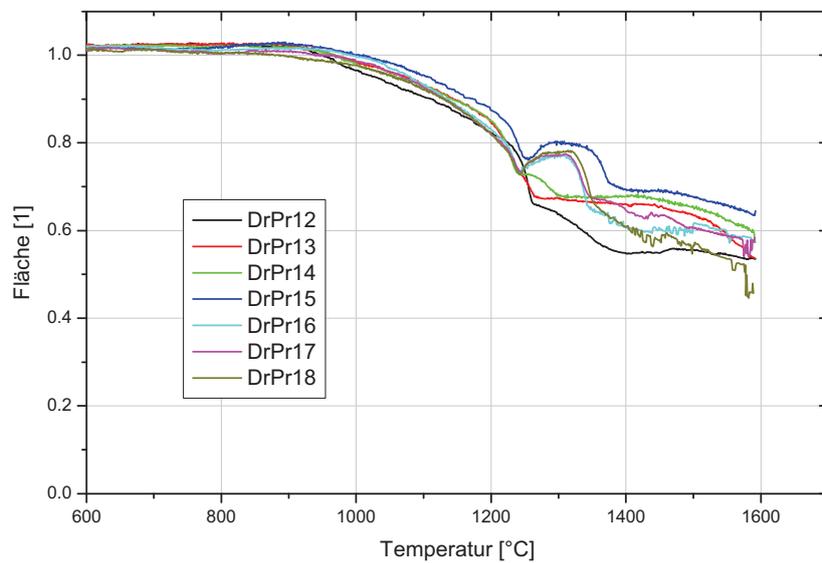


Abbildung 124: Erweichungsverlauf von DrPr12 bis DrPr18 unter oxidierenden Bedingungen

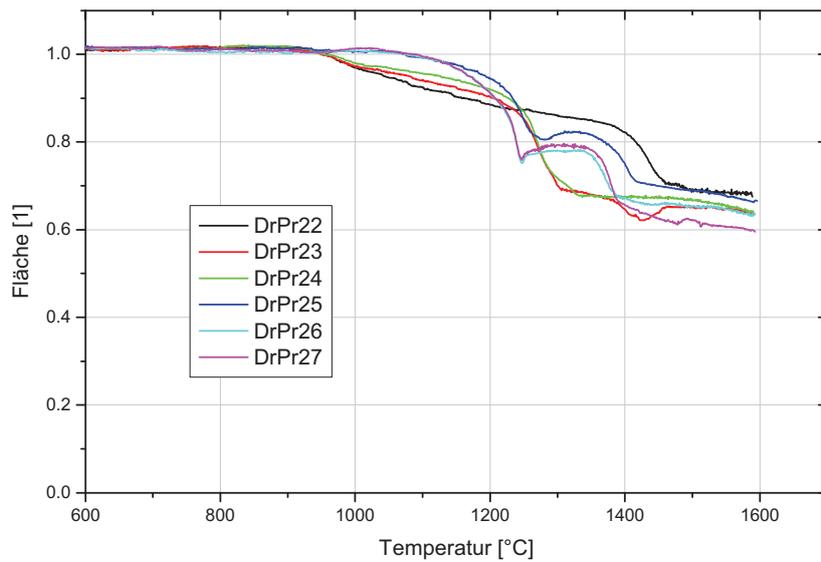


Abbildung 125: Erweichungsverlauf von DrPr22 bis DrPr27 unter oxidierenden Bedingungen

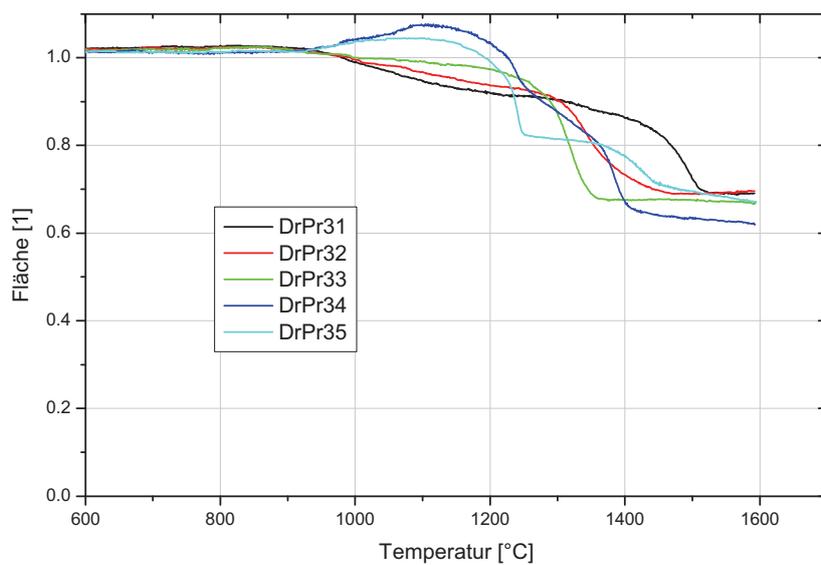


Abbildung 126: Erweichungsverlauf von DrPr31 bis DrPr35 unter oxidierenden Bedingungen

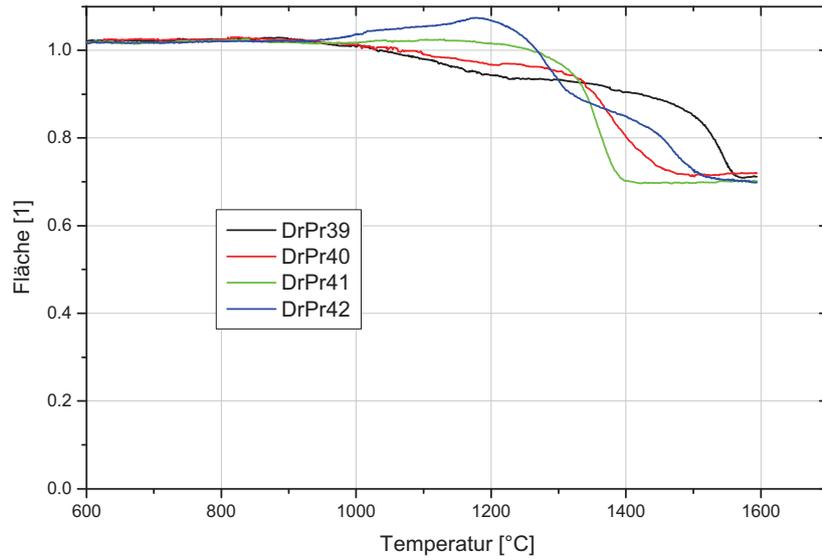


Abbildung 127: Erweichungsverlauf von DrPr39 bis DrPr42 unter oxidierenden Bedingungen

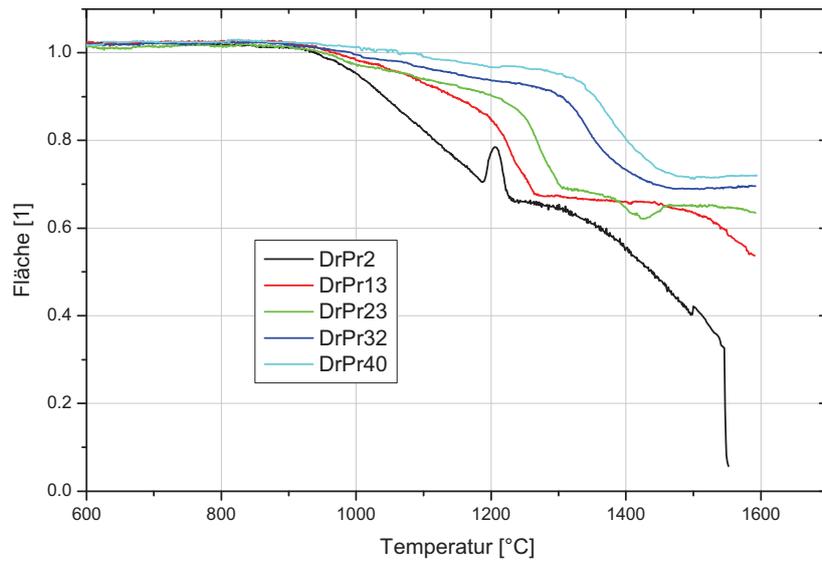


Abbildung 128: Erweichungsverlauf von DrPr2 bis DrPr40 unter oxidierenden Bedingungen

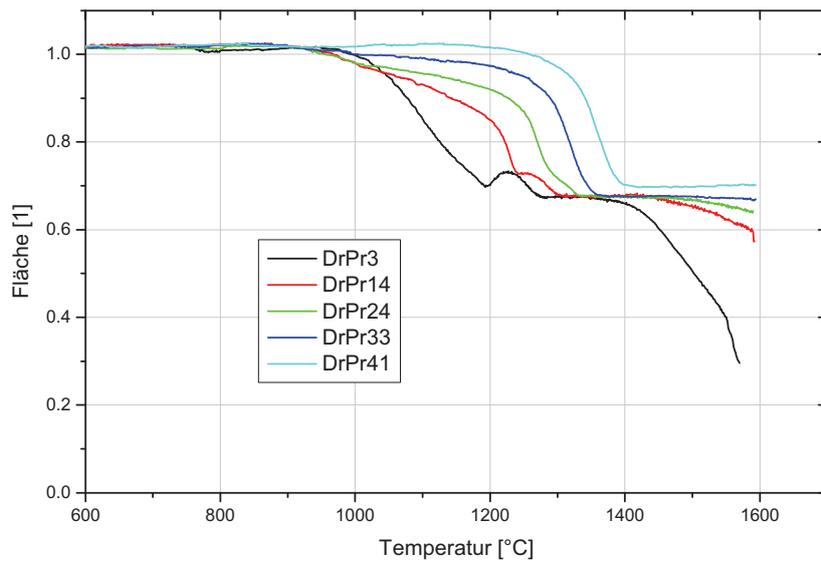


Abbildung 129: Erweichungsverlauf von DrPr3 bis DrPr41 unter oxidierenden Bedingungen

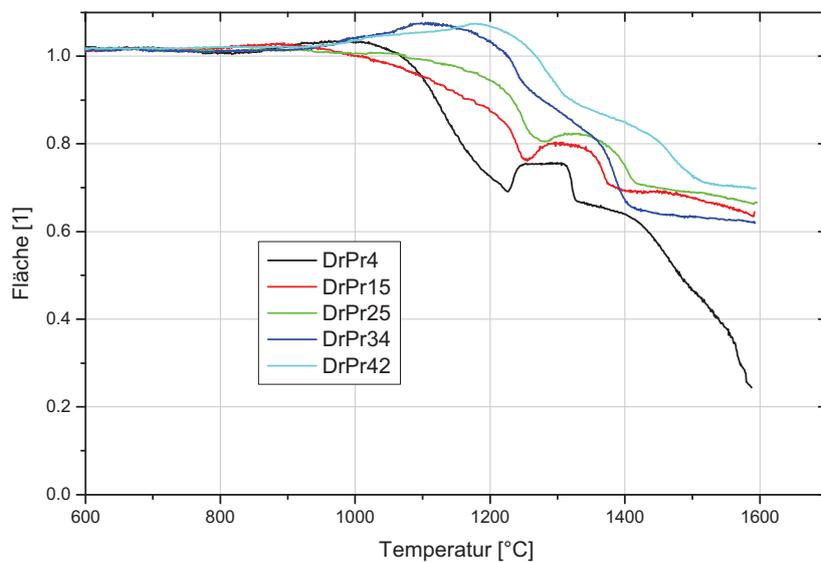


Abbildung 130: Erweichungsverlauf von DrPr4 bis DrPr42 unter oxidierenden Bedingungen

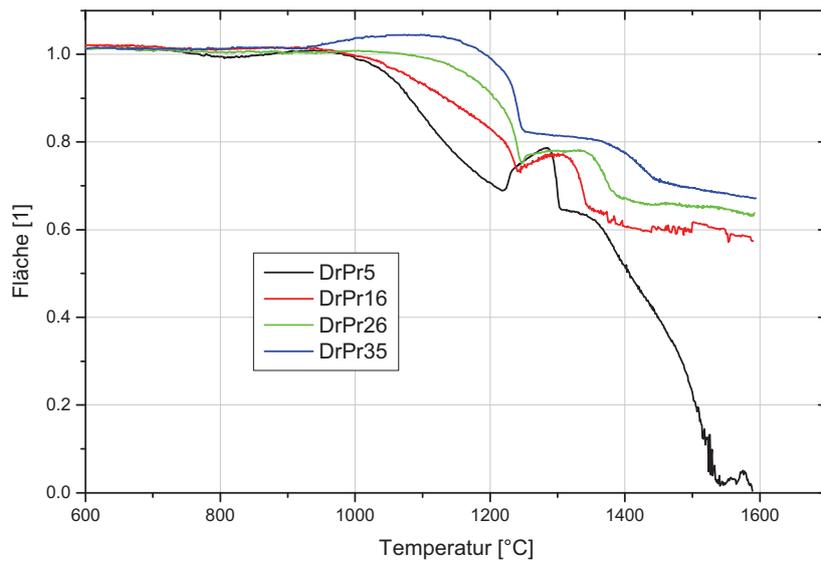


Abbildung 131: Erweichungsverlauf von DrPr5 bis DrPr35 unter oxidierenden Bedingungen

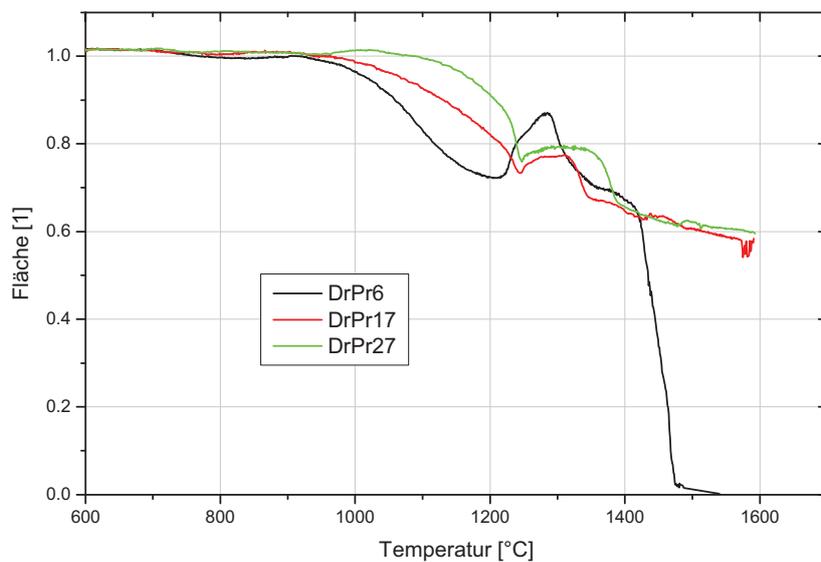


Abbildung 132: Erweichungsverlauf von DrPr6 bis DrPr27 unter oxidierenden Bedingungen

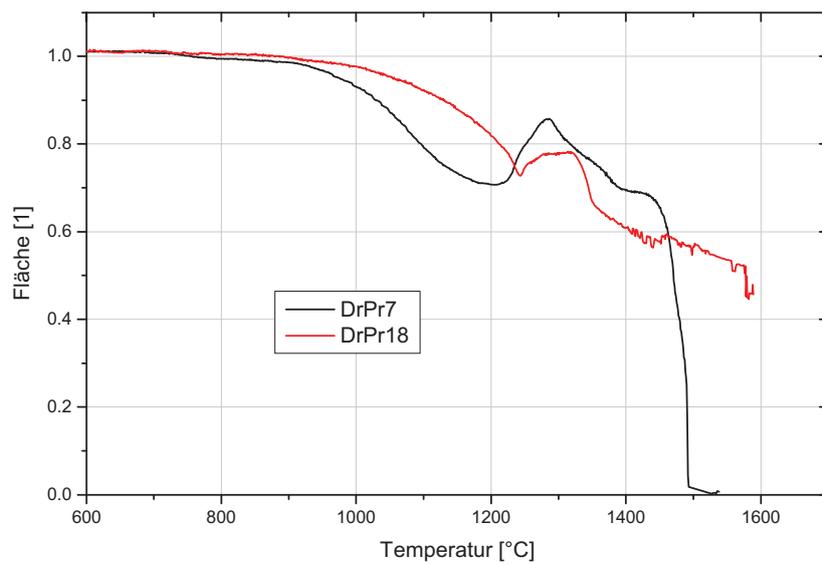


Abbildung 133: Erweichungsverlauf von DrPr7 und DrPr18 unter oxidierenden Bedingungen