



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Entwicklung neuer Feuerfestkonzepte zum Recycling von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie



Ersteller:

Christoph Pichler, BSc

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch

Dipl.-Ing. Gerald Schneeberger

Leoben, November 2011

Entwicklung neuer Feuerfestkonzepte zum Recycling von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie

Die Aufarbeitung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie gewinnt zunehmend an Bedeutung. Durch die steigenden Anforderungen bzw. Kosten einer umweltverträglichen Deponierung und die ständige Verschärfung des gesetzlichen Umfeldes zeigen Stahlproduzenten eine erhöhte Nachfrage nach alternativen Aufarbeitungsmethoden. Durch den hohen Anteil an Wertmetallen in Filterstäuben aus der Eisen- und Stahlindustrie wird das Ziel einer wirtschaftlichen Aufarbeitung und eines geeigneten Absatzmarktes für die aus dem Recyclingprozess gewonnenen Produkte verfolgt. Forschungen an neuen Prozessen für das Recycling bringen mehrere Probleme mit sich. Abhängig von dem verwendeten Verfahren basiert die Aufarbeitung auf Vorgängen im schmelzflüssigen Zustand, was den Einsatz von hochwertigen feuerfesten Materialien bedingt.

Die Erprobung neuer Feuerfestkonzepte zum Recycling von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie stellt den Inhalt dieser Diplomarbeit dar. Im Wesentlichen findet dabei die Betrachtung von Filterstäuben aus diesem Bereich statt. Um ein geeignetes Material zu finden ist es wichtig, die Einsatzbedingungen und -umgebungen möglichst genau in Versuchen nachzustellen. Zusätzlich ist eine chemische Kompatibilität zwischen den einzelnen in Kontakt stehenden Phasen Voraussetzung für eine lange Haltbarkeit der Feuerfestzustellung. Der Einsatz von feuerfesten Produkten in bereits etablierten Recyclingverfahren und deren Korrosionsverhalten wird mittels einer Literaturstudie ermittelt, wobei auch das sogenannte „Freeze Lining“, als alternative Möglichkeit, in die Betrachtung einbezogen wird. Mit Hilfe des thermodynamischen Programms FactSage 6.2 sind Berechnungen unter neutralen, teilweise reduzierenden und vollständig reduzierenden Bedingungen für die vorgegebenen Reststoffe durchzuführen. Die daraus berechneten Liquidustemperaturen und auftretenden Phasen erlauben eine Einschränkung der Auswahl an Feuerfestprodukten und minimieren somit die Anzahl und den Aufwand an praktischen Versuchen. Bei diesen Versuchen wird die Beständigkeit der einzelnen Feuerfestzustellungen in einem Drehtrommelofen im Labormaßstab direkt gegenübergestellt. Dieses Aggregat führt zu einem intensiven Kontakt und zu einer verstärkten Abrasion zwischen der Ausmauerung und der Schmelze. Durch diese verschärften Bedingungen treten Verschleißerscheinungen frühzeitiger in Erscheinung, wodurch verstärkte Unterschiede zwischen den verschiedenen Zustellprodukten zu erkennen sind. Die Auswertung des aufgetretenen Verschleißes erfolgt durch Ermittlung des Verschleißprofils und eventuell stattgefundenen Phasenneubildungen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

30.11.2011

Datum

Christoph Pichler

Danksagung

Für die fachliche Betreuung möchte ich mich besonders bei Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch bedanken.

Ein herzlicher Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Gerald Schneeberger, welcher mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützte.

Des Weiteren möchte ich diese Gelegenheit noch nutzen meiner Verlobten, meinen Eltern und all jenen danke zu sagen, die mir in der Zeit meiner Ausbildung eine Stütze waren.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung dieser Diplomarbeit unterstützt haben, möchte ich ebenfalls einen Dank aussprechen.

Kurzfassung

Die metallurgische Industrie ist einer der größten Produzenten von diversen Rückständen mit teils hoch komplexen Charakter, welche heute noch zu großem Anteil deponiert werden müssen. Durch immer stärker werdende Vorgaben der Umweltgesetzgebung ist die zukünftige Verwertung derartiger Reststoffe ein wichtiges Thema. Dies beinhaltet beispielsweise die Aufarbeitung von Flugstäuben aus Stahlwerken und weiteren metallurgischen Sektoren. Verschiedene Anlagenkonzepte wurden bereits entwickelt und teilweise in den industriellen Maßstab umgesetzt. Abhängig vom Prozess treten unterschiedliche Schmelzphasen auf, was die Verwendung geeigneter Feuerfestmaterialien bedingt. Deshalb gilt es, kostengünstige Materialien mit einer entsprechenden chemischen Beständigkeit und einer thermischen sowie auch mechanischen Stabilität zu finden, welche dem Angriff der auftretenden flüssigen Phasen standhalten. Mit Hilfe des thermodynamischen Programms FactSage 6.2 erfolgte eine Bestimmung der Phasen und deren Beeinflussbarkeit beim Erhitzen unterschiedlicher Reststoffe. Weiters fanden eine entsprechende Studie zur Feuerfestauswahl und Untersuchungen im Labormaßstab statt. Als Aggregat diente ein Drehtrommelofen, welcher einen intensiven Kontakt zwischen dem Schmelzgut und der Zustellung bewirkte, wodurch der chemische Angriff und der abrasive Verschleiß verstärkt wurden, um verschärfte betriebsnahe Bedingungen zu schaffen. Die Auswertung basierte auf stattgefundenen Phasenneubildungen in der Schlacke, sowie auf einer Analyse der aufgetretenen Verschleißerscheinungen.

Abstract

The metallurgical industry is one of the world's largest producers of various partly complex residues, which have to be landfilled in the majority of cases. Because of the increasing environmental regulations a recycling of such wastes is focused as important topic. This for example includes flue dusts from the steel industry. Different concepts are already available for the treatment, which are partly realized in industrial scale. Depending to the process different melting phases occur. In such a case a cheap refractory material is needed, which offers a good chemical, thermal and mechanical stability. With the thermodynamic program FactSage 6.2 a determination of occurring phases was done and options how to influence them during heating for different residues were studied. Based on this some possible refractory materials were determined. To identify the best material some laboratory tests with a rotary drum furnace were done. The advantage of this aggregate is the intensive contact between the refractory lining and the liquid slag, so that it was possible to get a better chemical attack and abrasive wear of the lining simulating near industrial conditions. Investigations in the change of the microstructure and analysis of the used lining built the base for the evaluation and final conclusion.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	PROBLEMATIK UND ENTSTEHUNG DER ZINKHALTIGEN RESTSTOFFE.....	2
3.	VERFAHRENSTECHNISCHE PROBLEME BEI DER ENTWICKLUNG NEUER RECYCLINGVERFAHREN.....	5
3.1	Verschleißmechanismen von Feuerfestmaterialien.....	5
3.1.1	Thermische Belastung	6
3.1.2	Mechanische Beständigkeit	6
3.1.3	Physikalisch-chemische Beanspruchungen	7
3.1.3.1	Angriff durch die Gasphase	7
3.1.3.2	Angriff durch die Schmelzphase	8
3.1.3.3	Infiltration	8
3.2	Auskleidungen in der Zink-Primärmetallurgie.....	9
3.3	Freeze Lining.....	9
4.	BESTEHENDE VERFAHREN FÜR DIE AUFARBEITUNG ZINKHÄLTIGER RESTSTOFFE	11
4.1	Wälzprozess	11
4.2	RecoDust.....	15
4.3	PRIMUS® Verfahrenskonzept	17
4.4	PIZO (Pig Iron Zinc Oxide).....	19
4.5	Plasmaverfahren	21
4.6	Elektroniederschachtöfen	24
5.	THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN DER ZU UNTERSUCHENDEN RESTSTOFFE	26
5.1	Basic Oxygen Furnace Dust (BOFD)	28
5.1.1	BOFD unter neutraler Atmosphäre	28
5.1.2	BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen.....	30
5.1.3	BOFD unter vollständig reduzierender Atmosphäre	32
5.2	Electric Arc Furnace Dust (EAFD)	33
5.2.1	EAFD bei neutralen Einschmelzbedingungen	33
5.2.2	Einschmelzen des EAFD unter leicht reduzierender Atmosphäre	35
5.2.3	EAFD unter vollständig reduzierenden Bedingungen.....	37
5.3	Kupolofenstaub (KOS).....	38
5.3.1	KOS unter neutraler Atmosphäre.....	39
5.3.2	KOS unter teilweise reduzierender Atmosphäre	40
5.3.3	KOS unter vollständig reduzierenden Bedingungen.....	42

5.4	Relevante Daten für die praktischen Versuche	43
6.	PRAKTISCHE VERSUCHE.....	47
6.1	Versuchsaufbau und Auswertungsverfahren.....	47
6.1.1	Zu behandelnde Reststoffe und vorgeschlagene FF-Produkte	47
6.1.2	Anlagenkonzept für die Versuchsreihe.....	48
6.1.3	Versuchsablauf.....	50
6.1.4	Auswertung und Analyseverfahren	52
6.2	Drehtrommelversuch mit Hochofenschlacke	54
6.2.1	Versuchsdurchführung.....	55
6.2.2	Analyse Feuerfestmaterial	57
6.2.2.1	Mineralogische Auswertung der DIDURIT Produkten	58
6.2.2.2	Mineralogische Auswertung von den DURITAL Produkten	61
6.2.3	Chemische Analyse der Schlacke und dem Flugstaub	64
6.2.4	Ergebnisdiskussion des Versuches mit Hochofenschlacke	65
6.3	Drehtrommelversuch mit BOFD	65
6.3.1	Versuchsdurchführung.....	66
6.3.2	Analyse des Feuerfestverschleißes	68
6.3.2.1	Mineralogische Auswertung von den DIDURIT Produkten	68
6.3.2.2	Mineralogische Auswertung der DURITAL Produkte.....	72
6.3.3	Chemische Analyse von Schlacke und Flugstaub.....	75
6.3.4	Ergebnisdiskussion des Versuches mit Stahlwerksstaub	77
6.4	Drehtrommelversuch mit BOFD und Hochofenschlacke	77
6.4.1	Versuchsdurchführung.....	78
6.4.2	Versuchsauswertung	78
6.4.3	Ergebnisdiskussion des dritten Drehtrommeltests	83
6.5	Diskussion der Ergebnisse	84
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	86
8.	LITERATUR	87
9.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A-Z	90
10.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	91
11.	ANHANG.....	I

1. Einleitung

Entwicklungen der letzten Jahre zeigen ein immer stärker werdendes Umweltbewusstsein. Dies beinhaltet in erster Linie die Einsparung von Energie. Bei den bereits vorliegenden technologischen Prozessen der Primärmetallurgie ist dies aber nur mehr in einem geringen Ausmaß möglich. Um jedoch die Belastung der Umwelt zu verringern, können aus sekundären Rohstoffen Wertkomponenten gewonnen werden. Deshalb ist es nötig das Recycling auf einen immer größeren Bereich auszudehnen, wodurch die zu deponierenden Mengen sinken, was wiederum eine geringere Belastung für die Umwelt bedeutet. Ebenfalls resultiert daraus eine Verringerung der Deponiekosten. Die Verwertung von zinkhaltigen Stäuben aus der Eisen- und Stahlindustrie ist aufgrund des hohen Zinkgehaltes sinnvoll. Als Einsatzmaterial in modernen Hochleistungshochöfen führt die Zinkzirkulation aber zu schweren Störungen [1].

Zurzeit existieren bereits mehrere Verfahren zur Aufarbeitung dieser Reststoffe. Neben der Deponierung wird der Großteil der Stäube anfallend aus der Stahlindustrie im Wesentlichen über ein etabliertes Verfahren, dem Wälzprozess, aufgearbeitet. Dieser zeigt aber schwerwiegende Nachteile, die dem Gedanken einer nachhaltigen Aufarbeitung widerstreben. In erster Linie sind dies die hohen Mengen an Schlacke und die unzureichende Produktqualität des entstehenden Zinkoxides. Neben diesem Prozess gibt es noch eine Reihe an alternativen Verfahren, die bereits teilweise in den industriellen Maßstab umgesetzt wurden. Vor allem Dreherdöfen, Schmelzzyklonen, Elektroöfen, plasmaunterstützten Einschmelzaggregate und Schachtofen wurden für das Recycling dieser Reststoffe in Betracht gezogen. Als ein wesentliches Kernproblem zeigte sich die Entwicklung bzw. die Auswahl der richtigen Feuerfestkomponenten für diese Aggregate. Besonders Verfahren mit entsprechend hohen Temperaturen und aggressiven Schlacken, wie sie beispielsweise bei Plasmaaggregaten auftreten, erfordern höchste Ansprüche hinsichtlich der Feuerfestprodukte. Um das Risiko eines kostenintensiven Fehlschlages zu minimieren, werden in diesen Fällen die möglichen Zustellungen in kleineren Technikumsversuchen evaluiert und einander gegenübergestellt. So kann eine große Anzahl von verschiedenen Materialien schnell und effektiv getestet und damit die Auswahl eingeschränkt werden. Teilweise müssen speziell in diesen Fällen auch neue Wege beschritten werden. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise der Aufbau einer arteigenen Schutzschicht mittels „Freeze Lining“. Natürlich darf bei all diesen Betrachtungen auch die wirtschaftliche Seite nicht außer Acht gelassen werden. Ein verringerter Verschleiß der Zustellung führt zu längeren Produktionszyklen und zu einer kürzeren Stillstandszeit und somit zu einer steigenden Produktion.

2. Problematik und Entstehung der zinkhaltigen Reststoffe

Bei der Stahlproduktion mittels Elektrolichtbogenofen oder Sauerstoffblaskonverter fallen große Mengen an Rückständen in Form von Staub oder Schlacke an, welche zu deponieren oder recyceln sind. Der Feststoffanteil im Abgas besteht dabei aus bis zu 60 Gew.-% Eisen und bis zu 35 Gew.-% Zink, welche im Normalfall oxidisch vorliegen. Zusätzlich können noch Anteile von Kalzium, Magnesium, Mangan, Chlor, Blei, Fluor oder Cadmium vorhanden sein [1]. Die Massenbilanz bei der Stahlproduktion mittels Elektrolichtbogenofen ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

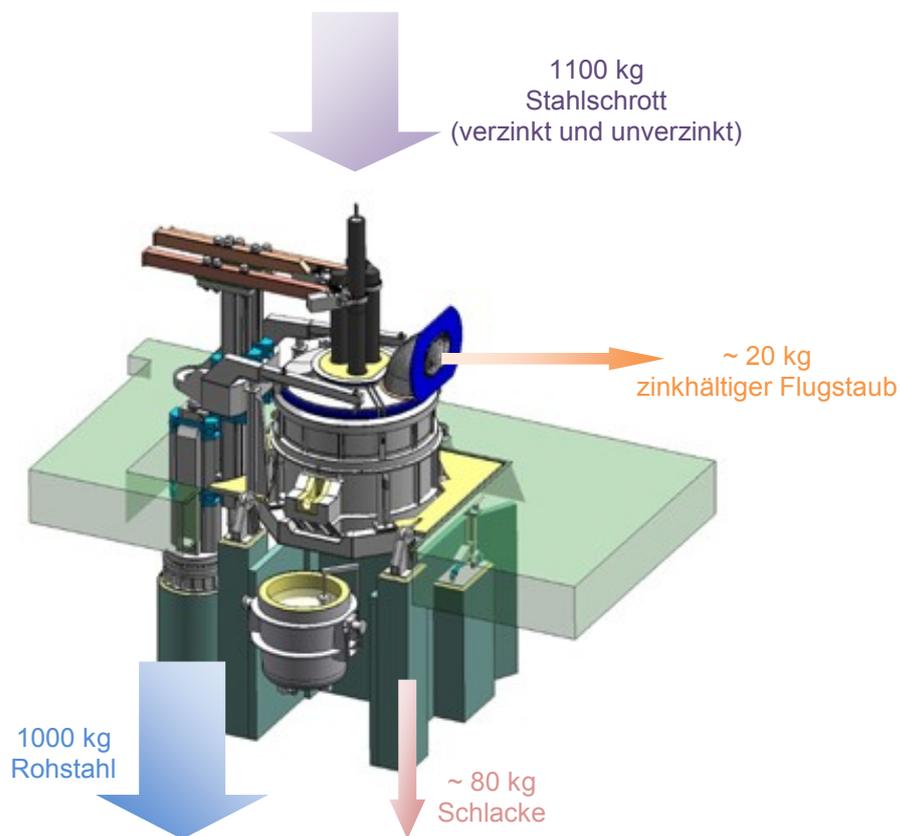


Abbildung 2-1: Massenbilanz des Elektrostahlwerksprozesses [3, 4]

Bei einem durchschnittlichen Flugstaubanfall von $20 \frac{\text{kg}}{\text{t}_{\text{Rohstahl}}}$ und einer Rohstahlerzeugung von $344\,456\,000 \frac{\text{t}}{\text{Jahr}}$ (Jahr 2009) mittels Elektrolichtbogenofen, ergibt dies etwa 6,9 Millionen Tonnen Staub pro Jahr [5].

Der bei der Stahlproduktion mittels Elektrolichtbogenofen anfallende Staub wurde in den frühen 80-iger Jahren von der „United States Environmental Protection Agency“ (EPA) als gefährlich eingestuft [6].

In den letzten Jahren stieg der Zinkgehalt in den betrachteten Stäuben immer mehr an. Zurückzuführen ist dies auf den vermehrten Einsatz von Zink als Korrosionsschutz für Stahlbleche bzw. Stahlkonstruktionen. Abbildung 2-2 veranschaulicht diese Entwicklung anhand einer Grafik.

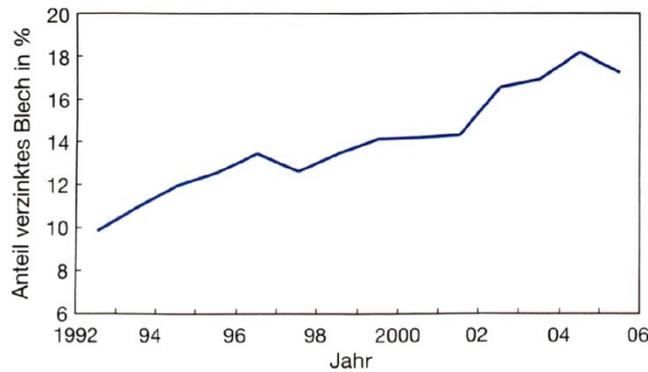


Abbildung 2-2: Anteil von verzinktem Blech an der gesamten Oxygenstahlproduktion [7]

Nach dem Erreichen der Lebensdauer gelangt der verzinkte Stahl wieder in den Herstellungsprozess zurück und reichert sich dort aufgrund der Prozessbedingungen im Staub an [8].

Durch die steigenden Rohstoff-, Energie- und Deponiekosten zeigt sich die Tendenz zur Aufarbeitung dieser Reststoffe anstatt deren Deponierung [8]. Aus diesem Grunde kam es zur Entwicklung verschiedener Verfahren, sowie der ständigen Forschung an neuen Technologien.

Bildung der Hüttenreststoffe

Das Schema der Staubbildung im Sauerstoffkonverter ist in Abbildung 2-3 zu sehen.

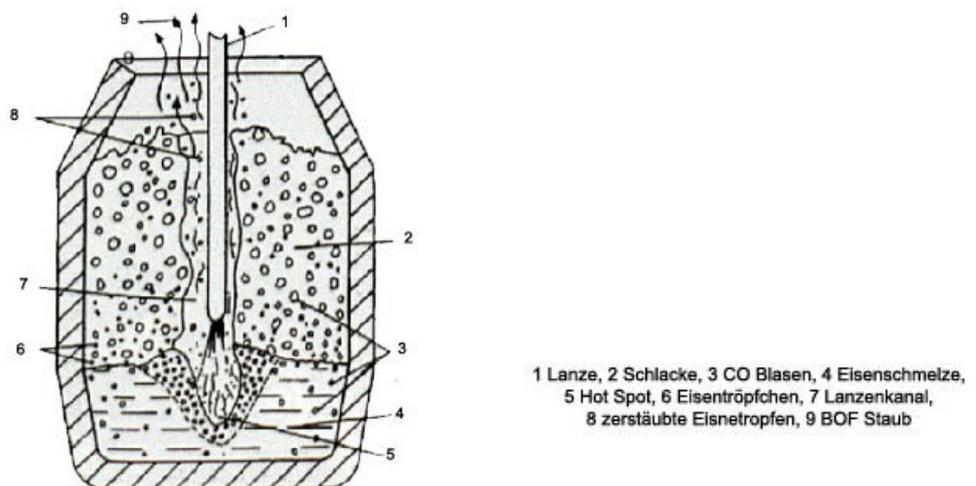


Abbildung 2-3: Entstehung des Flugstaubes beim Sauerstoff-Konverter [9]

Hierbei kommt es im Brennfleck zum Verdampfen von Eisen und anderen flüchtigen Elementen und deren Kondensation in kühleren Zonen. Zusätzlich entstehen Eisentropfen, welche im Lanzenkanal nach oben steigen. Durch das Aufreißen von Gasblasen in der schäumenden Schlacke bilden sich kleine Schlacketröpfchen, die ebenso zur Gesamtmenge im Staub beitragen [9].

Im Elektrolichtbogenofen kommt es ebenso zur Bildung von staubbeladenem Abgas, wie in Abbildung 2-4 zu sehen ist.

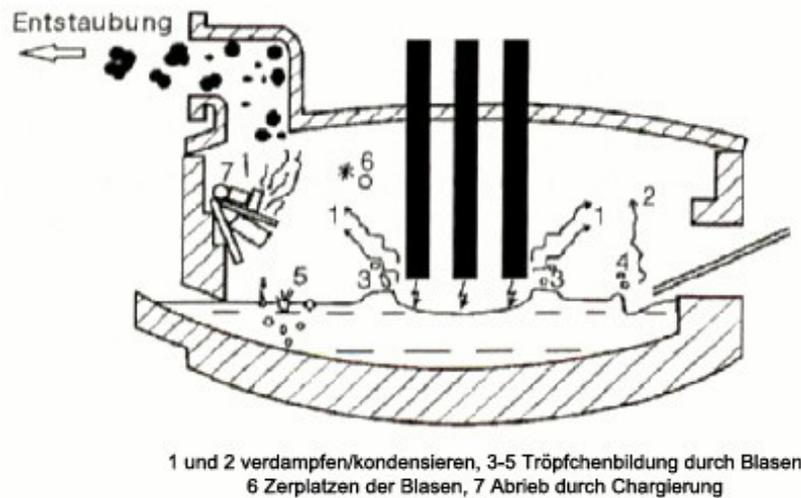


Abbildung 2-4: Entstehung des Flugstaubes beim Elektrolichtbogenofen [9]

Durch die hohen Temperaturen im Bereich des Elektrolichtbogens gehen Eisen und flüchtige Elemente in die Gasphase über und kondensieren im Anschluss im darüberliegenden Gasraum. Das Aufreißen der flüssigen Schaumlamellen an der Oberfläche der Schaumslagge führt zur Bildung feiner Tröpfchen, welche durch Abkühlung zu festen Partikeln erstarren. Weiters erfolgt durch das Chargieren ein Abrieb fester Partikel [9].

3. Verfahrenstechnische Probleme bei der Entwicklung neuer Recyclingverfahren

Die Entwicklung neuer Verfahrenskonzepte bringt häufig zahlreiche Probleme mit sich. Beim Auftreten einer Schmelze spielt die Feuerfestzustellung immer eine Schlüsselrolle. Diese sollte das Arbeiten unter hohen Prozesstemperaturen mit flüssigen Phasen ermöglichen. Jedoch gestaltet sich die Entwicklung eines geeigneten Zustellungskonzeptes schwierig. Die grundlegenden Probleme dabei sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

Am beständigsten gegen einen aggressiven chemischen Angriff ist arteigenes Material. Deshalb ist es zur Entwicklung des sogenannten. „Freeze Linings“ gekommen, dessen Aufbau und Anwendungsmöglichkeiten ebenfalls in diesem Kapitel erklärt sind.

3.1 Verschleißmechanismen von Feuerfestmaterialien

Das mehrphasige, mit einer Porosität versehene Werkstoffgefüge wird in metallurgischen Prozessen aufgrund von drei Grundlegenden Mechanismen zerstört [10]:

- Thermische Belastung
- Mechanische Belastung
- Chemisch-physikalische Wechselwirkung

Das Auftreten des Verschleißes ist abhängig von den Prozessbedingungen, wie z. B. der Temperatur, der Zusammensetzung der flüssigen Phasen und der Atmosphäre sowie den Eigenschaften der Feuerfestzustellung, welche sich aus den beteiligten Phasen ergeben. In der Praxis treten die grundlegenden Beanspruchungen meist in Kombination von zwei oder sogar allen drei Schädigungsmechanismen miteinander auf. Ein Mechanismus ist auch oft der Auslöser für das Auftreten einer anderen Belastung. Daraus gestaltet es sich als schwierig die Beanspruchung zu generalisieren. In Abbildung 3-1 ist das Ineinandergreifen der unterschiedlichen Beanspruchungen dargestellt [10].

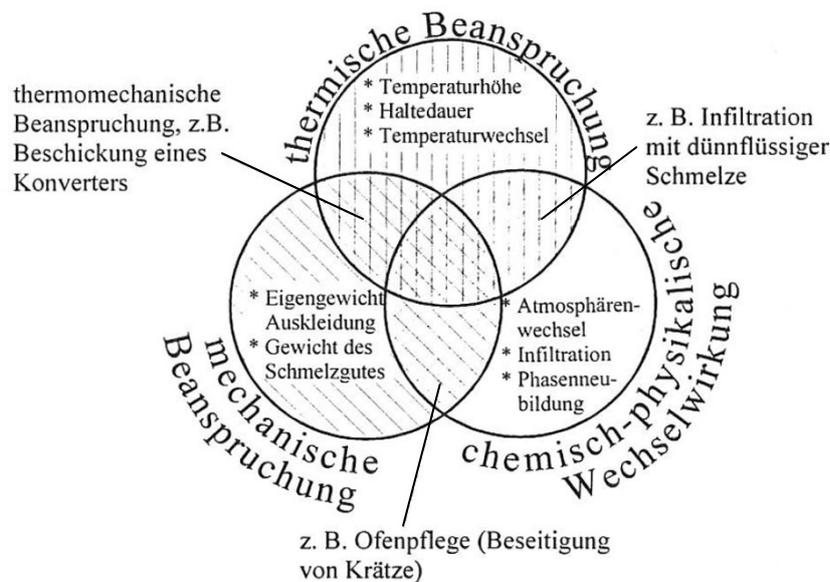


Abbildung 3-1: Verschleißmechanismen [10]

3.1.1 Thermische Belastung

Mit Hilfe von Gleichgewichtsdiagrammen und der Schmelzpunkte der einzelnen Bestandteile lässt sich die thermische Beständigkeit abschätzen. Durch eine Überhitzung des Feuerfestmaterials erfolgt ein Kornwachstum, welches zu einer Versprödung führt. Die geeignete Rohstoffauswahl und die richtige Brenntemperatur können dies aber verhindern, sodass kein Beitrag zum Gesamtverschleiß erfolgt. Die Temperatur und deren Dauer der Einwirkung zeigt jedoch einen erheblichen Einfluss auf die mechanische und chemisch-physikalische Beständigkeit [10].

Bei einem diskontinuierlich betriebenen Aggregat erfolgt eine zusätzliche Belastung durch Thermospannungen aufgrund des Temperaturwechsels. Diese Beanspruchung resultiert aus den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von heißen und kalten Stellen im Material. Wenn es zum Überschreiten der Gefügefestigkeit kommt entstehen Risse, welche einen weiteren Verschleiß begünstigen und zu Abplatzungen führen können. Das Auftreten dieses Mechanismus ist abhängig von der Bauteilgeometrie und den verschiedenen Materialeigenschaften (z. B. Wärmeleitfähigkeit, thermische Ausdehnung, E-Modul, Bruchfestigkeit, Wärmeübergangskoeffizient) [10, 11].

3.1.2 Mechanische Beständigkeit

Bei den Ofenauskleidungen handelt es sich um anorganisch-nichtmetallische Materialien. Diese zeigen bei Raumtemperatur in der Regel ein sprödes mechanisches Verhalten, da sie

nur elastische Eigenschaften besitzen. Dadurch ist es nicht möglich Risse durch ein plastisches Verhalten zu stoppen, was zu einem raschen Bauteilversagen führen kann. Die ungleichmäßige Spannungsverteilung aufgrund des grobkörnigen, mehrphasigen und porösen Gefüges führt zu einer teilweisen irreversiblen Verformung, ohne dass ein Bruch auftritt. Abhängig von den Komponenten kann oberhalb von 1000 °C eine Glasphase auftreten, welche sich plastisch verformen bzw. viskos fließen kann [10, 11, 12, 13].

Von wesentlicher Bedeutung ist die thermomechanische Belastung (= mechanische Belastung bei hoher Temperatur). Diese wird durch das Eigengewicht der Auskleidung, dem Gewicht der Schmelze und der Schlacke, sowie dem Aufprallen fester Materialien hervorgerufen [13].

Feste nicht aufgeschmolzene Partikel in der bewegten Schmelze und staubhaltige Abgase führen zu einem Abrieb. Die hohe offene Porosität der Ausmauerung verstärkt diesen Verschleiß. Bei einer zusätzlichen chemischen Wechselwirkung kommt es zu einem starken Angriff der Werkstoffmatrix [13].

Mechanische Spannungen können zusätzlich noch durch einen Temperaturwechsel und aufgrund von Infiltrationen, mit den damit verbundenen Phasenneubildungen, auftreten.

3.1.3 Physikalisch-chemische Beanspruchungen

Das Auftreten einer chemischen Wechselwirkung zwischen Schlacke, Metall oder Dampf mit der feuerfesten Auskleidung ist durch physikalische Wechselwirkungen beeinflusst, wie der offenen Porosität, welche die Angriffsfläche bestimmt. Um das Verhalten abschätzen zu können dienen Phasendiagramme als Anhaltspunkte [10].

3.1.3.1 Angriff durch die Gasphase

Die in metallurgischen Aggregaten auftretenden Gasphasen sind sehr komplex. Sie enthalten oft aggressive Bestandteile, welche zum Großteil aus der Befeuerung und dem Einsatzmaterial stammen. Diese dringen über die offene Porosität tief in die Auskleidung ein und kondensieren dort, wodurch Phasenneubildungen möglich sind. Der bei der Kristallisation entstehende Druck kann zu mechanischen Spannungen führen [10].

3.1.3.2 Angriff durch die Schmelzphase

Die in der Industrie eingesetzten feuerfesten Werkstoffe unterscheiden sich in Ihrem Aufbau. Daraus resultieren vier unterschiedliche Verschlackungsvorgänge, welche in Abbildung 3-2 dargestellt sind.

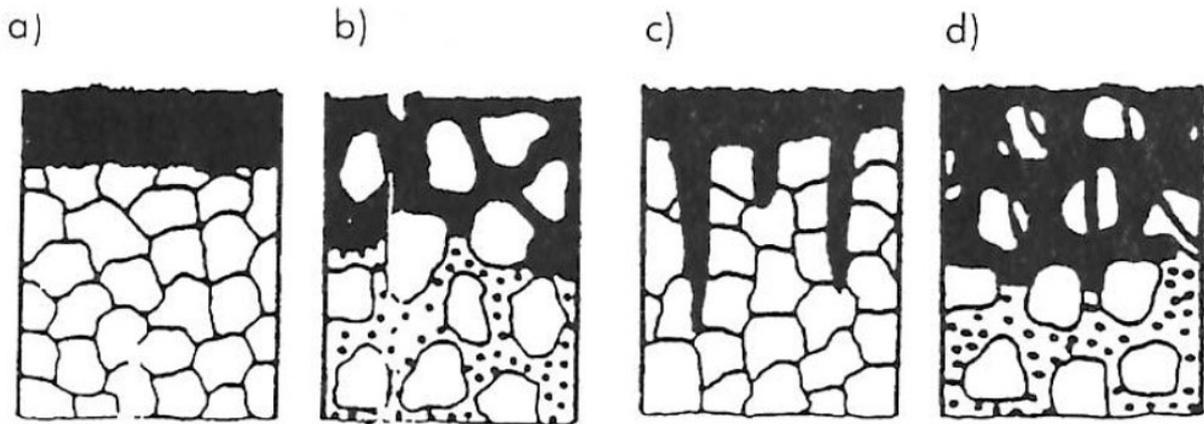


Abbildung 3-2: Schema des Schlackenangriffs [14]

- a) Einphasiger und porenfreier Werkstoff → gleichmäßige Auflösung
- b) Mehrphasiger und porenfreier Werkstoff → die leichtlöslichen Phasen lösen sich schneller auf, die schwerlöslichen bleiben als Gerüst stehen und werden weggespült
- c) Einphasiger Werkstoff mit offenen Poren → es entsteht eine breite Auflösungsschicht wodurch ein Schlackenangriff begünstigt wird
- d) Mehrphasiger und poröser Werkstoff → stärkster Angriff durch die Schmelze

Die in Aggregaten verwendeten Werkstoffe sind in der Regel mehrphasig und verfügen zumindest über eine Restporosität. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Verschleiß ist der Abtransport der Reaktionsprodukte durch Diffusions- und Konvektionsprozesse [10].

3.1.3.3 Infiltration

Dieser Mechanismus hat neben dem Benetzungsverhältnis einen wesentlichen Einfluss auf die Intensität der chemischen Wechselwirkung. Die Infiltration von Schmelze oder Metall führt zu einer erheblichen Vergrößerung der Reaktionsfläche. Zusätzlich ändern sich die Eigenschaften der Ausmauerung durch Phasen Neubildungen. Aufgrund der oft niedrigen Viskosität der vorliegenden Schmelze ist dies ein wichtiger Verschleißfaktor [15].

3.2 Auskleidungen in der Zink-Primärmetallurgie

Bei der Gewinnung von Zink aus primären Rohstoffen sind für die verschiedenen Anlagen bereits feuerfeste Auskleidungskonzepte vorhanden. Aktuell werden aber mehr als 90 % über die hydrometallurgische Verfahrensrouten gewonnen [16].

Bei der Gewinnung über den Imperial-Smelting-Prozess erfolgt die Auskleidung des Herdes mit tonerdereichen Steinen und die Schlackenzone ist mit Chrommagnesiasteinen zugestellt [17].

Das New-Jersey-Verfahren arbeitet über eine indirekte Beheizung, was eine Auskleidung mit hoher Wärmeleitfähigkeit erfordert. Aus diesem Grund werden dichte SiC-Steine eingesetzt. Siliziumkarbid hat den Vorteil, dass es nicht mit Zinkoxid reagiert. Bei oxidischen Materialien ist mit der Entstehung von Zinkspinel ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) und Willemit ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$) zu rechnen. Die bei der Raffination von Rohzink verwendeten Kolonnen sind ebenfalls mit SiC Steinen ausgekleidet [17].

3.3 Freeze Lining

Bei dieser Technologie wird die auftretende Schlacke aus dem Prozess zum Schutz des Feuerfestmaterials verwendet. Dies bietet den Vorteil, dass sich die schützende Schicht selbst regeneriert und somit aggressiven Prozessbedingungen widersteht [18].

Durch eine intensive Kühlung der Reaktorwände wird das Anhaften der Schlacke an der Ausmauerung erreicht. Dies ist ein Ergebnis aus dem thermischen Gleichgewicht zwischen dem Wärmeeintrag der Schmelze und der Wärmeabfuhr durch das Kühlsystem. Damit eine konstante Schichtdicke aufrecht erhalten werden kann, muss sich der Gleichgewichtszustand einstellen [19]. Grafisch ist dies in Abbildung 3-3 dargestellt.

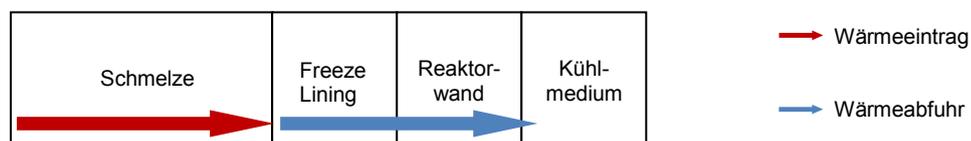


Abbildung 3-3: Wärmetransport durch die Reaktorwand [20]

Der Gleichgewichtszustand kann sehr leicht durch Änderung des Energieeintrages und Energieaustrages beeinflusst werden. Dabei verringert oder vergrößert sich die Schichtdicke der angefrorenen Schlacke [19]. Bei industriellen Prozessen handelt es sich um Mehrkomponentensysteme. Aus diesem Grund muss die anhaftende Schutzschicht aus Schlacke nicht immer dieselben Komponenten wie das Badmaterial aufweisen. Dies führt

beim Wachsen oder Schrumpfen des Linings zu einem Austausch mit dem flüssigen Schlackenmaterial, welches durch eine komplexe Kombination von Massen- und Wärmetransporten beschrieben werden kann [20].

Die meisten pyrometallurgischen Prozesse verwenden feuerfest ausgekleidete Aggregate. Wenn der Verschleiß jedoch zu groß ist und eine zu häufige Neuzustellung nötig wäre, erfolgt der Aufbau eines Freeze Linings um den Prozess noch ohne neuer Ausmauerung betreiben zu können. Dies führt zu längeren Standzeiten, verringertem chemischen Angriff und geringeren Investitionskosten. Es ergeben sich aber auch große Nachteile, wie die Explosionsgefahr, wenn die Schutzschicht zusammenbricht und ein Wasserdurchbruch erfolgt, sowie hohe Pumpkosten und große Wärmeverluste [21].

4. Bestehende Verfahren für die Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Verfahren für die Aufarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen aus metallproduzierenden Betrieben. Dies zeigt zum einen, dass aus bereits erwähnten Gründen ein Bedarf vorhanden ist, zum anderen aber auch noch keine vollständig zufriedenstellende Lösung gefunden wurde. Das Ziel dieser Entwicklungen ist zumeist ein kontinuierlicher Prozess mit folgenden Anforderungen [22]:

- Behandlung von feinem Einsatzmaterial um die Kosten für eine Agglomeration zu sparen (Stäube)
- Erreichen einer hohen Badtemperatur und einer guten Durchmischung für eine rasche Reaktion
- Ein Schmelzgefäß mit geringen Verschleißerscheinungen und minimalen Wärmeverlusten (Feuerfestmaterialien vs. „Freeze lining“)
- Geringe ökologische Belastung, keine Treibhausgase oder flüchtige Emissionen, sowie ein deponierfähiges oder weiterverwertbares Nebenprodukt
- Wirtschaftliche Durchführbarkeit im industriellen Maßstab

In diesem Kapitel sind verschiedene Anlagenentwicklungen zusammengefasst. Diese Verfahren arbeiten mit Ausnahme des Wälzrohres auf Basis einer Flüssigphasenbildung.

4.1 Wälzprozess

Von dem in Europa anfallenden zinkhaltigen Elektrolichtbogenofenstaub werden ca. 70 % über den Wälzprozess aufgearbeitet [23].

Die Hauptbestandteile dieses Verfahrens sind [23]:

- Rohmaterialvorbereitung
- Pyrometallurgische Behandlung im Drehrohr
- Abgasreinigung und Wälzoxid Aufbereitung

Der Aufbau einer solchen Anlage ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

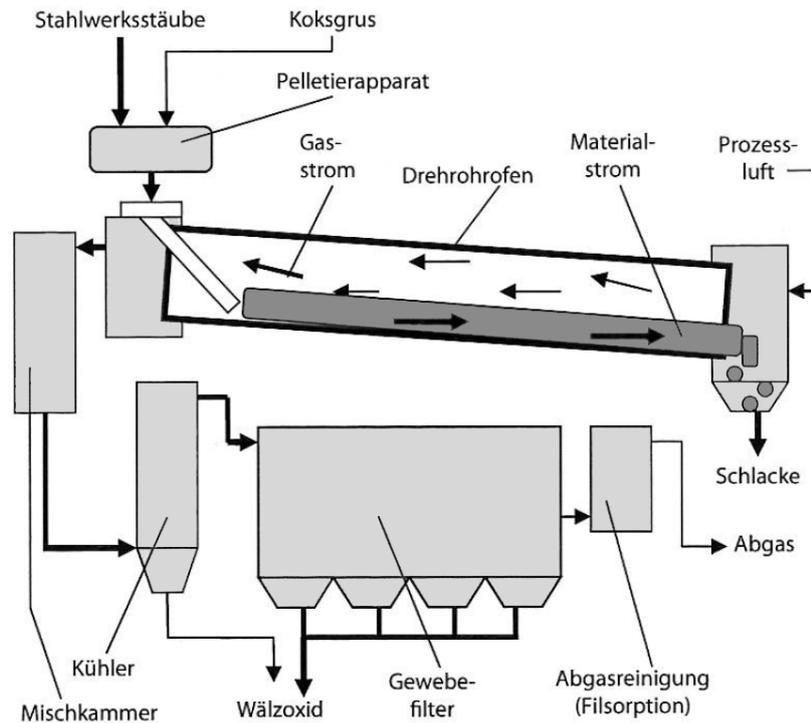
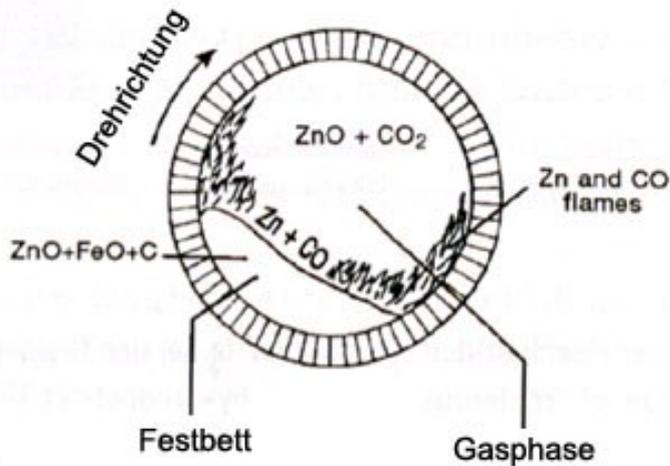


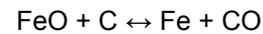
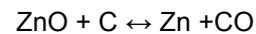
Abbildung 4-1: Fließbild des Wälzprozesses [24]

Das Einsatzgut muss vor der Chargierung einer Agglomeration unterzogen werden. Dabei kommt es zu einer Pelletierung unter Zusatz von Reduktions- und Flussmitteln, sowie Schlackenbildnern [25]. Dieser Schritt ist nötig um einen stetig homogenen Materialeintrag gewährleisten zu können. Als Reduktionsmittel findet Kohlenstoff in unterschiedlichen Formen Anwendung [26].

Nach dem Aufbereitungsschritt erfolgt die Chargierung in das Drehrohr, welches üblicherweise eine Länge zwischen 40 und 60 m, sowie einen Durchmesser von 3 bis 4,5 m aufweist. Bei einer Geschwindigkeit von ca. 1,2 U/min ergibt sich eine Verweildauer von 4 bis 6 Stunden. Die Aufgabe erfolgt am höchsten Punkt und die Gasführung im Gegenstrom. Dies führt zu einer Vorwärmung des Einsatzgutes durch den heißen Gasstrom. Im mittleren Bereich des Ofens befindet sich die Reaktionszone mit 1100 bis 1200 °C, wo das Blei in Form von Bleioxid bzw. Bleichlorid entweicht. Es kommt auch zur Bildung von CO, welches die Oxide reduziert. Zink und Chloride sowie Alkalien werden verflüchtigt und im Anschluss in der Gasphase reoxidiert. Das Eisen verbleibt im Rückstand. Der Sauerstoff für die Reoxidation stammt aus der im Gegenstrom geführten Prozessluft. Schematisch ist dies in Abbildung 4-2 dargestellt [23].



Summenreaktionen im Festbett:



Reaktionen in der Gasphase:

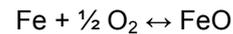
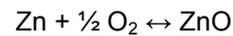


Abbildung 4-2: Ablaufende Reaktionen [27]

Die Gasphase mit den staubförmigen Metalloxiden verlässt den Ofen am Materialeinlass. In einer ersten Absetzkammer erfolgt die Abtrennung von mitgerissenem Einsatzgut, um Verunreinigungen des Zinkkonzentrates zu vermeiden. Dabei wird ebenso eine erste Kühlung durch Wasserinjektion durchgeführt. Damit eine Abtrennung des Zinkoxides durch Filter möglich ist, ist die Abgastemperatur weiter zu senken. Dies erfolgt mittels Falschluff. Das gewonnene Wälzoxid kann entweder direkt verkauft oder einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen werden [26].

Bei dem SDHL-Prozess, einer Optimierung des Wälzprozesses, wird durch die selektive Zugabe von Luft am Ofenende das metallische Eisen aufoxidiert. Die dabei entstehende Wärme dient zur Vorheizung der in den Ofen einströmenden Luft. Bei der Temperaturführung ist darauf zu achten, dass es zu keinem Aufschmelzen der Schlacke kommt, da dies zu Anpackungen an der Ofenausmauerung führt [23].

Zustellungskonzepte des Wälzrohres

Für die Betreibung eines metallurgischen Aggregates ist die Feuerfestzustellung häufig ein wichtiger Faktor. Aufgrund der teilweise hohen Temperaturen, den in den Reststoffen enthaltenen Bestandteilen und den staubbeladenem Abgas erfolgt eine starke Beanspruchung der feuerfesten Auskleidung. Die Hauptgründe für eine verkürzte Lebensdauer der Zustellungen sind [28]:

- chemische Reaktion zwischen der Ausmauerung und dem chargierten Material
- abrasiver Verschleiß aufgrund des hohen Durchsatzes
- Verwendung von Sauerstoff in den Brennern
- Anpackungen welche zu mechanischer Belastung führen

- Mechanische Belastungen aufgrund der Drehbewegung und der Deformation des Mantels [29]
- Thermoschockbeanspruchungen [29]

Die Zustellung eines Wälzrohres lässt sich in unterschiedliche Bereiche teilen. Die gering bzw. wenig belasteten Zonen am Eintrag sind mit Schamotten ausgekleidet, deren Haltbarkeit 2 – 2,5 Jahre beträgt. Für die anderen Zonen sind Materialien mit einer höheren Beständigkeit gegen thermische, mechanische und chemische Belastungen zu verwenden. Dafür eignen sich folgende Feuerfestqualitäten [29]:

- Chromit-Periklas
- Periklas-Chromit
- Periklas-Spinell
- Korund

Für den Aufbau der Zustellung gibt es dabei zwei unterschiedliche Konzepte. Das erste ist einschichtig mit Periklas-Chromit- oder Periklas-Spinell-Materialien. Das zweite unterscheidet sich dadurch, dass die Hintermauerung aus Schamotten für die Wärmeisolierung besteht und darauf zur Feuerseite hin die Verschleißschicht aus den bereits vorher genannten Qualitäten aufgebracht ist. Die bevorzugte Variante ist das Zweischichtkonzept. Die Lebensdauer einer Zustellung hängt stark von der Zone ab, in der das Material verbaut ist. Die Einsatzdauer variiert daher von 2,5 – 3 Monaten bis hin zu 2 Jahren [29]. In Abbildung 4-3 ist ein Zustellungsbeispiel dargestellt.

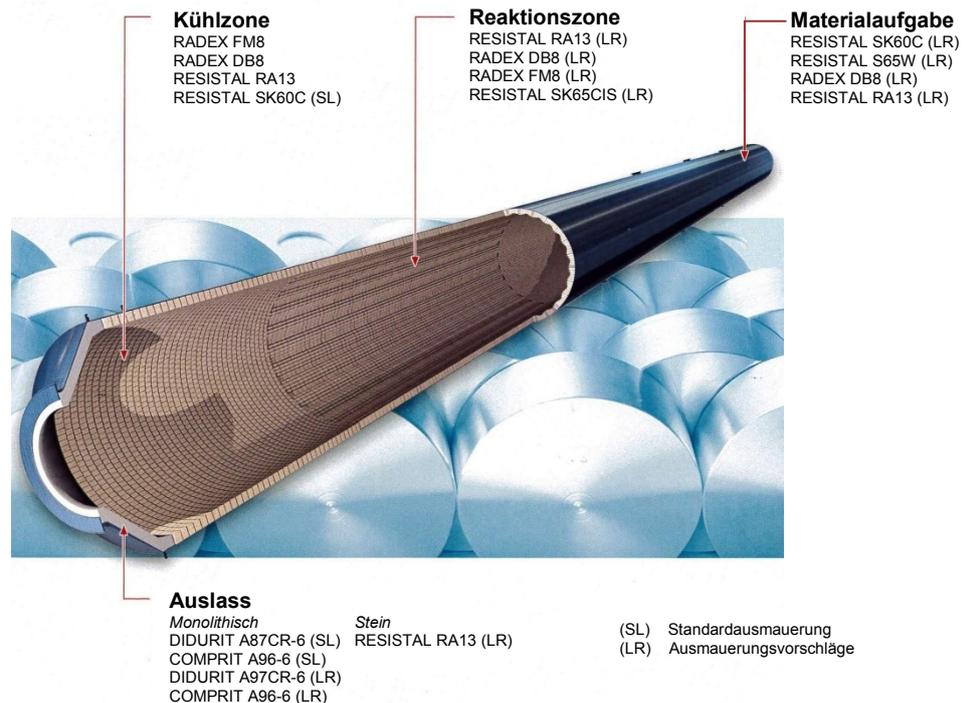


Abbildung 4-3: Standardzustellungskonzept eines Wälzrohres für die Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe [30]

Durch eine genaue Untersuchung der verschlissenen Ausmauerung ist es möglich, folgende Anforderung an das am stärksten belastete Material in der Reaktionszone zu stellen [29]:

- hohe Dichte
- geringe Porosität
- minimal mögliche Konzentration von SiO_2 in der Bindung
- hohe Beständigkeit gegenüber mechanischer Belastung bei hohen Temperaturen

4.2 RecoDust

Dabei handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren, bei dem im ersten Schritt ein oxidierendes Einschmelzen im Flash-Reaktor erfolgt. Es verdampfen dabei flüchtige Bestandteile wie F, Cl, Pb und Alkalien. Der darauf folgende Schritt ist eine Reduktion in einem induktiv beheiztem Koksbett (InduCarb). Dabei wird das Zinkoxid reduziert und verlässt den Ofen mit dem Abgas. Durch eine angeschlossene Reoxidation entsteht dehalogeniertes Zinkkonzentrat. Weitere Produkte sind eine Eisenlegierung, sowie eine Schlacke [31].

An der Montanuniversität Leoben (Österreich) findet eine spezielle Modifikation des RecoDust Verfahrens Anwendung. Dieses Anlagenkonzept ist im Folgenden erklärt.

Der Vorteil dieses Prozesses gegenüber dem Wälzrohr liegt darin, dass die Einsatzstoffe zuvor keinen Aufbereitungsschritt durchlaufen müssen. Zusätzlich ist auch der Einsatz von Rückständen mit niedrigem Zinkgehalt möglich [32].

Die selektive Verflüchtigung von Zink unter reduzierenden Bedingungen wird durch eine understöchiometrische Flamme, ohne Zugabe eines festen Reduktionsmittel erreicht. Das Verfahrensbild dieser Anlage ist in Abbildung 4-4 zu sehen [33].

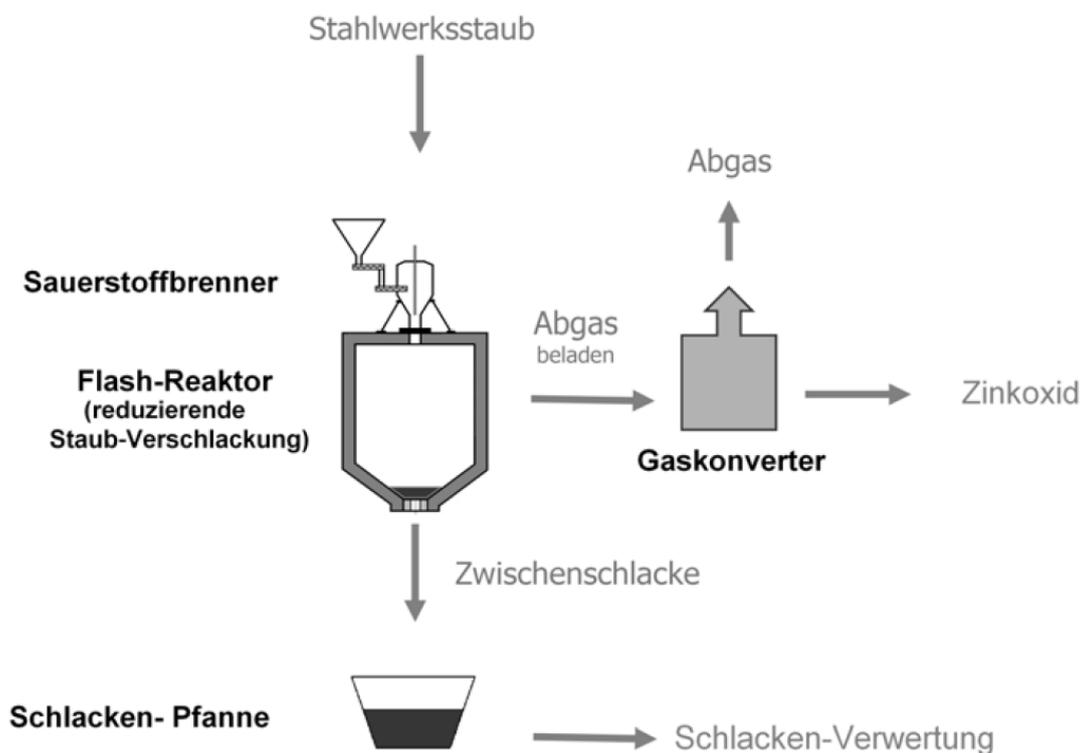


Abbildung 4-4: Einstufige RecoDust-Anlage [34]

Die Beschickung des Flash-Reaktors erfolgt durch einen Mischzyklon, welcher den Staub in eine reduzierende Erdgas-Sauerstoff-Flamme einbringt. Durch die hohen Prozesstemperaturen schmelzen die Partikel innerhalb von Sekunden auf, Oxide werden reduziert, und eine Überführung von Zink und Halogenen in die Gasphase erfolgt. Am Boden des Aggregates bildet sich eine Schlacke mit den nicht flüchtigen Elementen, wie z. B. Kalzium-, Eisen- und Silizium-Verbindungen.

Die verdampften Komponenten werden durch das Einbringen von Sauerstoff und Wasser in den Abgasstrom aufoxidiert. Die Oxidation der Metalle und das Nachverbrennen der Abgaskomponenten führen zu einem zusätzlichen Wärmeeintrag. Durch den Wasserzusatz ist eine Abkühlung auf 800 °C möglich.

Eine nachfolgende Quenche kühlt weiter auf 200 °C ab, damit die Abgasreinigung mit Tuchfiltern möglich ist. Dadurch wird der Staub gewonnen und gleichzeitig das Abgas gereinigt, welches als Reingas in die Atmosphäre strömt.

4.3 PRIMUS[®] Verfahrenskonzept

Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem es möglich ist, Reststoffe mit einem Zinkgehalt von < 5 % aufzuarbeiten. Das Grundprinzip ist die Trocknung, Erwärmung und Vorreduktion der enthaltenen Oxide in einem Etageofen, mit einer angeschlossenen Reduktions- und Schmelzstufe in einem Elektrolichtbogenofen [35].

Die Aufgabe von Eisenerz und Hüttenreststoffen erfolgt am obersten Punkt des Aggregates. Krählarms, welche von einer wassergekühlten, rotierenden Welle angetrieben werden, sorgen für den Transport in die unteren Etagen. Die Anzahl der Herde und die Anlagenhöhe können auf die aufzuarbeitenden Reststoffe angepasst werden. Die Aufgabe des Reduktionsmittels Kohle ist aus Abbildung 4-5 zu erkennen. Das Aufgabegut durchläuft die drei Prozessstufen Trocknen, Heizen und Reduzieren. Es werden dabei Temperaturen bis zu 1100 °C erreicht [36].

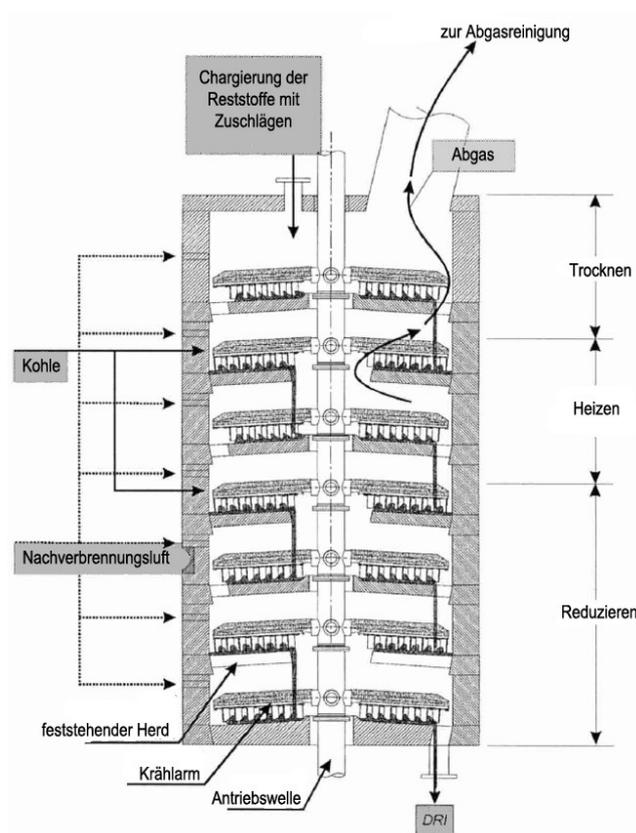


Abbildung 4-5: Verfahrensschema des Etageherdofens [36]

Das sich bildende Kohlenmonoxid reduziert die chargierten Oxide. Bei den herrschenden Temperaturen verdampfen Zink, Alkalien und Chloride, welche in der Atmosphäre reoxidiert werden und den Etagenofen über das Abgas verlassen. Das Blei wird direkt als Bleioxid verflüchtigt. Die Abtrennung des Staubes aus dem Abgasstrom erfolgt durch Filter. Die Entfernung der flüchtigen Elemente führt zu einem DRI (Direct Reduced Iron) mit 50 bis 80 % Fe, welches das Einsatzmaterial für den nächsten Prozessschritt darstellt [36].

Die metallurgischen Vorgänge im Etagenherdofen sind in Abbildung 4-6 zusammengefasst.

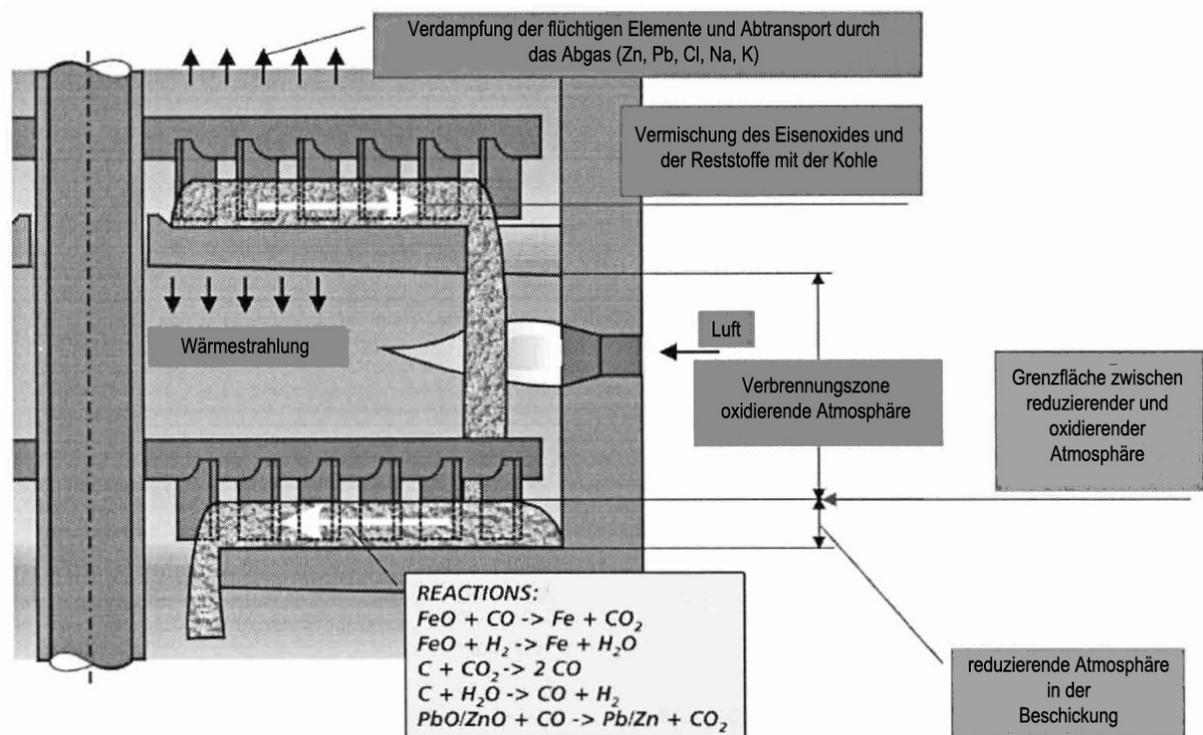


Abbildung 4-6: Metallurgische Prozesse im Etagenherdofen [36]

Die Nachverbrennung von CO und die Reoxidation der verdampften Metalle führt zu einem Energieeintrag, welcher optimal genutzt werden kann [36].

Die Einsatzmaterialien dürfen eine Korngröße von 10 mm nicht überschreiten. Für die Aufarbeitung sind Reduktionsmittel von ca. 320 kg/t_{Staub} nötig [9].

Der nächste Prozessschritt in der PRIMUS[®]-Technologie ist ein Elektrolichtbogenofen. Als Einsatzmaterialien dienen das aus dem Etagenherdofen stammende DRI und Schlackenbildner, welche kontinuierlich zugeführt werden. Der Abstich des Roheisens, sowie das Abschlacken erfolgt diskontinuierlich [36].

Damit dieser Prozess wirtschaftlich betrieben werden kann sind zwei Punkte wichtig [36]:

- ein niedriger Schwefelgehalt (wird durch das Reduktionsmittel eingetragen), für einen direkten Einsatz im Schmelzofen
- ausreichend Kohlenstoff im DRI als Eintrag in den Elektrolichtbogenofen

Der eigentliche Zweck des Elektrolichtbogenofens ist die Überführung des DRI in ein verwertbares Metall und die Umformung der Gangart in eine zink-, blei- und eisenfreie, inerte Form für den Straßenbau sowie die Bauindustrie [37]. Das Fließbild der PRIMUS® Anlage ist in Abbildung 4-7 zu sehen.

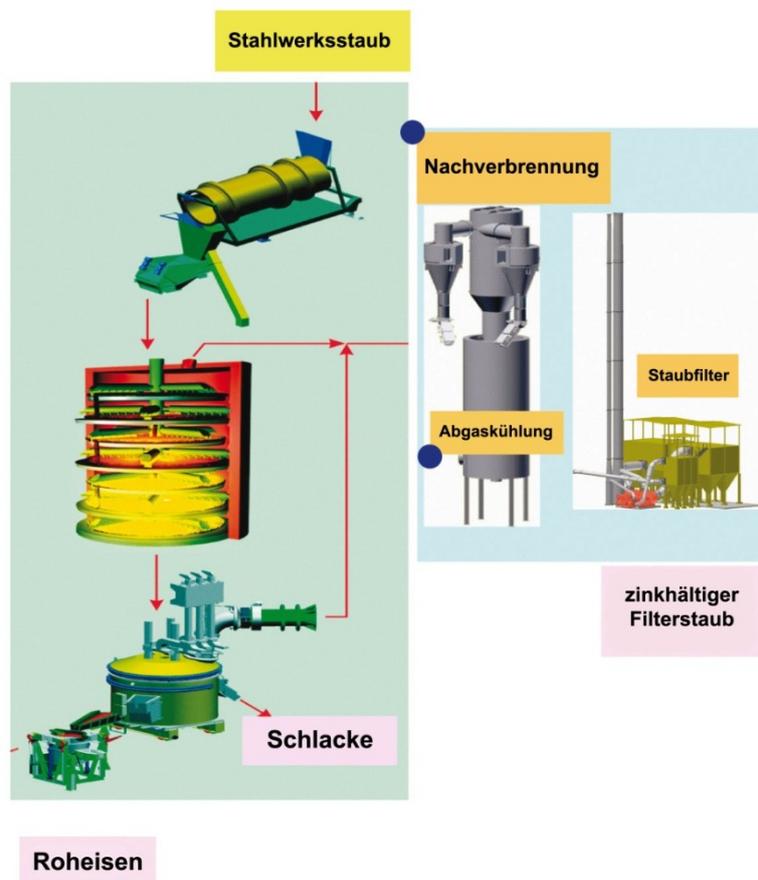
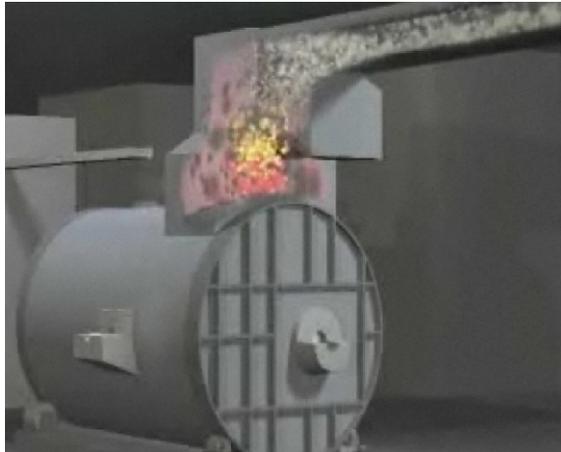


Abbildung 4-7: Verfahrensschema von PRIMUS® [38]

4.4 PIZO (Pig Iron Zinc Oxide)

Als zentrales Schmelzaggregat dient ein Rinneninduktionsofen, in welchem die Reststoffe als Briketts chargiert werden. Die Zugabe des Reduktionsmittels erfolgt bereits bei der Agglomeration. Die Prozesstemperaturen von 1315 – 1482 °C erlauben eine rasche

Reduktion von Zink, Blei, Kadmium und Eisen, gefolgt von anderen Elementen. Die bei diesen Temperaturen dampfförmig vorliegenden Metalle, bzw. Metallverbindungen verlassen den Ofen aufgrund einer Unterdruckbeaufschlagung über den Gasauslass an der Oberseite, wie in Abbildung 4-8 a) zu sehen ist [39].



a)



b)



c)

- a) Entfernung der flüchtigen Metalle aus dem Ofen
- b) Roheisenabstich
- c) Schlackenabstich

Abbildung 4-8: Verfahrensablauf beim PIZO Prozess [40]

Nach dem Austritt aus dem Induktionsofen wird dem Abgas Luft zugeführt, welche zwei Aufgaben besitzt. Einerseits ist dies die Oxidation des Zinks zu Zinkoxid und andererseits die Kühlung des Abgases [39].

Das im Aggregat reduzierte Eisen läuft durch die Schlacke nach unten und sammelt sich im unteren Ofenbereich an. Der Abstich dieser Metalllegierung erfolgt diskontinuierlich in eine Pfanne, durch drehen des Aggregates. Das so gewonnene Roheisen kann direkt wieder verwendet werden. Der Abstich ist in Abbildung 4-8 b) zu sehen.

Als drittes Produkt fällt Schlacke an. Für diese ist ebenso eine diskontinuierliche Entfernung vorgesehen. Durch Drehen der stirnseitigen Ofenwand ist es möglich die Schlacke ohne dem

Roheisen zu entfernen. Dargestellt ist dies in Abbildung 4-8 c). Die Schlacke findet Anwendung im Straßenbau [39].

Beim Vergleich mit dem Wälzprozess weist eine PIZO-Anlage folgende Vorteile auf [40]:

- Ein hoher Prozentsatz (ca. 95 %) des eingesetzten Eisens kann als Eisenlegierung wiedergewonnen werden, welche einen höheren Marktwert besitzt als die Schlacke aus dem Wälzrohr.
- Dieses Verfahren ermöglicht die Installation kleinerer Anlagen in der Nähe von Stahlwerken, was zu einer Senkung der Transportkosten führt.
- geringere Schlackenmengen.

Während der Versuche an einer Pilotanlage traten anhaltende Probleme mit der Feuerfestzustellung auf, sodass eine Neuzustellung erfolgen musste [39].

4.5 Plasmaverfahren

Verfahren, welche mittels Plasmatechnologie arbeiten stellen eine weitere Möglichkeit zur Aufarbeitung genannter Reststoffe dar. Das wichtigste davon ist der „ArcFume“ Prozess, dessen Verfahrensschema in Abbildung 4-9 dargestellt ist.

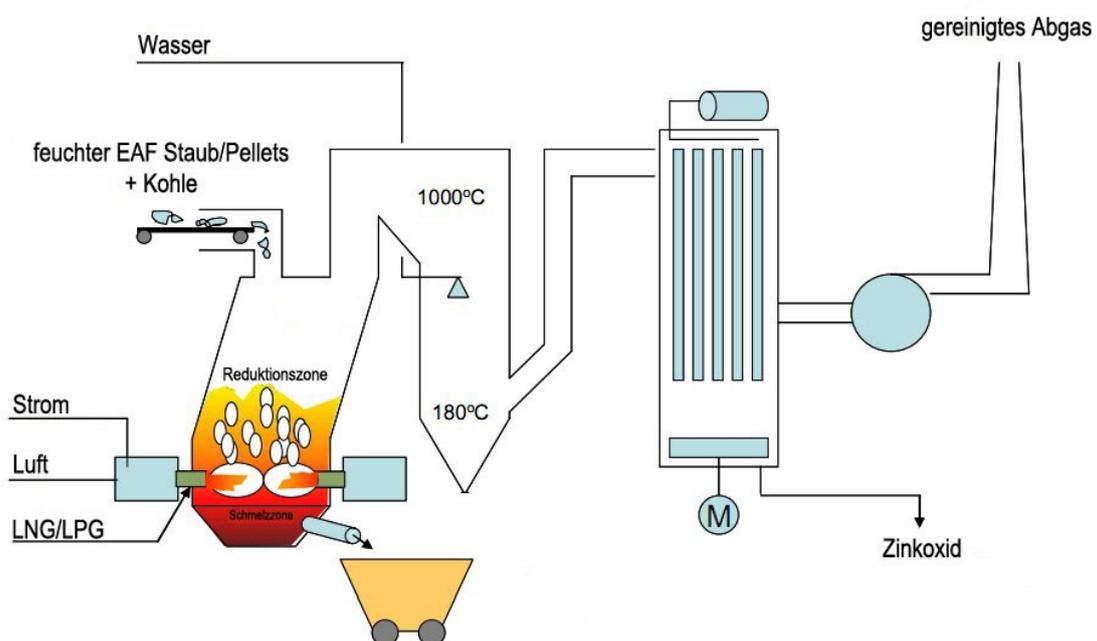


Abbildung 4-9: ArcFume Prozess [41]

Die staubförmigen Rückstände werden mit Zusätzen, hauptsächlich Sand, und den Reduktionsmitteln, Kohle oder Koksgrus, vermischt, wobei zusätzlich eine Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes erfolgt. Ebenso kann eine geringe Menge Kupferzement, ein Nebenprodukt bei der hydrometallurgischen Herstellung von Zink, beigemischt werden [42]. Die Chargierung erfolgt mit einem System aus Bunkern und Förderbändern [26]. Die für das Einschmelzen und die Reduktion notwendige Energie stammt aus Plasmageneratoren. Diese erzeugen ein heißes Gas, welches im Bereich der Schlacke dem Ofen zugeführt wird. Im heißen Gasstrom ist es möglich, Reduktionsmittel wie flüssiges Erdgas oder Leichtöl, einzubringen [26, 43].

Ein Reduktionsmitteleintrag ist sowohl über die Plasmageneratoren, als auch über die Chargierung an der Ofenmündung realisierbar [22].

Im Aggregat erfolgt die Reduktion der Oxide, wobei Eisen bis zu FeO reduziert wird und mit den Zuschlägen die Schlacke bildet. Im oberen Teil des Aggregates erfolgt eine Nachverbrennung durch Zugabe von Luft, um die flüchtigen Bestandteile aufzuoxidieren und das im Abgas enthaltene H_2 und CO in H_2O und CO_2 umzuwandeln. Daran ist eine Abgaskühlung und Abtrennung des Feststoffes angeschlossen. Die Entfernung der flüchtigen Elemente erfolgt kontinuierlich, der Schlackenabstich ist jedoch diskontinuierlich. Durch eine Kupferzementzugabe bildet sich zusätzlich eine Steinphase aus [22, 42, 43]. Abbildung 4-10 zeigt eine detaillierte Darstellung des Reaktionsschachtes.

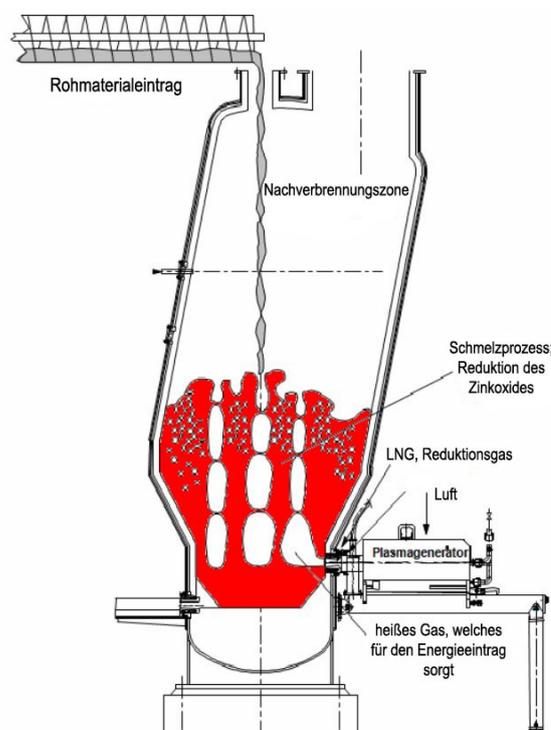


Abbildung 4-10: Reaktionsschacht von ArcFume [41]

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Einsatzmaterialien in ihrer chemischen Zusammensetzung, Korngrößenverteilung und ihrem Feuchtigkeitsgehalt variieren können. Weiters entfällt auch eine Rohmaterialvorbereitung [43].

Eine weitere Variante eines Plasmaverfahrens ist der „ScanDus-Prozess“, welcher in Abbildung 4-11 dargestellt ist.

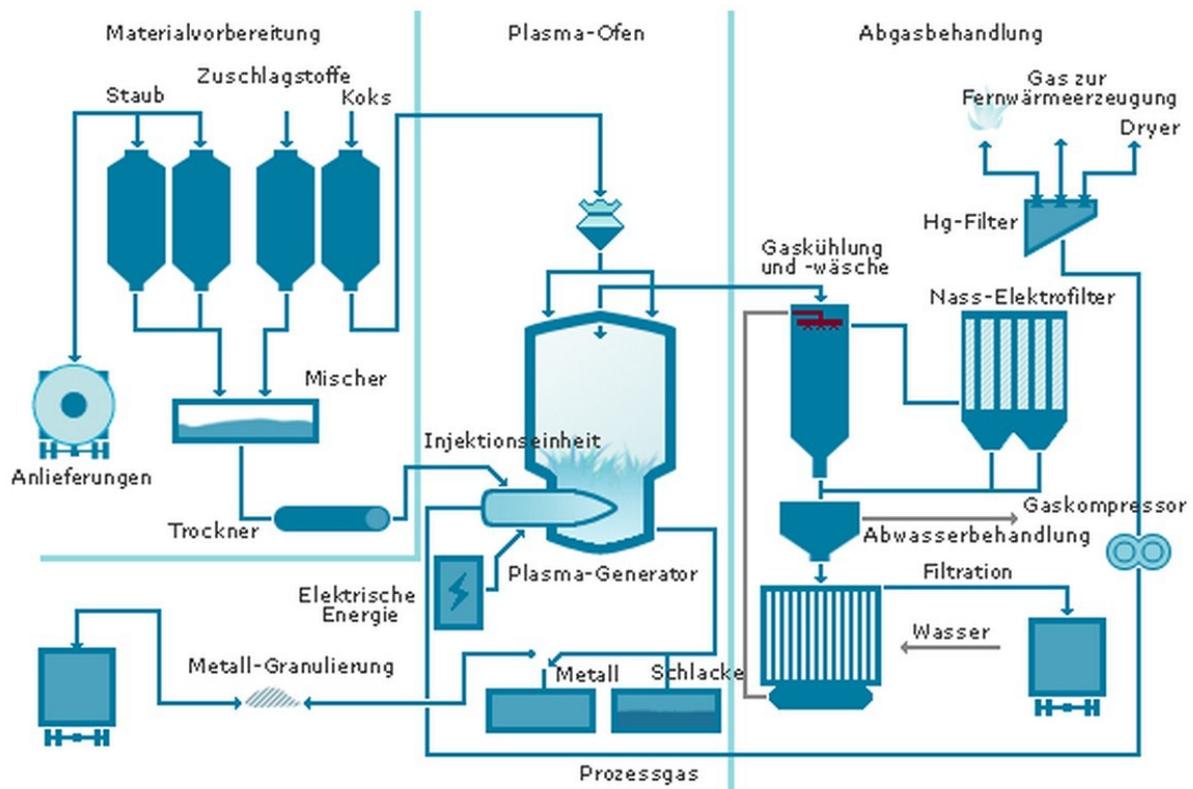


Abbildung 4-11: ScanDust Fließbild [45]

Bei diesem Prozess erfolgt die Aufgabe der mit Zuschlägen vermischten Reststoffe über den Plasmabrenner und die Reduktionsmittelzugabe (Koks) über den Ofenkopf. Das Hauptanwendungsgebiet dieses Verfahrens ist die Aufarbeitung von chrom- und nickelhaltigen Reststoffen. Als Produkte fallen eine Metalllegierung, Schlacke und zinkoxidreicher Flugstaub an [45].

Anwendung des „Freeze Linings“

Für den Plasmaprozess kam es auch zur Entwicklung eines „Freeze Lining“ Systems. Für erste Einschätzungen wurde ein Prozessmodell erstellt und thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Dabei erfolgte eine Vereinfachung auf folgende Punkte [46]:

- ein optimal durchmischtes Schmelzbad (gleichmäßige Temperaturverteilung und Zusammensetzung)
- zylindrisches Reaktorgefäß
- „Freeze Lining“ nur an der wassergekühlten Mantelfläche
- die Wärmeabfuhr erfolgt nur radial durch die angefrorene Schlackenschicht
- der Wärmeübergang zwischen Reaktorwand und „Freeze Lining“ wird vernachlässigt
- die anhaftende Schlacke hat eine einheitliche Wärmeleitfähigkeit
- die Temperatur der Feuerseite entspricht dem Schlackenschmelzpunkt

Energie wird in diesem Prozess durch Verbrennung von Kohle bzw. durch elektrische Energie bereitgestellt. Eine Veränderung derer Anteile zeigt metallurgische, wirtschaftliche und umwelttechnische Einflüsse [42].

Einfluss von Kohlenstoff und Sauerstoff

Die Erhöhung des C/O-Verhältnisses führt zu einer Verringerung der Badtemperatur und erhöht den Schlackenschmelzpunkt, da der höhere CO-Gehalt zu einer stärkeren Reduktion von Zinkoxid aus der Schlacke führt. Auch die Gleichgewichtsschichtdicke der angefrorenen Schicht ändert sich [42].

Einfluss der elektrischen Energie

Eine Erhöhung des Energieeintrages durch das Plasma führt zu einer Erhöhung der Badtemperatur. Damit verbunden steigen auch die Wärmeverluste, jedoch verringert sich die Gleichgewichtskonzentration von Zinkoxid in der Schlacke, was zu einer stärkeren Zinkreduktion führt. Die erhöhte Badtemperatur hat jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtdicke des „Freeze Linings“ [42].

Untersuchungen unterschiedlicher Schlacken zeigen, dass deren Eigenschaften wesentliche die Bildung des „Freeze Linings“ beeinflussen. Mit der im Prozess entstehenden Schlacke ist durch deren gezielte Veränderung ein Prozessfenster zu finden, mit dem eine stabile angefrorene Schicht aufrecht erhalten werden kann [47].

4.6 Elektroniederschachtöfen

Elektroniederschachtöfen sind hauptsächlich in der Stahlindustrie, Ferrolegierungsindustrie, chemischen Industrie und zur Herstellung/Veredelung von Blei-, Zink- und Kupfer- sowie Feuerfestprodukten in Verwendung. Ebenfalls erfolgte eine Entwicklung dieses Prozesses

für die Aufarbeitung von Edelstahlwerksstäuben, Walzzunder sowie chrom- und nickelhaltigen Reststoffen. Das Prinzip dahinter ist wiederum die selektive Verdampfung des reduzierten Zinks und dessen Überführung in den Flugstaub bzw. Kondensation an einem „splash condenser“. Beim Gleichstromlichtbogenofen dient als Gegenelektrode eine wassergekühlte Kupferelektrode am Boden des Aggregates [44, 45, 48].

Für die Chargierung gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder erfolgt eine Brikettierung der Reststoffe oder eine direkte Chargierung durch eine Hohlelektrode mit Stickstoff als Trägergas [47, 48].

In Abbildung 4-12 ist ein Verfahrenskonzept für die Verarbeitung von Reststoffen aus Edelstahlwerken abgebildet.

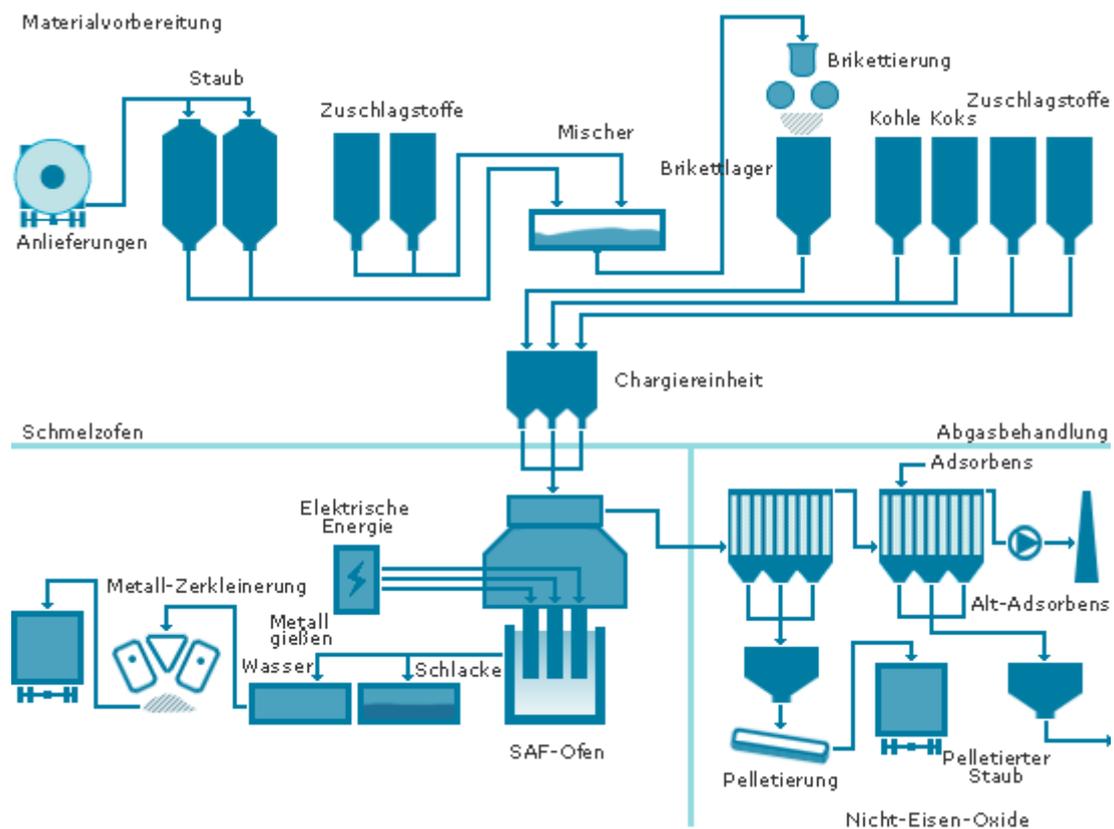


Abbildung 4-12: Elektroniederschachtofenkonzept für Reststoffe aus Edelstahlwerken [45].

Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Rückgewinnung der Legierungselemente, welche sich im Metallbad sammeln. Die anfallende Schlacke findet im Straßenbau Absatz [45].

5. Thermodynamische Betrachtungen der zu untersuchenden Reststoffe

Bei der Aufarbeitung der vorliegenden Reststoffe ist zu Beginn eine thermodynamische Betrachtung sinnvoll. Im Zuge einer prometallurgischen Behandlung kommt es in Abhängigkeit der Temperatur zur Bildung unterschiedlicher Phasen. Die Berechnung dieser liefert Informationen über das Aufschmelzverhalten der Rückstände. Gleichzeitig ist die Vorhersage der Liquidustemperatur möglich. Eine solche Vorgehensweise ist von Vorteil, wenn praktische Untersuchungen mit den Reststoffen geplant sind. Vor allem bei den hier angesetzten Versuchen mit verschiedenen Feuerfestmaterialien können aufgrund der theoretisch gewonnen Erkenntnisse die verwendbaren Ofenzustellungen eingeschränkt und somit der Versuchsaufwand minimiert werden.

Für die theoretischen Berechnungen wird das Programm FactSage 6.2 herangezogen. Im Modul „Phase diagrams“ erfolgte anhand der vorliegenden chemischen Analysen in Tabelle 5-1 die Erstellung von ternären Systemen.

Tabelle 5-1: Chemische Analyse der Stäube

Gew.-%	Fe _{ges}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn	Pb	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	K	Na	F	Cl	C
EAFD	16,9	0,13	14,8	38,7	4,5	7,4	2,9	1,9	1,1	1,5	1,8	2,1	0,3	5,38	0,74
BOFD	43,3	11,3	15,4	17,2	0,16	1,7	11,2	2,7	1	0,3	0,3	0,24	0,03	0,1	0,76
KOS	13,8	0,1	13,1	29,9	0,02	23,8	8,5	1,4	0,9	3	1	0,47	0,03	0,1	5,17

Die in Tabelle 5-1 stehenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

- EAFD = Electric Arc Furnace Dust (Staub aus einem Elektrostahlwerk)
- BOFD = Basic Oxygen Furnace Dust (Staub aus einem LD-Stahlwerk)
- KOS = Kupolofenstaub

In einem ternären System, welche zur theoretischen Bewertung herangezogen werden, ist es grundsätzlich nur möglich drei Hauptkomponenten zu berücksichtigen. Weitere Bestandteile können in FactSage 6.2 unter der Angabe eines konstanten Verhältnisses zu den Hauptkomponenten mitgerechnet werden, was aber zu einer deutlichen Erhöhung des Rechenaufwandes führt. Abhängig vom betrachteten Staub zeigen sich als mengenmäßig größte Anteile Zn-, Fe-, Si-, Mg-, Al- und Ca- Verbindungen. Diese Elemente liegen in Form von Oxiden vor. Die für die Berechnung verwendete Haupt- und Nebenkomponten sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Haupt- und Nebenkompenten der verschiedenen Reststoffe

		BOFD	EAFD	KOS
neutrale Bedingungen	Hauptkomponenten	ZnO, Fe _x O _y , CaO	ZnO, Fe _x O _y , SiO ₂	ZnO, Fe _x O _y , SiO ₂
	Nebenkompente	SiO ₂	CaO	CaO
teilweise reduzierende Bedingungen	Hauptkomponenten	FeO, SiO ₂ , CaO	FeO, SiO ₂ , CaO	FeO, SiO ₂ , CaO
	Nebenkompente	MgO	MgO	MgO
vollständig reduzierende Bedingungen	Hauptkomponenten	SiO ₂ , CaO, MgO	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃
	Nebenkompente	Al ₂ O ₃	MgO	MgO

Das Eisen führt zu Problemen bei der Berechnung, da es in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt und das Gleichgewicht zwischen diesen Eisenoxiden stark temperaturabhängig ist, weshalb ein fixes Verhältnis von z. B. FeO/Fe₂O₃ nicht vorgegeben werden darf. Betrachtung unter Luft bei Atmosphärendruck bieten jedoch die Möglichkeit unterschiedliche Wertigkeiten zu berücksichtigen. Dabei sind als Hauptkomponenten die jeweiligen elementaren Metalle vorzugeben und der p(O₂) von 0,21 bar ist als Randbedingung zu setzen. Somit berechnet das Programm die jeweiligen Oxidationszustände des Eisens und der anderen Elemente [55]. Die Vorgabe des Sauerstoffpartialdruckes führt somit lediglich zur richtigen Annahme der vorliegenden Oxidationsstufen. Das Einbeziehen von Zink- und Eisenoxiden bei der Berechnung liefert die Darstellung unter neutralen Bedingungen.

Die hier abgebildeten ternären Systeme stellen keinen isothermen Schnitt dar, sondern zeigen die Projektion der Liquidusfläche des betrachteten Systems.

Die Ergebnisse basieren auf den im Programm hinterlegten Datenbanken (für diese Berechnungen FTOxid und FACT53). Aufgrund dieser Einflüsse und verschiedenen Vereinfachungen müssen die Ergebnisse nicht der Realität entsprechen, stellen aber eine gute Näherung dar. Somit ist es möglich ohne großen Versuchsaufwand bereits Anhaltspunkte für das weitere Vorgehen in der Prozessentwicklung zu erhalten.

In diesem Kapitel sind die betrachteten Reststoffe und deren Ergebnisse aus der Berechnung genauer beschrieben. Die Betrachtung beinhaltet neutrale, teilweise reduzierende und vollständig reduzierende Atmosphären. Der Kupolofenstaub weist eine ähnliche Zusammensetzung wie die Stäube aus dem LD- und EAF-Stahlwerk auf, weshalb dieser im Zuge der Berechnungen ebenso erfasst wurde.

5.1 Basic Oxygen Furnace Dust (BOFD)

Bei diesem Staub handelt es sich um ein Nebenprodukt der LD-Stahl Erzeugung. Im folgendem Kapitel ist dessen Verhalten beim Einschmelzen anhand thermodynamischer Berechnungen beschrieben.

5.1.1 BOFD unter neutraler Atmosphäre

Bei diesen Betrachtungen ist es aufgrund der verschiedenen Wertigkeiten des Eisens nicht möglich mit den vorhandenen Oxiden zu rechnen. Stattdessen sind die Elemente mit dem entsprechenden Partialdruck von $p(O_2) = 0,21$ bar für neutrale Bedingungen heranzuziehen. Das in Abbildung 5-1 dargestellte Phasendiagramm zeigt die sich bildenden Phasen bei diesem System.

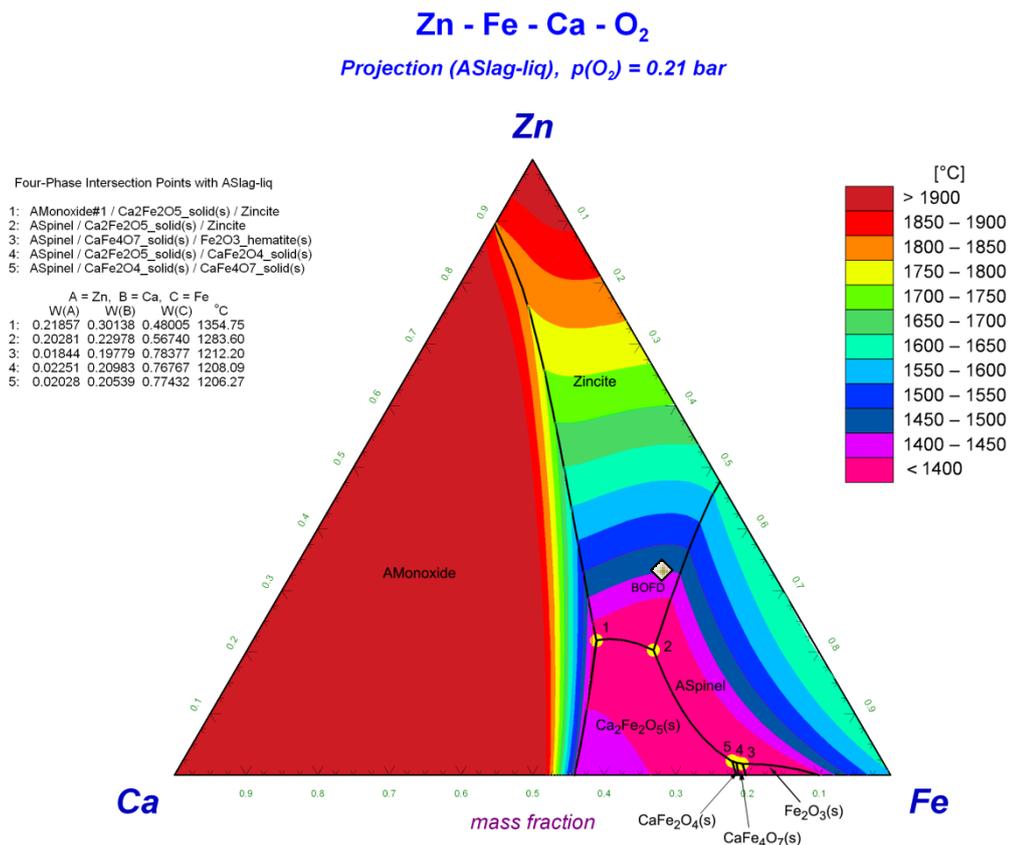


Abbildung 5-1: BOFD unter neutralen Bedingungen ohne Si

Die Phasenbeschriftung bezieht sich auf jene, wie sie im FactSage 6.2 angegeben sind, damit eine leichtere Nachvollziehbarkeit mit Hilfe des Programmes möglich ist. Eine detaillierte Erklärung und Zusammenfassung der auftretenden Phasen, sowie deren

Bezeichnung nach [11], befindet sich im Kapitel 5.4 bzw. auch im Anhang. Aus Abbildung 5-1 kann die Lage des BOFD (Karo) erkannt werden. Dieser befindet sich im Bereich des „Zincite“, welcher hauptsächlich aus ZnO mit Anteilen von Fe₂O₃ und FeO besteht. Die Liquidustemperatur für diesen Punkt beträgt 1450 °C. Neben den drei Hauptkomponenten sind in den Reststoffen auch noch weitere Elemente bzw. Verbindungen enthalten, welche teilweise einen Einfluss auf die einzelnen Phasenbereiche bewirken. Die Berücksichtigung all dieser führt jedoch zu einem großen Rechenaufwand, weshalb lediglich die vierthäufigste Komponente in den Berechnungen mit einbezogen wurde. Die Veränderung der Phasengrenzen von Abbildung 5-1 durch Zugabe von SiO₂ (Si) ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

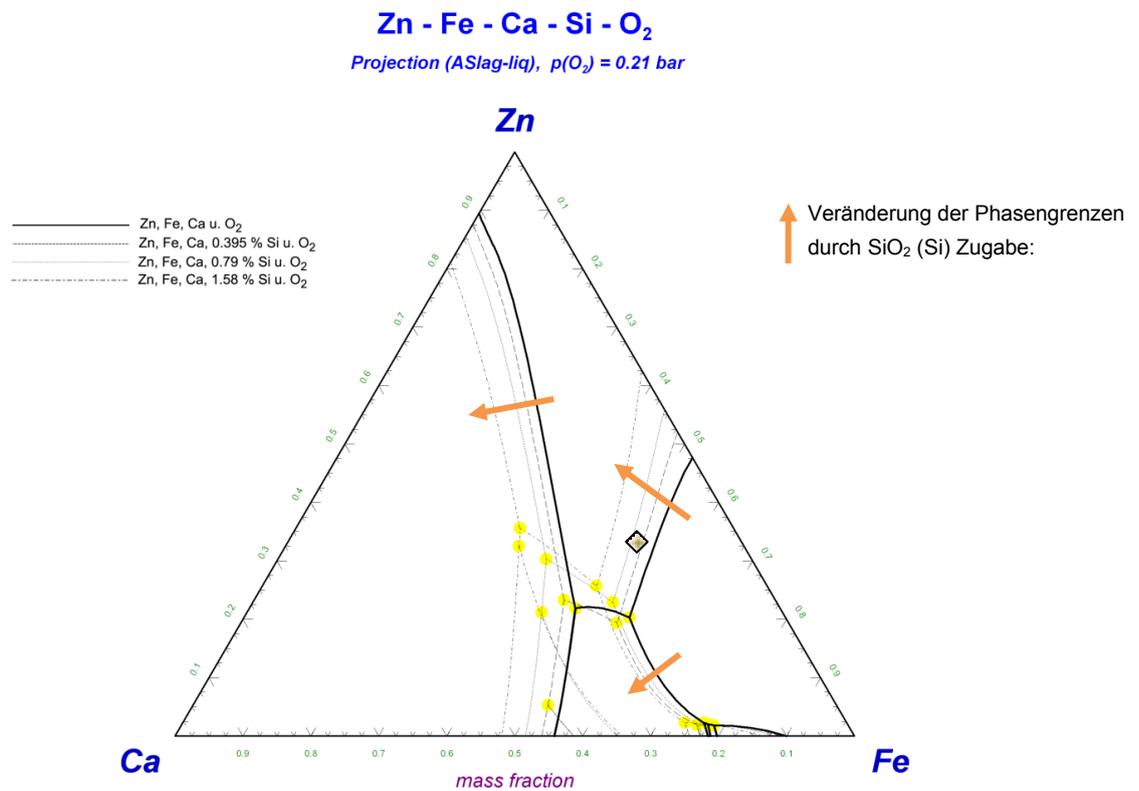


Abbildung 5-2: BOFD unter neutralen Bedingungen mit veränderten Si-Gehalt

Bei der Berechnung muss der SiO₂- (Si-) Gehalt als konstanter Wert und im Verhältnis zum Zn, Fe und Ca des betrachteten Staubes angegeben werden. Deswegen gilt dieses System nur für den betrachteten Staub und ist für eine andere Zusammensetzung neu zu berechnen. Aus Abbildung 5-2 ist klar erkennbar, dass durch Zugabe von SiO₂ (Si) und weiterer Erhöhung des SiO₂- (Si-) Gehaltes es zu einer Verschiebung des betrachteten Punktes in die Phase „ASpinel“ kommt. Diese besteht hauptsächlich aus Fe₃O₄ und ZnFe₂O₄. Ebenso ändert sich die Liquidustemperatur mit zunehmendem Siliziumgehalt. Diese Veränderung ist in Tabelle 5-3 beschrieben.

Tabelle 5-3: Veränderung der Liquidustemperatur durch den SiO₂- (Si-) Gehalt

Gew.-% SiO ₂ (Si)	Liquidustemperatur [°C]
0	1450
0,84 (0,4)	1435
1,69 (0,79)	1437
3,38 (1,58)	1480

Der Grund für diesen Anstieg kann aus dem ternären System in Abbildung 5-2 entnommen werden. Die Lage des betrachteten Punktes bleibt gleich, jedoch verändern sich die einzelnen Phasenbereiche und dadurch entfernt sich dieser bei höheren SiO₂- (Si-) Gehalten immer weiter von der eutektischen Rinne, was zum Anstieg der Liquidustemperatur führt.

5.1.2 BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen

Bei dieser Betrachtung sind CaO, SiO₂ und FeO die Hauptkomponenten, da sich aufgrund der reduzierenden Bedingungen in dem Aggregat und der oxidierenden in der Abgasanlage sich das Zink bei diesen Temperaturen im Flugstaub ansammelt. In diesem Fall erfolgt die Betrachtung der Oxide, denn das Eisen wird zur Gänze als FeO angenommen und die Wahl eines entsprechenden Partialdruckes von O₂ ist nur schwer möglich. Das System für diese Bedingungen ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

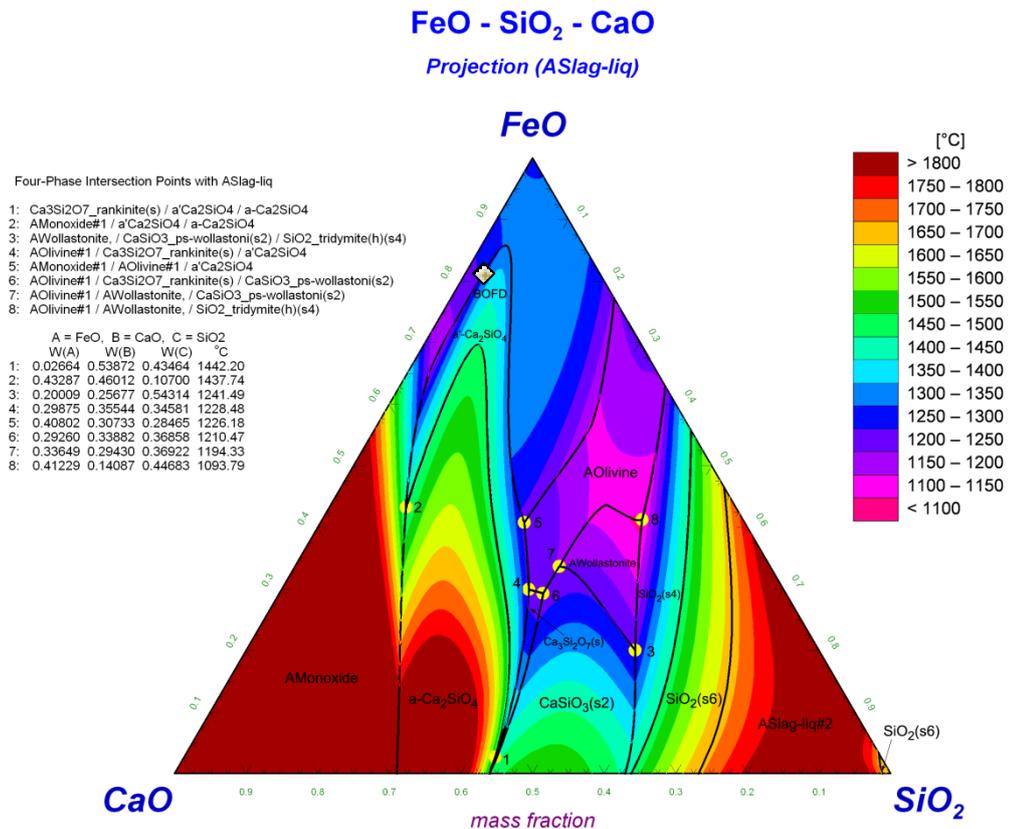


Abbildung 5-3: BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen ohne MgO

Der LD-Staub liegt genau zwischen den Phasen „AMonoxide“, Hauptbestandteil FeO mit Gehalten von CaO, und α' -Ca₂SiO₄, bestehend aus Ca₂SiO₄ mit einer geringen Menge an Fe₂SiO₄. Die Liquidustemperatur liegt in diesem Fall bei 1258 °C.

Als Mengenmäßig ebenso wichtige Komponente ist MgO zu sehen. Unter Berücksichtigung von 2,7 % MgO ergibt sich Abbildung 5-4.

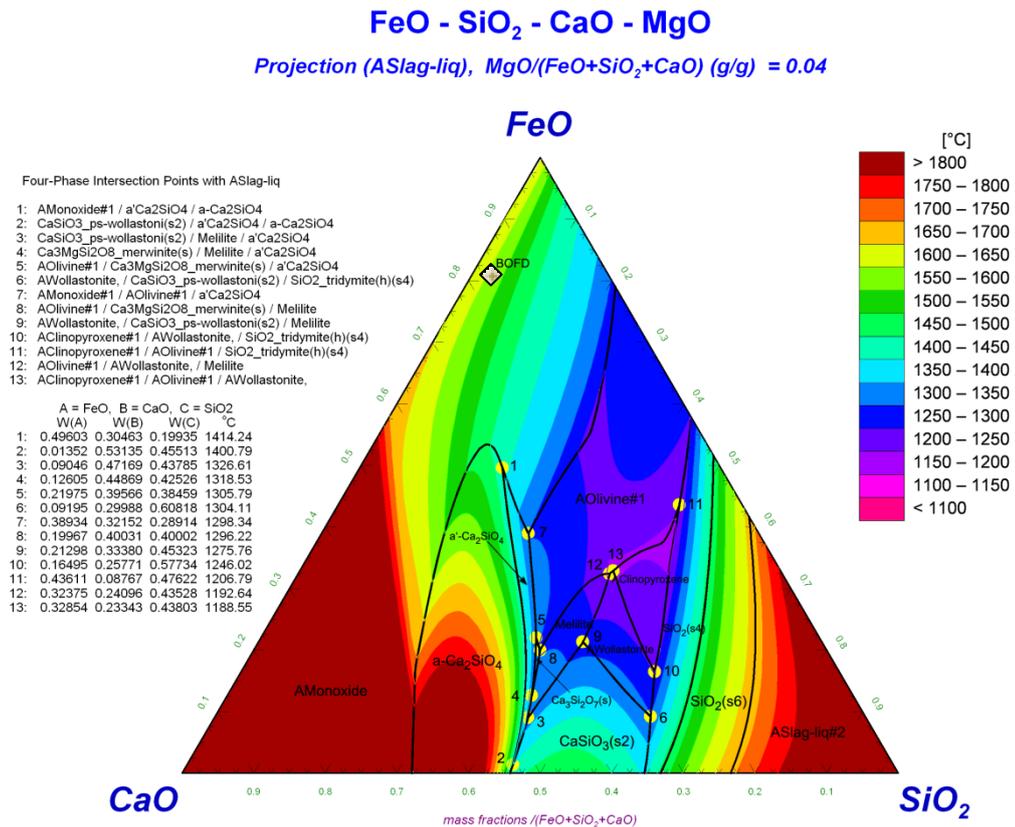


Abbildung 5-4: BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen mit 2,7 % MgO

Abbildung 5-4 zeigt eine deutliche Veränderung, welche durch das Magnesiumoxid hervorgerufen wird. Somit liegt der Punkt deutlich im Bereich des „AMonoxide“ und weit entfernt von den anderen Phasen. Die Schmelztemperatur erhöht sich um 337 °C auf 1595 °C.

Somit ist deutlich erkennbar, dass die Komponente MgO einen wesentlichen Einfluss auf die Temperatur und auf die auftretende Phase zeigt.

5.1.3 BOFD unter vollständig reduzierender Atmosphäre

Bei der Aufarbeitungen entsprechender Reststoffe ist es teilweise nötig stark reduzierende Bedingungen einzustellen. In diesem Zustand wird davon ausgegangen, dass das Eisen nicht mehr als Oxid sondern metallisch vorliegt. Es setzt sich am Boden ab und wird aus diesem Grund in den Berechnungen vernachlässigt. Deshalb ändern sich die Hauptkomponenten für die Berechnung der sich bildenden Schlacke, wie in Abbildung 5-5 zu sehen.

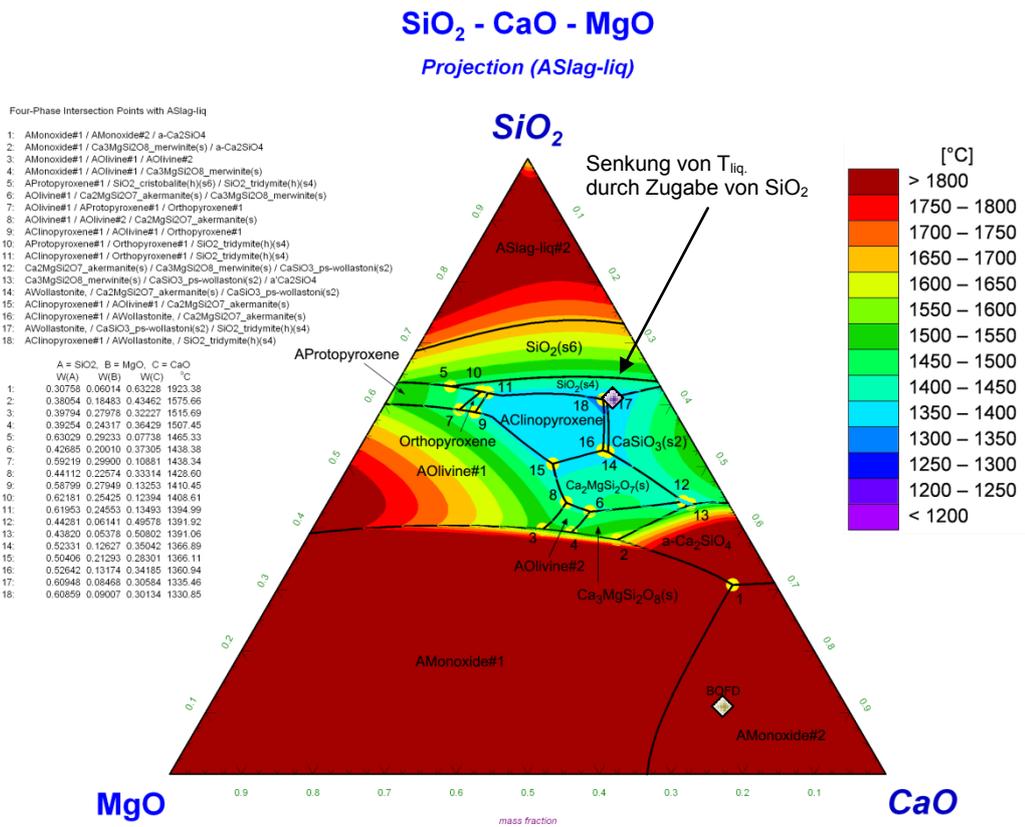


Abbildung 5-5: BOFD unter vollständig reduzierenden Bedingungen ohne Al₂O₃

Abbildung 5-5 zeigt, dass der Reststoff im Gebiet von „AMonoxide#2“ liegt, welches sich hauptsächlich aus CaO und geringen Anteilen von MgO zusammensetzt. Die Temperatur in diesem Punkt entspricht 2342 °C.

Die vierte Komponente ist Al₂O₃ mit einem Gehalt von 0,3 %. Bei der Berechnung mit Aluminiumoxid ergibt sich keine wesentliche Änderung der Phasen, mit Ausnahme einer minimalen Senkung der Liquidustemperatur auf 2325 °C.

Durch die Zugabe von 1,28 kg SiO₂/kg Staub, ist es möglich T_{liq.} auf 1350 °C zu senken. Dies ist ebenso in Abbildung 5-5 eingezeichnet.

5.2 Electric Arc Furnace Dust (EAFD)

Der zweite untersuchte Staubtyp ist jener aus einem Elektrostahlwerk, dessen Verhalten bei den unterschiedlichen Schmelzbedingungen in diesem Kapitel näher ausgeführt wird.

5.2.1 EAFD bei neutralen Einschmelzbedingungen

Die Durchführung der Berechnung erfolgte auf dieselbe Weise wie bereits in 5.1.1 beschrieben. Da beim EAFD andere Hauptkomponenten vorhanden sind, ist das ternäre System Si, Zn und Fe zu betrachten. Abbildung 5-6 zeigt das Ergebnis der Berechnung für die drei Hauptkomponenten.

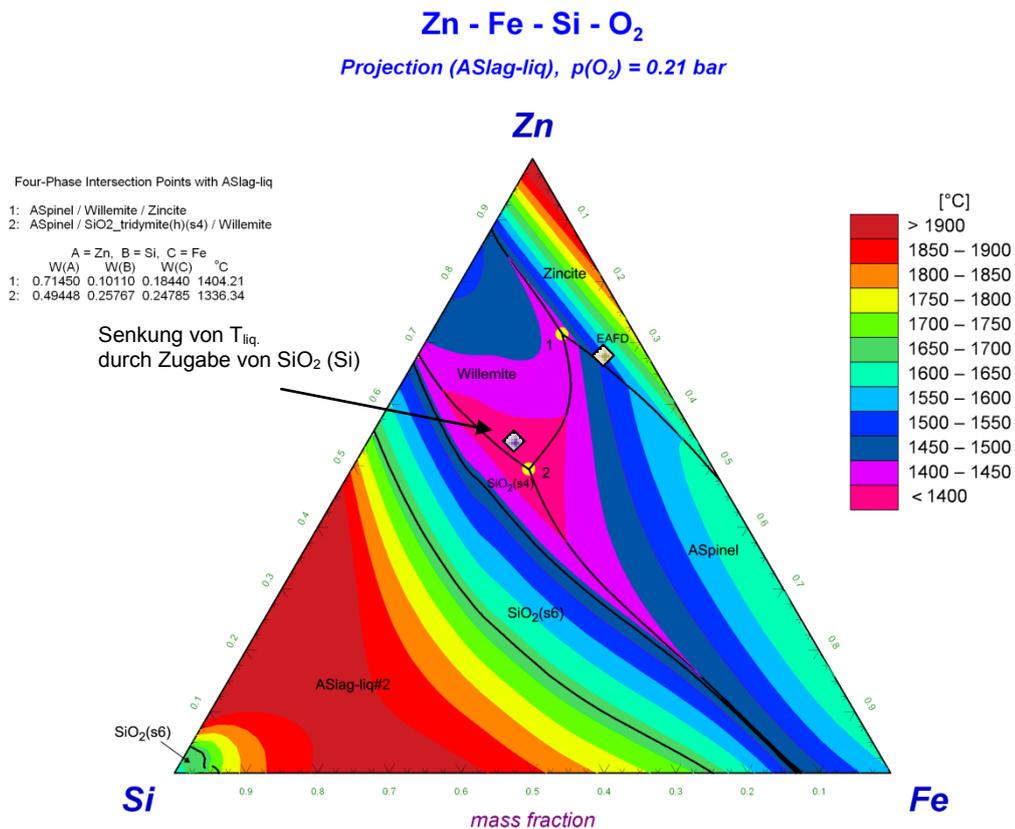


Abbildung 5-6: EAFD unter neutralen Bedingungen ohne Ca

Das in Abbildung 5-6 dargestellte System enthält andere Phasen als beim BOFD, jedoch befindet sich der Staub im selben Bereich zwischen „Zincite“ (ZnO mit Anteilen von FeO und Fe₂O₃) und „ASpinel“ (Fe₃O₄ und ZnFe₂O₄), d.h. beim Einschmelzen ergeben sich ähnliche Bedingungen. Die Liquidustemperatur liegt bei 1539 °C. Durch Zugabe von 0,57 kg SiO₂/kg Staub resultierte eine Verringerung des Schmelzpunktes auf < 1400 °C. Durch die Veränderung der Staubzusammensetzung wandert der Reststoff in das Gebiet des „Willemite“.

Jedoch besteht auch dieser Reststoff nicht nur aus den Hauptkomponenten, sondern beinhaltet andere Elemente bzw. Verbindungen. Beim Rückstand aus dem Elektrostahlwerk ist dies hauptsächlich Ca (CaO), weshalb dieser in einer weiteren Berechnung berücksichtigt wird. Die Verläufe sind in Abbildung 5-7 eingetragen.

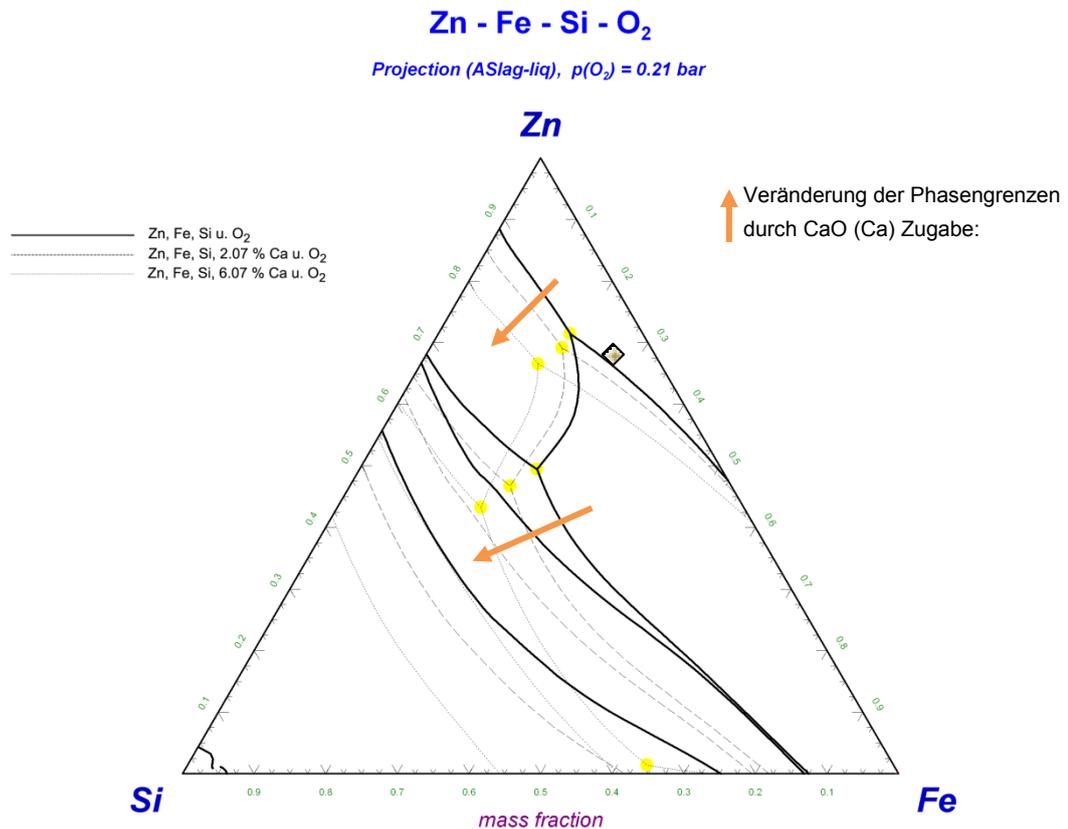


Abbildung 5-7: EAFD und KOS unter neutralen Bedingungen mit veränderten Ca-Gehalt

Die Veränderung der Phasengrenzen ist in Abbildung 5-7 grafisch veranschaulicht. Anders als beim Rückstand aus dem LD-Stahlwerk weitet sich das „Zincite“ Gebiet aus und der Staub entfernt sich weiter vom „ASpinel“ Bereich. Gleichzeitig kommt es auch zu einer leichten Erhöhung der Liquidustemperatur um 33 °C, auf 1572 °C, was in Abbildung 5-8 erkennbar ist. Kalziumoxid (Ca) besitzt laut diesen Berechnungen keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung neuer Phasen, es wird lediglich der Bereich des „Zincite“ erweitert.

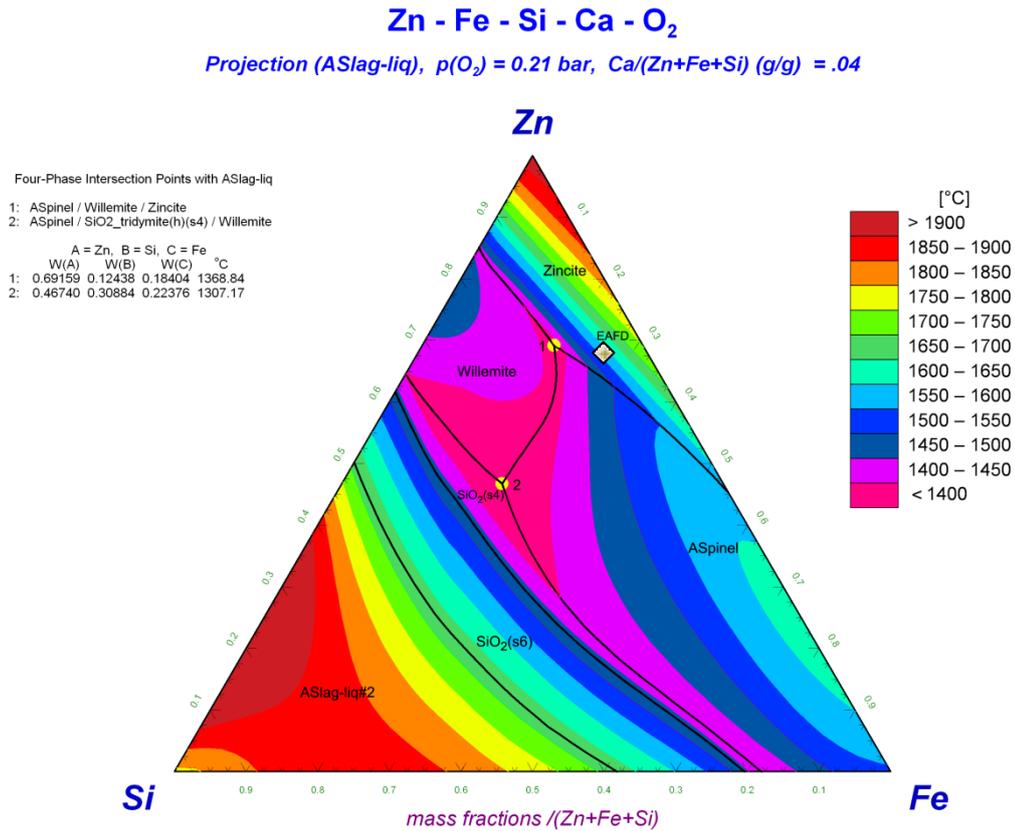


Abbildung 5-8: EAFD unter neutralen Bedingungen mit 2,07 % Ca

5.2.2 Einschmelzen des EAFD unter leicht reduzierender Atmosphäre

Das ternäre System der Hauptbestandteile kann in Abbildung 5-9 betrachtet werden und ist dasselbe wie von BOFD und KOS. Die Phase in welchem sich der EAFD befindet ist „AMonoxide“, deren Hauptbestandteil FeO ist. Die Liquidustemperatur liegt bei 1266 °C.

Die chemische Analyse zeigt ebenso noch eine gewisse Menge an MgO auf, welche einen Einfluss haben kann. Somit erfolgt die nächste Berechnung mit einem Magnesiumoxidgehalt von 1,9 %. Das sich dadurch ergebende System ist in Abbildung 5-10 zu erkennen.

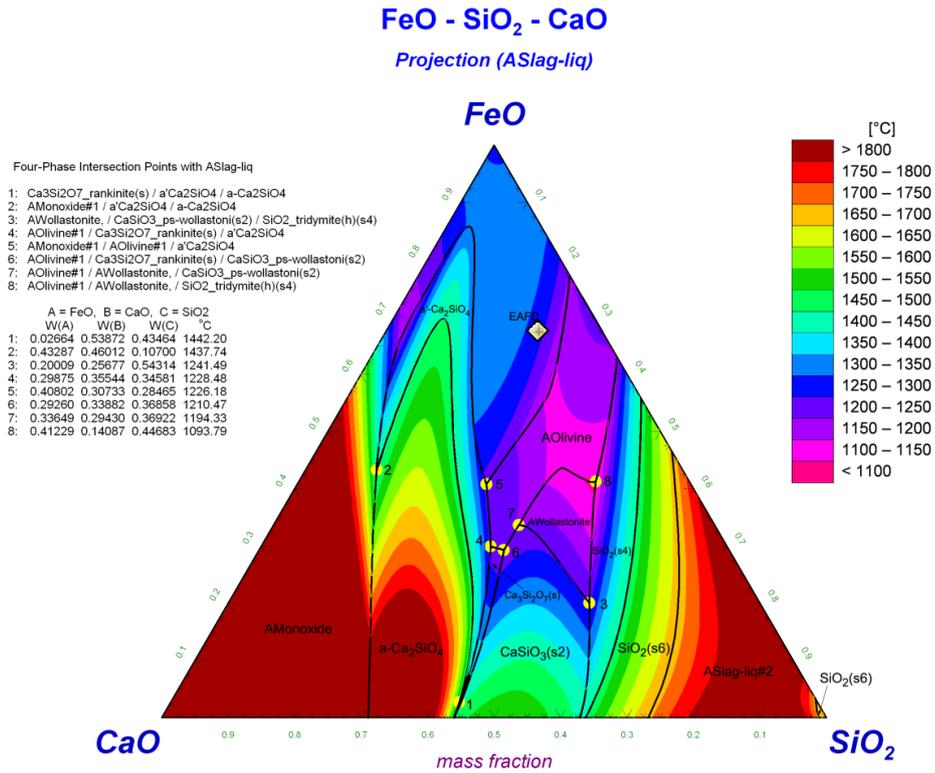


Abbildung 5-9: EAFD unter teilweise reduzierende Bedingungen ohne MgO

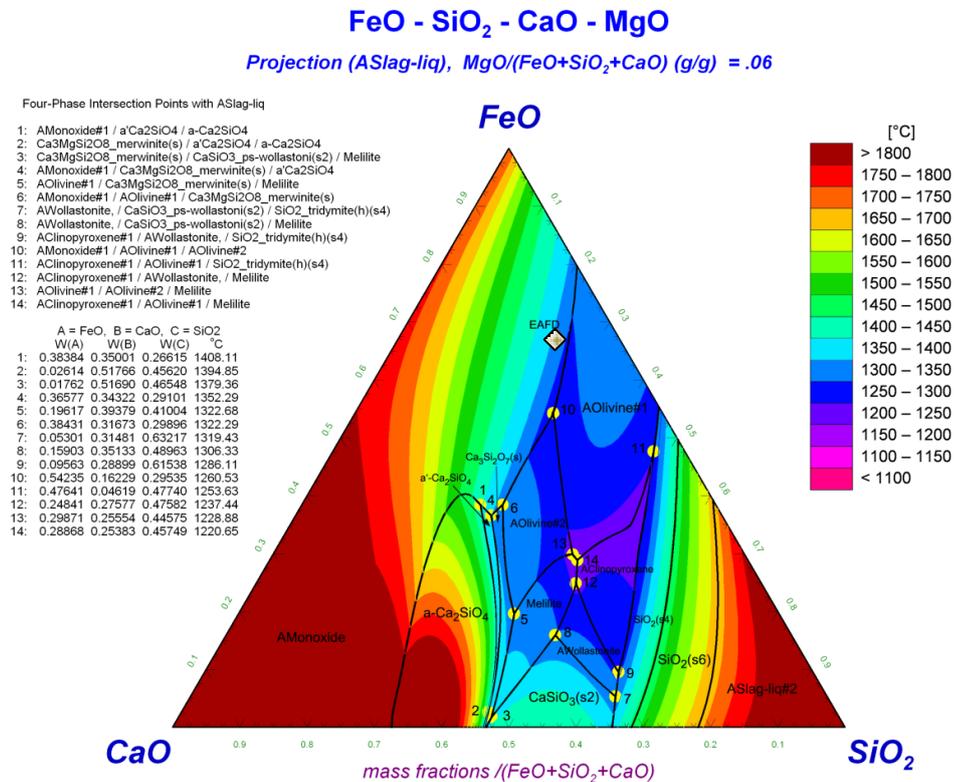


Abbildung 5-10: EAFD unter teilweise reduzierende Bedingungen mit 1,9 % MgO

Durch die vierte Komponente ändern sich die Phasengrenzen und teilweise auch die Phasen. Auf den betrachteten Reststoff hat dies aber keinen wesentlichen Einfluss, lediglich die Temperatur steigt auf 1340 °C.

5.2.3 EAFD unter vollständig reduzierenden Bedingungen

In dieser Atmosphäre lässt sich der Stahlwerksstaub auf die Hauptkomponenten SiO₂, CaO und Al₂O₃ reduzieren. Das Resultat der Berechnung mit FactSage ist in Abbildung 5-11 dargestellt.

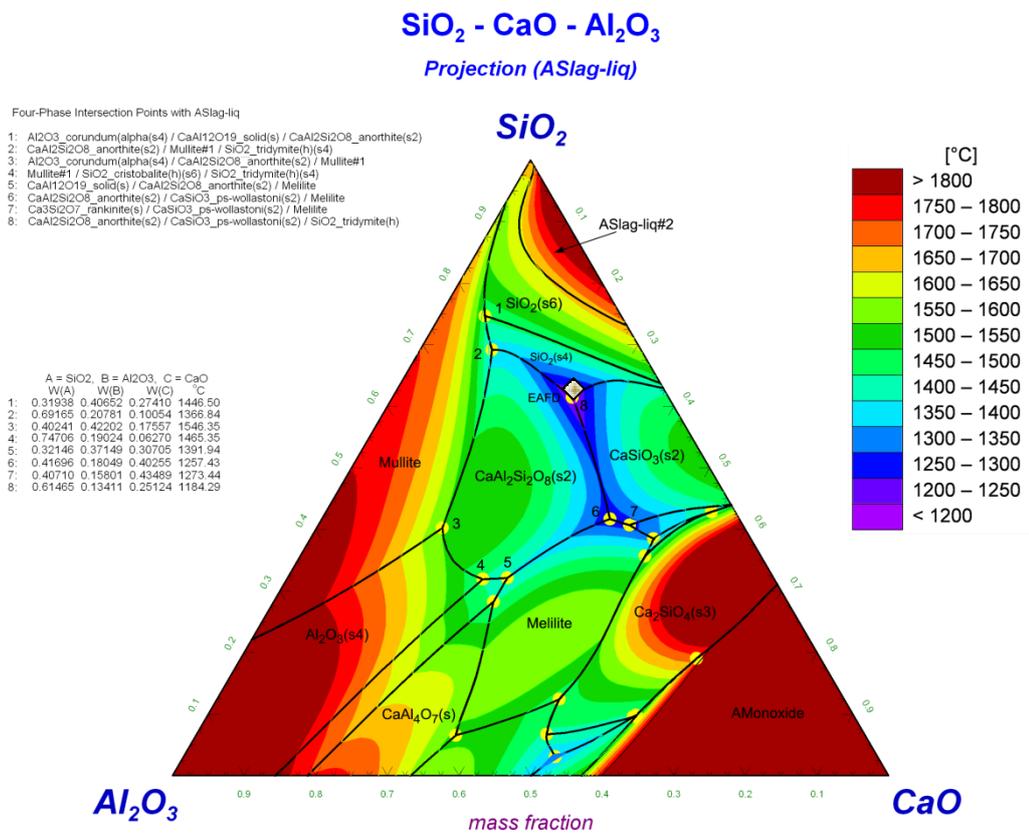


Abbildung 5-11: EAFD unter vollständig reduzierende Bedingungen ohne MgO

Eine Ähnlichkeit der Stäube untereinander wurde bereits bei anderen Bedingungen gezeigt, was auch in dieser Atmosphäre auftritt. KOS und EAFD bestehen aus den selben Hauptkomponenten unter dieser Atmosphäre.

In diesem System befindet sich der Punkt des Stahlwerksstaubes fast genau am Eutektikum 8, wo die drei Phasen SiO₂(s4), CaSiO₃(s2) und CaAl₂Si₂O₈(s2) aufeinandertreffen. Die Liquidustemperatur liegt bei 1245 °C.

Der vierte wesentliche Bestandteil ist MgO mit einem Gehalt von 1,9 %. Mit dessen Berücksichtigung ergibt sich Abbildung 5-12.

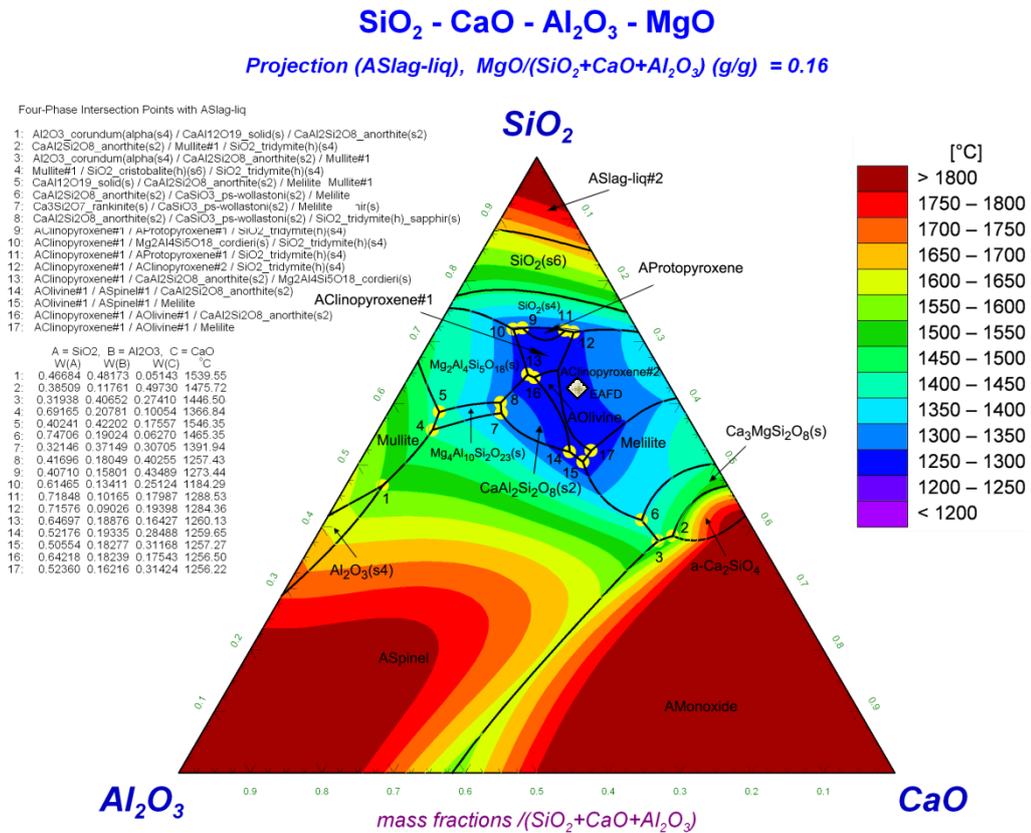


Abbildung 5-12: EAFD unter vollständig reduzierende Bedingungen mit 1,9 % MgO

Es kommt zur Bildung neuer Phasen und dadurch befindet sich der Punkt in Abbildung 5-12 jetzt im Gebiet von „AClinopyroxene#2“, welches hauptsächlich aus CaMgSi₂O₆ mit Anteilen von Mg₂Si₂O₆ besteht. Die Schmelztemperatur erhöht sich dadurch geringfügig um 39 °C auf 1285 °C.

5.3 Kupolofenstaub (KOS)

Beim Schmelzvorgang im Kupolofen fällt ebenso ein Staub mit einem höheren Zinkgehalt an. Aufgrund dieses Wertmetallinhaltes ist es sinnvoll, diesen aufzuarbeiten. Welche Phasen bei der pyrometallurgischen Aufarbeitung entstehen können zeigen die Berechnungen des folgenden Kapitels.

5.3.1 KOS unter neutraler Atmosphäre

Dieses System besteht aus den gleichen Hauptkomponenten wie der Elektrostahlwerksstaub, jedoch unterscheiden sie sich in der Zusammensetzung. Dies ist in Abbildung 5-13 zu sehen. „Willemite“ (= Zn_2SiO_4 mit einer geringen Menge an $ZnFeSiO_4$) ist die Phase in welcher sich der Punkt befindet, woraus eine Schmelztemperatur von 1386 °C resultiert.

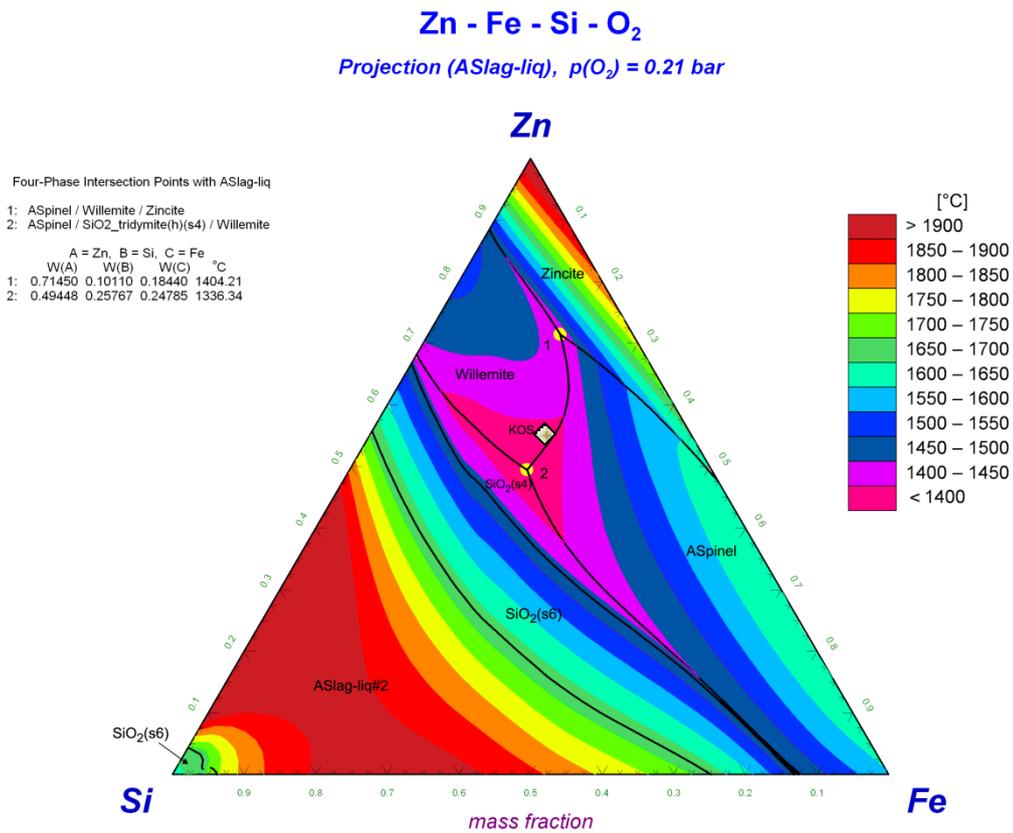


Abbildung 5-13: KOS unter neutralen Bedingungen ohne Ca

Der vierte wichtige Bestandteil dieses Systems ist Kalzium. Durch dessen Mitberücksichtigung bei der Berechnung bilden sich neue Phasen und die Stabilitätsbereiche verschieben sich. Erkennbar ist dies aus Abbildung 5-7.

Für die Bestimmung der Liquidustemperatur ist das System in Abbildung 5-14 ausschlaggebend. Die Berechnung erfolgte mit 6,07 % Ca, was der chemisch analysierten Menge im Staub entspricht.

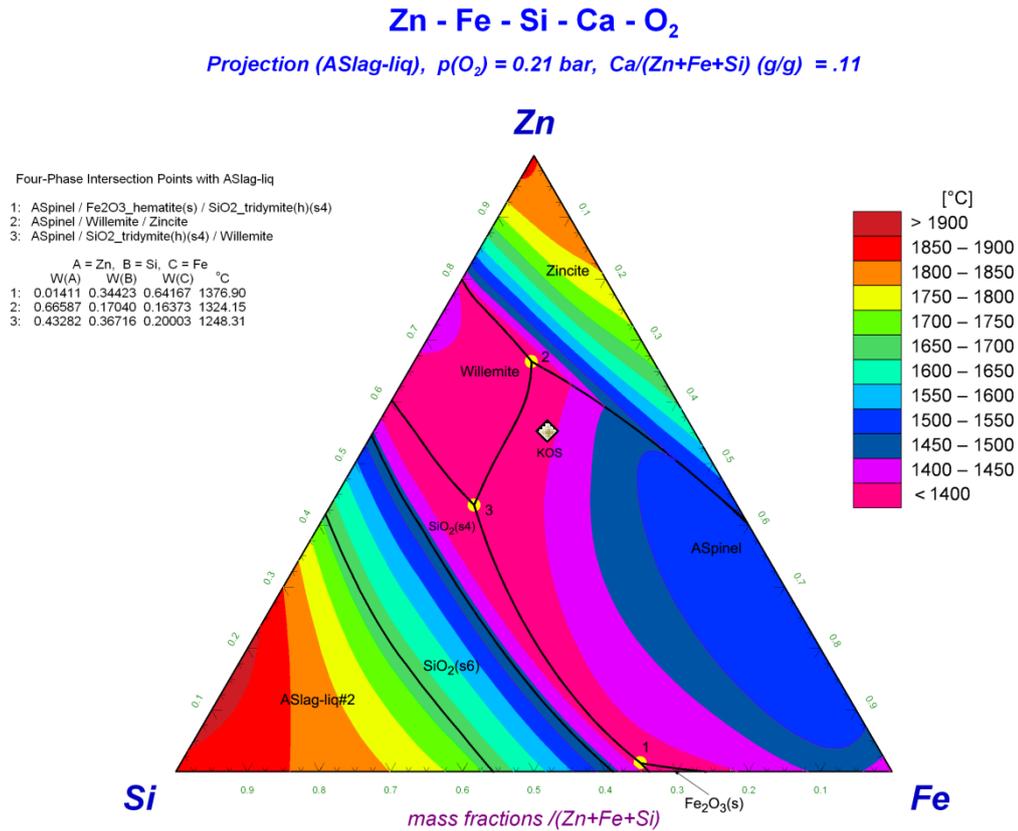


Abbildung 5-14: KOS unter neutralen Bedingungen mit 6,07 % Ca

Nach diesen Berechnungen ergibt sich eine T_{liq} von 1383 °C und zusätzlich verschiebt sich der Punkte in den Bereich von „ASpinel“, welcher aus Fe₃O₄ und ZnFe₂O₄ besteht.

5.3.2 KOS unter teilweise reduzierender Atmosphäre

Das errechnete ternäre System für den betrachteten Kupolofenstaub mit den wesentlichen Bestandteilen FeO, CaO und SiO₂ ist in Abbildung 5-15 dargestellt. Der KOS befindet sich im Bereich von „SiO₂(s4)“, und „AWollastonite“, welcher aus CaSiO₃ und FeSiO₃ besteht. Die Liquidustemperatur beträgt in diesem Fall 1143 °C.

Zusätzlich zu den Hauptkomponenten ist MgO ein wichtiger Bestandteil. In Abbildung 5-16 ist das errechnete ternäre System mit 1,4 % MgO dargestellt.

FeO - SiO₂ - CaO

Projection (ASlag-liq)

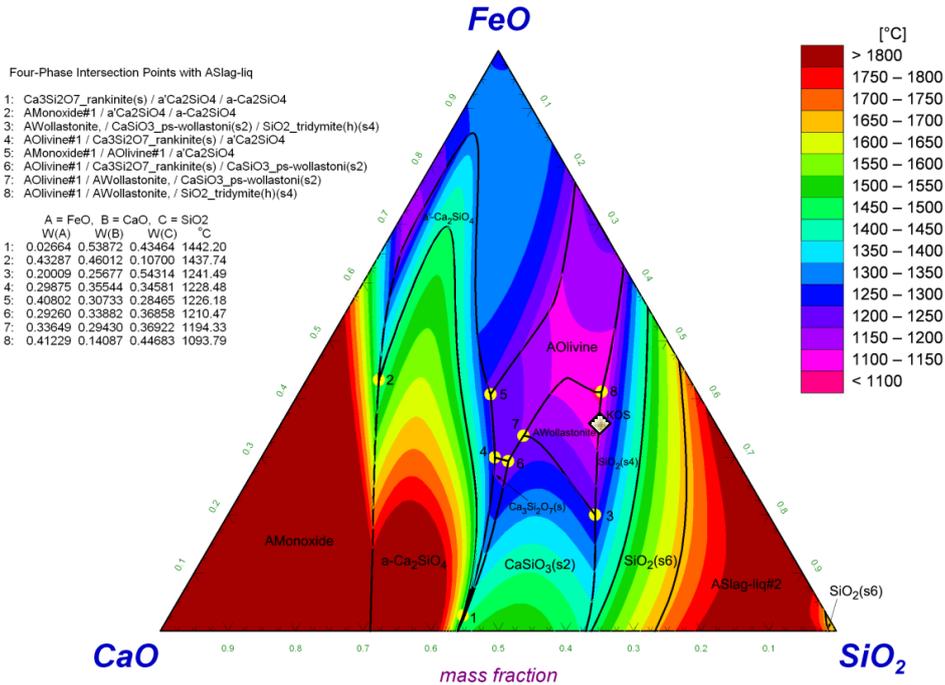


Abbildung 5-15: KOS unter teilweise reduzierende Bedingungen ohne MgO

FeO - SiO₂ - CaO - MgO

Projection (ASlag-liq), MgO/(FeO+SiO₂+CaO) (g/g) = 0.03

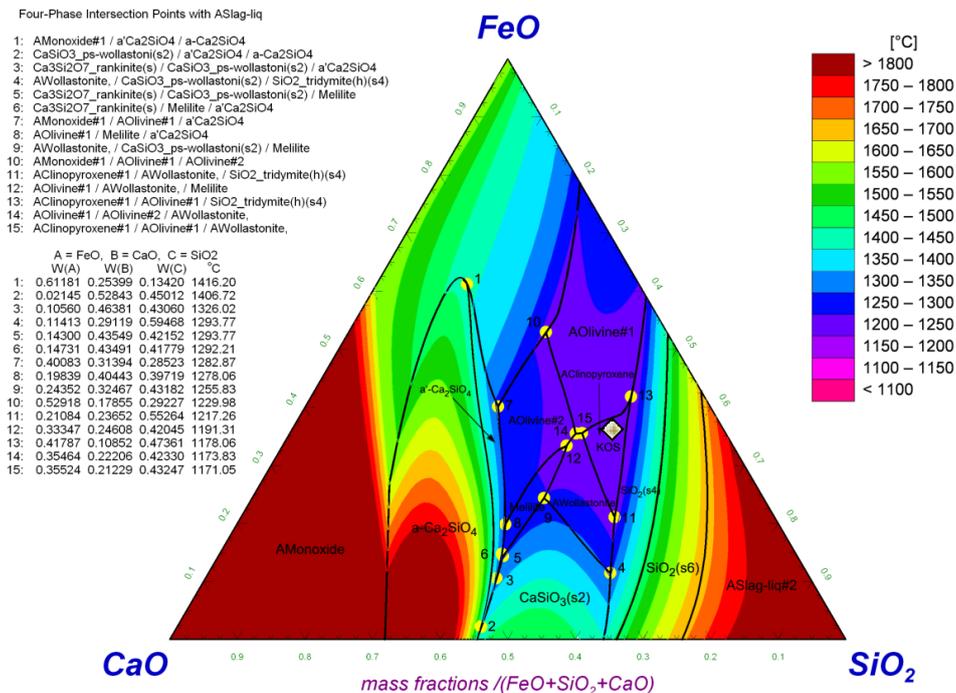


Abbildung 5-16: KOS unter teilweise reduzierende Bedingungen mit 1,4 % MgO

Dadurch verändert sich der Phasenbereich in dem der KOS liegt. Dieser ist nun „Aclinopyroxene“ und besteht hauptsächlich aus $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, mit Anteilen von $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ und $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$. Die Liquidustemperatur erhöht sich dabei auf $1181\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.3 KOS unter vollständig reduzierenden Bedingungen

Das ternäre System für diesen Zustand ist in Abbildung 5-17 wiedergegeben. Die Lage des KOS in diesem ternären System befindet sich zwischen den beiden Kristallisationsstufen „ $\text{SiO}_2(\text{s4})$ “ und „ $\text{SiO}_2(\text{s6})$ “ von Siliziumoxid. Die Schmelztemperatur liegt in diesem Fall bei $1425\text{ }^\circ\text{C}$.

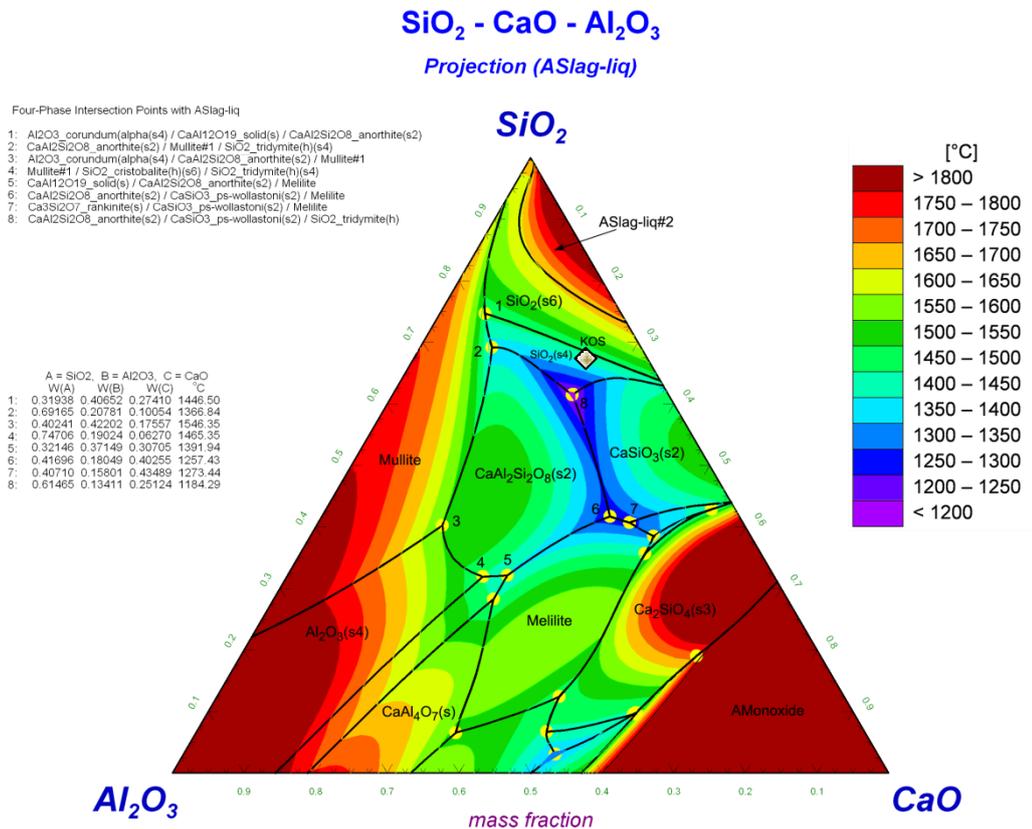


Abbildung 5-17: KOS unter vollständig reduzierende Bedingungen ohne MgO

Zusätzlich ist MgO mit einem Gehalt von 1,4 % zu berücksichtigen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-18 dargestellt. Durch die Berücksichtigung von MgO verringert sich die Liquidustemperatur auf $1367\text{ }^\circ\text{C}$.

SiO₂ - CaO - Al₂O₃ - MgO

Projection (ASlag-liq), MgO/(SiO₂+CaO+Al₂O₃) (g/g) = 0.04

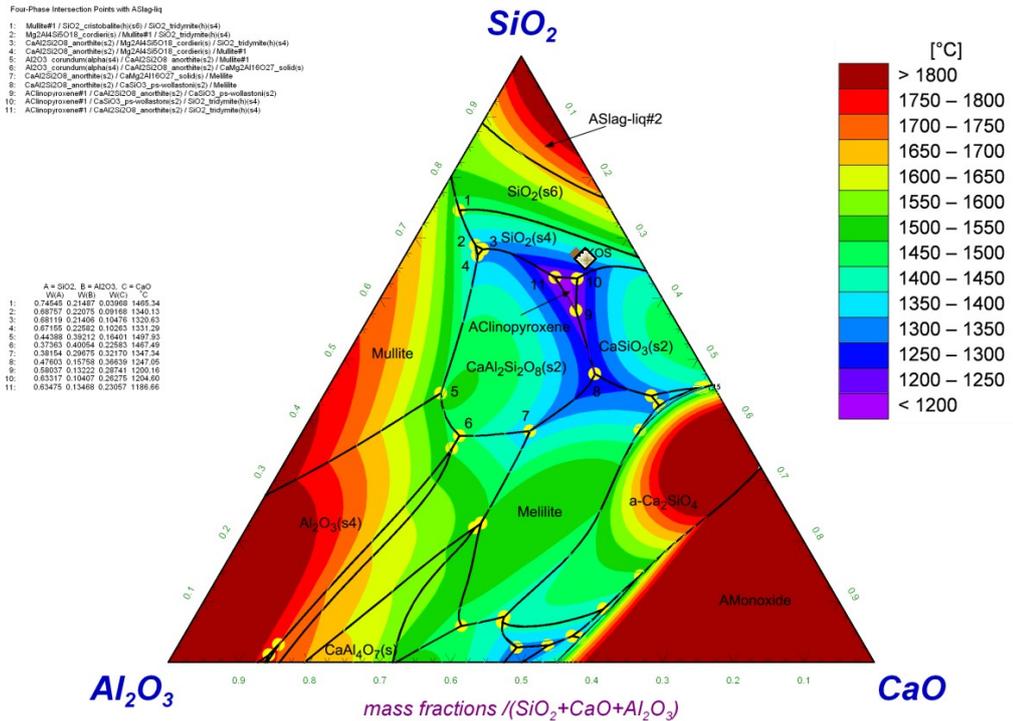


Abbildung 5-18: KOS unter vollständig reduzierende Bedingungen mit 1,4 % MgO

5.4 Relevante Daten für die praktischen Versuche

Um einen besseren Überblick hinsichtlich der relevanten Phasen und Temperaturen zu erlangen, erfolgt in diesem Kapitel eine detaillierte Zusammenfassung.

Tabelle 5-5 zeigt die ausgewählten Haupt- und Nebenkomponenten für die Berechnung.

Tabelle 5-4: Haupt- und Nebenkomponenten der Reststoffe

		ZnO	Fe _x O _y	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
neutrale Bedingungen	BOFD	H	H	-	N	H	-	-
	EAFD	H	H	-	H	N	-	-
	KOS	H	H	-	H	N	-	-
teilweise reduzierende Bedingungen	BOFD	-	-	H	H	H	N	-
	EAFD	-	-	H	H	H	N	-
	KOS	-	-	H	H	H	N	-
vollständig reduzierende Bedingungen	BOFD	-	-	-	H	H	H	N
	EAFD	-	-	-	H	H	N	H
	KOS	-	-	-	H	H	N	H

H...Hauptkomponente; N...Nebenkomponente

In den folgenden Tabellen sind für die einzelnen Reststoffe die jeweils auftretende Phase, sowie die entsprechende Liquidustemperatur angegeben.

Tabelle 5-5 zeigt die Zusammenfassung für den BOFD.

Tabelle 5-5: Auftretende Phasen im BOFD inkl. T_{liq} .

	nur Hauptkomponenten	Haupt- u. Nebenkompontenten
neutrale B.	Zincite (ZnO mit Anteilen von Fe_2O_3 und FeO) $T_{liq} = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$	ASpinel (Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$) $T_{liq} = 1437 \text{ } ^\circ\text{C}$
teilweise red. B.	Zwischen AMonoxide (hauptsächlich FeO und Anteile v. CaO) u. α' - Ca₂SiO₄ $T_{liq} = 1258 \text{ } ^\circ\text{C}$	AMonoxide (hauptsächlich FeO und Anteile v. CaO) $T_{liq} = 1595 \text{ } ^\circ\text{C}$
vollständig red. B.	AMonoxide#2 (hauptsächlich CaO und Anteile von MgO) $T_{liq} = 2342 \text{ } ^\circ\text{C}$	AMonoxide#2 (hauptsächlich CaO und Anteile von MgO) $T_{liq} = 2325 \text{ } ^\circ\text{C}$

Wenn nur die Hauptkomponenten berücksichtigt werden bildet sich unter neutralen Bedingungen beim Aufschmelzen „Zincite“ (ZnO). Das Zn^{2+} ist dabei teilweise durch Fe^{2+} austauschbar [54]. Wenn zusätzlich die sich im Staub befindliche Menge an SiO_2 in die Berechnung mit einbezogen wird, tritt eine niedrigere Liquidustemperatur auf. Gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung der Phasengrenzen, wodurch der Punkt des Reststoffes im ternären System in das Gebiet des „ASpinel“ wandert. Dieser setzt sich aus Magnetit und Zinkferrit zusammen. Unter teilweise reduzierenden Bedingungen befindet sich der Stahlwerksstaub, unter Berücksichtigung von FeO, CaO und SiO_2 , auf der Phasengrenze zwischen „AMonoxide“ (FeO mit Anteilen an CaO) und „ α' -Ca₂SiO₄“ (Bredigit). Bei zusätzlicher Berücksichtigung von MgO steigt T_{liq} stark an und die Phasengebiete verändern sich, wodurch der betrachtete Reststoff nur mehr im Gebiet des „AMonoxide“ liegt. Die Berechnungen unter vollständig reduzierenden Bedingungen mit und ohne Nebenkompontenten zeigen keinen Einfluss auf die Lage des Rückstandes im ternären System und bewirken eine geringfügige Veränderung der hohen Liquidustemperatur.

Die Betrachtung des EAFD unter neutralen Bedingungen führte zu dem Ergebnis, dass sich beim Aufschmelzen der Hauptkomponenten die Phasen „Zincite“ (ZnO) und „ASpinel“ (Zinkferrit und teilweise Magnetit) bilden. Bei zusätzlicher Berücksichtigung von CaO liegt die Zusammensetzung vollständig im „Zincite“-Gebiet, was eine geringfügige Steigerung der Schmelztemperatur bewirkt. Die wichtigsten Werte für den EAFD sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tabelle 5-6: Auftretende Phasen im EAFD inkl. T_{liq} .

	nur Hauptkomponenten	Haupt- u. Nebenkompnenten
neutrale B.	Zwischen Zincite (ZnO mit Anteilen von Fe_2O_3 und FeO) u. ASpinel (Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4) $T_{\text{liq.}} = 1539 \text{ }^\circ\text{C}$	Zincite (ZnO mit Anteilen von Fe_2O_3 und FeO) $T_{\text{liq.}} = 1572 \text{ }^\circ\text{C}$
teilweise red. B.	AMonoxide (hauptsächlich FeO) $T_{\text{liq.}} = 1266 \text{ }^\circ\text{C}$	AMonoxide (hauptsächlich FeO) $T_{\text{liq.}} = 1340 \text{ }^\circ\text{C}$
vollständig red. B.	Im Eutektikum von SiO₂(s4) , CaSiO₃(s2) und CaAl₂Si₂O₈ $T_{\text{liq.}} = 1245 \text{ }^\circ\text{C}$	AClinopyroxene#2 (hauptsächlich $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ mit Anteilen von $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) $T_{\text{liq.}} = 1285 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{SiO}_2(\text{s4}) = \alpha\text{-Tridymit}$

Eine Berechnung mit CaO, FeO und SiO_2 stellt teilweise reduzierenden Bedingungen dar und führt zur Bildung der Phase „AMonoxide“ (FeO). Das gleiche Ergebnis wird bei zusätzlicher MgO-Zugabe erzielt, jedoch kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Liquidustemperatur. Unter Berücksichtigung der Hauptkomponenten führt das Aufschmelzen unter vollständig reduzierender Atmosphäre zu einer $T_{\text{liq.}}$ von $1245 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese im Vergleich zu den anderen Bedingungen niedrige Temperatur ergibt sich daraus, dass die Lage des Reststoffes genau mit dem Eutektikum von $\alpha\text{-Tridymite}$, CaAl_2Si_8 und „ $\text{CaSiO}_3(\text{s2})$ “ zusammenfällt. Durch eine MgO-Zugabe erhöht sich die Liquidustemperatur um $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und es bildet sich die neue Phase „AClinopyroxene#2“ (hauptsächlich $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Neben EAFD fand auch die Betrachtung von KOS statt. Die Ergebnisse davon sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

 Tabelle 5-7: Auftretende Phasen im KOS inkl. T_{liq} .

	nur Hauptkomponenten	Haupt- u. Nebenkompnenten
neutrale B.	Willemite (Zn_2SiO_4 mit einer geringen Menge von ZnFeSiO_4) $T_{\text{liq.}} = 1386 \text{ }^\circ\text{C}$	ASpinel (Fe_3O_4 und ZnFe_2O_4) $T_{\text{liq.}} = 1383 \text{ }^\circ\text{C}$
teilweise red. B.	Zwischen SiO₂(s4) und AWollastonite (CaSiO_3 und FeSiO_3) $T_{\text{liq.}} = 1143 \text{ }^\circ\text{C}$	AClinopyroxene ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ mit Anteilen von $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ und $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$) $T_{\text{liq.}} = 1181 \text{ }^\circ\text{C}$
vollständig red. B.	Zwischen SiO₂(s4) und SiO₂(s6) $T_{\text{liq.}} = 1425 \text{ }^\circ\text{C}$	Zwischen SiO₂(s4) und SiO₂(s6) $T_{\text{liq.}} = 1367 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{SiO}_2(\text{s4}) = \alpha\text{-Tridymit}$; $\text{SiO}_2(\text{s6}) = \alpha\text{-Cristobalit}$

Unter Verwendung der Hauptkomponenten ergibt sich beim KOS ein ternäres System, in welchem die Staubzusammensetzung der Phase „Willemite“ (Zn_2SiO_4), mit einer Liquidustemperatur von 1386 °C , entspricht. Durch die Zugabe von CaO gelangt der Reststoff in das Gebiet des „A-spinel“ (Zinkferrit und Magnetit) unter einer Schmelztemperaturverringerung von 3 °C . Berechnungen unter teilweise reduzierenden Bedingungen mit FeO , SiO_2 und CaO bilden beim Einschmelzen α -Tridymit und „AWollastonite“ (CaSiO_3 und FeSiO_3). Zugabe von MgO führt zur Bildung von „AClinopyroxene“ ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) und einer Erhöhung von T_{liq} . Vollständig reduzierende Bedingungen bilden bei Verwendung der Hauptkomponenten dieselben Phasen, wie bei einer zusätzlichen Berücksichtigung des MgO -Gehaltes. Lediglich die Schmelztemperatur sinkt.

Für einen genaueren Einblick in die bei den Berechnungen aufgetretenen Phasen sei auf den Anhang dieser Arbeit verwiesen. Einerseits sind dabei die Daten aus FactSage 6.2 genauer aufgelistet und andererseits wurde ein Vergleich mit entsprechender Fachliteratur vorgenommen. Um eine lange Einsatzdauer der Ofenausmauerung zu gewährleisten, dürfen keine zu großen Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen der Zustellung und dem aufzuarbeitenden Material vorliegen. Wenn dies der Fall wäre kommt es zum Auftreten starker Wechselwirkungen, was einen großen Verschleiß an Feuerfestmaterial zur Folge hat. Rein theoretische Betrachtungen der Vorgänge reichen nicht aus, denn vor allem die Berechnungen mit FactSage 6.2 müssen nicht immer vollständig der Realität entsprechen, stellen jedoch gute Ausgangswerte für weitere Vorgehensweisen dar.

Die Ermittlung der Beständigkeit ausgewählter Materialien unter realen Prozessbedingungen ist mit Versuchen im Labormaßstab möglich. Der Versuchsaufbau bzw. die Durchführung und dessen Ergebnisse für die in dieser Arbeit erklärten Problematik ist im folgenden Kapitel zusammengefasst.

6. Praktische Versuche

Bevor Aggregate mit einem neuen Feuerfestmaterial zugestellt werden, sind Versuche unter möglichst praxisnahen Bedingungen sinnvoll, um Wechselwirkungen zwischen der Ausmauerung und dem zu erhitzendem Material zu ermitteln. Die nachfolgenden Kapitel beinhaltet den Aufbau, sowie die Durchführung und Auswertung des Verschleißes von Feuerfestmaterialien, welche von der RHI AG für die vorliegende Problematik vorgeschlagen wurden.

6.1 Versuchsaufbau und Auswertungsverfahren

Eine detaillierte Erklärung der Vorgehensweise, sowie der verwendeten Geräte und Auswertungsmethoden sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

6.1.1 Zu behandelnde Reststoffe und vorgeschlagene FF-Produkte

Jenes Feuerfestmaterial, welches aus diesen Versuchen als das geeignetste hervorgeht, sollte in einer Pilotanlage der Montanuniversität Leoben, zur Aufarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen eingebaut werden. Weiters sind mit diesem Aggregat Schmelzversuche von Hochofenschlacke geplant. Deshalb ist eine Ofenzustellung erforderlich, welche gegenüber mehreren Materialien beständig ist. Aus diesem Grund werden der „BOFD“ und die Hochofenschlacke praktischen Untersuchungen unterzogen. Auf Basis der vorliegenden Anforderungen verwies die RHI AG auf vier feuerfeste Werkstoffe:

- **DIDURIT 494PS**

Bei diesem Produkt handelt es sich um eine ULCC- (Ultra low cement) Gießmasse auf Chrom-Korund-Schmelzkorn-Basis. Unterteilt sind diese Produkte nach ihrem Zementgehalt (= CaO-Gehalt). Eine ULCC-Masse hat einen CaO-Gehalt von $> 0,2$ Gew.-% und ≤ 1 Gew.-%. Es liegt dadurch eine hydraulische Bindung vor [49].

- **DIDURIT 494**

Dieses Material ist eine LCC- (low cement) Gießmasse, mit einem CaO-Gehalt von > 1 bis $\leq 2,5$ Gew.-% [49]. Die wesentlichen Rohstoffe sind Chromoxid und Chrom-Korund-Schmelzkorn mit einer hydraulischen Bindung.

- **DURITAL RK30N**

Bei diesem geformten Produkt handelt es sich um ein Alumina-Chromoxiderzeugnis mit keramischer Bindung.

- **DURITAL RK50HS**

Die Hauptbestandteile dieses Steines sind Chromoxid und Chrom-Korund-Schmelzkorn. Es handelt sich ebenso um ein Alumina-Chromoxiderzeugnis, jedoch mit einer Chemisch-keramischen Bindung.

Bei DIDURIT handelt es sich um Gießmassen, welche in die Form eines Steines gegossen werden, damit sie in der Versuchsanordnung leicht ein- und ausbaubar sind.

6.1.2 Anlagenkonzept für die Versuchsreihe

Für die Ermittlung der Beständigkeit bzw. Haltbarkeit unterschiedlicher Zustellungen findet ein Drehrohrofen im Labormaßstab mit folgenden Abmessungen Anwendung:

- Länge des Reaktionsraumes: 250 mm
- Innendurchmesser: 180 mm

Der rotierende Ofen wird mit einem Gas-Sauerstoffgemisch direkt beheizt. Dies ist in Abbildung 6-1 zu sehen.



Abbildung 6-1: Versuchsaufbau am Standort der RHI AG in Göss

Um unterschiedliche Atmosphären im Ofeninnenraum realisieren zu können ist eine spezielle Brennersteuerung nötig. Durch Vorgabe der Menge an Brenngas und Sauerstoff ist es möglich die Luftzahl einzustellen. Das Beibehalten der geforderten Betriebstemperatur ist durch Änderung des Gesamtvolumenstroms möglich, wobei das Verhältnis zwischen Brenngas und Sauerstoff aufrecht erhalten bleibt.

Bei dem in Abbildung 6-1 dargestellten Aufbau sind aufgrund fehlender Abgasanlagen nur Reststoffe, welche keine flüchtigen Bestandteile enthalten, wie z. B. Hochofenschlacke, einsetzbar. Beim Stahlwerksstaub hingegen muss die Apparatur komplett unter einer Abzugshaube positioniert werden, da eine starke Rauchentwicklung aufgrund der flüchtigen Elemente stattfindet. Das dafür verwendete Anlagenkonzept ist in Abbildung 6-2 dargestellt.



Abbildung 6-2: Versuchsanlage mit geschlossenem Abzugssystem an der Montanuniversität Leoben

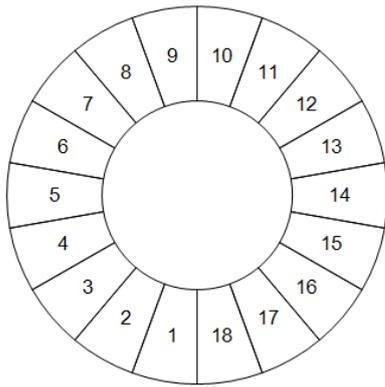
Die Anlage besteht aus folgenden Teilen:

- **Abzugshaube:**
Die komplette Drehtrommel wird davon abgedeckt, um das stark staubbeladene Abgas aufzufangen.
- **Drehgelenk:**
Flexible Veränderung der Absaugung.
- **Zyklon:**
Dieser entfernt eventuell vorhandene Funken aus dem Gasstrom über die Zentrifugalkraft. Dadurch werden Filterbrände vermieden.
- **Falschlufföffnung:**
Wenn die integrierten Thermoelemente eine zu hohe Temperatur messen, kann durch Öffnen dieser Klappe kalte Umgebungsluft angesaugt werden, welche das Abgas kühlt und somit Filterbrände vermeidet.
- **Schlauchfilteranlage:**
Diese Anlage scheidet Feststoffpartikel aus dem Abgasstrom ab.
- **Bypass:**
Es handelt sich hier ebenso um einen Filter, welcher bei Bedarf manuell zugeschaltet werden kann, um eine repräsentative Probe des Flugstaubes zu erhalten.

6.1.3 Versuchsablauf

Die Durchführung der Untersuchung im Drehtrommelofen ist nur mit einer langen Versuchsdauer realisierbar, um mit dem industriellen Einsatz vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Versuche unterscheiden sich nur in der Luftzahl, der Temperatur und der Dauer. Die für diese Zwecke von der RHI AG vorgeschlagenen Feuerfestmaterialien wurden nach dem Schema aus Abbildung 6-3 eingebaut.



VORNE

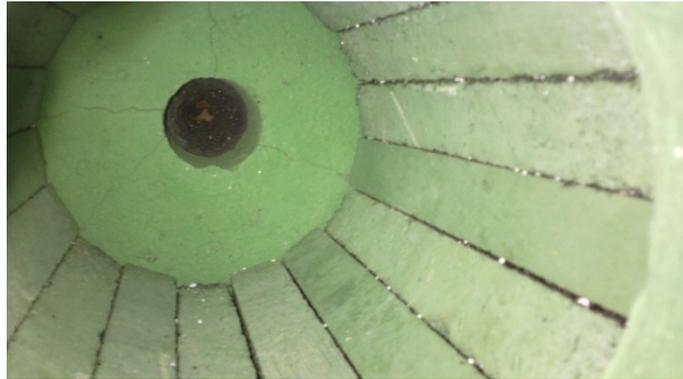


Abbildung 6-3: Aufbau der Feuerfestzustellung; links Querschnitt; rechts fertige Ausmauerung

Die Apparatur wird mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Gasbrenners auf Versuchstemperatur gebracht. Anschließend erfolgt die erste Chargierung des zu untersuchenden Reststoffes. Aufgrund der Materialaufgabe sinkt die Ofenraumtemperatur. Die Haltezeit beginnt jedoch erst, wenn die vorgegebenen Prozessbedingungen wieder erreicht werden. Die sich im Ofenraum befindende Schlacke sättigt sich mit der Zeit an Feuerfestmaterial und zeigt damit einen geringer werdenden Angriff auf die Ausmauerung. Deshalb wird die Schlacke nach einer Stunde Haltezeit entleert und neues Material aufgegeben. Der Vorgang der Chargierung sowie die Entleerung ist in Abbildung 6-4 zu sehen.



Chargieren



Entleeren

Abbildung 6-4: Chargier- und Entleervorgang

Abhängig von der angesetzten Anzahl der Schlackenwechsel ergibt sich die Dauer der Untersuchung. Nach Ende des Versuches erfolgt die Zerlegung des Aggregates und es findet eine Analyse der verwendeten Ofenzustellung statt.

6.1.4 Auswertung und Analyseverfahren

Für die Bestimmung des Feuerfestverschleißes durch den Reststoff wird die Ausmauerungen einer makroskopischen und einer mineralogischen Untersuchung unterzogen. Für deren Durchführung ist zuvor eine Zerlegung des Aggregates notwendig. Die für die Analyse verwendeten Geräte gehören zur Ausstattung der RHI AG.

Makroskopische Untersuchung

Zum Vergleich der Beständigkeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind die einzelnen Steine der Länge nach zu teilen. Dafür finden nur Steine Verwendung, welche an artgleiches Material grenzen. Die beschriebene Längsteilung ist in Abbildung 6-5 zu sehen.



Abbildung 6-5: Zerschnittenes Material

Eine Analyse erfolgt durch das Übertragen des aktuellen Umrisses, der Infiltrationstiefe sowie der Risse auf eine Folie, worauf die Ausgangsgröße des Materials vorgedruckt ist. Veranschaulicht ist dies in Abbildung 6-6.

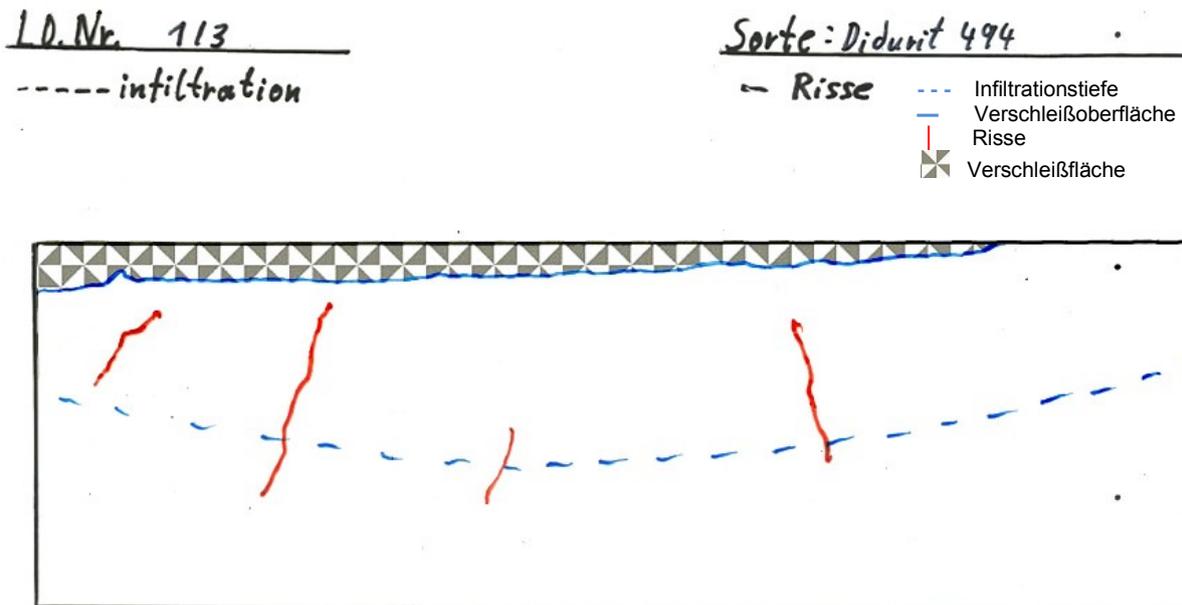


Abbildung 6-6: Auswertungsfolie

Die Materialien werden nass geschnitten. Deshalb müssen sie noch trocknen bevor es möglich ist die Folien zu erstellen, denn durch die Feuchtigkeit sind die Konturen schwerer erkennbar.

Die makroskopische Analyse, mit Hilfe eines Bildanalyseprogramms, beinhaltet folgende Schritte:

1. Kalibrierung des Fotoapparates, bzw. Computerprogramms
2. Fotografieren der Folien
3. Bestimmung der verschlissenen Fläche
4. Ermittlung der tiefsten Materialabtragung
5. Analysieren der Größe der infiltrierten Fläche
6. Messen der maximalen Tiefe der Infiltration

Bei dieser Auswertung bleiben die Risse unberücksichtigt, weil sie aus unterschiedlichsten Gründen entstehen können und keine Relevanz bei diesen Betrachtungen haben.

Mineralogische Auswertung

Die dafür verwendeten Geräte sind das Rasterelektronenmikroskop und das Lichtmikroskop. Dabei wird die Änderung der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Entfernung zur Feuerseite ermittelt. Eine weitere Analyse zeigt neue, durch die Schlacke eingebrachte Oxide und jene, welche noch aus der ursprünglichen Matrix vorhanden sind. Bei den Gefügaufnahmen ist zu beachten, dass die in den Abbildungen befindliche Beschriftung „A“ immer jener Bereich ist, welcher am nächsten der Heißseite liegt.

Weiters wurden noch Analysen der Schlacke und dem sich bildenden Flugstaub durchgeführt. Bei jedem Versuch erfolgte bei der 4., 14. und der letzten Entleerung der flüssigen Schlacke eine Probenahme und die Untersuchung der chemische Zusammensetzung. Im Bypass des Filtersystems sammelte sich ein Teil des Flugstaubes, welcher zur Ermittlung der chemischen Analyse herangezogen wurde.

6.2 Drehtrommelversuch mit Hochofenschlacke

Dieser Versuch diente zur Ermittlung des Einflusses der Hochofenschlacke auf das Feuerfestmaterial. Die Anordnung der vier vorgeschlagenen Werkstoffe ist der Abbildung 6-7 zu entnehmen. Die einzelnen Materialien sind farblich gekennzeichnet.

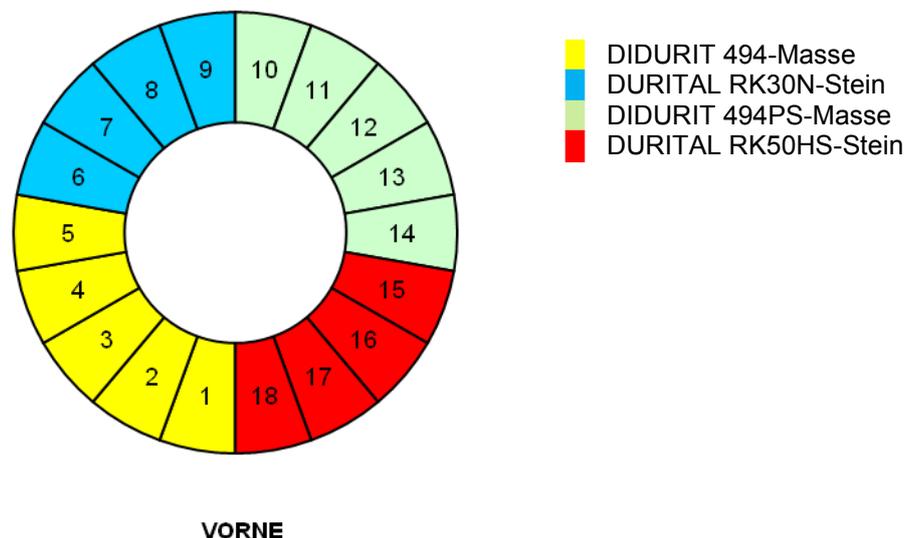


Abbildung 6-7: Anordnung der unterschiedlichen Feuerfestmaterialien

Die Materialien sind ringförmig angeordnet, damit für alle Bauteile die gleichen Belastungen vorliegen. Der Versuch lief unter folgenden Parametern:

- Direkte Beheizung mit einem Propan-Sauerstoffgemisch im stöchiometrischen Verhältnis ($\lambda = 1$)
- Entleerung der alten Schlacke und Chargierung von 1 kg der neuen Schlacke im Stundentakt
- Angriffsmedium war Hochofenschlacke
- Prozesstemperatur: 1800 °C
- Angesetzte Versuchsdauer: 24 Schlackenwechsel mit je einer Stunde Haltezeit

Einen wesentlichen Einfluss auf die Wechselwirkung der Materialien hat die chemische Zusammensetzung. Jene der Hochofenschlacke ist in Tabelle 6-1 angegeben.

Tabelle 6-1: Chemische Analyse der Hochofenschlacke

Verbindung	Gew.-%
Al_2O_3	11,35
CaO	34,9
Cr	< 0,05
MgO	7,9
SiO_2	45,7

6.2.1 Versuchsdurchführung

Nach dem Vorheizen des Ofens erfolgte die erste Aufgabe der Hochofenschlacke, welche in Abbildung 6-8 zu sehen ist. Diese schäumte während dem Aufschmelzen stark auf und führte teilweise zu einer Verklebung der Ofenmündung. Eine mechanische Entfernung war nötig. Um das Aufschäumen zu minimieren erfolgte die Aufgabe von zweimal 500 g.



Abbildung 6-8: Hochofenschlacke

Die ersten drei Kilogramm der Schlacke wurden vom Feuerfestmaterial vollständig aufgenommen. Erst nach der 4. Chargierung verblieb eine Schlackenrestmenge im Ofen. In der 25. Stunde und der 23. Schlacke erfolgte ein Abbruch des Versuches, da im hinteren Teil des Aggregates der Stahlmantel rot zu glühen begann. Gekennzeichnet ist dies in Abbildung 6-9.

Die Dauer des Versuches ging über 24 Stunden hinaus, da rein die Behandlungszeit der flüssigen Schlacke im Ofen gerechnet wird und die Entleer- bzw. Chargierdauer unberücksichtigt bleibt.



Abbildung 6-9: Auftreten der Mantelglühung

Grund des Versuchabbruches war ein starker Verschleiß des Feuerfestmaterials. Der Bereich in dem dies auftrat gehörte aber nicht zur eigentlichen Reaktionskammer, sondern war der erste Teil des Abgassystems, welches durch einen Flansch mit einem kleinen Loch von der Feuerseite abgetrennt war. Die Zerstörung ist in Abbildung 6-10 zu sehen.



Kurz nach Versuchsabbruch



Nach dem Zerlegen

Abbildung 6-10: Zerstörtes Ofenfutter

Dieser starke Angriff erfolgte durch die Hochofenschlacke. Das im Abgassystem verwendete Feuerfestmaterial war nicht auf direkten Kontakt mit dem untersuchten Reststoff ausgelegt, da im Normalfall keine Berührung stattfindet. Warum dies aber trotzdem auftrat ist vermutlich auf das Aufschäumen der Schlacke zurückzuführen. Durch die kurzzeitig starke

Volumenausdehnung dürfte die Schlacke in das Abgassystem eingedrungen sein und dort zum Angriff geführt haben.

6.2.2 Analyse Feuerfestmaterial

Um den Verschleiß bestimmen zu können ist es nötig die Ofenausmauerung zu zerlegen. Die aus dem Ofen ausgebauten Steine sind in Abbildung 6-11 zu sehen.

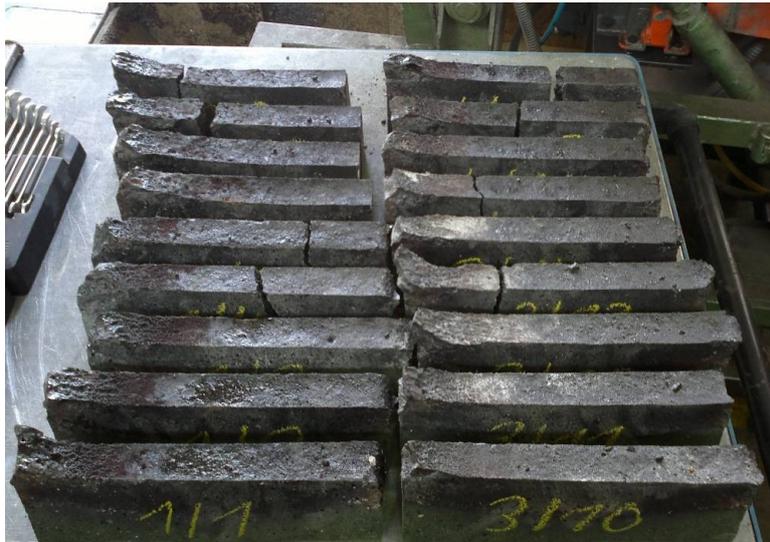


Abbildung 6-11: Ausgebaute Ofenausmauerung

In Summe wurden zehn Steine (sechs Massen und vier geformte Erzeugnisse) nach dem bereits vorher beschriebenen Ablauf der makroskopischen Untersuchung unterzogen.

An das Trocknen und dem Erstellen der Folien ist die makroskopische Auswertung angeschlossen. Die Mittelwerte der Verschleißgrößen der unterschiedlichen Materialien sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Einzelwerte und dazugehörige Folienabbildungen sind im Anhang aufgelistet.

Tabelle 6-2: Ergebnisse der makroskopischen Analyse

	Verschleißfläche [cm ²]	Verschleißtiefe [mm]	Infiltrationsfläche [cm ²]	Infiltrationstiefe [mm]
DIDURIT 494	12	9	100	49
DIDURIT 494SP	12	9	110	55
DURITAL RK30N	23	14	-	-
DURITAL RK50HS	15	12	-	-

Die zwei verwendeten Steinsorten (DURITAL) zeigen keine Infiltration. Die Verschleißtiefe und die damit verbundene Verschleißfläche ist bei den Massen jedoch geringer.

Aus den geschnittenen Materialien erfolgte im Anschluss eine Probenentnahme für die Erstellung eines Schliffes. Dieser ist für die Untersuchung unter dem Rasterelektronen- und Lichtmikroskop nötig.

6.2.2.1 Mineralogische Auswertung der DIDURIT Produkten

Bei den beiden unterschiedlichen Massen ist kein Matrixvorverschleiß vorhanden. Dies bedeutet, dass an der Heißseite noch alle Grobkomponenten vorhanden sind. Allgemein zeigt das hochchromhaltige Korn weniger Reaktion mit der Schlacke als das Schmelzkorundkorn. Das in der Analyse auftretende Magnesiumoxid stammt von der Feuerfestzustellung des Abgaskanals und bildete einen $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Mischspinell. Durch die Aufgabe des Reststoffes wurde CaO und SiO_2 eingebracht, die bei Kontakt mit Al_2O_3 ein Kalziumalumosilikat bildeten. Es ist weder makroskopisch, noch mikroskopisch ein ausgeprägter Unterschied zwischen dem ULCC- und LCC-Produkt erkennbar [50].

DIDURIT SR494

Eine Übersicht über das Gefüge gibt Abbildung 6-12.

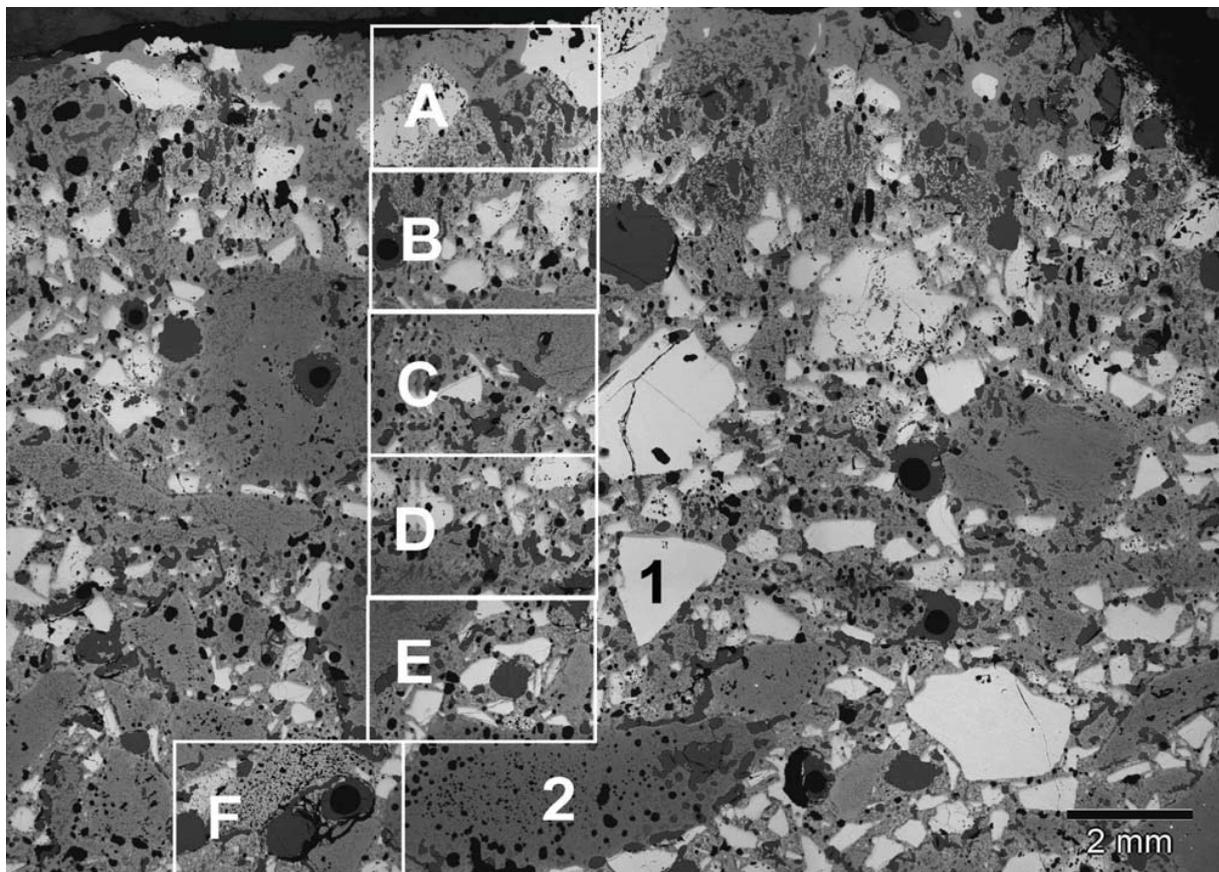


Abbildung 6-12: Gefügeübersicht DIDURIT SR494 [50]
1 = hochchromhaltiges Korn; 2 = Schmelzchromkorundkorn

Aus Abbildung 6-12 wurde das Gefüge über die Entfernung von der Heißseite analysiert. Die Bereiche A und B zeigen ein infiltrierte und dadurch stark degeneriertes Gefüge. Über den gesamten Probenbereich fanden sich hohe CaO-Gehalte, was durch die Infiltrationstiefe bei der makroskopischen Auswertung bestätigt wird [50].

In Tabelle 6-3 ist die chemische Analyse der in Abbildung 6-12 dargestellten Bereiche zusammengefasst.

Tabelle 6-3: EDX-Analyse zu Abbildung 6-12 [50]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	CaO Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	Cr ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%
0 – 2	A	6,2	14,6	7,4	5,8	1,1	63,0	1,2
2 – 4	B	2,1	28,0	8,4	7,3	0,9	52,1	0,5
4 – 6	C	1,0	35,9	6,4	5,7	0,9	48,6	0,4
6 – 8	D	1,0	32,2	5,2	4,5	1,1	54,7	0,4
8 – 10	E	0,9	38,8	7,2	5,6	1,1	45,6	0,1
10 – 12	F	0,9	38,9	6,0	4,4	1,2	48,0	0,1
12 – 14		1,3	38,8	5,8	4,5	1,1	48,4	0,1
14 – 16		0,9	30,9	7,9	5,0	1,4	53,9	0,1
16 – 18		0,9	39,9	8,4	4,1	1,1	45,0	0,3
Datenblatt		1,1	30	2,6	-	2,2	63,5	0,5

Es ist eine deutliche Aufnahme von CaO erkennbar. Laut Datenblatt ist der Ausgangsgehalt so gering, dass er nicht angegeben wird. In den ersten zwei Millimetern auf der Heißseite liegt ein stark erhöhter MgO-Gehalt vor. Durch das Aufschäumen der Schlacke gelangte sie in den Abgaskanal und löste dort die Feuerfestzustellung auf, welche auf MgO-Basis war. Dies führte zum Anstieg des Gehaltes an Magnesiumoxid. Erhöhte SiO₂-Werte sind auf die Schlacke zurückzuführen. Der Chromoxidgehalt sinkt über die Entfernung zur Verschleißfläche mit geringfügigen Schwankungen. Verantwortlich dafür ist die flüssige Schlacke, welche Chrom aufnimmt, erkennbar aus Tabelle 6-7. In der Abbildung 6-13 sind jene Phasen ersichtlich, welche sich neu gebildet haben.

In Abbildung 6-13 sind die ursprünglichen Körner Cr₂O₃ (1) und Chromkorund (2) zu erkennen. Zusätzlich ist der durch den MgO Eintrag gebildete Cr₂O₃-Al₂O₃-MgO-Mischspinell (3) ersichtlich. Bei der Phase (4) handelt es sich um ein Kalziumsilikat [50].

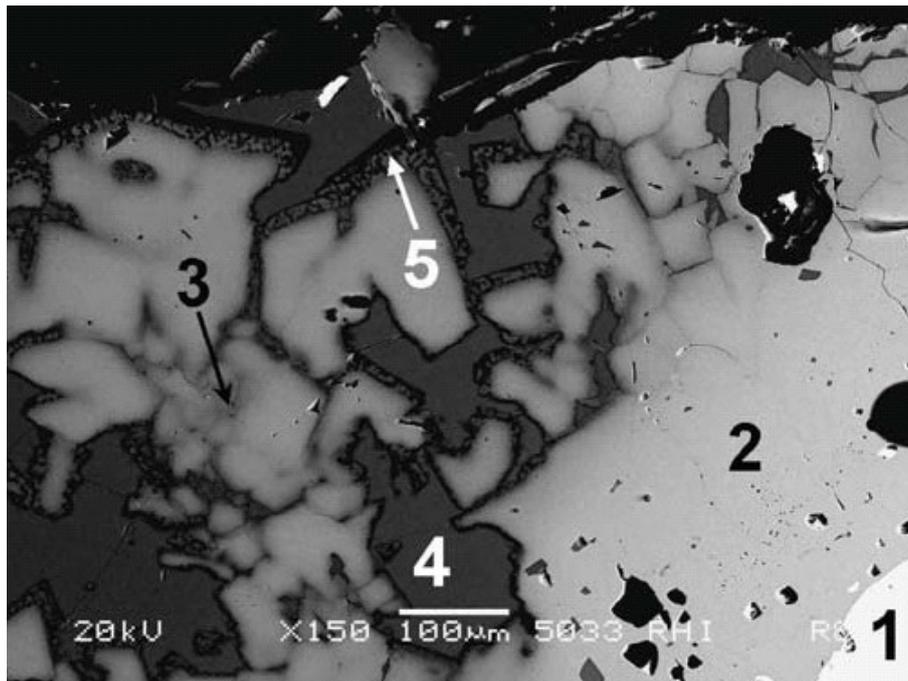


Abbildung 6-13: Phasenänderungen im Gefüge [50]

DIDURIT SR494PS

In der Abbildung 6-14 ist das Gefügebild dieses Materials dargestellt. Der Unterschied zu DIDURIT SR494 liegt im Zementgehalt, wodurch sich auch eine ähnliche Mikrostruktur ergibt.

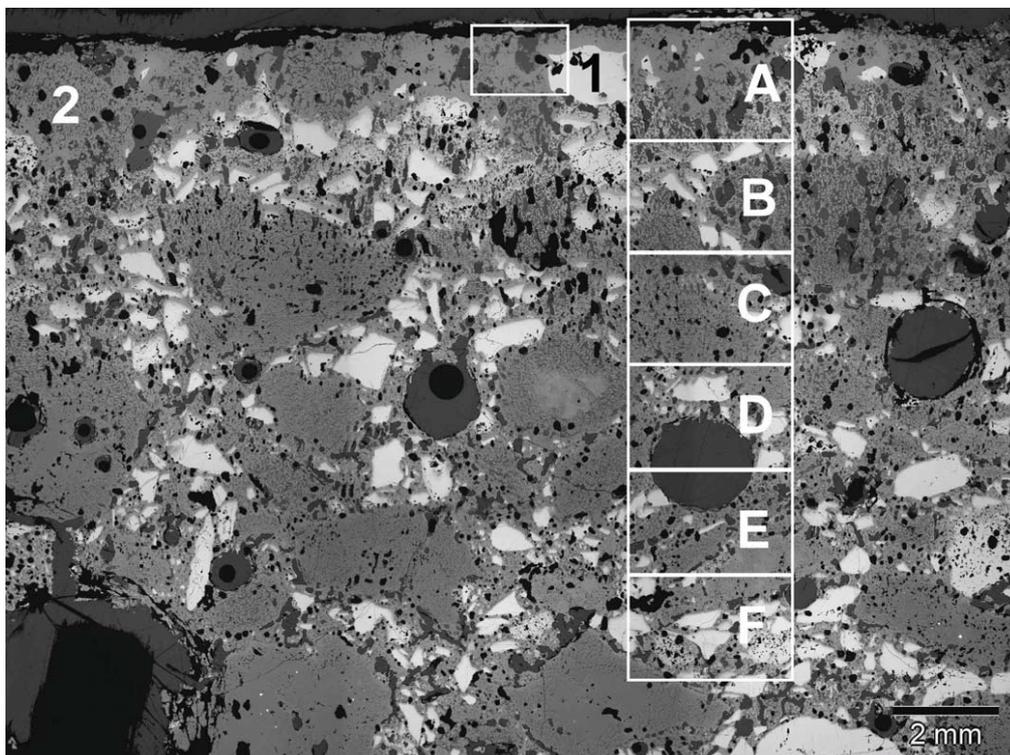


Abbildung 6-14: Gefügeübersicht DIDURIT SR494PS [50]
 1 = hochchromhaltiges Korn; 2 = Schmelzchromkorundkorn

Gleich wie beim LCC Produkt weist das Schmelzchromkorundkorn eine stärkere Veränderung auf als das hochchromhaltige Korn [50]. In Tabelle 6-4 ist wiederum die chemische Analyse in Abhängigkeit der Entfernung zur Heißseite angegeben.

Tabelle 6-4: EDX-Analyse zu Abbildung 6-14 [50]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	CaO Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	Cr ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%
0 – 2	A	9,7	19,2	7,5	6,1	0,5	54	1,4
2 – 4	B	1,3	27,8	9,9	8,3	0,9	51,7	0,4
4 – 6	C	1,1	39,1	10	9,1	0,7	39,1	0,2
6 – 8	D	0,9	37,6	6,5	5,8	0,9	47	0,2
8 – 10	E	0,6	41,3	6,2	5,2	1,2	44,9	0,2
10 – 12	F	0,4	31,7	4,5	3,2	1,5	58,5	-0,1
12 – 14		0,6	30,1	4,5	2,9	1,4	59,7	0,2
14 – 16		1	29,3	6,2	4,4	1,6	56,5	-0,1
16 – 18		0,7	20,5	5,6	3,5	1,9	66,5	0,2
18 – 20		0,8	29,4	7,1	4,6	1,6	56	0,3
Datenblatt		1	28	4	0,7	2	63,5	0,5

Die einzelnen Verbindungen zeigen die gleichen bzw. hnlichen Verläufe wie bei DIDURIT SR494.

6.2.2.2 Mineralogische Auswertung von den DURITAL Produkten

Die Steine weisen eine glatte Oberfläche ohne Matrixverschleiß auf. Der Unterschied zu den Massen liegt darin, dass der DURITAL RK30N ZrO₂ in Form von Zirkonmullit und der DURITAL RK50HS in Form von Zirkonkorund enthält. Das während dem Versuch eingebrachte MgO führt wiederum zur Bildung von Cr₂O₃-Al₂O₃-MgO-Mischspinell und MA-Spinell.

Zu den Steinen wird ein Phosphatbinder zugegeben. Dieser zersetzt sich durch Temperatureinwirkung und es entsteht P₂O₅. Die EDX-Analyse zeigt eine Verarmung des Phosphorpentoxides an der Heißseite und eine Anreicherung in kühleren Zonen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den Versuchsbedingungen P₂O₅ verdampft und in tieferen Zonen wieder kondensiert [51].

DURITAL RK30N

Das in Abbildung 6-15 dargestellte Gefüge zeigt wiederum den Verlauf von der Heißseite in das Innere des Steines.

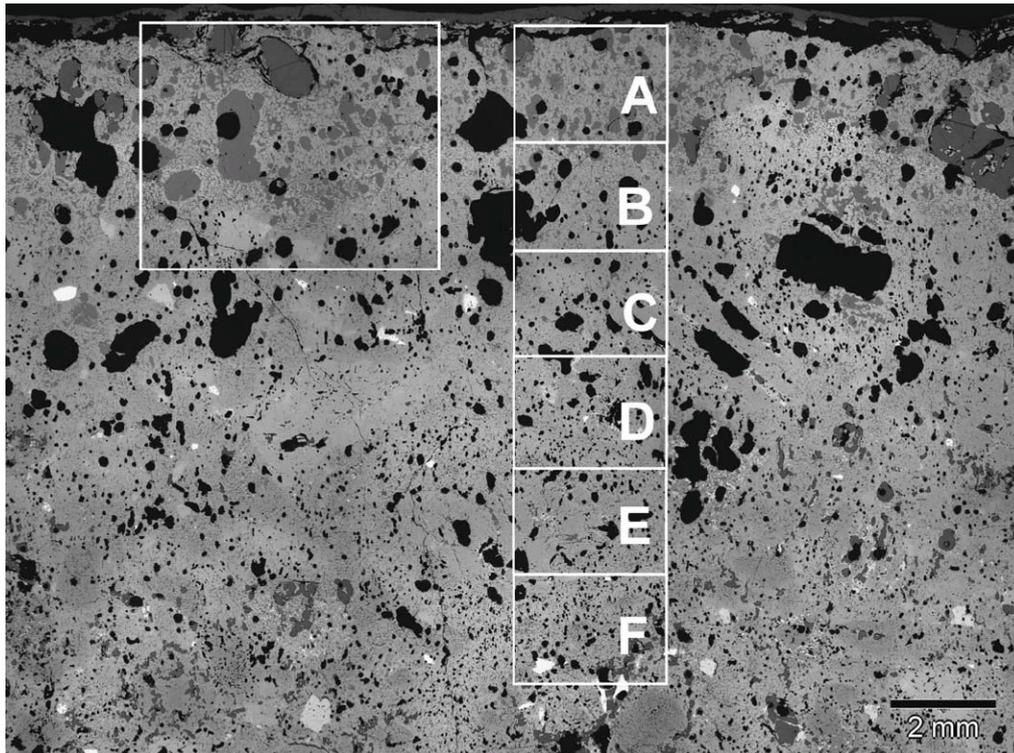


Abbildung 6-15: Gefügebild DURITAL RK30N [50]

Bis zum Bereich „C“ ist das Gefüge stark chemothermisch verändert. Der hohe MgO-Gehalt an der Feuerseite stammt wiederum aus dem basischen Flanschmaterial. Die Hochofenschlacke bringt SiO_2 in das Feuerfestmaterial ein. Direkt im Verschleißbereich ist der Al_2O_3 -Gehalt um die Hälfte reduziert, was auf den starken chemischen Angriff zurückzuführen ist. Ähnlich wie das Phosphorpentoxid verhält sich auch das ZrO_2 . Die Verringerung des Chromoxidgehaltes tritt bei den Steinen ebenso auf. Die dazugehörige EDX-Analyse ist in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tabelle 6-5: EDX-Analyse zu Abbildung 6-15 [50]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al_2O_3 Gew.-%	SiO_2 Gew.-%	P_2O_5 Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr_2O_3 Gew.-%	Fe_2O_3 Gew.-%	ZrO_2 Gew.-%
0 – 2	A	14,7	30	14,5	0,4	10,9	23,7	2,9	0,4
2 – 4	B	2,3	49,7	9,6	0,3	8,1	25,4	0,7	2,8
4 – 6	C	0,9	56,5	4,4	0,2	3,7	28,9	0,5	4,2
6 – 8	D	1,1	52,4	3,5	0,5	2,3	32,6	0,5	6,3
8 – 10	E	1	50,4	3,8	0,1	2,4	33,9	0,5	6,5
10 – 12	F	1,5	48,6	4,9	1,6	2,4	34,9	0,4	4,8
12 – 14		2	49	6,7	2,6	2,7	30,4	0,6	4,4
14 – 16		1,4	53,3	4,9	2,3	1,7	28,9	0,4	5,9
16 – 18		1,5	62,2	4,2	1,8	0,9	23,1	0,5	4,9
18 – 20		1,5	56,4	4,9	3,9	0,8	25,5	0,5	5,3
Datenblatt		-	60	2,5	-	-	29,5	-	3

DURITAL RK50HS

Dieses Material zeigt ein gleiches, bzw. ähnliches Verhalten wie der zuvor beschriebene Stein, erkennbar aus Tabelle 6-6.

Tabelle 6-6: EDX-Analyse für DURITAL RK50HS [50]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%	ZrO ₂ Gew.-%
0 – 2	A	9,2	23,3	9,4	-0,4	7,4	45,3	1,6	2
2 – 4	B	3,2	31,1	11,2	0	9,2	41	0,8	1,5
4 – 6	C	1,8	34,8	7	-0,2	6,1	42,9	0,3	6,3
6 – 8	D	1,1	39,9	6,4	0,3	4,9	41,3	0,5	4
8 – 10	E	1,2	37,4	6,6	0,4	4,3	41,1	0,5	6,7
10 – 12	F	1,3	37,1	6,9	0,3	3,6	39,8	0,6	8,7
12 – 14		1,2	35,2	5,8	0,4	2,6	46,9	0,5	5,8
14 – 16		1,4	33,6	6,6	0,7	2,4	47,6	0,7	5,1
16 – 18		1,4	37,3	7,7	1,3	2,2	41,1	0,6	5,4
Datenblatt		-	36	1,3	-	-	55	-	4

Abbildung 6-16 zeigt ein Detailbild der Feuerseite des verschlissenen Steines.

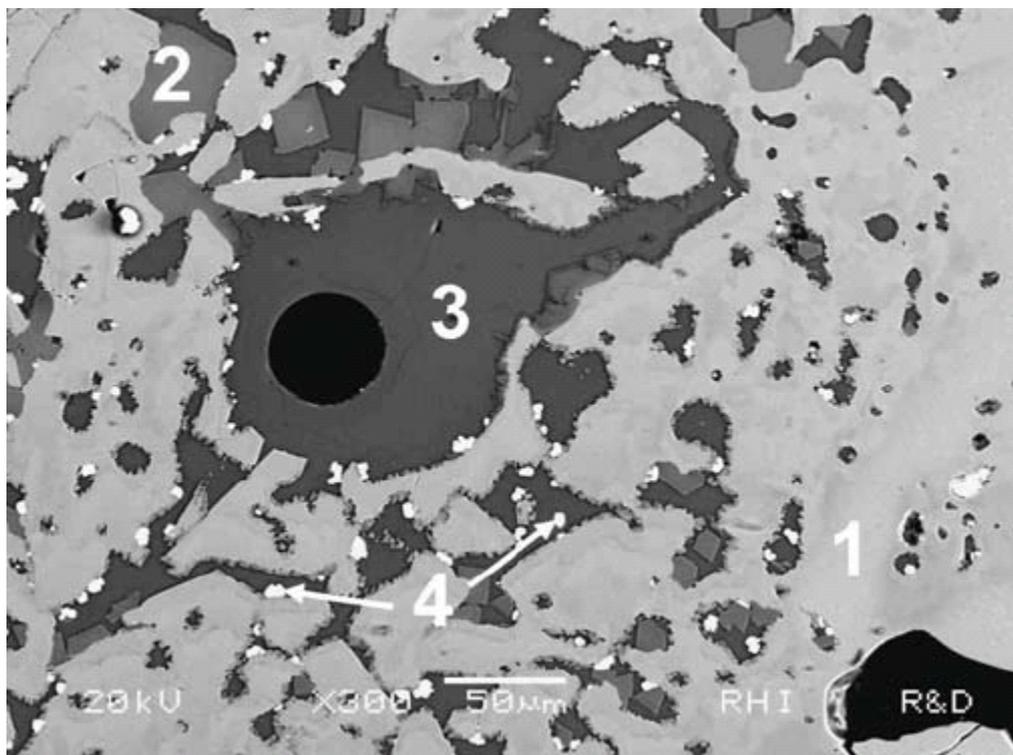


Abbildung 6-16: Detailbild der Feuerseite von DURITAL RK50HS [50]

Das in Abbildung 6-16 zu sehende Gefüge ist geprägt von Lösungs- und Ausscheidungsvorgängen. Der Chromkorund ist die Phase (1), der MA-Spinell (2), die kalziumalumosilikatische Phase (3) und ZrO₂ stellt (4) dar [50].

6.2.3 Chemische Analyse der Schlacke und dem Flugstaub

Zusätzlich zur Untersuchung des Feuerfestmaterials wurde ebenfalls eine Analyse der Schlacke durchgeführt. Die Werte vom Ausgangsmaterial, der 4. und 14. Schlacke sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. Aufgrund des Versuchsabbruches bestand keine Möglichkeit eine Probe der letzten Schlacke zu erhalten.

Tabelle 6-7: Chemische Analysen der Hochofenschlacken

Gew.-%	Hüttensand	4. Schlacke	14. Schlacke
Al ₂ O ₃	11,35	14,0	14,8
CaO	34,9	26,4	30,0
Cr	< 0,05	3,4	3,5
MgO	7,9	-	11,9
SiO ₂	45,7	35,6	34,0

Abbildung 6-17 zeigt den Verlauf der einzelnen Verbindungen über die Versuchsdauer. Die Abnahme des SiO₂- und CaO-Gehaltes ist auf Reaktionen mit dem Feuerfestmaterial zurückzuführen, welches die Oxide aufnimmt. Der Anstieg des Kalziumoxids zwischen erster und zweiter Probe resultiert aus der Sättigung vom Ofenmaterial. Aus der Ofenausmauerung stammen das Al₂O₃ und das Cr, welche dort an der Feuerseite verarmen. Ein MgO Eintrag erfolgt durch den basisch zugestellten Abgaskanal. Die Anreicherung an Chrom in der Schlacke ist nicht erwünscht, da hier die Verwertungsmöglichkeiten eingeschränkt werden.

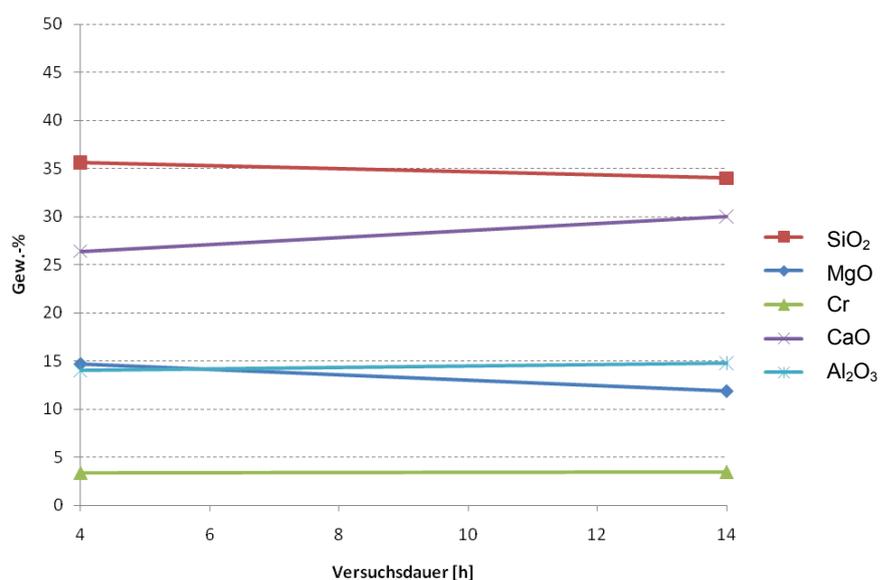


Abbildung 6-17: Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchsdauer

6.2.4 Ergebnisdiskussion des Versuches mit Hochofenschlacke

Der erste Versuch zeigte bereits deutlich die Unterschiede der einzelnen Materialien. Die beiden Massen weisen eine sehr deutliche Infiltration auf, haben aber im Vergleich mit den nicht infiltrierten Steinen in Summe einen geringeren Verschleiß. Die starke Chromaufnahme der Schlacke ist nicht erwünscht, jedoch unter den vorliegenden Bedingungen nicht vermeidbar. Eine geringere Prozesstemperatur könnte diese verringern.

Das in der Matrix vorhandene hochchromhaltige Korn zeigt weniger Reaktion mit der Schlacke als das Schmelzkorundkorn. In der gesamten Ofenausmauerung konnten erhöhte Werte von MgO analysiert werden. Das Magnesiumoxid stammt aus dem basisch zugestellten Abgaskanal, welcher bei nachfolgenden Versuchen durch ein anderes Material zu ersetzen ist. Der Eintrag von CaO und SiO₂ durch die Schlacke führte zur Bildung einer kalziumalumosilikatischen Phase. Das Verschleißbild der Chromkorundmassen und Chromkorundsteinen ist dasselbe, jedoch zeigen die Steine zusätzlich eine Verarmung der Phosphatbindephase an der Heißeite.

6.3 Drehtrommelversuch mit BOFD

Um den Einfluss des Stahlwerksstaubes auf die Feuerfestzustellung zu ermitteln, erfolgte ein weiterer Versuch. Dazu wurden dieselben Materialien in der Ausmauerung verbaut und wie in Kapitel 6.2 beschrieben angeordnet. Folgende Prozessparameter wurden festgelegt:

- Direkte Beheizung mit einem Methan-Sauerstoffgemisch unter reduzierenden Bedingungen ($\lambda = 0,8$)
- Entleerung der alten Schlacke und Chargierung von 1 kg der neuen Schlacke im Stundentakt
- Angriffsmedium ist LD-Stahlwerksstaub
- Prozesstemperatur: 1800 °C
- Angesezte Versuchsdauer: 24 Schlackenwechsel mit je einer Stunde Haltezeit

Um das stark staubbeladene Abgas, welches bei diesem Reststoff entsteht auch sammeln zu können, musste das gesamte Aggregat unter eine Abzugshaube gestellt werden. Dies ist in Abbildung 6-18 dargestellt.



Abbildung 6-18: Versuchsaufbau mit Abzugshaube

Die Zusammensetzung des Reststoffes hat einen wesentlichen Einfluss auf die Auswahl der Feuerfestzustellung und den Angriff auf das Material. Die chemische Zusammensetzung des Stahlwerksstaubes ist in Tabelle 6-8 zusammengefasst.

Tabelle 6-8: Chemische Analyse der wesentlichen Komponenten des Stahlwerksstaubes

Gew.-%	LD-Staub
Al ₂ O ₃	< 0,04
CaO	9,79
Cr	0,016
MgO	2,24
SiO ₂	1,16
Fe	49,7
Zn	10,75

6.3.1 Versuchsdurchführung

Nach dem Vorheizen des Ofens erfolgte die erste Aufgabe des Reststoffes. Da dieser als feiner Staub anfällt fand im Vorfeld eine Pelletierung statt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-19 zu sehen. Aufgrund von Erfahrungen wurde von Beginn an die Chargierung in zwei Stufen zu je 500 g festgesetzt. Es kam zu keiner Aufschäumung der Schlacke, jedoch entstanden aufgrund der reduzierenden Bedingungen große Mengen an dampfförmigen Zink, welches nach Reoxidation zu einer starken Staubbeladung des Abgases führte.



Abbildung 6-19: Pelletierter BOF-Staub

Die Verwendung des geschlossenen Abgassystems hatte den Vorteil, dass kein Abgas in die Umgebung austrat. Weiters ermöglichte es die Entnahme einer Filterstaubprobe aus dem Bypassfilter. Die Notwendigkeit für die Absaugung ist in Abbildung 6-20 verdeutlicht.



Abbildung 6-20: Rauchentwicklung nach der Chargierung

Dieser Versuch konnte ohne Probleme bis zum letzten Abstich durchgeführt werden.

6.3.2 Analyse des Feuerfestverschleißes

Der Ablauf der makroskopischen Auswertung ist bereits im vorhergehenden Kapitel erläutert. Die Massen zeigen eine größere Verschleißfläche bzw. -tiefe im Vergleich zum ersten Versuch. Dies liegt daran, dass sich die Versuchsdauer verdoppelte. Aus der Tabelle 6-9 ist wiederum zu erkennen, dass die Steine makroskopisch keine Infiltration zeigen, in Summe aber einem größeren Verschleiß unterliegen.

Tabelle 6-9: Ergebnisse der makroskopischen Analyse

	Verschleißfläche [cm ²]	Verschleißtiefe [mm]	Infiltrationsfläche [cm ²]	Infiltrationstiefe [mm]
DIDURIT 494	18	18	94	53
DIDURIT 494SP	20	20	87	44
DURITAL RK30N	23	22	-	-
DURITAL RK50HS	24	22	-	-

Die einzelnen Folien der untersuchten Materialien sind im Anhang ersichtlich. Für die Durchführung der mineralogischen Untersuchungen war wiederum die Herstellung von Schliffproben nötig.

6.3.2.1 Mineralogische Auswertung von den DIDURIT Produkten

Es zeigten sich sehr ähnliche Ergebnisse zum ersten Versuch sowie zusätzlich eine Anreicherung an Fe₂O₃ an der Heißseite. Das Schmelzchromkorund Korn zeigt eine stärkere Veränderung bzw. Angriff, als das hochchromhaltige Korn.

DIDURIT SR494

Eine Übersicht über das Gefüge, um die Veränderung beginnend von der Heißseite ermitteln zu können, gibt Abbildung 6-21.

Durch den Schlackenangriff kam es zu keinem Matrixverschleiß, jedoch zeigte sich ein stark infiltriertes und degeneriertes Gefüge [52].

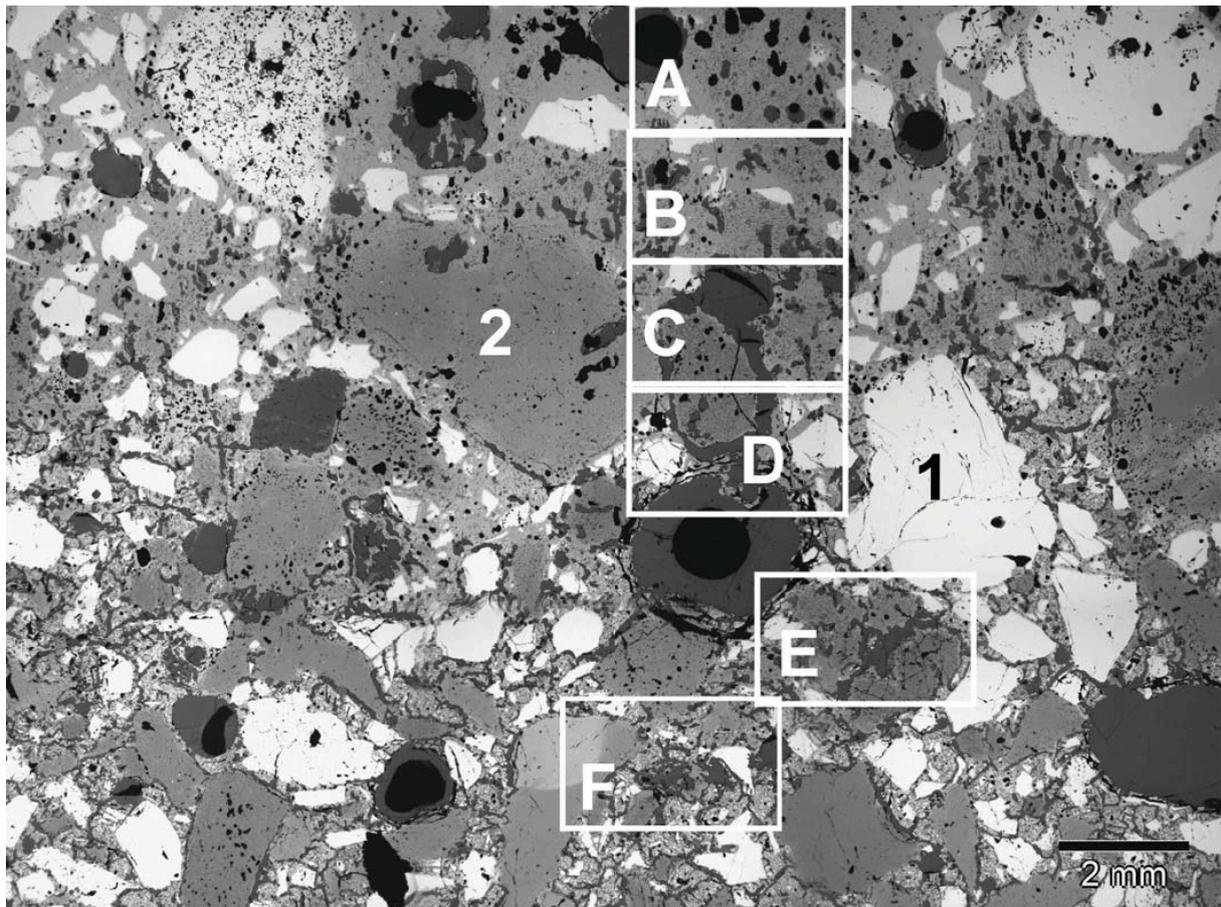


Abbildung 6-21: Gefügebild von DIDURIT SR494 [52]
 1 = hochchromhaltiges Korn; 2 = Schmelzchromkorundkorn

Die energiedispersive Analyse der Heißseite (A) bis in das Innere des Gefuges (F) ist in Tabelle 6-10 aufgelistet.

Tabelle 6-10: EDX-Analyse zu Abbildung 6-21 [52]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	TiO ₂ Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%	ZnO Gew.-%
0 – 2	A	0,7	37,6	3,6	0,8	4,1	37,7	14,6	0,3
2 – 4	B	1,2	31,8	3,5	1,0	3,4	40,8	17,1	0,6
4 – 6	C	1,5	34,3	7,2	1,2	4,0	36,4	15,0	0,6
6 – 8	D	1,8	33,4	6,4	1,1	3,2	44,7	7,4	0,5
8 – 10	E	1,0	31,9	8,0	1,1	2,0	53,4	1,1	0,1
10 – 12	F	1,1	36,5	7,3	1,1	1,5	50,1	1,0	0,4
12 – 14		1,1	34,0	7,4	1,4	0,9	53,9	0,5	0,1
14 – 16		0,9	24,1	10,1	1,5	1,1	60,0	0,6	0,1
16 – 18		0,9	32,2	6,7	1,2	0,8	56,6	0,5	
18 – 20		0,6	13,9	4,9	1,7	0,5	77,2	0,9	
Datenblatt		1,1	30	2,6	2,2	-	63,5	0,5	-

Es zeigte sich eine starke Anreicherung von Fe_2O_3 an der Heißseite, welche beim ersten Versuch nicht auftrat. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf den hohen ungebundenen Eisengehalt im Stahlwerksstaub. Zusätzlich traten auch erhöhte CaO-Gehalte auf.

Das in Abbildung 6-22 dargestellte Detailgefügebild beinhaltet Phasen, welche sich während des Versuches neu gebildet haben.

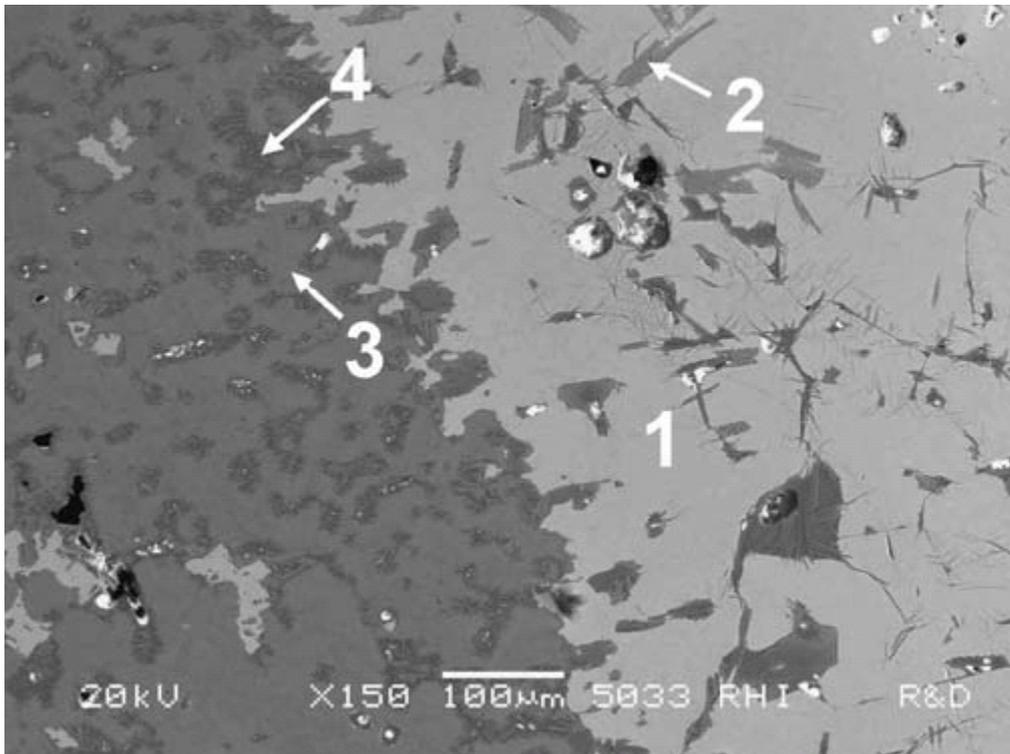


Abbildung 6-22: Detailgefügebild von DIDURIT SR494 [52]

Die Phase (1) in Abbildung 6-22 stellt ein (Zn)-(Mn)-Mg-Fe-Al-Cr-Oxid dar. Die Phasen (2) und (3) sind ein Fe-Al-Cr-Oxid. Bei der Phase (4) handelt es sich um eine silikatische Ca-Fe-Al-Phase. Es ist ersichtlich, dass es durch die Einbringung von Eisen in das Gefüge zur Ausbildung neuer Phasen kam [52].

DIDURIT SR494PS

Der Verschleiß dieses Materials ist vergleichbar mit dem des DIDURIT SR494. Es zeigen sich dieselben Gefügeveränderungen, erkennbar aus Abbildung 6-23.

Die stärkere Veränderung des Schmelzchromkorundkornes (2) im Gegensatz zum hochchromhltigen Korn (1) ist auch bei dieser Probe feststellbar

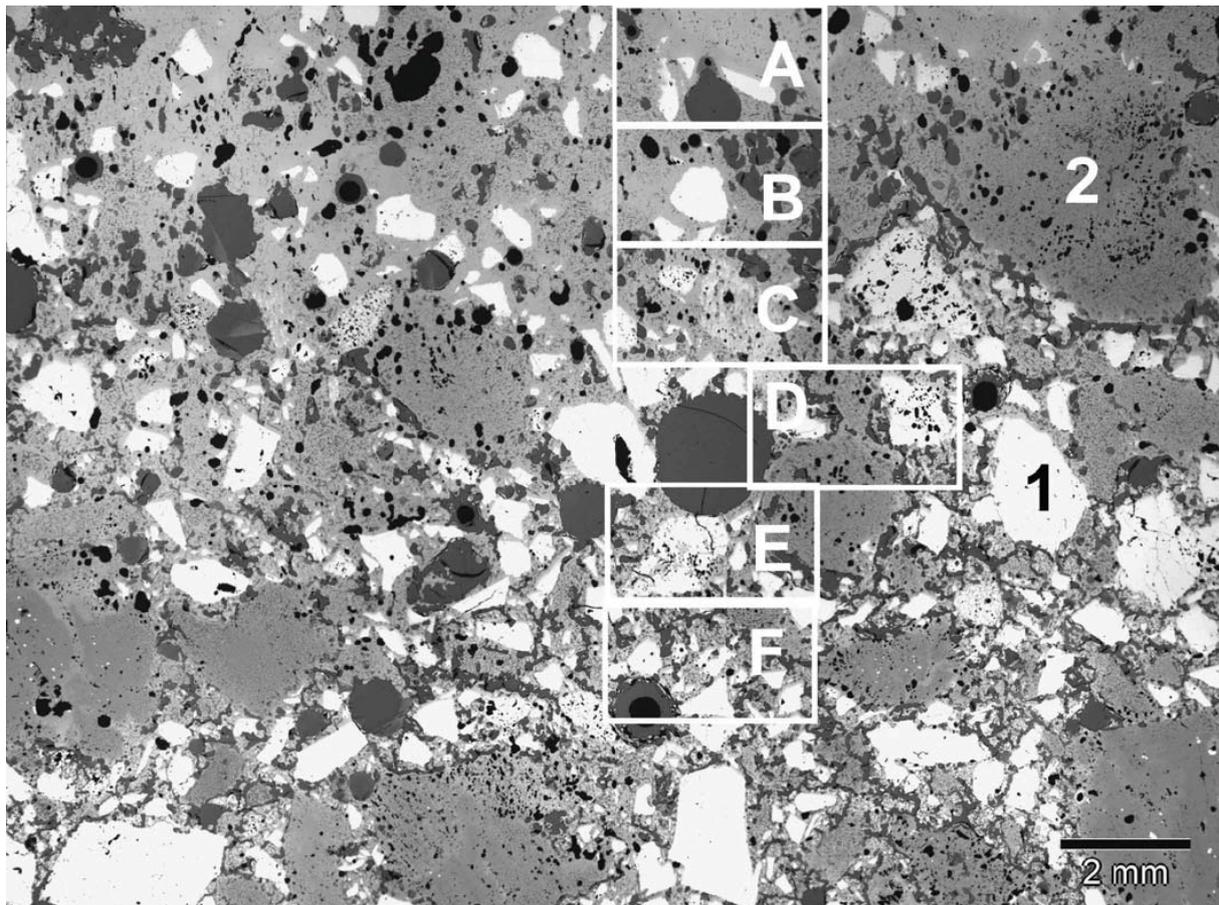


Abbildung 6-23: Gefügebild von DIDURIT SR494PS [52]

Die Anreicherungen an Fe_2O_3 , CaO und Al_2O_3 sind in Tabelle 6-11 klar ersichtlich. Der Großteil des Chroms wandert in die Schlacke, was feuerseitig zu einem starken Verlust führt.

Tabelle 6-11: EDX-Analyse zu Abbildung 6-23 [52]

Flächentiefe mm	Bez.	MgO Gew.-%	Al_2O_3 Gew.-%	SiO_2 Gew.-%	TiO_2 Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr_2O_3 Gew.-%	Fe_2O_3 Gew.-%	ZnO Gew.-%
0 – 2	A	2,2	34,4	1,3		2,7	34,1	23,9	0,5
2 – 4	B		47,7	2,7	0,7	3,1	36,4	9,2	0,2
4 – 6	C		35,9	4,8	1,2	3,3	49,6	5,3	0,0
6 – 8	D		25,6	5,7	2,4	3,6	57,8	5,0	
8 – 10	E		17,4	4,5	2,5	2,7	70,3	2,6	
10 – 12	F		26,8	5,6	1,6	2,6	61,7	1,8	
12 – 14			41,2	6,8	1,4	2,4	47,3	0,9	
14 – 16			14,7	7,0	2,1	1,7	73,2	0,4	
16 – 18			17,1	7,1	2,4	1,9	69,7	0,7	
18 – 20			16,0	7,2	1,7	1,7	71,6	0,5	
Datenblatt		1	28	4	2	0,7	63,5	-	-

Aus dem Detailgefüge in Abbildung 6-24 lässt sich die stark an Fe_2O_3 angereicherte Chromkorundmatrix erkennen (2). Es ist wiederum der sehr gering veränderte Schmelzchromkorund erkennbar (1).
Schmelzchromkorund (1)
Chromkorundmatrix (2)
Poren (3)

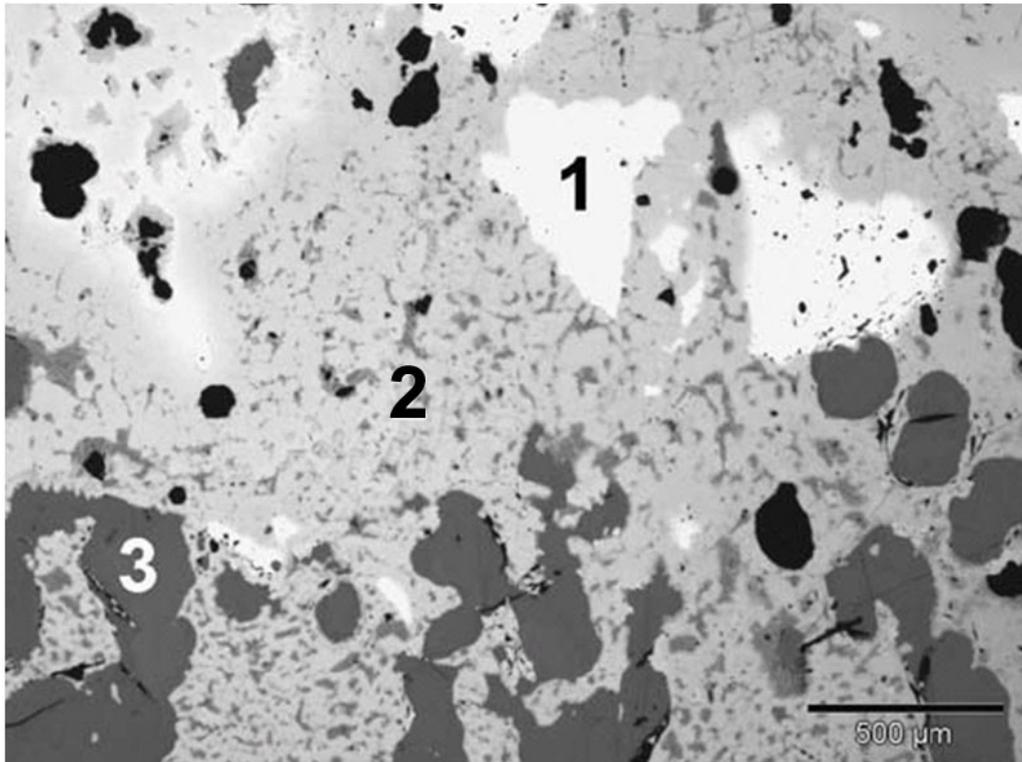


Abbildung 6-24: Detailgefügebild von DIDURIT SR494PS [52]

Bei den dunkelgrauen Flecken im Gefügebild handelt es sich um Poren, welche mit Präparationsharz aufgefüllt sind (3). Die Analyse zeigt ebenso, dass ab einer Entfernung von 20 mm zur Heißseite keine Veränderungen am Grundmaterial erkennbar sind [52].

6.3.2.2 Mineralogische Auswertung der DURITAL Produkte

Der Verschleiß der verwendeten feuerfesten Steinen ist ähnlich dem ersten Versuch. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch darin, dass eine große Aufnahme von Fe_2O_3 aus der Schlacke erfolgt.

DURITAL RK30N

Das in Abbildung 6-25 zu sehende Gefüge zeigt eine starke chemothermische Veränderung. Auf der Heißseite des Steines erfolgte eine Ansatzbildung, welche durch M gekennzeichnet wurde und hauptsächlich aus Fe_2O_3 besteht.

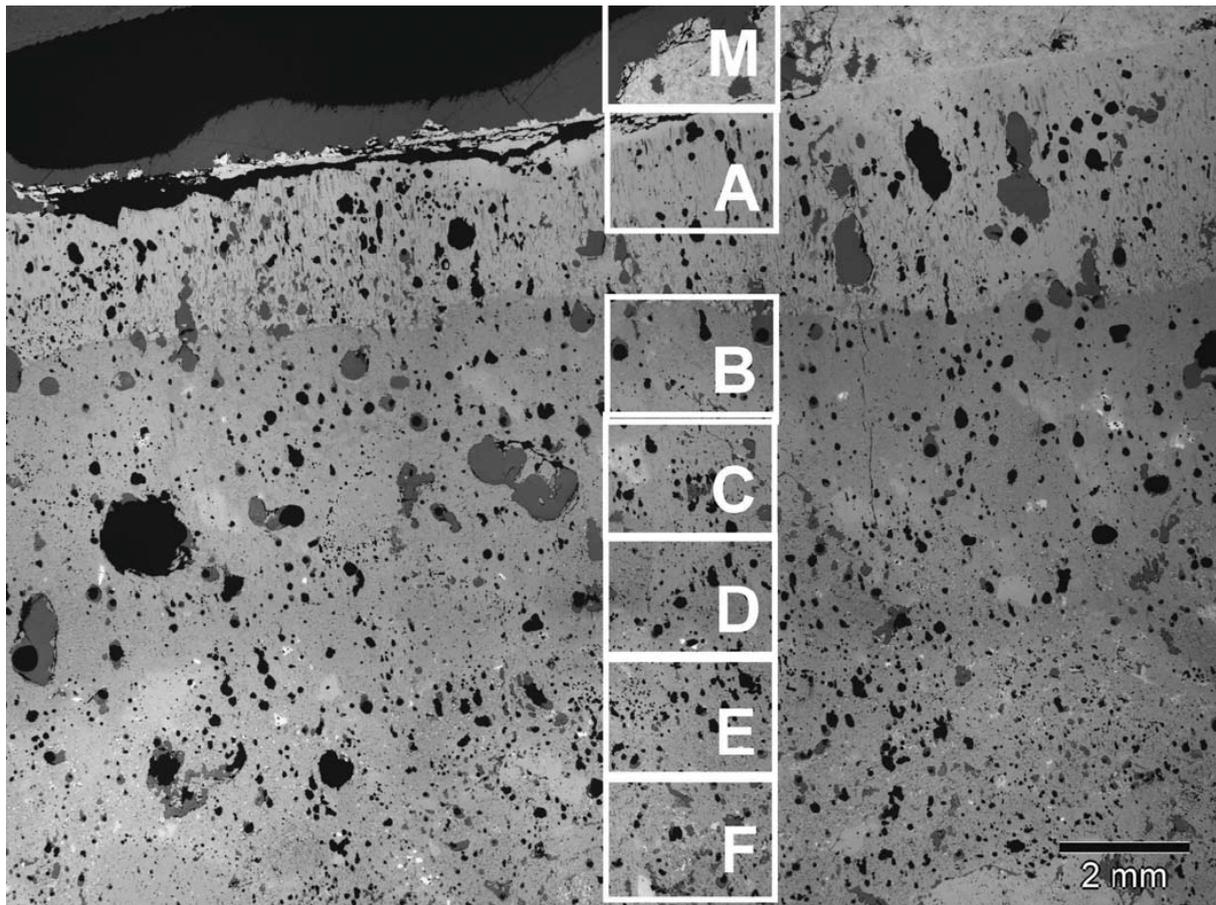


Abbildung 6-25: Gefügebild von DURITAL RK30N [52]

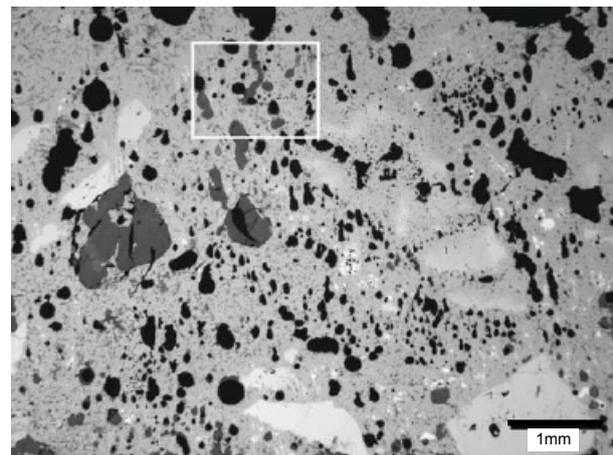
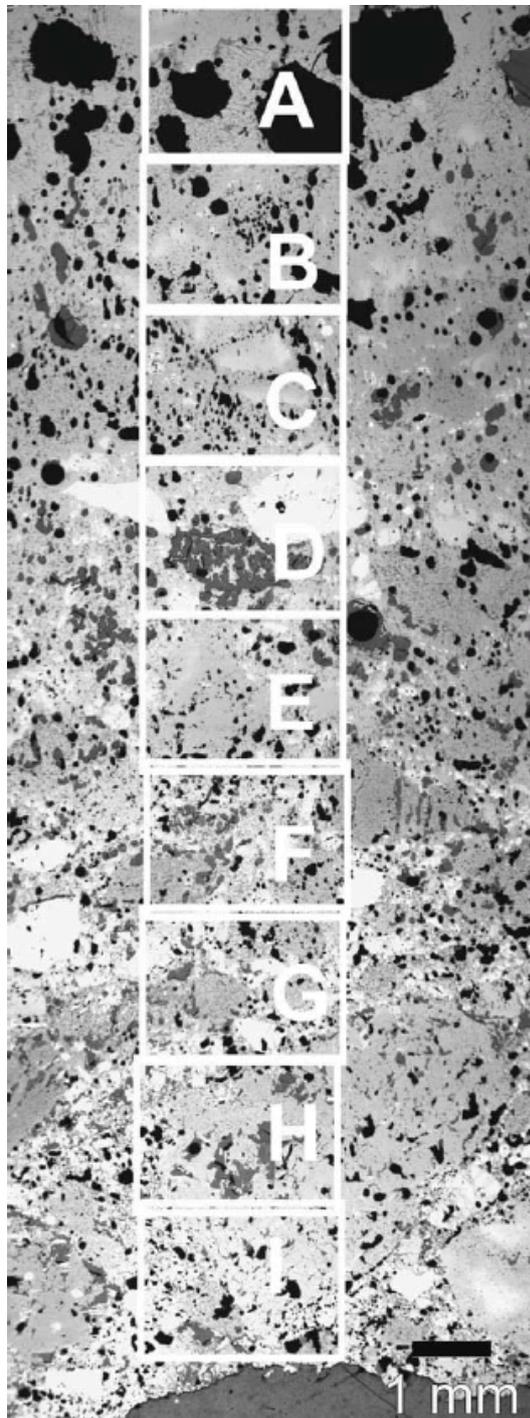
Der Verlauf der auftretenden Phasen über die Materialtiefe ist wiederum in Tabelle 6-12 ersichtlich. Die Verarmung von P_2O_5 an der Heißseite und dessen Anreicherung in kheren Bereichen wurde bereits beim ersten Versuch festgestellt und erklärt. Ebenso tritt die Verringerung von Chromoxid und Aluminiumoxid auf. Vom Feuerfestmaterial werden große Mengen an Eisenoxid aufgenommen und ein Anstieg des CaO-Gehaltes ist erkennbar.

Tabelle 6-12: EDX-Analyse zu Abbildung 6-25 [52]

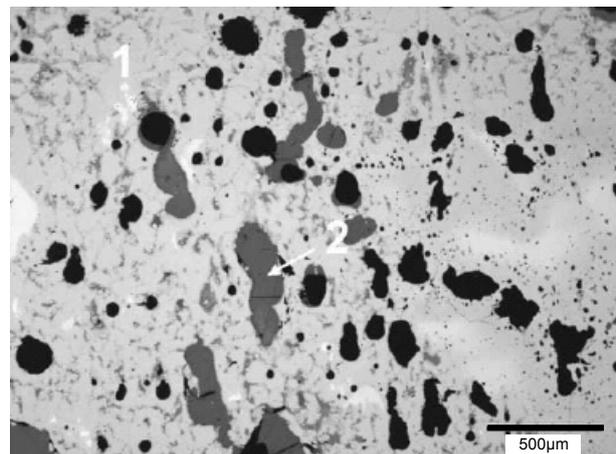
Flächentiefe mm	Bez.	ZnO Gew.-%	Al ₂ O ₃ Gew.-%	SiO ₂ Gew.-%	P ₂ O ₅ Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr ₂ O ₃ Gew.-%	Fe ₂ O ₃ Gew.-%	ZrO ₂ Gew.-%
Ansatz	M		6,2	1,9		7,6	7,5	73,1	0,6
0 – 2	A	1,2	27,3	0,5	0,2	2,5	20,8	42,8	
2 – 4	B	0,2	62,5	0,5	0,6	2,7	26,3	6,2	1,0
4 – 6	C		70,2	1,5	0,2	2,4	17,0	3,9	4,9
6 – 8	D		59,6	2,8	1,0	2,2	24,7	2,5	6,7
8 – 10	E		57,6	4,0	1,9	1,9	19,8	1,6	11,0
10 – 12	F		62,2	4,9	2,3	1,3	22,3	1,1	4,0
12 – 14			56,9	4,8	2,2	0,9	27,9	0,9	5,0
Datenblatt		-	60	2,5	-	-	29,5	-	4

DURITAL RK50HS

Wie bereits beim ersten Versuch erwähnt, verhalten sich die beiden Steinsorten sehr ähnlich. Das sich während der Untersuchung eingestellte Gefüge ist in Abbildung 6-26 zu sehen.



Detail von der Heißseite



Detail von der Heißseite

Abbildung 6-26: Gefügebilder von DURITAL RK50HS [52]

Wie aus der Analyse in Tabelle 6-13 zu erkennen ist, bildeten sich aufgrund der thermischen und chemischen Einwirkung neue Phasen. Die starke Anreicherung an Fe_2O_3 tritt hier ebenso wieder auf. Was Der Verlust des Chromoxides und des Aluminiumoxides an der

Heißseite spiegelt den starken Angriff wieder. Aus den Details der Heißseite in Abbildung 6-26 ist die mit Fe_2O_3 stark angereicherte Chromkorundmatrix ersichtlich (1). Der mit (2) beschriftete Bereich ist wiederum eine mit Harz gefüllte Pore [52].

Tabelle 6-13: EDX-Analyse zu Abbildung 6-26 [52]

Flächentiefe mm	Bez .	ZnO Gew.- %	Al_2O_3 Gew.- %	SiO_2 Gew.- %	P_2O_5 Gew.-%	CaO Gew.-%	Cr_2O_3 Gew.-%	Fe_2O_3 Gew.-%	ZrO_2 Gew.- %
0 – 2	A	0,4	14,0	0,7	0,1	1,3	32,0	43,7	1,0
2 – 4	B		36,9	1,9	0,1	2,7	45,1	6,8	4,4
4 – 6	C		33,0	1,5		1,3	56,0	2,3	3,9
6 – 8	D		31,2	2,2	0,6	1,9	52,3	2,4	8,3
8 – 10	E		34,3	3,3	0,4	2,1	46,5	2,1	9,5
10 – 12	F		38,4	3,6	1,0	1,6	46,0	1,3	4,3
12 – 14			40,9	5,9	0,9	2,1	38,0	1,3	7,3
14 – 16			34,3	5,7	1,3	1,3	46,1	1,3	5,8
16 – 18			37,1	5,9	1,0	1,3	39,6	0,8	10,1
Datenblatt		-	36	1,3	-	-	55	-	-

Zur weiteren Beurteilung der Wechselwirkung sind die Analyse der Schlacke und des Flugstaubes wichtig.

6.3.3 Chemische Analyse von Schlacke und Flugstaub

Die während der Untersuchung entnommenen Schlackenproben wurden auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Die Analyse des Ausgangsmaterials im Vergleich zu den Schlacken nach einer Stunde Haltezeit ist in Tabelle 6-14 zusammengefasst.

Tabelle 6-14: Ausgangs- und Schlackenanalysen des zweiten Versuches

Gew.-%	LD-Staub	4. Schlacke	14. Schlacke	24. Schlacke
Al_2O_3	< 0,04	7,56	3,4	4,95
CaO	9,79	11,1	11,8	9,5
Cr	0,016	4,59	3,19	5,32
MgO	2,24	3,51	2,49	2,15
SiO_2	1,16	1,53	0,94	1,06
Fe	49,7	41,1	47,5	46,3
Zn	10,75	0,41	0,28	0,03

Das Feuerfestmaterial besteht hauptsächlich aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 . Die Auswertungen zeigen einen starken Anstieg dieser Elemente bzw. Verbindungen in der Schlacke. Dies lässt auf eine auftretende Reaktion während des Versuches schließen, welche zu einem Verschleiß der Ausmauerung führt. Des Weiteren ist der hohe Chromgehalt in den entstehenden

Schlacken unerwünscht, was einen hohen Verschleiß des Feuerfestmaterials widerspiegelt. Die Verläufe sind grafisch in Abbildung 6-27 dargestellt.

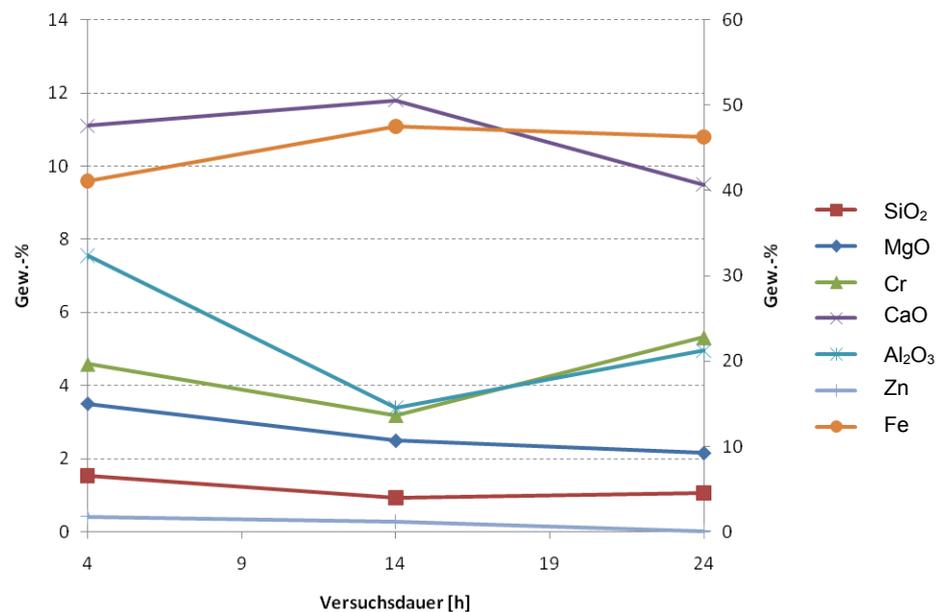


Abbildung 6-27: Chemische Analyse der Schlacke über die Versuchsdauer

Aufgrund der reduzierenden Bedingungen wird das Zinkoxid zu Zink reduziert und verflüchtigt. Bei Kontakt mit dem Luftsauerstoff erfolgt eine Reoxidation zu Zinkoxid, welches sich als Flugstaub im Filterhaus sammelt. Das Eisen infiltriert teilweise in das Feuerfestmaterial und reagiert auch mit diesem. Der Anstieg in der Schlacke ist dadurch zu erklären, dass eine Sättigung der Ofenausmauerung an Eisen auftritt und deshalb der Schlacke weniger entzogen wird. Die Menge an Siliziumoxid bleibt über die Dauer fast konstant. Verringerte Magnesiumoxidgehalte in der Schmelzphase sind wahrscheinlich durch eine vermehrte Aufnahme in den Chromkorundprodukten erklärbar. Die starke Chromanreicherung lässt auf Reaktionen zwischen den beiden vorliegenden Phasen schließen. Das Aluminiumoxid, welches im Ausgangsmaterial praktisch nicht vorhanden ist, muss ebenso aus der Auskleidung des Drehtrommelofens stammen. Es zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Chrom. Der Anstieg des Kalziumoxids über die Versuchsdauer ist auf die Abnahme anderer Komponenten in der Schlacke zurückzuführen, bei einer Anreicherung von anderen Bestandteilen erfolgt ein Anstieg. Teilweise erfolgt eine Aufnahme in das Feuerfestmaterial.

Aufgrund der Verwendung des geschlossenen Abgassystems war es möglich eine Probe des Filterstaubes über den Bypass der Filteranlage zu erhalten. Die Analyseergebnisse dieses Staubes sind in Tabelle 6-15 dargestellt. Die gewollte Anreicherung des Zinks im Staub war durch diesen Versuch möglich.

Tabelle 6-15: Chemische Analyse des Filterstaubes

Gew.-%	LD-Staub	Filterstaub
Pb	0,0755	1,05
Na	0,085	0,72
K	0,105	0,8
F	0,008	0,13
Cl	0,119	1
Fe	49,7	2,1
Zn	10,75	70,1

6.3.4 Ergebnisdiskussion des Versuches mit Stahlwerksstaub

Zusammenfassend wurden bei diesem Versuch ähnliche Ergebnisse wie beim ersten erreicht.

Grundsätzlich zeigen die Massen einen geringeren Verschleiß gegenüber den Steinen, jedoch ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt wie bei der Untersuchung mit Hochofenschlacke.

Die gewünschte Anreicherung des Zinkoxides im Flugstaub konnte mit diesen Einstellungen realisiert werden, jedoch kam es zu einer starken Chromaufnahme in die Schlacke. Dies ist gänzlich unerwünscht, denn durch die Aufarbeitung dieser Reststoffe sollten keine zusätzlichen Elemente eingebracht werden, die eine weitere Verarbeitung oder Deponierung erschweren würden.

6.4 Drehtrommelversuch mit BOFD und Hochofenschlacke

Aufgrund der vorangegangenen Auswertungen war es bereits möglich zu zeigen, dass die Gießmassen für die vorliegenden Bedingungen die bessere Alternative darstellen. Es zeigt sich eine bessere Verschleißbeständigkeit gegenüber den Steinen und des weiteren eine flexiblere Formgebung bei der Zustellung von Aggregaten. Aus diesem Grund wurden für weitere Untersuchungen nur mehr Massen eingesetzt.

Verschiedene Anlagenkonzepte dienen gleichzeitig zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben und dem Einschmelzen von Hochofenschlacke. Dies fordert eine Ausmauerung, welche gegenüber beiden Reststoffen resistent ist. Deshalb wurde in einem dritten Versuch zuerst BOFD und im Anschluss Hochofenschlacke aufgegeben. Dies sollte zur Untersuchung des Verschleißverhaltens unter wechselnden chemischen Bedingungen dienen. Durch folgende Parameter erfolgte die Umsetzung:

- Direkte Beheizung mit einem Methan-Sauerstoffgemisch unter reduzierenden Bedingungen ($\lambda = 0,8$)
- Entleerung der alten Schlacke und Chargierung von 1 kg der neuen Schlacke im Stundentakt
- Angriffsmedium ist für 24 h LD-Staub und für 24 h Hochofenschlacke
- Prozesstemperatur: 1700 °C
- Angesetzte Versuchsdauer: 24 Schlackenwechsel mit je einer Stunde Haltezeit mit LD-Staub und anschließend 24 Schlackenwechsel mit je einer Stunde Haltezeit mit Hochofenschlacke

Die Verringerung der Prozesstemperatur auf 1700 °C könnte zu einer Verringerung der Chromaufnahme führen. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen ist wiederum die geschlossene Abgasanlage nötig. Das Aggregat musste nur mehr mit zwei Massen zugestellt werden, wobei jeweils eine Hälfte aus dem gleichen Material bestand.

6.4.1 Versuchsdurchführung

Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Versuchen kamen hier beide Reststoffe zum Einsatz. Zuerst sollten 24 Chargen mit dem Stahlwerksstaub durchgeführt werden und anschließend 24 Schlackenwechsel mit der Hochofenschlacke. Zu Beginn verlief der Versuch gleich wie die vorhergehenden. Die gesamte Aufgabe der ersten drei Chargierungen infiltrierte in die Ofenausmauerung, sodass nach der Haltezeit keine flüssige Schlacke zum Entleeren war, was sich auch bei den bereits beschriebenen Untersuchungen zeigte. Als jedoch nach der fünften Chargierung immer noch keine flüssige Schlacke entstand, konnten feste Ansätze am Feuerfestmaterial beobachtet werden. Mit der Aufgabe von neuem Material wuchsen diese weiter an. Es bildete sich zu keiner Zeit eine flüssige Phase aus. Nachdem durch Temperaturerhöhung bis auf über 1900 °C und dem Halten der Temperatur sich die Ansätze nicht lösten, musste der Versuch abgebrochen werden. Untersuchungen der Ofenausmauerung und der Anhaftungen sollten Aufschluss über das aufgetretene Problem geben.

6.4.2 Versuchsauswertung

Der erste Schritt war die Zerlegung des Ofens. Nach dem Öffnen der stirnseitigen Abdeckung konnte die massiv stattgefundenen Anpackungen bereits erkannt werden. Zu sehen ist dies in Abbildung 6-28.



Abbildung 6-28: Blick in den Ofenraum

In Abbildung 6-28 ist mit „A“ die Dicke des gebildeten Ansatzes beschrieben, und „B“ zeigt das Verschleißfutter der Feuerfestzustellung. Bei weiterer Chargierung wäre der Innenraum des Aggregates nach kurzer Zeit vollständig mit anhaftender Schlacke gefüllt worden. Für weitere Untersuchungen waren Proben der Schlacke und der Ofenausmauerung nötig. Dabei zeigte sich aber, dass das anhaftende Material sehr hart ist und schwer zu entfernen war. In Abbildung 6-29 ist ein Teil des ausgebauten Materials mit Anhaftungen dargestellt.

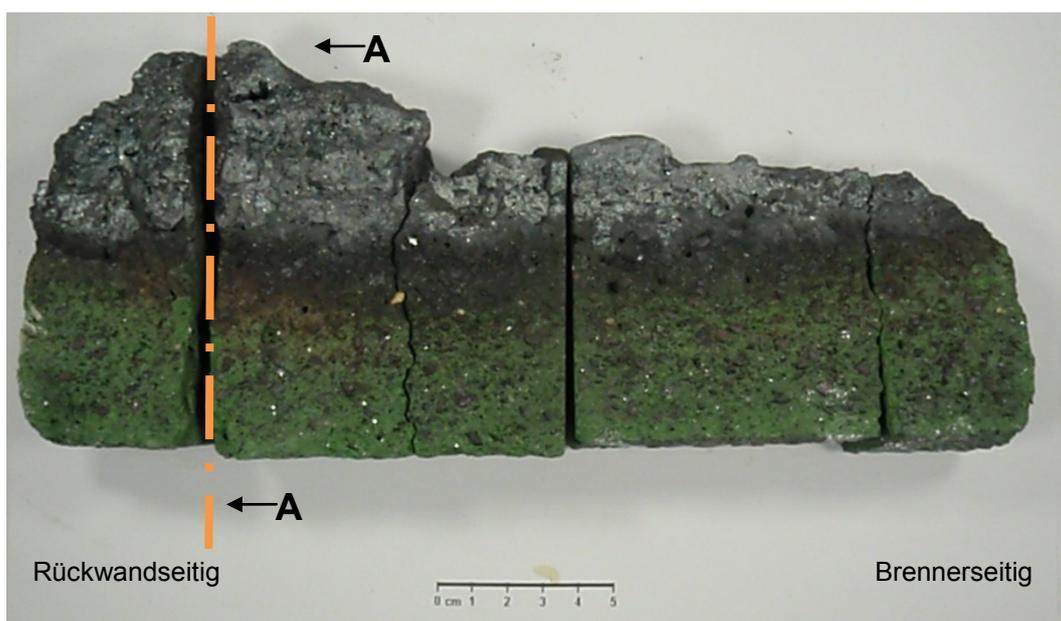


Abbildung 6-29: Ofenausmauerung mit Schlacke

Der Querschnitt der Ebene „A-A“ ist in Abbildung 6-30 gezeigt.

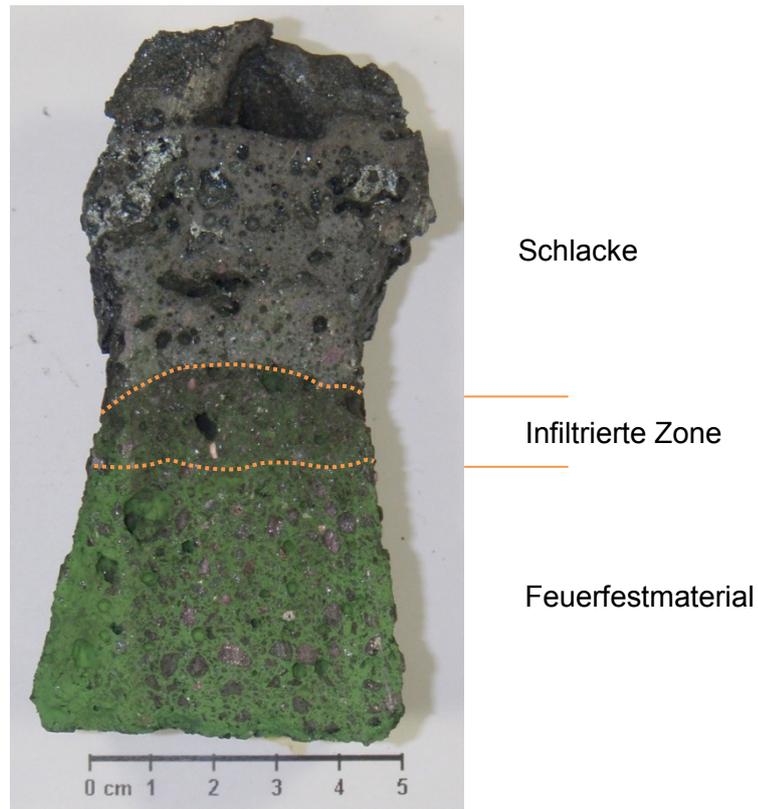


Abbildung 6-30: Querschnitt A-A durch das Feuerfestmaterial

Es handelt sich hierbei um keine lose Bindung zwischen den beiden Materialien. Die Schlacke ist direkt auf dem Feuerfestmaterial angewachsen. Rein makroskopisch ist aus der Abbildung 6-30 auch der infiltrierte Bereich, welcher den Übergang zwischen den beiden Materialien darstellt, gut erkennbar.

Eine genaue Untersuchung der Schlacke erfolgte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops „Quanta 200 Mk2“ der Firma FEI Company mit der EDX-Einheit „INCA Energy 200“ der Firma Oxford. In Abbildung 6-31 ist eine Aufnahme mit verschiedenen Spektren dargestellt.

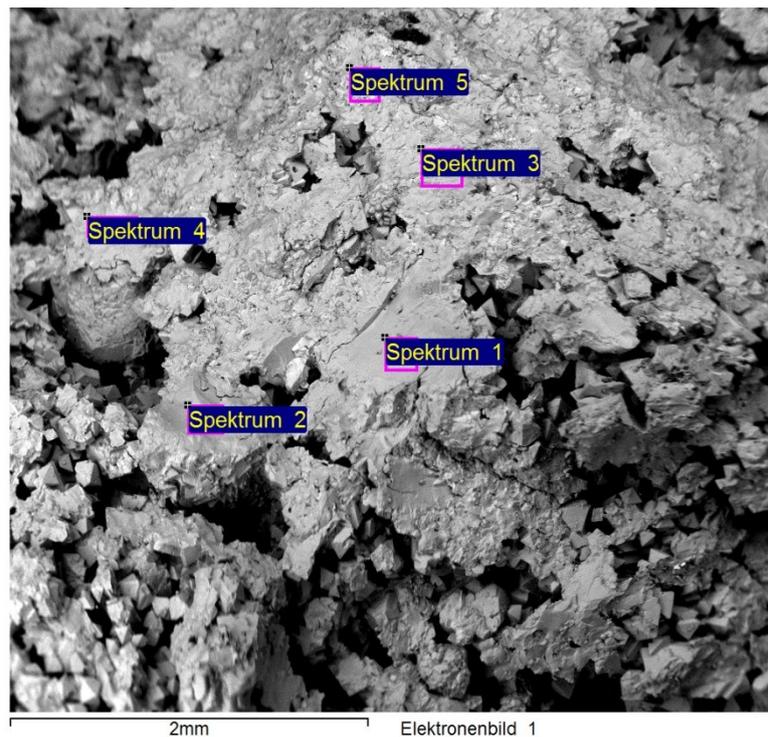


Abbildung 6-31: Mikroskopaufnahme der Schlacke

Die zu den einzelnen Spektren dazugehörige chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 6-16 gegeben. Hierbei handelt es sich um eine halbquantitative Analyse.

Tabelle 6-16: Chemische Analysen der einzelnen Spektren

	O Gew.-%	Mg Gew.-%	Al Gew.-%	Si Gew.-%	Ca Gew.-%	Cr Gew.-%	Fe Gew.-%
Spektrum 1	35,01					64,99	
Spektrum 3	36,08	0,87	3,99	0,53	3,10	18,29	37,13
Spektrum 4	37,76	1,19	1,49			47,46	12,11
Spektrum 5	37,06	0,76	4,09	1,23	5,19	12,02	39,66

Im Wesentlichen sind in den einzelnen Bereichen nur Chromoxid und Eisenoxid enthalten. Ursprünglich beinhaltet der Stahlwerksstaub aber kein Chrom, weshalb der gesamte Anteil aus dem Feuerfestmaterial stammt und es zu einer starken Wechselwirkung zwischen Schlacke und Feuerfestmaterial gekommen sein muss. Bei stärkerer Vergrößerung wurden reine Chromoxidkörner in der Schlacke gefunden (Abbildung 6-32).

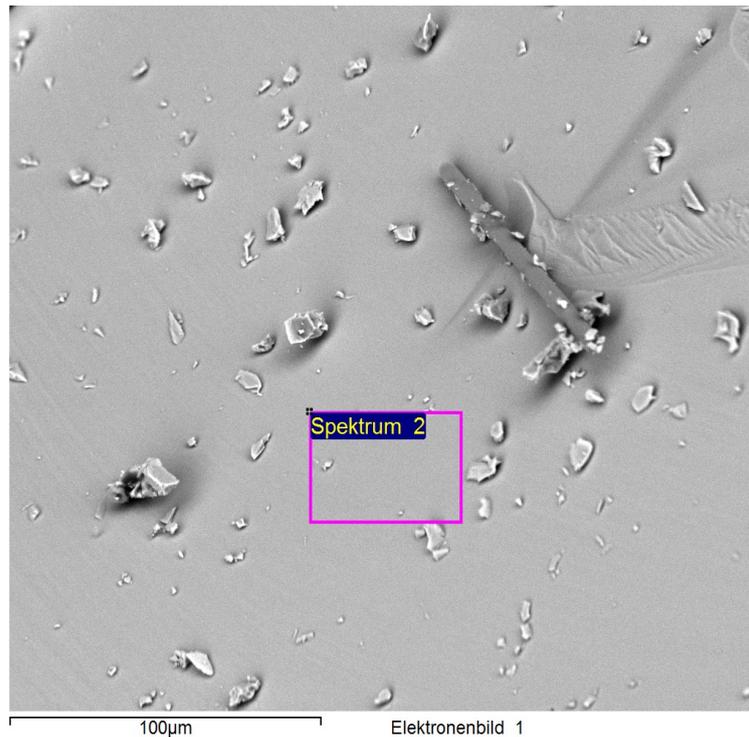
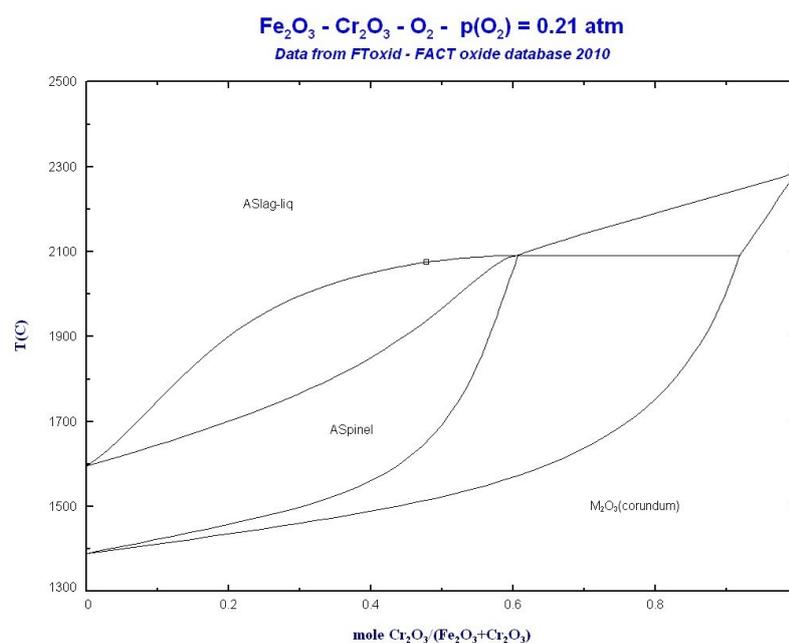


Abbildung 6-32: Reines Chromoxidkorn

Es handelt sich nach der chemischen Zusammensetzung um ein reines Cr_2O_3 Korn (Spektrum 2: 33,21 % O und 68,79 % Cr). Durch weitere Messungen an anderen Stellen der Probe bestätigte sich die starke Chromanreicherung in der Schlacke. Dies könnte auch den hohen Schmelzpunkt des anhaftenden Materials an der Ofenausmauerung erklären. Das binäre System von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 ist in Abbildung 6-33 dargestellt.

Abbildung 6-33: Binäres System Fe_2O_3 und Cr_2O_3 [53]

Der Schmelzpunkt steigt bereits bei geringen Konzentrationen an Chromoxid stark an. Zwischen den Versuchen lagerten die Stahlwerksstaubpellets in unbedeckten Kübeln. Um eventuell aufgetretene Veränderungen des Eisens während der Lagerung zu untersuchen, wurden die Eisenkomponenten der Pellets nochmals chemisch analysiert. Das Resultat ist in Tabelle 6-17 zu sehen.

Tabelle 6-17: Aufoxidation der Pellets

	Fe ²⁺ Gew.-%	Fe ³⁺ Gew.-%	Fe _{met.} Gew.-%
Pellets vor der Lagerung	18,0	18,3	13,4
Pellets nach der Lagerung	25,1	16,8	5,0

Eine geringe Menge des Eisens oxidierte auf, was jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf das Einschmelzverhalten hat. Der Schmelzpunkt von FeO liegt bei 1420 °C und jener von Fe₂O₃ bei 1570 °C [56], somit müssten diese Phasen bei den vorliegenden Prozesstemperaturen flüssig vorliegen.

6.4.3 Ergebnisdiskussion des dritten Drehtrommeltests

Der Grund weshalb sich der chargierte Stahlwerksstaub nicht verflüssigte lag an der starken Anreicherung von Chromoxid, welches die Liquidustemperatur stark erhöhte. Warum es bei diesem Versuch auftrat und bei den anderen nicht, könnte mehrere Gründe haben. Fehler bei der Produktion der Gießmassen könnten eine Erklärung sein. Bevor der Drehtrommelofen mit der neu zugestellten Ausmauerung für den Versuch einsetzbar ist, muss das Feuerfestmaterial ausgebrannt werden. Dafür gibt es genau vorgeschriebene Temperaturkurven. Nicht eingehaltene Temperaturen oder Zeiten könnten beispielsweise zum Auftreten dieses Problems geführt haben. Die Massen müssen vor deren Einsatz angemischt und in Form gebracht werden. Auch hier besteht eine mögliche Fehlerquelle.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Verwendung von Stahlwerkstaub und Hochofenschlacke im gleichen Aggregat bedingt spezielle Feuerfestmaterialien. Es können jedoch nur Werkstoffe auf Chromkorundbasis verwendet werden, wobei zwei verschiedene Gießmassen und zwei unterschiedliche Steine zur Verfügung stehen. Die praktische Untersuchung des chemischen Verhaltens unter prozessnahen Bedingungen wurde mit Hilfe eines Drehtrommelofens durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse helfen bei der Auswahl des beständigsten Materials.

Für die Ermittlung des direkten Verschleißes und der auftretenden Infiltration, diente die makroskopische Auswertung. Die Abbildung 6-34 vergleicht den stattgefundenen Materialabtrag und die Tiefe der Infiltration der beiden Versuche.

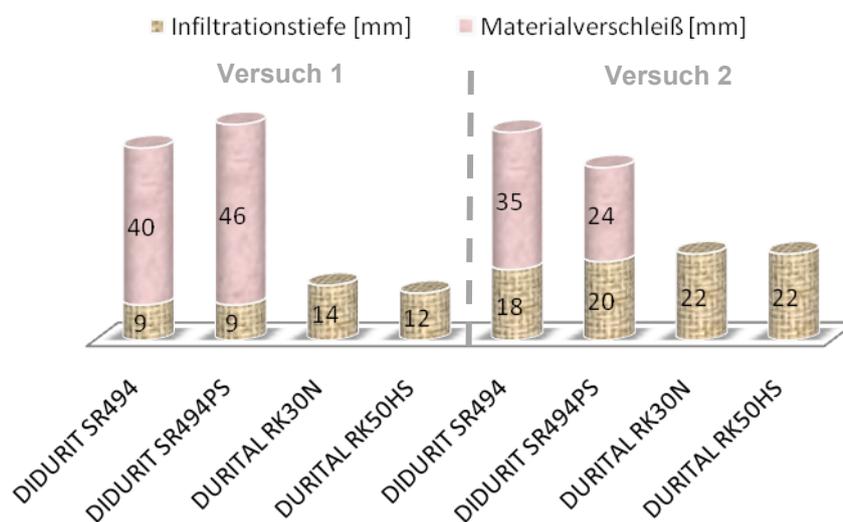


Abbildung 6-34: Vergleich der Verschleißtiefen

Beide Versuche zeigen, dass bei den geformten Produkten (DURITAL) keine Infiltration auftritt, jedoch ist der Materialabtrag trotz der geringeren Infiltration gegenüber den Gießmassen größer (DIDURIT). Unabhängig von dem verwendeten Reststoff zeigten die Massen eine höhere Beständigkeit. Laut Abbildung 6-34 ist beim ersten Versuch im Gegensatz zum zweiten eine geringere Infiltration bei allen Materialien erkennbar. Anzumerken ist jedoch noch, dass die Infiltrationstiefe der ursprünglichen Abmessung des eingebauten Materials gemessen wurde. Um die tatsächlich am ausgebauten Material vorliegende Tiefe zu erhalten ist die Materialverschleißtiefe zu subtrahieren. Die Gesamthöhe des Balkens gibt die Tiefe der Infiltration der ursprünglichen Materialabmessungen an. Ein Teil davon wurde aber aufgrund des chemischen Verschleißes

abgetragen. Der bereits gezeigte stärkere Materialabtrag bei den geformten Erzeugnissen spiegelt sich auch im Verschleißprofil in Abbildung 6-35 wieder.

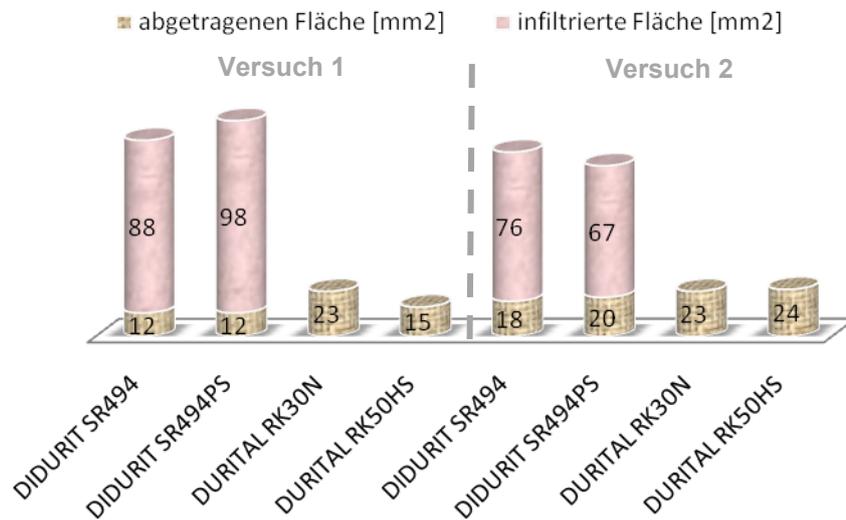


Abbildung 6-35: Vergleich der Verschleißflächen

In dieser Abbildung sind nicht die maximalen Verschleißtiefen aufgetragen, sondern die tatsächlich während des Versuches abgetragene und infiltrierte Profilfläche. Die Gesamthöhe des Balkens zeigt die Profilfläche des infiltrierte Bereiches. Ein Teil des Materials wurde aber durch den Betrieb verschliffen.

Das Ergebnis des Verschleißes zeigt, dass die DIDURIT Produkte das am besten geeignete Material zur Ofenausmauerung wären. Nachteilig dabei ist aber die Chromaufnahme der Schlacke. Aus diesem Grund ist es nicht möglich diese Qualitäten einzusetzen. Durch Senkung der Prozesstemperatur wäre jedoch eine geringere Chromaufnahme realisierbar.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Für die Aufarbeitung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie sind spezielle Anlagenkonzepte nötig. Eine Literaturrecherche zeigte, dass bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse vorhanden sind. Das Grundprinzip ist bei allen pyrometallurgischen Anlagen dasselbe und besteht aus der Reduktion, der Verdampfung und der Reoxidation der enthaltenen Zinkverbindungen. Unabhängig von der verwendeten Methode ist beim Auftreten von flüssigen Phasen die entsprechende Feuerfestzustellung ein Schlüsselpunkt. Sie bestimmt die Haltbarkeit eines Aggregates und damit auch die Produktivität. Deshalb ist die Erprobung von verschiedenen Ofenausmauerungen, welche unter den herrschenden Bedingungen eine möglichst hohe Beständigkeit aufweisen sollen, nötig. Der Einsatz unterschiedlicher Rückstände im selben Aggregat führt zu erhöhten Anforderungen an das Feuerfestmaterial, was auf die Bildung unterschiedlicher chemischer Phasen in Abhängigkeit des verwendeten Reststoffes zurückzuführen ist.

Die Bestimmung der sich beim Aufschmelzen von Reststoffen bildenden Phasen wurde mit Hilfe von FactSage 6.2 realisiert. Im Modul „Phase diagrams“ erfolgte die Erstellung von ternären Systemen anhand der vorliegenden chemischen Analysen. Dabei war es nicht möglich alle Komponenten der betrachteten Stäuben zu berücksichtigen, weshalb eine Reduktion auf die vier wichtigsten Bestandteile erfolgte.

Chromkorundqualitäten stellen die einzige Alternative für den Einsatz von LD-Staub und Hochofenschlacke in derselben Anlage dar, weshalb mit diesen Materialien Verschleißtests stattgefunden haben. Der angewandte Drehtrommelofen ist für Untersuchungen an Feuerfestmaterialien ein geeignetes Aggregat. Dabei können verschiedene Werkstoffe gleichzeitig eingebaut werden, wodurch ein direkter Vergleich der Beständigkeit unter den herrschenden Bedingungen gegeben ist.

Die verwendeten Ofenzustellungen haben jedoch zu einer unerwünschten Anreicherung von Chrom in der Schlacke geführt. Bei der ausschließlichen Verarbeitung eines Reststoffes gäbe es alternative Feuerfestmaterialien, speziell bei niedrigeren Prozesstemperaturen.

Eine Alternative wäre der Einsatz des „Freeze Linings“. Dabei schützt arteigene, angefrorene Schlacke die Ofenzustellung vor Schlackenangriff. In diesem Fall ist jedoch eine spezielle Konstruktion mit Kühlelementen erforderlich. Gleichzeitig stellt aber auch die Einstellung der geeigneten Prozessparameter für das Aufrechterhalten der festen Schlackenschicht eine Herausforderung an zukünftige Anlagenbetreiber dar.

8. Literatur

- [1] Stubbe, G., G. Harp, C. Hillmann und W. Scholl: Schließung von Stoffkreisläufen beim Einsatz von verzinktem Schrott im Oxygenstahlwerk. Stahl und Eisen 128 (2008) 2, 55-60.
- [2] Bratina, J.E, und K.M. Lenti: Operation of iron ore oxide recovery furnace for energy savings, volatile metal removal and slag control. Heritage Environmental Services, LLC, Indianapolis, US Patent No.7,513,929 B2 (2009).
- [3] International Zinc Assoziation: http://www.zinc.org/basics/zinc_recxcling, abgerufen am 31.Oktober.2011.
- [4] Siemens: <http://www.siemens.com/press/de/pressemitteilung>, abgerufen am 31.Oktober.2011.
- [5] Stahleisen: Jahrbuch Stahl 2011. Stahlinstitut VDEh, Wirtschaftsvereinigung Stahl (2010), 244.
- [6] Ye, G., und E. Burstrom: Recovery of zinc from EAF dust – Pilot experimences at MEFOS. The Minerals, Metals & Materials Society (2008), 577-582.
- [7] Statistisches Bundesamt: <http://www.destatis.de>, abgerufen 2006.
- [8] Stubbe, G., G. Harp und C. Hillmann: Rückgewinnung von Zink und Eisen aus Hüttenreststoffen durch Injektion in das Eisenbad. World of Metallurgy – ERZMETALL 62 (2009) 5, 305-309.
- [9] Harp, G.: Eisenhaltige Kreislaufstoffe als sekundäre Rohstoffe in Europa. Stahl und Eisen 129 (2009) 3, 55-62.
- [10] Pötschke, J., S. Postrach und G. Routschka: Verschleiß von Feuerfestmaterialien. Heft 78 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik des 32. Metallurgischen Seminars, Feuerfest in Metallhütten (1997), 73-95.
- [11] Salmang, H., und H. Scholze: Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe. Sechste Auflage, Springer Verlag, 1983.
- [12] Hartmuth, H., E.K. Tschegg und W. Zednicek: Bruchmechanische Charakterisierung heterogener hydraulischer und keramisch gebundener Werkstoffe aus dem Bereich der Gesteinhüttenkunde. Berg- und Hüttenmännische Mitteilungen 139 (1994) 11, 391-408.
- [13] Schulle, W.: Feuerfeste Werkstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [14] Agst, J.: Die feuerfesten Baustoffe. 8. Auflage, Moers, 1994.
- [15] Harders, F., und S. Kienow: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe. Springer Verlag, Berlin/ Göttingen/ Heidelberg, 1960, 152.
- [16] Initiative Zink: <http://www.initiative-zink.de/basiswissen/das-metall-zink/zinkerzeugung.html>, abgerufen am 12.Oktober.2011
- [17] Routschka, G., und A. Majdic: Feuerfeste Baustoffe für die Nichteisenmetallurgie im Spiegel der Literatur. Sonderdruck aus Radex-Rundschau Heft 4 (1980).
- [18] Campforts, M., B. Blanpain und P. Wollants: The importance of slag engineering in freeze lining applications. Metallurgical and Materials Transaction B 40 (2009) 5, 643-655.
- [19] Campforts, M., et al.: On Microstructure of a Freeze Lining of an Industrial Nonferrous Slag. Metallurgical and Materials Transaction B 38 (2007) 6, 847-851.

-
- [20] Campforts, M., et al.: On the Mass Transport and the Crystal Growth in a Freeze Lining of an Industrial Nonferrous Slag. *Metallurgical and Materials Transaction B* 39 (2008) 3, 408-417.
- [21] Verscheure, K., et al.: Water-cooled probe technique for the study of freeze lining formation. *Metallurgical and Materials Transaction B* 37 (2006) 6, 929-940.
- [22] Verscheure, K., et al.: Continuous Fuming of Zinc-Bearing Residues: Part II. The Submerged-Plasma Zinc-Fuming Process. *Metallurgical and Materials Transaction B* 38 (2007) 1, 21-33.
- [23] Ruh, A., und T. Krause: The Waelz Process in Europe. Heft 125 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik des 3rd. Seminar, Networking between Zinc and Steel (2011), 35-46.
- [24] Martens, H.: *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2011, 143.
- [25] Giegrich, J., A. Liebich und H. Fehrenbach: Ableitung von Kriterien zur Beurteilung einer hochwertigen Verwendung gefährlicher Abfälle. Forschungsprojekt im Auftrag des Umweltbundesamtes, Heidelberg (2007).
- [26] Rütten, J.: Various Concepts for the Recycling of EAFD and Dust from Integrated Steel Mills. Heft 125 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik des 3rd. Seminar, Networking between Zinc and Steel (2011), 77-90.
- [27] Ramachandra Rao, S.: *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Elsevier, 1. Ausgabe, 2006, 141.
- [28] Slovikovskii, V.V.: Rotary kiln corrosion-erosion-resistant linings. *Refractories and Industrial Ceramics* 49 (2008) 2, 99-102.
- [29] Kazanbaev, L.A., et al.: Wear of Basic Refractories in the Lining of Waelz Kilns in the Production of Zinc. *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (2004) 2, 225-227.
- [30] RHI AG: *Lining concepts for the nonferrous metal industry*. Metec Edition 2011, 7.
- [31] Institut für Nichteisenmetallurgie: http://www.nichteisenmetallurgie.at/index.php?article_id=41&pid=37 , abgerufen am 12.Oktober.2011
- [32] Delfs, N., F. Dobay und H. Raupenstrauch.: RecoDust-The Capability of Steel Mill Dust Recycling. Heft 125 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik des 3rd. Seminar, Networking between Zinc and Steel (2011), 57-61.
- [33] Delfs, N., et al.: RecoDust – Möglichkeiten für die Aufarbeitung von Stahlwerksrückständen. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 156 (2011) 5, 157-160.
- [34] Dobay, F.M., et al.: Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage. Tagungsband zur 10. DepoTech-Konferenz, Abfallwirtschaft, Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten (2010), 397-402.
- [35] Paul Wurth S.A.: <http://www.paulwurth.com/en/Our-Activities/Recycling-technologies/Primus>, abgerufen am 12.Oktober.2011.
- [36] Roth, J.L., et al.: PRIMUS[®], a new process for recycling by-products and producing virgin iron. *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001), 987-996.
- [37] Schenk, J.: Reduction Technologies for the Recycling of Iron and Steel Residues. Heft 125 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik des 3rd. Seminar, Networking between Zinc and Steel (2011), 63-76.

-
- [38] Guillaume, P.C., G. Devos und J.L. Roth: Recycling residues into metals. Millenium Steel (2008), 25-30.
- [39] Bratina, J.E., K.M. Lenti: PIZO Furnace Demonstration Operation For Processing EAF Dust. AISI Paper (2007).
- [40] PIZO Technologies North America LLC: <http://pizotech.com/equal.html>, abgerufen am 05.September.2011.
- [41] ScanArc ASA: Arc Fuming (Open Bath sub-merged Process). <http://www.scanarc.com/?itemid=2357587>, abgerufen am 03.September.2011.
- [42] Verscheure, K., et al.: Investigation of Zinc Fuming Process for the Treatment of Zinc-containing Residues. John Floyd International Symposium on SUSTAINABLE DEVELOPMENTS IN METALS PROCESSING; Melbourne, Australia (2005), 237-250.
- [43] Schneeberger, G., und J. Antrekowitsch: New Developments in the Recycling of Zinc Containing Dusts from Steel and Foundry dust. European Metallurgical Conference, Düsseldorf, Germany, Volume 4, (2011), 1493-1505.
- [44] Kunze, J., und R. Degel: Innovative Submerged Arc Furnace Technology for Non-Ferrous Metal Industries. World of Metallurgy-ERZMETALL 57 (2004) 3, 129-137.
- [45] Befesa Steel: <http://www.befesa-steel.com>, abgerufen am 06.September.2011.
- [46] Verscheure, K., et al.: Continuous Fuming of Zinc-Bearing Residues: Part I. Model Development. Metallurgical and Materials Transaction B 38 (2007), 13-20.
- [47] Campforts, M., et al.: The importance of slag engineering in freeze lining applications. Metallurgical and Materials Transaction B 40 (2009) 5, 643-655.
- [48] Böhlke, J., B. Friedrich und E. Hecker: Treatment of Industrial Lead and Zinc Slags in a Pilot Scale SAF. World of Metallurgy-ERZMETALL 58 (2005) 4, 210-217.
- [49] Routschka, G.: Feuerfeste Werkstoffe. Vulkan-Verlag Essen, 3. Auflage, 2001, 210.
- [50] RHI AG, Technology Center Leoben: Ergebnisbericht vom ersten Drehtrommelverschlackungstest. (2011).
- [51] Bechtel, H., und G. Ploss: Über das Abbinden von keramischen Rohstoffen mit Monoaluminiumphosphat-Lösungen (Feuerfestbinder 32), 1. Teil, Ber. DKG 37, 1960, 362-367
- [52] RHI AG, Technology Center Leoben: Ergebnisbericht vom zweiten Drehtrommelverschlackungstest. (2011).
- [53] Thermfact und GTT-Technologies : FactSage (TM) 6.2., © 1976 – 2010
- [54] Trojer, F.: Die oxydischen Kristallphasen anorganischer Industrieprodukte. Schweizerbart, Stuttgart, 1963.
- [55] Luidold, S., et al.: Schmelzmetallurgische Beurteilung von nichteisenmetallhaltigen Schlacken. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 156 (2011) 1, 1-5.
- [56] Hasse, S.: Gießereilexikon. Fachverlag Schiele & Schön GmbH, 18. Auflage, Berlin, 2000 307.

9. Abkürzungsverzeichnis von A-Z

DRI	Direct reduced iron
T _{liq.}	Liquidustemperatur
BOFD	Basic oxygen furnace dust
EAFD	Electric arc furnace dust
KOS	Kupolofenstaub
ULCC	Ultra low cement Gießmasse
LCC	Low cement Gießmasse
LD	Linz Donawitz
EAF	Electric arc furnace
FF	Feuerfest

10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 5-1: Chemische Analyse der Stäube.....	26
Tabelle 5-2: Haupt- und Nebenkomponenten der verschiedenen Reststoffe	27
Tabelle 5-3: Veränderung der Liquidustemperatur durch den SiO ₂ - (Si-) Gehalt.....	30
Tabelle 5-4: Haupt- und Nebenkomponenten der Reststoffe	43
Tabelle 5-5: Auftretende Phasen im BOFD inkl. T _{liq}	44
Tabelle 5-6: Auftretende Phasen im EAFD inkl. T _{liq}	45
Tabelle 5-7: Auftretende Phasen im KOS inkl. T _{liq}	45
Tabelle 6-1: Chemische Analyse der Hochofenschlacke	55
Tabelle 6-2: Ergebnisse der makroskopischen Analyse.....	57
Tabelle 6-3: EDX-Analyse zu Abbildung 6-12 [50].....	59
Tabelle 6-4: EDX-Analyse zu Abbildung 6-14 [50].....	61
Tabelle 6-5: EDX-Analyse zu Abbildung 6-15 [50].....	62
Tabelle 6-6: EDX-Analyse für DURITAL RK50HS [50]	63
Tabelle 6-7: Chemische Analysen der Hochofenschlacken	64
Tabelle 6-8: Chemische Analyse des Stahlwerksstaubes.....	66
Tabelle 6-9: Ergebnisse der makroskopischen Analyse.....	68
Tabelle 6-10: EDX-Analyse zu Abbildung 6-21 [52].....	69
Tabelle 6-11: EDX-Analyse zu Abbildung 6-23 [52].....	71
Tabelle 6-12: EDX-Analyse zu Abbildung 6-25 [52].....	73
Tabelle 6-13: EDX-Analyse zu Abbildung 6-26 [52].....	75
Tabelle 6-14: Ausgangs- und Schlackenanalysen des zweiten Versuches.....	75
Tabelle 6-15: Chemische Analyse des Filterstaubes	77
Tabelle 6-16: Chemische Analysen der einzelnen Spektren.....	81
Tabelle 6-17: Aufoxidation der Pellets	83
Tabelle 11-1: Zusammenfassung der Phasen unter neutralen Bedingungen.....	I
Tabelle 11-2: Zusammenfassung der Phasen unter teilweise reduzierenden Bedingungen ..	II
Tabelle 11-3: Zusammenfassung der Phasen unter vollständig reduzierenden Bedingungen	III

Abbildung 2-1: Massenbilanz des Elektrostahlwerksprozesses [3, 4].....	2
Abbildung 2-2: Anteil von verzinktem Blech an der gesamten Oxygenstahlproduktion [7]	3
Abbildung 2-3: Entstehung des Flugstaubes beim Sauerstoff-Konverter [9]	3
Abbildung 2-4: Entstehung des Flugstaubes beim Elektrolichtbogenofen [9]	4
Abbildung 3-1: Verschleißmechanismen [10].....	6
Abbildung 3-2: Schema des Schlackenangriffs [14].....	8
Abbildung 3-3: Wärmetransport durch die Reaktorwand [20].....	9
Abbildung 4-1: Fließbild des Wälzprozesses [24]	12
Abbildung 4-2: Ablaufende Reaktionen [27].....	13
Abbildung 4-3: Standardzustellungskonzept eines Wälzrohres für die Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe [30]	15
Abbildung 4-4: Einstufige RecoDust-Anlage [34]	16
Abbildung 4-5: Verfahrensschema des Etagenherdofens [36]	17
Abbildung 4-6: Metallurgische Prozesse im Etagenherdofen [36]	18
Abbildung 4-7: Verfahrensschema von PRIMUS® [38]	19
Abbildung 4-8: Verfahrensablauf beim PIZO Prozess [40]	20
Abbildung 4-9: ArcFume Prozess [41]	21
Abbildung 4-10: Reaktionschacht von ArcFume [41]	22
Abbildung 4-11: ScanDust Fließbild [45].....	23
Abbildung 4-12: Elektroniederschachtofenkonzept für Reststoffe aus Edelstahlwerken [45].	25
Abbildung 5-1: BOFD unter neutralen Bedingungen ohne Si	28
Abbildung 5-2: BOFD unter neutralen Bedingungen mit veränderten Si-Gehalt.....	29
Abbildung 5-3: BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen ohne MgO	30
Abbildung 5-4: BOFD unter teilweise reduzierenden Bedingungen mit 2,7 % MgO	31
Abbildung 5-5: BOFD unter vollständig reduzierenden Bedingungen ohne Al ₂ O ₃	32
Abbildung 5-6: EAFD unter neutralen Bedingungen ohne Ca	33
Abbildung 5-7: EAFD und KOS unter neutralen Bedingungen mit veränderten Ca-Gehalt ...	34
Abbildung 5-8: EAFD unter neutralen Bedingungen mit 2,07 % Ca	35
Abbildung 5-9: EAFD unter teilweise reduzierende Bedingungen ohne MgO	36
Abbildung 5-10: EAFD unter teilweise reduzierende Bedingungen mit 1,9 % MgO.....	36
Abbildung 5-11: EAFD unter vollständig reduzierende Bedingungen ohne MgO	37
Abbildung 5-12: EAFD unter vollständig reduzierende Bedingungen mit 1,9 % MgO	38
Abbildung 5-13: KOS unter neutralen Bedingungen ohne Ca	39
Abbildung 5-14: KOS unter neutralen Bedingungen mit 6,07 % Ca	40
Abbildung 5-15: KOS unter teilweise reduzierende Bedingungen ohne MgO	41
Abbildung 5-16: KOS unter teilweise reduzierende Bedingungen mit 1,4 % MgO.....	41
Abbildung 5-17: KOS unter vollständig reduzierende Bedingungen ohne MgO	42
Abbildung 5-18: KOS unter vollständig reduzierende Bedingungen mit 1,4 % MgO	43
Abbildung 6-1: Versuchsaufbau am Standort der RHI AG in Göss	48
Abbildung 6-2: Versuchsaufbau mit geschlossenem Abzugssystem an der Montanuniversität Leoben	49
Abbildung 6-3: Aufbau der Feuerfestzustellung; links Querschnitt; rechts fertige Ausmauerung	51
Abbildung 6-4: Chargier- und Entleerungsvorgang	51
Abbildung 6-5: Zerschnittenes Material	52
Abbildung 6-6: Auswertungsfolie	53
Abbildung 6-7: Anordnung der unterschiedlichen Feuerfestmaterialien	54
Abbildung 6-8: Hochofenschlacke	55
Abbildung 6-9: Auftreten der Mantelglühung.....	56
Abbildung 6-10: Zerstörtes Ofenfutter.....	56
Abbildung 6-11: Ausgebaute Ofenausmauerung	57
Abbildung 6-12: Gefügeübersicht DIDURIT SR494 [50]	58
Abbildung 6-13: Phasenänderungen im Gefüge [50]	60
Abbildung 6-14: Gefügeübersicht DIDURIT SR494PS [50].....	60
Abbildung 6-15: Gefügebild DURITAL RK30N [50].....	62
Abbildung 6-16: Detailbild der Feuerseite von DURITAL RK50HS [50].....	63

Abbildung 6-17: Veränderung der Schlackenzusammensetzung über die Versuchsdauer ...	64
Abbildung 6-18: Versuchsaufbau mit Abzugshaube	66
Abbildung 6-19: Pelletierter BOF-Staub.....	67
Abbildung 6-20: Rauchentwicklung nach der Chargierung	67
Abbildung 6-21: Gefügebild von DIDURIT SR494 [52].....	69
Abbildung 6-22: Detailgefügebild von DIDURIT SR494 [52]	70
Abbildung 6-23: Gefügebild von DIDURIT SR494PS [52].....	71
Abbildung 6-24: Detailgefügebild von DIDURIT SR494PS [52].....	72
Abbildung 6-25: Gefügebild von DURITAL RK30N [52]	73
Abbildung 6-26: Gefügebilder von DURITAL RK50HS [52].....	74
Abbildung 6-27: Chemische Analyse der Schlacke über die Versuchsdauer	76
Abbildung 6-28: Blick in den Ofenraum	79
Abbildung 6-29: Ofenausmauerung mit Schlacke	79
Abbildung 6-30: Querschnitt A-A durch das Feuerfestmaterial	80
Abbildung 6-31: Mikroskopaufnahme der Schlacke	81
Abbildung 6-32: Reines Chromoxidkorn	82
Abbildung 6-33: Binäres System Fe_2O_3 und Cr_2O_3 [53]	82
Abbildung 6-34: Vergleich der Verschleißtiefen	84
Abbildung 6-35: Vergleich der Verschleißflächen	85

11. Anhang

Die folgenden Tabellen geben eine genauere Beschreibung der bei den FactSage Berechnungen aufgetretenen Phasen.

Tabelle 11-1 beinhaltet die Daten für die neutralen Bedingungen.

Tabelle 11-1: Zusammenfassung der Phasen unter neutralen Bedingungen

Bezeichnung im ternären System [53]	Hauptbestandteile [53]	Beschreibung nach [54]
AMonoxide	Hauptanteile an CaO (FeO wenn kein CaO vorhanden) und ZnO Mit Anteilen von FeO, Fe ₂ O ₃	-
Zincite	Hauptanteil ZnO geringe Mengen FeO, Fe ₂ O ₃	Zinkit Zn ²⁺ ist durch Fe ²⁺ austauschbar
ASpinel	Fe ₃ O ₄ und ZnFe ₂ O ₄	Franklinit ZnFe ₂ O ₄
a'-Ca ₂ SiO ₄	Hauptphase Ca ₂ SiO ₄ mit Anteilen von Zn ₂ SiO ₄ und Fe ₂ SiO ₄	Bredigit
a-Ca ₂ SiO ₄	Hauptphase Ca ₂ SiO ₄ Mit Anteilen von Fe ₂ SiO ₄	α-C ₂ S
Willemite	Hauptanteil Zn ₂ SiO ₄ Mit Anteilen von Fe ₂ SiO ₄ u. ZnFeSiO ₄	Willemit Zn ²⁺ ist teilweise durch Fe ²⁺ , Mn ²⁺ und Mg ²⁺ ersetzbar
SiO ₂ (s4)	Tridymite	α-Tridymit
SiO ₂ (s6)	Cristobalite	α-Cristobalit
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (s)	Dicalium Ferrite	Dikalziumferrit
CaFe ₂ O ₄ (s)		Monokalziumferrit
CaFe ₄ O ₇ (s)		CF ₂

bedeutet immer, dass sich diese Phase entmischt hat

Die Übersicht über die teilweise reduzierenden Bedingungen gibt Tabelle 11-2.

Tabelle 11-2: Zusammenfassung der Phasen unter teilweise reduzierenden Bedingungen

Bezeichnung im ternären System [53]	Hauptbestandteile [53]	Beschreibung nach [54]
AMonoxide	Hauptanteile an CaO (FeO wenn kein CaO vorhanden) mit Anteilen von FeO und MgO	-
AOlivine#1	Hauptanteile sind Fe ₂ SiO ₄ und MgFeSiO ₄ mit Anteilen von Mg ₂ SiO ₄ , CaFeSiO ₄ und CaMgSiO ₄	Fayalit Fe ₂ SiO ₄ Forsterit Mg ₂ SiO ₄ Monticellit CaMgSiO ₄
AOlivine#2	Hauptanteile CaFeSiO ₄ und CaMgSiO ₄ mit Anteilen von Ca ₂ SiO ₄ und Fe ₂ SiO ₄	Kirschsteinit CaFeSiO ₄
a'-Ca ₂ SiO ₄	Hauptphase Ca ₂ SiO ₄ mit Anteilen von Fe ₂ SiO ₄ und Mg ₂ SiO ₄	Bredigit
a-Ca ₂ SiO ₄	Hauptphase Ca ₂ SiO ₄ mit Anteilen von Fe ₂ SiO ₄ und Mg ₂ SiO ₄	α-C2S
AWollastonite	Hauptphase CaSiO ₃ mit Anteilen von FeSiO ₃ und Mg ₂ SiO ₄	Wollastonite β-CaSiO ₃
AClinopyroxene	Hauptphasen CaMgSi ₂ O ₆ und CaFeSi ₂ O ₆ mit Anteilen von Fe ₂ Si ₂ O ₆ , Mg ₂ Si ₂ O ₆ und FeMgSi ₂ O ₆	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆ Mg ²⁺ ist lückenlos ersetzbar durch Fe ²⁺ , Mn ²⁺ und Ni ²⁺ Melilite
Melilite	Hauptphase Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ mit größeren Mengen von Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	Unter Melilithen sind unterschiedliche Mischkristalle zu verstehen
SiO ₂ (s4)	Tridymite	α-Tridymit
SiO ₂ (s6)	crystalite	α-Cristobalit
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (s)	Rankinite	-
CaSiO ₃ (s2)	Ps-wollastonite	Pseudowollastonit α-CaSiO ₃

bedeutet immer, dass sich diese Phase entmischt hat

Eine Auflistung der Phasen, welche unter vollständig reduzierender Atmosphäre auftreten, ist in Tabelle 11-3 zusammengefasst.

Tabelle 11-3: Zusammenfassung der Phasen unter vollständig reduzierenden Bedingungen

Bezeichnung im ternären System [53]	Hauptbestandteile [53]	Beschreibung nach [54]
AMonoxide#1	Hauptanteil MgO mit geringen Mengen an CaO	-
AMonoxide#2	Hauptanteil CaO mit geringen Mengen an MgO	-
AOlivine (#1)	Hauptanteil Mg ₂ SiO ₄ mit Anteilen von CaMgSiO ₄	Fayalit Fe ₂ SiO ₄ Forsterit Mg ₂ SiO ₄ Monticellit CaMgSiO ₄ Kirschsteinit CaFeSiO ₄
AOlivine#2	Hauptanteil CaMgSiO ₄ mit Anteilen von Ca ₂ SiO ₄ und Mg ₂ SiO ₄	Kirschsteinit CaFeSiO ₄
AProtopyroxene	Hauptanteil Mg ₂ Si ₂ O ₆ mit geringen Mengen an CaMgSi ₂ O ₆	-
a-Ca ₂ SiO ₄	Hauptphase Ca ₂ SiO ₄ mit Anteilen von Fe ₂ SiO ₄ und Mg ₂ SiO ₄	α-C2S
AWollastonite	Hauptphase CaSiO ₃ mit Anteilen von FeSiO ₃ und Mg ₂ SiO ₄	Wollastonite β-CaSiO ₃
Mullite	Hauptbestandteil Al ₂ SiO ₅ mit größeren Mengen an Al ₃ O ₅	-
AClinopyroxene#1	Hauptphase Mg ₂ Si ₂ O ₆ mit Anteilen von CaMgSi ₂ O ₆ und MgAl ₂ SiO ₆	-
AClinopyroxene#2	Hauptphase CaMgSi ₂ O ₆ mit Anteilen von Mg ₂ Si ₂ O ₆	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆ Melilite
Melilite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Unter Melilithen sind unterschiedliche Mischkristalle zu verstehen
SiO ₂ (s4)	Tridymite	α-Tridymit
SiO ₂ (s6)	crystalite	α-Cristobalit
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (s)	Merwinite	Merwinit
CaSiO ₃ (s2)	Ps-wollastonite	Pseudowollastonit
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (s)	Akermanite	Åkermanit
Al ₂ O ₃ (s4)	Corundum aluminium oxide	
CaAl ₄ O ₇ (s)	Calcium aluminate	CA2
Ca ₂ SiO ₄ (s3)	Alpha calcium orthosilicate	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (s2)	Anarthite calcium aluminium silicate	Anorthit

bedeutet immer, dass sich diese Phase entmischt hat

Original Prüfbericht für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Hochofenschlacke:

Prüfbericht

LIMS-Nr.	A11060335	- Seite 1/1 -
Auftraggeber	Uni Leoben, Österreich	
Material	Feststoff	
Partie	Probe 3 Ausgangsmaterial	

Auftrag vom: 27.06.2011 Eingang am: 27.06.2011 Erledigt am: 29.06.2011

Untersuchung der Probe im Anlieferungszustand.
Dieser Analysenreport darf ohne Genehmigung der A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH nicht auszugsweise vervielfältigt werden.
Die Analyse bezieht sich auf das angelieferte Probenmaterial.

Merkmal	Messwert	Dimension	Methode
Al₂O₃	11,35	%	DIN EN ISO 11885
CaO	34,9	%	DIN EN ISO 11885
Cr	<0,05	%	DIN EN ISO 11885
MgO	7,9	%	DIN EN ISO 11885
SiO₂	45,7	%	DIN EN ISO 11885



Prüfzeichnungsberechtigte/r
Frau Tiedtke

amco

united samplers and assayers GmbH
Buschstr. 95
47166 Duisburg

Original Prüfbericht für die Analyse der chemischen Zusammensetzung von der 4. und 14. Schlackenprobe von Versuch 1:

Prüfbericht

LIMS-Nr.	A11060201	- Seite 1/1 -
Auftraggeber	Uni Leoben, Österreich	
Material	Hochofenschlacke	
Partie	Probe 1 4. Schlacke	

Auftrag vom: 15.06.2011 Eingang am: 15.06.2011 Erledigt am: 16.06.2011

Untersuchung der Probe im Anlieferungszustand.
Dieser Analysenreport darf ohne Genehmigung der A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH nicht auszugsweise vervielfältigt werden.
Die Analyse bezieht sich auf das angelieferte Probenmaterial.

Merkmal	Messwert	Dimension	Methode
Al₂O₃	14,0	%	DIN EN ISO 11885
CaO	26,4	%	DIN EN ISO 11885
Cr	3,4	%	DIN EN ISO 11885
SiO₂	35,6	%	DIN EN ISO 11885
MgO	14,7	%	DIN EN ISO 11885

Prüfbericht

LIMS-Nr.
A11060202

- Seite 1/1 -

Auftraggeber

Uni Leoben, Österreich

Material

Hochofenschlacke

Partie

Probe 2 14. Schlacke

Auftrag vom: 15.06.2011

Eingang am: 15.06.2011

Erledigt am: 16.06.2011

Untersuchung der Probe im Anlieferungszustand.

 Dieser Analysenreport darf ohne Genehmigung der A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH nicht auszugsweise vervielfältigt werden.
 Die Analyse bezieht sich auf das angelieferte Probenmaterial.

Merkmal	Messwert	Dimension	Methode
Al ₂ O ₃	14,8	%	DIN EN ISO 11885
CaO	30,0	%	DIN EN ISO 11885
Cr	3,5	%	DIN EN ISO 11885
SiO ₂	34,0	%	DIN EN ISO 11885
MgO	11,9	%	DIN EN ISO 11885


 Prüfzeichnungsberechtigte/r
 Frau Tiedtke

amco

 united samplers and assayers GmbH
 Buschstr. 95
 47166 Duisburg

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die originalen Auswertungsfolien des ersten Drehtrommelversuches:

DIDURIT 494 1/2

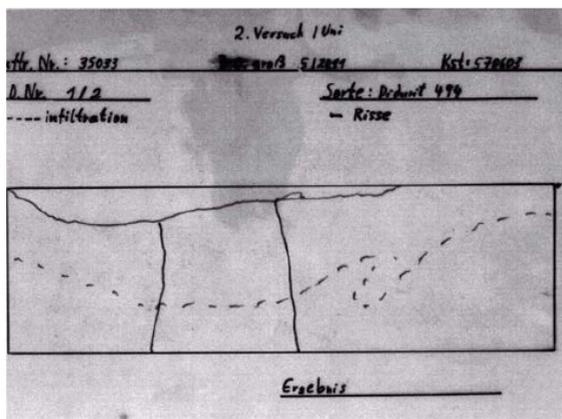


Abb. 1

Verschleißfläche:	17,8 cm ²
Verschleißtiefe:	17,7 mm
Infiltrationsfläche:	101,6 cm ²
Infiltrationstiefe:	56,2 mm

DIDURIT 494 1/3

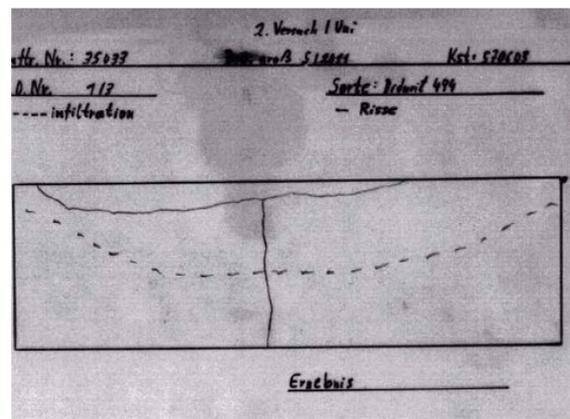


Abb. 2

Verschleißfläche:	15,5 cm ²
Verschleißtiefe:	15,4 mm
Infiltrationsfläche:	83,1 cm ²
Infiltrationstiefe:	44,1 mm

DIDURIT 494 1/4

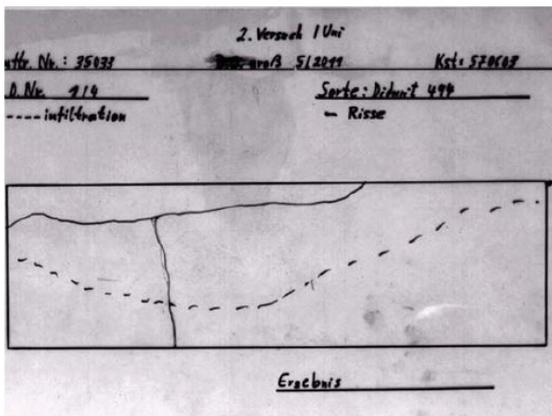


Abb. 3

Verschleißfläche:	20,6 cm ²
Verschleißtiefe:	19,5 mm
Infiltrationsfläche:	98,2 cm ²
Infiltrationstiefe:	59,5 mm

DIDURIT 494 SP 3/11

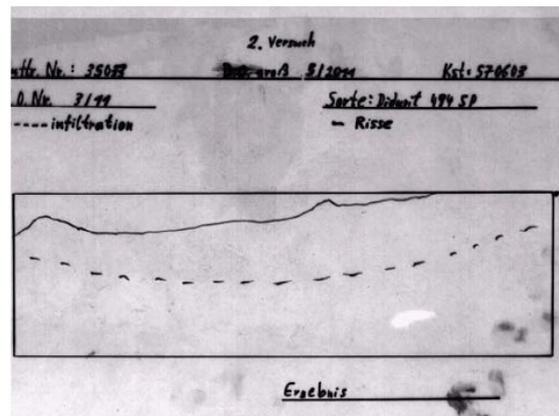


Abb. 4

Verschleißfläche:	22,9 cm ²
Verschleißtiefe:	19,9 mm
Infiltrationsfläche:	87,1 cm ²
Infiltrationstiefe:	42,6 mm

DIDURIT 494 SP 3/12

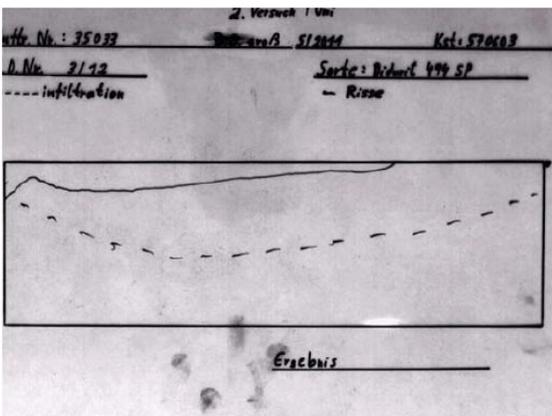


Abb. 5

Verschleißfläche:	16,4 cm ²
Verschleißtiefe:	18,3 mm
Infiltrationsfläche:	85,8 cm ²
Infiltrationstiefe:	45,1 mm

DIDURIT 494 SP 3/13

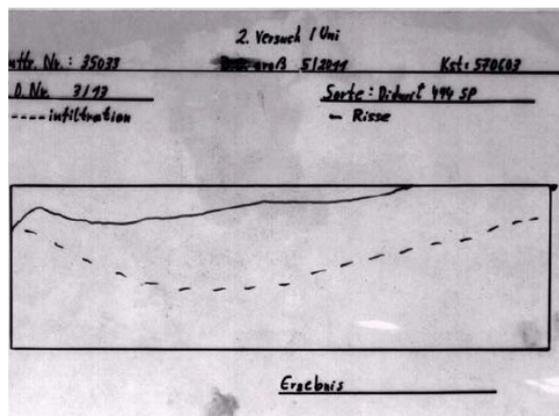


Abb. 6

Verschleißfläche:	20,2 cm ²
Verschleißtiefe:	21,2 mm
Infiltrationsfläche:	87,6 cm ²
Infiltrationstiefe:	49,3 mm

DURITAL RK30N 2/7

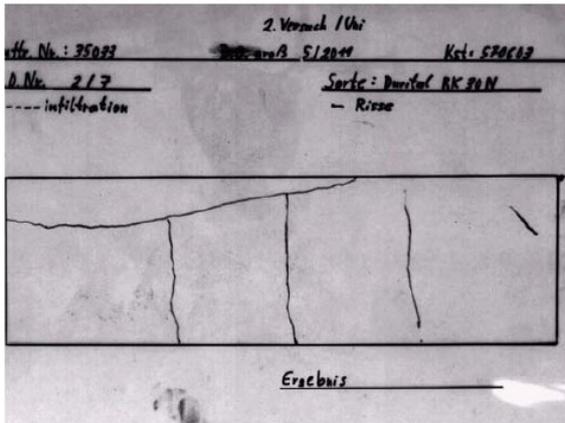


Abb. 7

Verschleißfläche: 24,0 cm²
 Verschleißtiefe: 22,7 mm

DURITAL RK30N 2/8

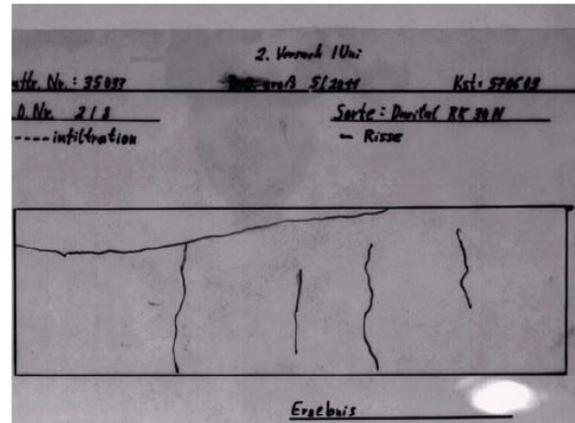


Abb. 8

Verschleißfläche: 21,1 cm²
 Verschleißtiefe: 22,2 mm

DURITAL RK50HS 4/16

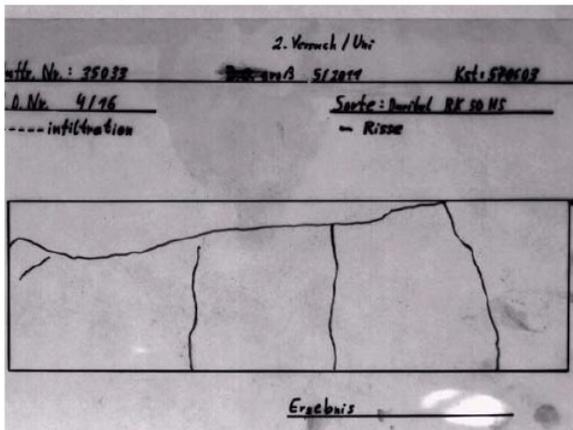


Abb. 9

Verschleißfläche: 29,1 cm²
 Verschleißtiefe: 26,3 mm

DURITAL RK50HS 4/17

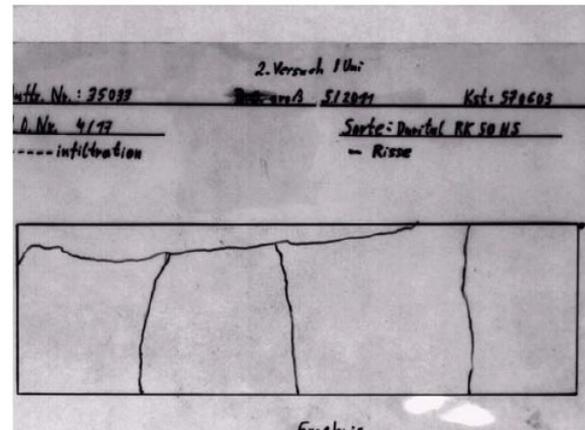


Abb. 10

Verschleißfläche: 18,7 cm²
 Verschleißtiefe: 18,6 mm

Die Auswertungsfolien des zweiten Versuches sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

DIDURIT SR494

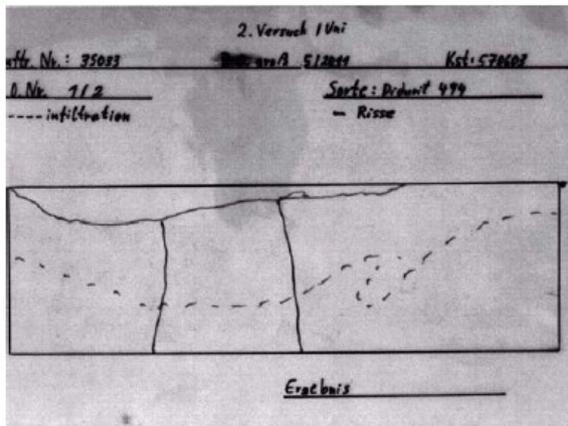


Abb. 32

Verschleißfläche:	17,8 cm ²
Verschleißtiefe:	17,7 mm
Infiltrationsfläche:	101,6 cm ²
Infiltrationstiefe:	56,2 mm

DIDURIT SR494

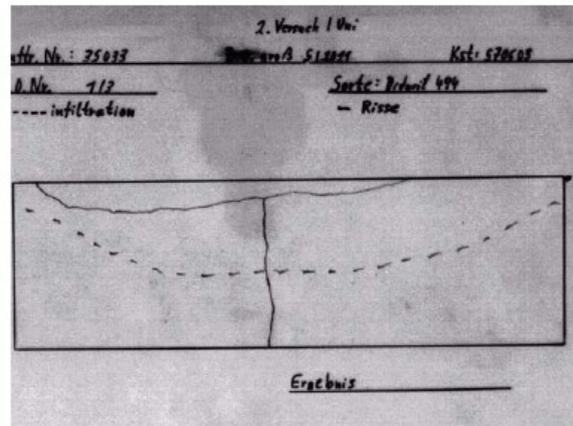


Abb. 33

Verschleißfläche:	15,5 cm ²
Verschleißtiefe:	15,4 mm
Infiltrationsfläche:	83,1 cm ²
Infiltrationstiefe:	44,1 mm

DIDURIT SR494

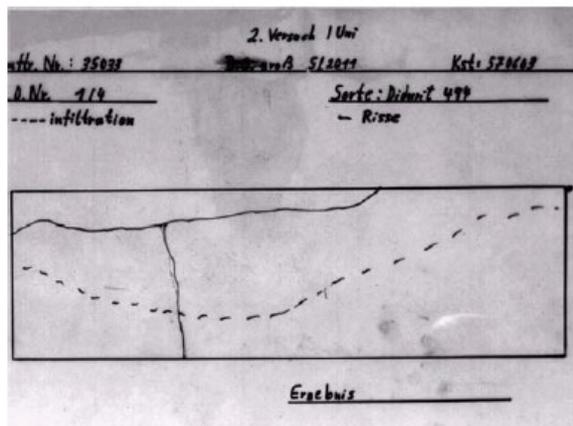


Abb. 34

Verschleißfläche:	20,6 cm ²
Verschleißtiefe:	19,5 mm
Infiltrationsfläche:	98,2 cm ²
Infiltrationstiefe:	59,5 mm

DIDURIT SR494PS

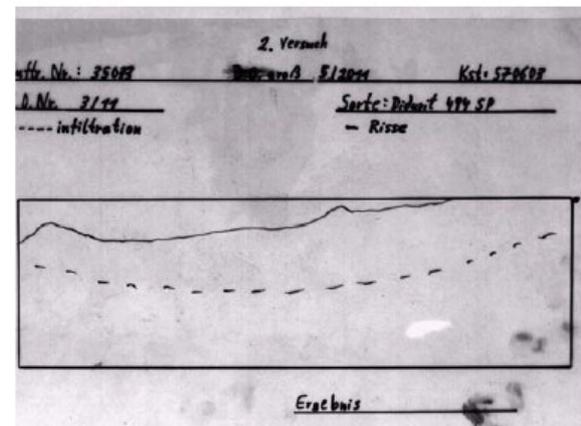


Abb. 35

Verschleißfläche:	22,9 cm ²
Verschleißtiefe:	19,9 mm
Infiltrationsfläche:	87,1 cm ²
Infiltrationstiefe:	42,6 mm

DIDURIT SR494PS

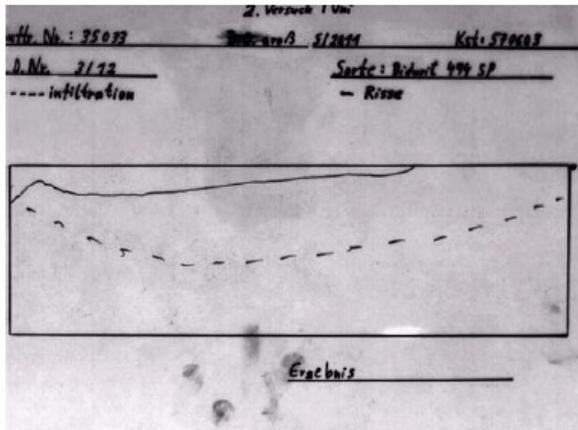


Abb. 36

Verschleißfläche:	16,4 cm ²
Verschleißtiefe:	18,3 mm
Infiltrationsfläche:	85,8 cm ²
Infiltrationstiefe:	45,1 mm

DIDURIT SR494PS

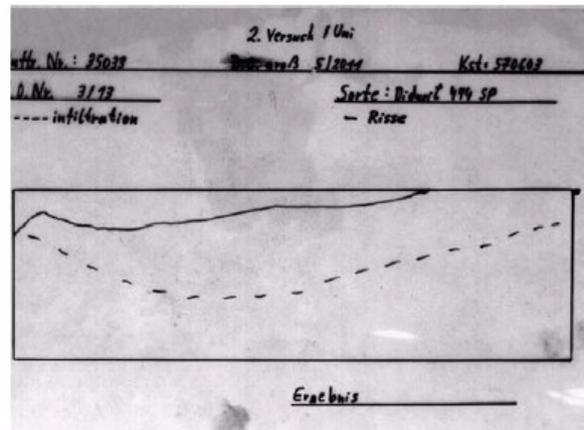


Abb. 37

Verschleißfläche:	20,2 cm ²
Verschleißtiefe:	21,2 mm
Infiltrationsfläche:	87,6 cm ²
Infiltrationstiefe:	49,3 mm

DURITAL RK30N

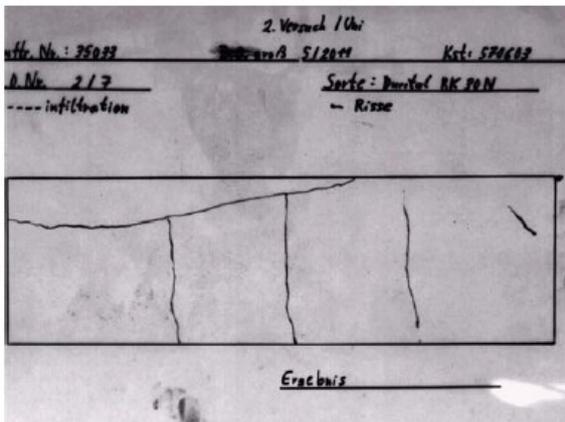


Abb. 38

Verschleißfläche:	24,0 cm ²
Verschleißtiefe:	22,7 mm

DURITAL RK30N

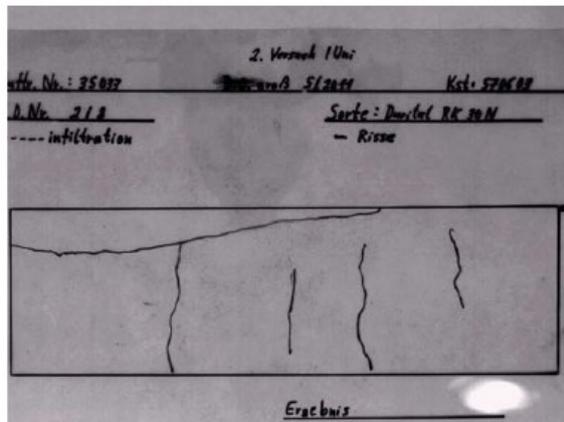


Abb. 39

Verschleißfläche:	21,1 cm ²
Verschleißtiefe:	22,2 mm

DURITAL RK50HS

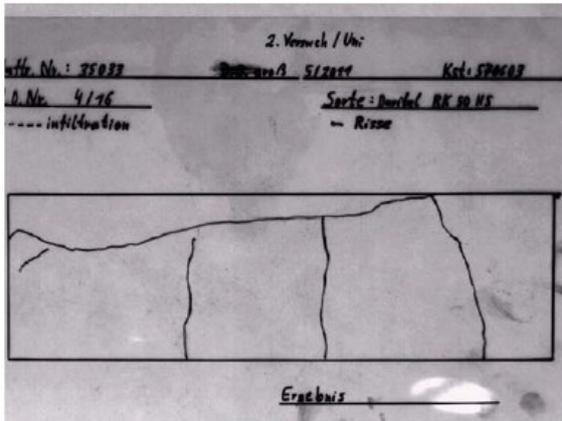


Abb. 40

Verschleißfläche: 29,1 cm²
 Verschleißtiefe: 26,3 mm

DURITAL RK50HS

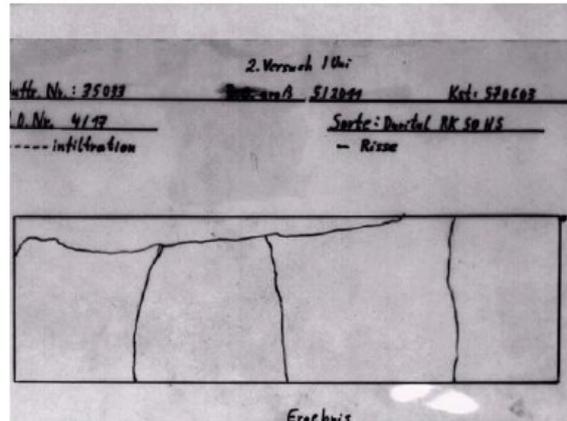


Abb. 41

Verschleißfläche: 18,7 cm²
 Verschleißtiefe: 18,6 mm

Die Analyse der Pellets nach der Lagerung ist im nächsten Ergebnis zu sehen.

Prüfbericht

LIMS-Nr.

A11080210

- Seite 1/1 -

Auftraggeber

Uni Leoben, Österreich

Material

Feststoff

Partie

Probe 1 Pellets

Auftrag vom: 15.08.2011

Eingang am: 15.08.2011

Erledigt am: 16.08.2011

Untersuchung der Probe im Anlieferungszustand.

Dieser Analysenreport darf ohne Genehmigung der A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH nicht auszugsweise vervielfältigt werden.
 Die Analyse bezieht sich auf das angelieferte Probenmaterial.

Merkmal	Messwert	Dimension	Methode
Fe	45,9	%	DIN EN ISO 11885
Fe 2+	25,1	%	AM_EG.26 (Titration)
Fe 3+	16,8	%	Berechnung als Differenz
Fe met	5,0	%	ISO 5416



Prüfzeichnungsberechtigte/r
 Frau Trostmann

amco

united samplers and assayers GmbH
 Buschstr. 95
 47166 Duisburg